

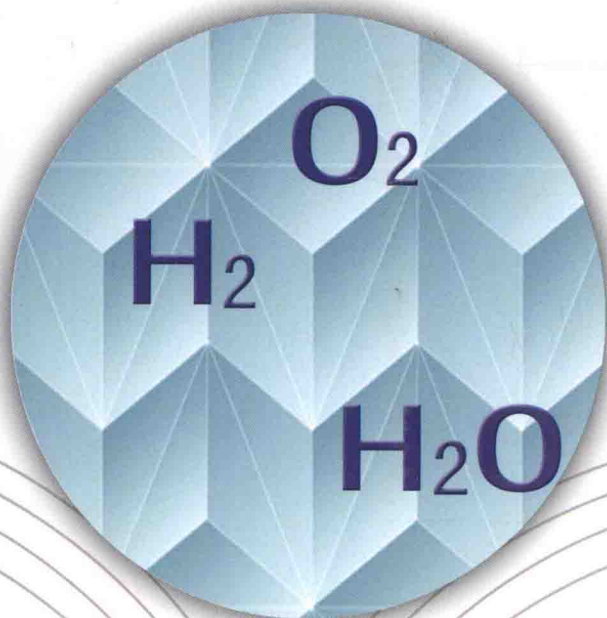


高等院校理工类规划教材

# 现代电化学 研究方法

XIANDAI  
DIANHUAXUE  
YANJIUFANGFA

主编  
舒余德 杨喜云



中南大学出版社  
[www.csupress.com.cn](http://www.csupress.com.cn)

# 现代电化学研究方法

舒余德 杨喜云 主编



中南大学出版社  
[www.csupress.com.cn](http://www.csupress.com.cn)

## 内容提要

本教材全面系统地介绍了现在广泛使用的电化学研究方法实验技术和基本原理。实验技术包括电极和电解池设计与制作、参比电极的类型和选择原则、稳态极化曲线测定和暂态实验具体操作等。实验方法原理包括稳态电极反应动力学方程式、控制电流暂态、控制电势暂态、电化学阻抗谱、线性电势扫描和循环伏安、旋转电极、超微电极。这些方法都讨论了可逆电极反应、不可逆电极反应及准可逆电极反应的基本理论,深入剖析了描述电极过程的动力学方程式,详细讨论隐含在动力学方程式中电极过程的特征。全书层次分明,概念清楚。

本书可供化学、冶金、材料、能源、矿物加工、环境、生物、电镀及金属腐蚀与防护等专业本科生教学用书,同时也可供相关专业科技人员参考。

---

### 图书在版编目(CIP)数据

现代电化学研究方法/舒余德,杨喜云主编. —长沙:中南大学出版社,  
2015.6

ISBN 978-7-5487-1360-9

I. 现... II. ①舒... ②杨... III. 电化学-研究方法  
IV. O646-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 028585 号

---

## 现代电化学研究方法

舒余德 杨喜云 主编

---

☐责任编辑 刘 灿

☐责任印制 易红卫

☐出版发行 中南大学出版社

社址:长沙市麓山南路

邮编:410083

发行科电话:0731-88876770

传真:0731-88710482

☐印 装 长沙市宏发印刷有限公司

---

☐开 本 787 × 1092 1/16 ☐印张 12.75 ☐字数 321 千字 ☐插页

☐版 次 2015 年 6 月第 1 版 ☐2015 年 6 月第 1 次印刷

☐书 号 ISBN 978-7-5487-1360-9

☐定 价 38.00 元

---

图书出现印装问题,请与经销商调换

# 前言

本教材原名为《冶金电化学研究方法》，为了适应当前学科的发展，这次修订更名为《现代电化学研究方法》。这次修订仍按照专业的需求对教学内容进行了调整和扩展。全书共分为九章，第1章是恒电势仪和恒电流仪；第2章是电极与电解池；第3章是稳态极化曲线测定；第4章是电化学阻抗谱；第5章是控制电流暂态法；第6章是控制电势暂态法；第7章是线性电势扫描与循环伏安法；第8章是旋转电极法；第9章是超微电极电化学。这些都讨论了大幅度扰动信号下可逆电极反应、准可逆电极反应及不可逆电极反应以及小幅度扰动信号下电极反应动力学的参数测定。

这次修订主要变动的内容有：①第4章交流阻抗，采用电化学阻抗谱的概念。用电化学阻抗谱图能更加清晰地描述电极过程规律。②增加了超微电极电化学一章。这是20世纪80年代才发展起来的新理论、新方法。③线性电势扫描与循环伏安法是最广泛使用的方法，因此，这次修订作了扩展。④第3章增加了稳态电极反应动力学内容，并定义了可逆电极反应、准可逆电极反应、不可逆电极反应及完全不可逆电极反应的概念。这为后续的教材编写提供了根据。

教材全面而详细地介绍了稳态和暂态的实验技术，其中包括电化学实验设备原理、电极和电解池设计与制作、参比电极的类型和选择原则、盐桥的类型和正确使用、稳态极化曲线测定和暂态实验具体操作等。

实验方法原理是教材的核心内容，考虑到本科生的数学基础，编写教材时，避开了繁琐的数学推导，着重讲述原理的基本思路，深入剖析描述电极过程的动力学方程式，详细讨论隐含在动力学方程式中的电极过程特征。因此，教材内容层次分明，概念清楚。

