

电 化 学 測 試 技 术

刘 永 輝 編 著

北京航空學院出版社

内 容 简 介

本书主要介绍各种电化学测试方法及其应用。内容包括：电极过程动力学基本原理；稳态法与暂态法；控制电流法与控制电位法；阶跃法；方波法；动电位扫描法；交流阻抗法；电解池设计与电极制备；运算放大器与电化学测试仪器；电化学技术在金属腐蚀与防护、电镀、电解、湿法冶金、化学电源、电化学分析等方面的应用。

本书可供高等院校电化学工程，特别是金属腐蚀与防护、电镀、电解等专业作为教材或辅助教材；部分内容可供本科生毕业论文和研究生论文期间参考；也可供从事电化学、金属腐蚀与防护、电镀、电解、湿法冶金、化学电源、电解加工、环境敏感断裂、电化学分析、环境保护等方面工作的科技人员参考。

电 化 学 测 试 技 术

刘永辉 编著

责任编辑 曾昭奇

北京航空学院出版社出版

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

北京航空学院印刷厂印刷

*

850×1168 1/32 印张：16 字数：409千字

1987年10月第一版

1987年10月第一次印刷

印数：7000册

定价：3.05元

ISBN 7-81012-016-6/TB·006

目 录

第一章 稳态极化曲线与动力学方程式

§1-1 稳态极化曲线	1
§1-2 电极过程与控制步骤	3
§1-3 电极反应与交换电流	5
§1-4 电化学极化方程式	7
§1-5 浓差极化方程式	12
§1-6 电化学极化与浓差极化同时存在的极化曲线	17

第二章 稳态极化曲线的测定

§2-1 稳态法的特点	21
§2-2 控制电流法与控制电位法	23
§2-3 三电极体系与电流和电位的测定	28
§2-4 逐点调节和阶梯波法测定稳态极化曲线	34
§2-5 慢扫描法测定稳态极化曲线	42
§2-6 旋转圆盘和环-盘电极及其应用	48
§2-7 稳态极化曲线的应用	57

第三章 控制电流暂态法

§3-1 暂态法的特点	63
§3-2 电化学极化下控制电流暂态法 测定 R_l 、 R_r 和 C_d	69
§3-3 浓差极化下的电流阶跃实验	78
§3-4 恒电流充电法研究电极表面覆盖层	83
§3-5 控制电流暂态法实验技术	90

§3-6 控制电流暂态法应用举例·····	103
-----------------------	-----

第四章 控制电位暂态法

§4-1 控制电位暂态法的种类和特点·····	107
§4-2 电化学极化下控制电位暂态法 测定 R_t 、 C_d 和 R_r ·····	109
§4-3 浓差极化及吸附情况下的电位阶跃实验·····	121
§4-4 线性电位扫描实验·····	128
§4-5 电极表面覆盖层的研究·····	139
§4-6 控制电位暂态法实验技术·····	144
§4-7 控制电位暂态法的应用·····	154

第五章 交流阻抗法

§5-1 正弦交流电路的基本性质及电解池等效 电路的分析·····	164
§5-2 电化学极化下交流阻抗法测定 R_t 、 R_r 和 C_d ·····	170
§5-3 浓差极化下的交流阻抗·····	177
§5-4 交流阻抗法研究电极表面覆盖层·····	193
§5-5 交流电桥法实验技术·····	201
§5-6 低频测定交流阻抗的利沙育图形法及 比较交流电位和电流波形法·····	211
§5-7 快速测定电极交流阻抗的选相调辉 和选相检波法·····	216
§5-8 载波扫描法测定双电层电容曲线·····	233

第六章 电极与电解池

§6-1 电解池设计与安装·····	243
§6-2 固体金属电极·····	249
§6-3 滴汞电极·····	255

§6-4	参比电极	259
§6-5	盐桥	271
§6-6	鲁金毛细管	276

第七章 运算放大器与电化学测试仪器

§7-1	电化学测试仪器与运算放大器	280
§7-2	高输入阻抗运算放大器及电压跟随器	290
§7-3	电流-电压变换器和零阻电流计	296
§7-4	加法器、积分器和对数转换器	302
§7-5	恒电位仪和恒电流仪	311
§7-6	慢波形发生器	337
§7-7	方波、三角波和正弦波发生器	347

第八章 金属腐蚀速度的电化学测定方法

§8-1	金属电化学腐蚀速度基本方程式	357
§8-2	塔费尔直线外推法测定金属腐蚀速度	361
§8-3	线性极化法测定金属腐蚀速度	366
§8-4	弱极化区三点法测定金属腐蚀速度	381
§8-5	恒电流暂态法测定极低的腐蚀速度	385
§8-6	金属局部腐蚀速度的测定	388
§8-7	电偶腐蚀速度的测定	395

第九章 电化学技术在腐蚀与防护研究中的应用

§9-1	三角波电位扫描法预测金属点蚀和缝隙 腐蚀的敏感性	402
§9-2	动电位扫描法测定电位-pH图和等腐蚀速度图	409
§9-3	电化学技术在研究和评定缓蚀剂方面的应用	423
§9-4	电镀溶液中整平剂作用机理的研究	433
§9-5	电镀光亮剂作用机理的探讨	440

§9-6 交流阻抗法研究金属表面异相膜的形成与破坏···	448
------------------------------	-----

附录与附表

附录一 氢气和氮气的净化·····	453
附录二 镀铂黑的方法·····	456
附录三 几种常用的集成运算放大器及其相位 补偿问题·····	457
附表 1 某些国际制 (SI) 单位和物理常数·····	472
附表 2 标准电池电动势、饱和甘汞电极电位、 $2.3RT/F$ 值及饱和水蒸汽压力·····	474
附表 3 电极反应的标准电极电位·····	475
附表 4 难溶电解质的溶度积·····	489
附表 5 某些金属的电化当量·····	493

参考文献·····	47
-----------	----

第一章 稳态极化曲线与 动力学方程式

§1-1 稳态极化曲线

浸在电解液中的金属（即电极）具有一定的电极电位。当外电流通过此电极时，电极电位发生变化。电极为阳极时，电位移向正方；为阴极时移向负方。这种电极电位的变化称为极化。当外电流密度为 i 时，电极的极化值为

$$\Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_{i=0} \quad (1-1)$$

上式中 φ_i 为电流密度为 i 时的电极电位； $\varphi_{i=0}$ 为电流密度为零时的电极电位，称为开路电位。对于可逆电极（如锌在锌盐溶液中），开路电位就是其平衡电位。对于不可逆电极（如锌在海水中），开路电位就是其稳定电位（或自腐蚀电位）。外电流通过电极时，电极电位与平衡电位之差为电极在该电流密度下的过电位，通常以 η 表示。习惯上常取 η 为正值，所以阴极过电位为

$$\eta_K = -\Delta\varphi = \varphi_{\text{平}} - \varphi_i \quad (1-2)$$

阳极过电位为

$$\eta_A = \Delta\varphi = \varphi_i - \varphi_{\text{平}} \quad (1-3)$$

通过电极的电流密度不同，电极的过电位也不相同。电极电位（或过电位）与电流密度的关系曲线叫做极化曲线，如图 1-1 所示。

极化曲线也常以过电位 η 与电流密度的对数 $\lg i$ 来表示，如图 1-2。