这次修订，由舒余德教授和杨喜云教授任主编，负责全书初稿的修改和编排。舒余德教授编写第4章和第9章，杨喜云博士后、教授编写第2、3、5、6、7、8章。第1章仍采用陈白珍教授编写的第一版内容。陈白珍教授在第一版中编写了第1~3章。编者对她在教材建设过程中的贡献表示衷心的感谢。

编写教材过程中，参考了众多作者的著作，他们的姓名都列在参考文献中，编者在此表示感谢。另外，该教材在编写过程中也得到了中南大学博士后基金资助。

本教材由中南大学冶金与环境学院资助出版。党委书记张宝教授及院长柴立元教授和副院长王志兴教授、副院长田庆华副教授给予了大力的支持和关怀，出版社刘灿老师为本书的出版付出了辛勤的劳动，在此一并表示感谢。

由于水平有限，编者虽然已努力了，但一定还有不少错误隐藏在字里行间，恳请读者指正。

编者

2015年6月

# 目 录

|                            |      |
|----------------------------|------|
| 第 1 章 恒电势仪与恒电流仪 .....      | (1)  |
| 1.1 运算放大器的基本概念 .....       | (1)  |
| 1.2 运算放大器的输入方式 .....       | (2)  |
| 1.3 运算放大器的基本电路 .....       | (5)  |
| 1.4 恒电势仪 .....             | (8)  |
| 1.5 恒电流仪 .....             | (13) |
| 1.6 电化学工作站 .....           | (15) |
| 第 2 章 电极与电解池 .....         | (19) |
| 2.1 电极电势及电流的测定 .....       | (19) |
| 2.2 电解池 .....              | (22) |
| 2.3 研究电极类型及制备 .....        | (26) |
| 2.4 辅助电极 .....             | (31) |
| 2.5 参比电极 .....             | (31) |
| 2.6 盐桥 .....               | (40) |
| 2.7 Luggin 毛细管 .....       | (44) |
| 第 3 章 稳态极化曲线测定 .....       | (49) |
| 3.1 概 述 .....              | (49) |
| 3.2 稳态电极反应动力学及数据处理 .....   | (51) |
| 3.3 稳态极化曲线测定 .....         | (56) |
| 3.4 稳态极化曲线的应用 .....        | (60) |
| 第 4 章 电化学阻抗谱 .....         | (68) |
| 4.1 概 述 .....              | (68) |
| 4.2 电化学阻抗谱与复数的关联 .....     | (69) |
| 4.3 等效电路的概念和等效元件的阻抗谱 ..... | (71) |
| 4.4 等效电路性质确定的依据 .....      | (74) |
| 4.5 电极及电解池的等效电路 .....      | (74) |
| 4.6 电化学极化的电化学阻抗谱 .....     | (76) |

|            |                              |              |
|------------|------------------------------|--------------|
| 4.7        | 浓差极化电化学阻抗谱 .....             | (80)         |
| 4.8        | 电化学极化与浓差极化同时存在时的电化学阻抗谱 ..... | (84)         |
| 4.9        | 电化学阻抗复平面图半圆旋转现象 .....        | (87)         |
| 4.10       | 电化学阻抗谱测量方法 .....             | (89)         |
| <b>第5章</b> | <b>控制电流暂态法 .....</b>         | <b>(92)</b>  |
| 5.1        | 暂态的概念 .....                  | (92)         |
| 5.2        | 控制电流暂态法分类 .....              | (95)         |
| 5.3        | 电化学极化下的电流阶跃法 .....           | (96)         |
| 5.4        | 电化学极化下的对称方波电流法 .....         | (99)         |
| 5.5        | 可逆电极反应 .....                 | (100)        |
| 5.6        | 不可逆电极反应 .....                | (104)        |
| 5.7        | 过渡时间的测定 .....                | (105)        |
| 5.8        | 连续电荷转移反应 .....               | (105)        |
| 5.9        | 电流反向技术 .....                 | (107)        |
| 5.10       | 电流阶跃法研究电化学吸附 .....           | (108)        |
| 5.11       | 电流阶跃法在化学电源中的应用 .....         | (111)        |
| 5.12       | 合理电流密度的选择原则 .....            | (113)        |
| 5.13       | 电流阶跃法测量电路 .....              | (115)        |
| <b>第6章</b> | <b>控制电势暂态法 .....</b>         | <b>(118)</b> |
| 6.1        | 控制电势暂态法的分类 .....             | (118)        |
| 6.2        | 电化学极化下的电势阶跃法 .....           | (119)        |
| 6.3        | 电化学极化下的对称方波电势法 .....         | (121)        |
| 6.4        | 扩散控制下的单纯电荷转移反应 .....         | (123)        |
| 6.5        | 混合控制下的电势阶跃法 .....            | (126)        |
| 6.6        | 单电势阶跃下的计时库仑法 .....           | (130)        |
| 6.7        | 电势阶跃法研究金属电结晶 .....           | (131)        |
| 6.8        | 电势阶跃法实验电路原理 .....            | (136)        |
| <b>第7章</b> | <b>线性电势扫描与循环伏安法 .....</b>    | <b>(138)</b> |
| 7.1        | 前 言 .....                    | (138)        |
| 7.2        | 线性电势扫描伏安法 .....              | (138)        |
| 7.3        | 循环伏安法 .....                  | (147)        |
| 7.4        | 小幅度三角波电势扫描法 .....            | (157)        |
| 7.5        | 电势扫描法实验电路 .....              | (159)        |

---

|                               |       |
|-------------------------------|-------|
| 第 8 章 旋转电极法 .....             | (161) |
| 8.1 前 言 .....                 | (161) |
| 8.2 旋转圆盘电极 .....              | (161) |
| 8.3 旋转圆盘电极中转速的应用范围 .....      | (169) |
| 8.4 旋转圆盘电极的制作及电解池 .....       | (170) |
| 8.5 旋转圆环 - 圆盘电极 .....         | (171) |
| 8.6 旋转圆盘 - 圆环电极电路连接 .....     | (174) |
| 8.7 电极反应中间产物的鉴别 .....         | (174) |
| 8.8 旋转电极在金属电沉积添加剂研究中的应用 ..... | (178) |
| 第 9 章 超微电极电化学 .....           | (181) |
| 9.1 绪 论 .....                 | (181) |
| 9.2 超微球形电极 .....              | (183) |
| 9.3 超微圆盘电极 .....              | (189) |
| 9.4 超微电极实验仪器及电极 .....         | (192) |
| 参考文献 .....                    | (194) |

# 第1章

## 恒电势仪与恒电流仪

### 1.1 运算放大器的基本概念

运算放大器是一种具有高放大倍数,并带有深度负反馈的直接耦合放大器。因此,运算放大器由放大电路与反馈电路两部分组成,放大部分实际上是高放大倍数的多级直流放大器,反馈电路采用深度电压负反馈,以便放大器能够稳定地工作。除了放大和反馈电路之外,在输入和输出端还有一些辅助电路。当运算放大器外接电阻或电容器时,只要稍许改变元件的连接方式,就能对输入信号进行加、减、乘、除、微分、积分等运算,这就是运算放大器名称的由来。实际上运算放大器的用途已不限于运算,而已普及到无线电技术的一切领域,如信号的产生、变换以及电源稳压、有源滤波等。由于电子元件的更新换代,运算放大器本身已从20世纪40年代的电子管电路经过晶体管电路,到60年代初期发展成为集成电路。目前使用的多数是集成运算放大器,它具有开环增益高、响应速率快、输入阻抗高、输出电阻低、漂移小、噪音低、工作稳定、体积小等优点,在电化学测量与控制中也得到了广泛应用。

在运算放大器电路中,放大电路(固体组件本身)称为基本放大器或比较放大器,基本放大器常用图1-1所示的符号表示。运算放大器的输入级基本采用差分放大电路,因此,运算放大器有两个输入端,即同相输入端与反相输入端。反相输入端通常用“-”号表示,若信号从此端输入,则输出信号反相。同相输入端以“+”号表示,若信号从此端输入,则输出信号与输入信号同相。一般说来,输出电压 $V_0$ 与输入电压 $V_a$ 、 $V_b$ 之差成正比,可表示为

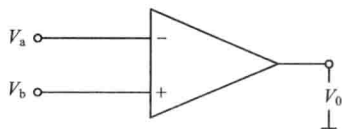


图 1-1 基本放大器

$$V_0 = A(V_b - V_a) \quad (1-1)$$

式中： $V_0$  为输出电压； $V_a$ 、 $V_b$  分别为反相与同相输入电压；比例系数  $A$  为开环电压放大倍数。

如图1-1所示,在未接反馈电路时,称运算放大器处于开环工作状态。这种开环工作状态应用价值不大,因为运算放大器的开环放大倍数很高,一般为 $10^4 \sim 10^9$ 倍,即使输入信号在毫伏级,输出端也会达到饱和(实际上 $V_0$ 不可能大于放大器供电电源的电压值)。另外开环工作状态不稳定,因此,运算放大器都是在闭环状态下工作。即输出电压总是通过电阻(或电容)反馈到反相输入端,构成深度电压负反馈。

根据信号的输入方式不同,运算放大器有反相输入式、同相输入式及差动输入式(或称双端输入式)。为了保证运算放大器处于负反馈状态,无论采用哪种输入方式,输出电压总是通过负反馈电阻  $R_f$  (或电容) 加到反相输入端。由式(1-1)可知,

$$V_b - V_a = \frac{V_0}{A}$$

由于运算放大器的开环电压放大倍数  $A$  很高,输出电压  $V_0$  是一个有限的数值,所以有

$$V_b - V_a \approx 0 \quad (1-2)$$

$$\text{故} \quad V_b = V_a \quad (1-3)$$

式(1-3)表明,  $V_b$  等于  $V_a$ , 运算放大器的这种特性叫做跟随特性,  $A$  越大跟随特性就越好。这种跟随特性对于同相、反相及差动输入均适用。

## 1.2 运算放大器的输入方式

### 1.2.1 反相输入

反相输入电路如图 1-2 所示,输入信号  $V_i$  通过输入端电阻  $R_1$  送到反相输入端 a; 同相输入端 b 接地,输出电压  $V_0$  通过反馈电阻  $R_f$  反馈到反相输入端,从而构成深度电压并联负反馈工作状态。

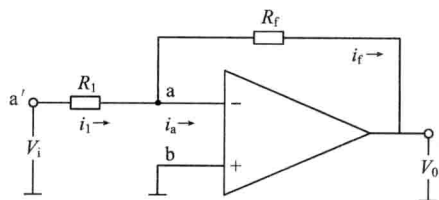


图 1-2 反相输入电路

反相输入时,同相输入端直接接地,所以  $V_b = 0$ , 由式(1-1)可得出输出电压  $V_0$  与  $V_a$  的关系为

$$V_0 = -AV_a \quad (1-4)$$

设  $A = 10^4 \sim 10^9$ , 输出电压  $V_0 = 10 \text{ V}$ , 由式(1-4)得,  $V_a$  为  $0.01 \mu\text{V} \sim 1 \text{ mV}$ 。因此,可以近似地认为, a 点的电势接近于零。这就表明,反相输入时,反相输入端 a 的电势接近地电势,它是一个不接地的地端,所以 a 点称为“虚地”。另外,由于运算放大器的开环电压放大倍数  $A$  很高,且输出电压通过  $R_f$  向输入端引入并联电压负反馈,迫使 a 点的电势接近于地电势,但 a 点并不是真正的接地点,故称为“虚地”。利用虚地的概念,可以使反相输入电路的分析大为简化。

从图 1-2 可以看出

$$i_1 = i_a + i_f \quad (1-5)$$

式中:  $i_a$  为流入放大器内部的电流,由于运算放大器的开环输入电阻  $r_i$  很高(一般高达几百千欧),则运算放大器的输入电流很小,可忽略不计,所以  $i_a = 0$ ;  $i_f$  为流过反馈电阻  $R_f$  的电流,式(1-5)可变为

$$i_1 = i_f \quad (1-6)$$

由图 1-2 可得

$$i_1 = \frac{V_i - V_a}{R_1} = \frac{V_i}{R_1} \quad (1-7)$$

$$i_f = \frac{V_a - V_0}{R_f} = -\frac{V_0}{R_f} \quad (1-8)$$

所以 
$$\frac{V_i}{R_1} = -\frac{V_0}{R_f} \quad (1-9)$$

即 
$$\frac{V_0}{V_i} = -\frac{R_f}{R_1} \quad (1-10)$$

式(1-10)表明,反相输入运算放大器,输出电压  $V_0$  与输入信号电压  $V_i$  呈线性关系,式中的符号表示  $V_0$  与  $V_i$  反相,比例系数  $R_f/R_1$  叫闭环电压放大倍数。所以反相输入可以将输出电压成比例放大,只要  $R_f, R_1$  的电阻值足够精确及运算放大器的开环电压放大倍数  $A$  足够高,就可以认为  $V_0$  与  $V_i$  的比值取决于  $R_f$  与  $R_1$  的比值,而与运算放大器本身的参数无关。这一特点给电路设计和调试带来了极大的方便,而且电路工作在深度负反馈下,使运算放大器具有良好的性能和高度的稳定性。图1-2所示的电路也叫反相比例运算电路,当  $R_f/R_1 = 1$  时,这种电路只起到反相作用,称为倒相器。

运算放大器的输入电阻是指从输入端(图1-2中的  $a'$  点)向放大器内部看去所包括的电阻,以  $r_i$  表示。因为  $a$  点为虚地,由欧姆定律得

$$r_i = \frac{V_i}{i_i} = R_1 \quad (1-11)$$

由此可见,反相输入电路的输入电阻等于输入端电阻  $R_1$ ,而与放大器本身开环输入电阻无关。通常  $R_1$  的值不大,表明反相输入电路的输入电阻不高,这是反相输入的缺点。

输出电阻是指:从输出端向放大器内部看去所包括的电阻,以  $r_0$  表示。理论上可以导出反相输入的输出电阻

$$r_0 = \frac{r_{00}}{1 + \beta A} \quad (1-12)$$

式中:  $r_{00}$  为放大器本身的开环输出电阻;  $A$  为开环电压放大倍数;  $\beta$  为电压负反馈系数,  $\beta = \frac{R_1}{R_1 + R_f}$ , 一般来说  $1 + \beta A \gg 1$ , 所以  $r_0$  比放大器本身的开环输出电阻  $r_{00}$  小得多。例如,设

$R_1 = 100 \Omega$ ,  $A = 5 \times 10^4$ ,  $R_f = 1 \times 10^4 \Omega$ , 则  $\beta = \frac{R_1}{R_1 + R_f} = 0.01$ , 将  $A$  与  $\beta$  值代入式(1-12)得  $r_0 = 0.002r_{00}$ , 如果  $r_{00}$  为几百欧,则  $r_0$  只有几欧,可见反相输入式输出电阻大大降低了,因而反相输入式运算放大器负载能力强。这正是电化学测量仪器所需要的。

### 1.2.2 同相输入

图1-3所示为同相输入电路。所谓同相输入是指信号  $V_i$  从同相输入端  $b$  输入,而反向输入端通过电阻  $R_1$  接地,输出电压  $V_0$  通过反馈电阻  $R_f$  将信号反馈到反相输入端,从而构成了电压串联负反馈电路,同相输入的输出电压与输入电压同相。

根据运算放大器的跟随特性,在同相输入

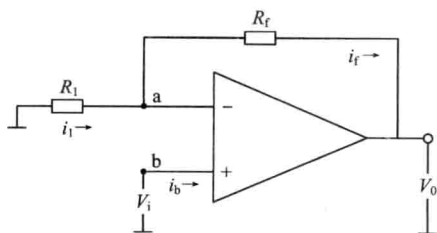


图1-3 同相输入电路

电路中 a, b 两点电势近似相等, 利用这个特点, 可以很方便地得出同相输入时, 输入电压  $V_i$  与输出电压  $V_o$  之间的关系。

从图 1-3 可以看出, 输出电压  $V_o$  可以用式(1-13)表示:

$$V_o = i_1 (R_1 + R_f) \quad (1-13)$$

$$\text{输入电压} \quad V_i = V_b = V_a = i_1 R_1 \quad (1-14)$$

由式(1-13)、式(1-14)可得出输出电压与输入电压的关系

$$\frac{V_o}{V_i} = \frac{R_1 + R_f}{R_1} = 1 + \frac{R_f}{R_1} \quad (1-15)$$

式(1-15)表明, 在同相输入电路中, 输出电压与输入电压成正比, 比例系数成为闭环电压放大倍数, 其值等于  $\frac{R_1 + R_f}{R_1}$ 。所以同相输入可以将输入电压成比例放大。放大倍数的准确值取决于  $R_1$  与  $R_f$  的大小与稳定性, 而与放大器本身的参数无关。 $V_o$  与  $V_i$  的比值为正, 表明输出与输入同相。

同相输入电路的输入电阻  $r_o$  与反相输入电路的输出电阻相同, 也可用式(1-12)表示:

$r_o = \frac{r_{o0}}{1 + \beta A}$ 。由此可知, 同相输入电路的输出电阻很小, 负载能力强, 这是同相输入电路的优点之一。

由图 1-3 可列出以下各式, 联合求解可得同相输入时的输入电阻  $r_i$ 。

$$\frac{V_i - V_a}{i_b} = r_{i0} \quad (1-16)$$

$$V_a = \frac{R_1}{R_1 + R_f} V_o \quad (1-17)$$

$$V_o = A(V_i - V_a) \quad (1-18)$$

所以, 输入电阻为

$$r_i = \frac{V_i}{i_b} = \left(1 + \frac{AR_1}{R_1 + R_f}\right)r_{i0} = (1 + \beta A)r_{i0} \quad (1-19)$$

式中:  $r_{i0}$  叫开环输入电阻,  $\beta = \frac{R_1}{R_1 + R_f}$  叫电压负反馈系数。式(1-19)表明, 同相输入电路的输入电阻比开环输入电阻大, 只要  $A$  很大, 反馈系数  $\beta$  也很高, 则同相输入电路的输入电阻  $r_i$  就可达到很高的值。同相输入电路的闭环输入电阻高, 这是同相输入的另一个优点。

### 1.2.3 差动输入

反相输入电路与同相输入电路都属单端输入。当输入信号同时从反相端和同相端输入时称为差动输入, 也叫双端输入。图 1-4 所示的电路就是差动输入式运算放大器, 从电路结构可以看出它是由图 1-2 的反相输入与图 1-3 的同相输入组合而构成的, 与图 1-3 不同的是, 同相输入端输入信号  $V_{i2}$  不是直接加入而是经过  $R_2$  与  $R_3$  分压后再加到同相输入端。因此差动输入电路的输入电压与输出电压的关系可由上述两种电路的输入输出关系叠加而成。如令  $V_{i2} = 0$ , 则放大器就是反相输入运算放大器, 只是同相输入端不是直接接地而是通过电阻  $R_2 // R_3$  接地, 其输入与输出电压的关系仍可用式(1-10)表示, 即

$$\frac{V_{o1}}{V_{i1}} = -\frac{R_f}{R_1}$$

$$V_{o1} = -\frac{R_f}{R_1} V_{i1}$$

如假定  $V_{i1} = 0$ , 则放大器就成了同相输入运算放大器, 由图 1-4 可得

$$V_b = \frac{R_3}{R_3 + R_2} V_{i2} \quad (1-20)$$

同时, 根据式(1-15), 同相输入运算放大器输出电压与输入电压的关系可表示为

$$V_{o2} = \frac{R_1 + R_f}{R_1} V_b$$

将式(1-20)代入上式得

$$V_{o2} = \left( \frac{R_3}{R_2 + R_3} \right) \left( \frac{R_1 + R_f}{R_1} \right) V_{i2} \quad (1-21)$$

当考虑两个输入信号同时作用时, 由叠加原理可得到差动放大器输出电压与输入电压的关系为

$$V_o = V_{o1} + V_{o2} = \frac{R_1 + R_f}{R_1} \times \frac{R_3}{R_2 + R_3} V_{i2} - \frac{R_f}{R_1} V_{i1} \quad (1-22)$$

为了使集成运算放大器两输入端电阻对称, 通常使  $R_1 = R_2$ ,  $R_3 = R_f$ , 这时式(1-22)变为

$$V_o = \frac{R_f}{R_1} (V_{i2} - V_{i1}) \quad (1-23)$$

式(1-23)表明, 输出电压  $V_o$  与输入信号电压的差值成正比, 该种电路称为“差动放大器”。因此差动放大器常用作比较器、减法等, 这在许多电化学仪器中用到。

### 1.3 运算放大器的基本电路

集成运算放大器应用很广, 它包括了“信号运算”、“信号变换”、“信号发生”和电源电路等所有的应用领域。这里仅介绍运算放大器在信号运算、信号测量、信号变换及阻抗变换等方面的基本电路。至于其他方面的应用请读者参阅有关专著。

#### 1.3.1 电压跟随器

电压跟随器电路如图 1-5 所示, 这种电路的特点是输入信号从同相输入端输入, 输出电压  $V_o$  全部反馈到反相输入端 a, 无反馈电阻。这种电路可看作是同相输入运算放大器的特殊形式。

将图 1-5 与图 1-3 比较, 可以看出, 电压跟随器电路中  $R_f = 0$  (短路),  $R_1 = \infty$  (开路), 由公式(1-15)可得出输出电压  $V_o$  与输入信号电压  $V_i$  之间的关系为

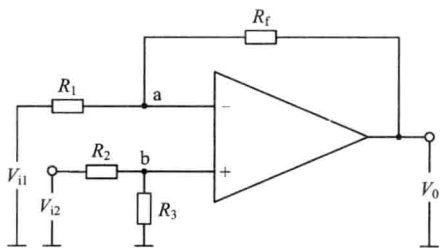


图 1-4 差动输入电路

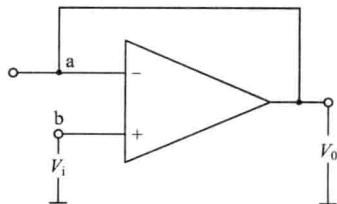


图 1-5 电压跟随器

$$\frac{V_o}{V_i} = 1$$

所以

$$V_o = V_i \quad (1-24)$$

式(1-24)表明,输出电压  $V_o$  与输入信号电压  $V_i$  相等,方向相同,所以称为电压跟随器,由此可见电压跟随器无放大作用。

由于  $R_f = 0$ , 所以电压跟随器的反馈系数  $\beta = 1$ , 将  $\beta = 1$  代入式(1-12), 可得电压跟随器的输出电阻为

$$r_o = \frac{r_{oo}}{1 + A} \quad (1-25)$$

开环放大器的输出电阻  $r_{oo}$ , 一般为几百欧姆, 若取  $A = 10^4$ , 那么输出电阻  $r_o$  可以小于  $0.1 \Omega$ , 因此, 电压跟随器的输出电阻低, 负载能力强。

将  $\beta = 1$  代入式(1-19), 可得电压跟随器的输入电阻为

$$r_i = (1 + A)r_{io} \quad (1-26)$$

式(1-26)表明, 只要开环放大器放大倍数  $A$  足够大, 那么  $r_i$  就很高, 当  $r_{io}$  为  $10 \sim 100 \text{ k}\Omega$ ,  $A = 10^4 \sim 10^9$  时,  $r_i$  可达  $10^8 \sim 10^{14} \Omega$ 。因此, 电压跟随器电路提高了放大器的输入电阻。常常利用这种电路来提高电化学测量仪器的输入阻抗。

### 1.3.2 反相加法器

在电化学测量中, 有时是几种信号叠加在一起作为指令信号, 例如, 在直流电压的基础上叠加三角波、方波或正弦波交流电压等, 这时可通过加法器来实现。图 1-6 所示为反相加法器电路, 这种反相加法器是恒电势仪的基本电路。从图 1-6 可以看出, 反相加法器有两个输入电压信号  $V_{i1}$  和  $V_{i2}$ , 它们分别通过输入电阻  $R_1$  与  $R_2$  输入到反相输入端 a, 同相输入端通过输入电阻  $R_B$  接地,  $R_B$  的作用是调节两输入端的偏置状态。为了使两输入端保持平衡,  $R_B$  的电阻值应为

$$R_B = R_1 // R_2 // R_f \quad (1-27)$$

反相加法器的输出电压  $V_o$  通过反馈电阻  $R_f$  反馈到反相输入端 a。

将图 1-6 与图 1-2 比较可以发现, 反相加法器与前节叙述的反相输入式电路的差别仅仅在于反相加法器有两个输入信号, 因此前节叙述的反相输入方式的工作原理同样适用于图 1-6 的情况。

由反相输入放大器的工作原理可知, a 点为虚地,  $V_a = 0$ ,  $i_a = 0$ , 因此有

$$i_f = i_1 + i_2 \quad (1-28)$$

而

$$i_1 = \frac{V_{i1}}{R_1} \quad i_2 = \frac{V_{i2}}{R_2}$$

由图 1-6 可得

$$V_o = -R_f i_f \quad (1-29)$$

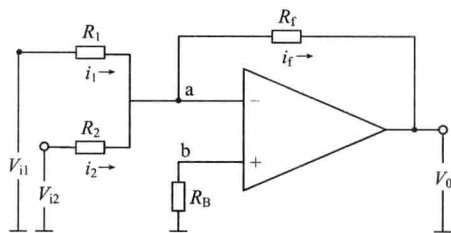


图 1-6 反相加法器

则

$$V_0 = - \left( \frac{R_f}{R_1} V_{i1} + \frac{R_f}{R_2} V_{i2} \right) \quad (1-30)$$

式(1-30)表明,输出电压与输入信号电压之间是一种组合关系,负号表示输出电压与组合后的输入信号反相。 $V_{i1}$ 与 $V_{i2}$ 可以是各种随时间变化的波形。选择不同的 $R_1$ 、 $R_2$ 和 $R_f$ 的值,可以改变 $V_{i1}$ 与 $V_{i2}$ 前面的系数,如选择 $R_1 = R_2 = R_f$ ,则式(1-30)可变为

$$V_0 = - (V_{i1} + V_{i2}) \quad (1-31)$$

显然,式(1-31)是加法运算关系,表示输出电压是输入信号电压的代数和。如果我们选择不同的 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_f$ 的阻值,则可构成比例加法器。

### 1.3.3 电流-电压变换器和零阻电流计

电流-电压变换器是将输入电路的电流信号变换成与输入电流信号成正比的输出电压,这种变换器也叫电流放大器。在恒电势仪中,常用这种电路测定极化电流的大小。图1-7为电流-电压变换器电路,电流信号由反相输入端输入,同相输入端接地,输出电压通过反馈电阻 $R_f$ 反馈到反相输入端。a点为虚地,因此 $V_a = 0$ ,由于运算放大器的开环输入电阻 $r_{i0}$ 很大,所以, $i_a = 0$ , $i_i = i_f$ ,在电流-电压变换器中,要求 $r_{i0}$ 越大越好,这样才能更好地满足 $i_i = i_f$ 。由反相输入电路得

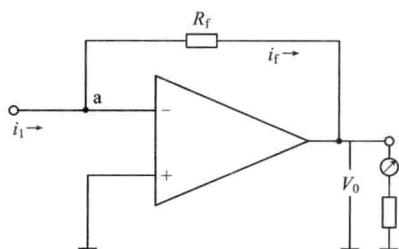


图1-7 电流-电压变换器

即

$$\begin{aligned} V_0 &= -R_f i_f \\ V_0 &= -R_f i_i \end{aligned} \quad (1-32)$$

这就表明,输出电压 $V_0$ 正比于输入电流 $i_i$ ,这样就把输入的电流信号转换成了电压输出。如在输出端接一电表,测出 $V_0$ 即可得 $i_i$ ,或用毫安表与电阻串联,从毫安表上可读出被测电流。图1-7的电路实际上是直流电流表电路。

电流-电压变换器的输入电阻可由下式求得,因为

$$V_0 = -A V_a \quad (1-33)$$

$$V_0 - V_a = -R_f i_f \quad (1-34)$$

所以

$$r_i = \frac{V_a}{i_i} = \frac{V_a}{i_f} = \frac{R_f}{1+A} \quad (1-35)$$

从a点看进去,总的输入电阻应该是 $r_i$ 与 $r_{i0}$ 并联, $r_{i0}$ 为开环输入电阻,一般为几十千欧,而 $r_i$ 一般很小,所以总的输入电阻可用式(1-35)表示。假设 $A = 10^5$ , $R_f = 10 \text{ k}\Omega$ ,则 $r_i = 0.1 \Omega$ 。如 $R_f = 1 \text{ k}\Omega$ ,则 $r_i = 0.01 \Omega$ ,可见电流-电压变换器的“内阻”很低,几乎趋近于零,所以这种电路又称为零阻电流计。

零阻电流计在电化学测量中广泛应用。对于一般电流表,由于内阻都会在几千欧姆以上,这在测量微小的电势差产生的电流时,会造成很大的误差,而零阻电流计可以克服这一缺点。因此在恒电势仪中,常用它测量电流,同时利用其内阻很低的特点,使研究电极的电势接近地电势。零阻电流计除了要求运算放大器有高的 $A$ 值外,还必须取得较高的开环输入电阻 $r_{i0}$ ,同时,测量小电流时, $R_f$ 的值必须取得较高,这样才能用普通表头来测量输出电压,但 $R_f$ 也不能取得太大,否则电路中的寄生电容及噪音将影响测量精度和稳定性。

## 1.4 恒电势仪

恒电势仪是电化学测量中的核心设备，它可以用于控制电极电势为指定值而达到恒电势极化的目的，同时输入指令信号后，恒电势仪可以使电极电势自动跟踪指令信号而变化。如将恒电势仪配以方波、三角波或正弦波发生器，可以研究电化学体系的各种暂态行为，如配以慢速线性扫描信号或阶梯波信号则可以进行稳态极化曲线的测量。

恒电势仪实质上是利用运算放大器经过运算使得参比电极与研究电极之间的电势差严格等于输入的指令信号电压。用运算放大器构成的恒电势仪在电解池、电流取样电阻及指令信号的连接方式上有很大灵活性，可以根据电化学测量的要求选择或设计各种类型恒电势仪电路。

### 1.4.1 恒电势仪基本电路

#### 1. 简单恒电势仪电路

最简单的恒电势仪电路如图 1-8 所示：图 1-8(a) 为电压跟随器式恒电势仪电路；图 1-8(b) 为反相放大器恒电势仪电路。其电路的特点是研究电极与指令信号有共同接地点，图 1-8(a) 指令信号从同相输入端输入，且参比电极电势作为反馈信号直接加入到反相输入端。根据运算放大器的跟随特性， $\varphi_{\text{参-研}} = V_i$ ，参比电极与研究电极电势之差随指令信号而变。只要  $V_i$  一定，研究电极电势就恒定。图 1-8(b) 指令信号通过电阻  $R_i$  从反相输入端输入，参比电势通过反馈电阻加到反相输入端，由反相输入运算放大器特点可知  $i_i = i_f$ ，又因为 a 点为虚地，当  $R_i = R_f$  时，参比电极与研究电极之间的电势差随指令信号电压改变，只要参比电极电势恒定，则研究电极电势随  $V_i$  而变化，这样就达到了恒电势控制的目的。

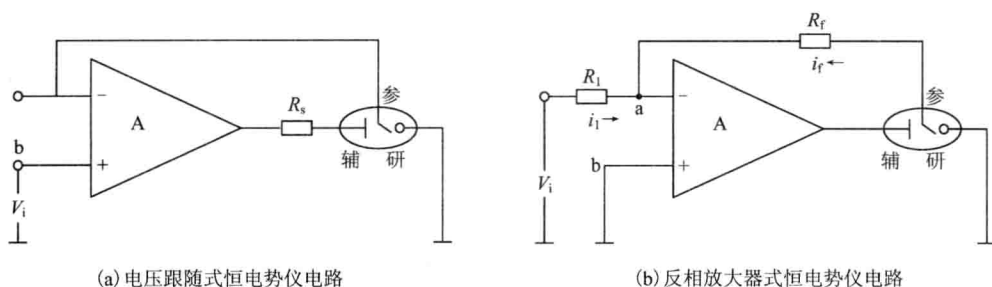


图 1-8 简单恒电势仪电路

图 1-8 所示的恒电势仪电路，虽然能达到恒电势的目的，但这种电路也有明显的缺点：①取样电阻  $R_s$  无接地点，故要求电流测量仪器具有差动输入级；②反馈电路中参比电极会流过较大电流，这样会影响电势的测量精度；③电解池的极化电流直接来自放大器本身的输出，因此这种电路不适用于槽电压高的电化学体系；④这种电路对于多种指令信号不能输入，因此要将此电路进行改造。



正反馈直接补偿技术的原理是利用欧姆电势降基本上正比于电流，而串联于取样电阻上的电压也正比于电流，所以该电压也正比于欧姆电势降。那么，可以用取样电阻上的电压乘以适当的比例常数（此常数称为欧姆补偿系数），然后通过运算放大器与未经补偿的参比电极电势进行加减运算，以得出真实的电极电势  $\varphi_{\text{真}}$ ，把  $\varphi_{\text{真}}$  送去测量或与指令信号（基准信号） $V_i$  进行比较，而达到控制真实电极电势的目的。

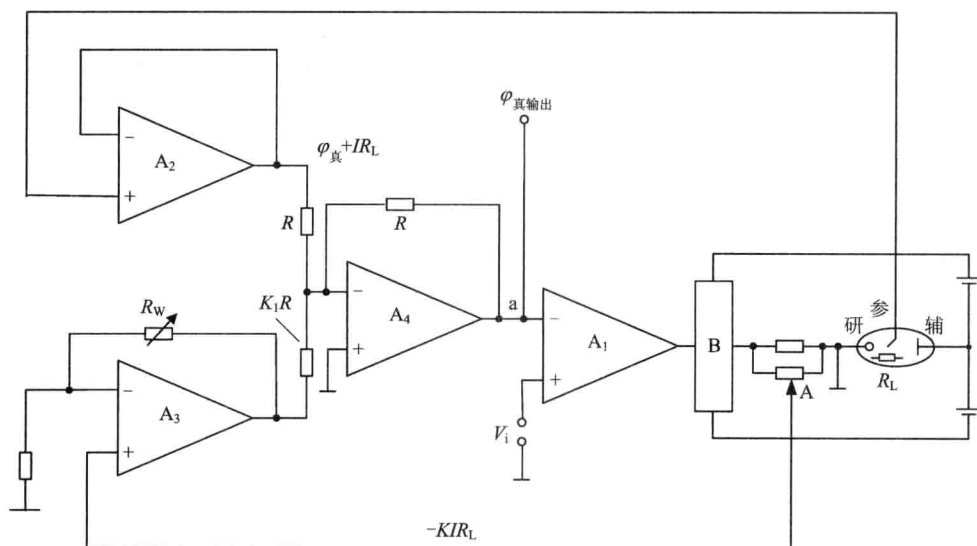


图 1-10 具有欧姆电势降补偿的恒电势仪电路

图 1-10 为取样电阻与研究电极有公共接地端的具有欧姆电势降补偿的恒电势仪电路原理图。这里设参比电极与研究电极之间的溶液电阻为  $R_L$ ， $K$  为欧姆补偿系数。

一方面补偿电压信号由 A 点取出，A 点对地的电势正比于  $IR_L$ ，而相位与  $IR_L$  相反（即为  $-K_1 IR_L$ ），调节  $A_3$  的反馈电阻  $R_W$  可改变  $A_3$  的放大倍数，使  $A_3$  的输出等于  $-K_1 IR_L$ ；

另一方面从参比电极取出  $\varphi_{\text{参}} + IR_L$ ，经  $A_2$  阻抗变换后输出  $\varphi_{\text{参}} + IR_L$ ， $A_2$  和  $A_3$  的输出经权重电阻  $R$  和  $K_1 R$  经  $A_4$  运算后得出真实电极电势  $\varphi_{\text{真}}$ ，在恒电势仪的比较放大器  $A_1$  上与指令信号电压  $V_i$  进行比较，达到控制真实电极电势  $\varphi_{\text{真}}$  的目的。这样便在  $A_1$  的反相输入端得到不包括溶液欧姆电势降的电极电势，由运算放大器的跟随特性得  $\varphi_{\text{真}} = V_i$ ，故只要指令信号  $V_i$  恒定，便得到了不包含溶液电阻的恒电极电势  $\varphi_{\text{真}}$ ，达到了恒电势的目的。图 1-10 电路采用取样电阻测量电流，这就克服了零阻电流计测量电流的缺点，可见图 1-10 的恒电势仪电路是比较完美的恒电势仪电路。

图 1-11 为另一种带有欧姆补偿的恒电势仪电路，它利用零阻电流计使研究电极及电流取样电阻的一端处于虚地。调节电势器  $W$  使零阻电流计输出的一部分引入到输入网络，因此反馈电压为  $-KIR_s$ ，由图 1-11 得

$$\varphi_{\text{真}} + IR_L = -\varphi_{\text{参-研}} + KIR_s \quad (1-38)$$

$$\text{即} \quad \varphi_{\text{真}} = V_{i1} + V_{i2} + V_{i3} + KIR_s - IR_L \quad (1-39)$$

当  $KR_s = R_L$  时， $\varphi_{\text{真}}$  就等于指令信号，这时补偿正好；当  $KR_s < R_L$  时， $\varphi_{\text{真}}$  小于指令信号，称为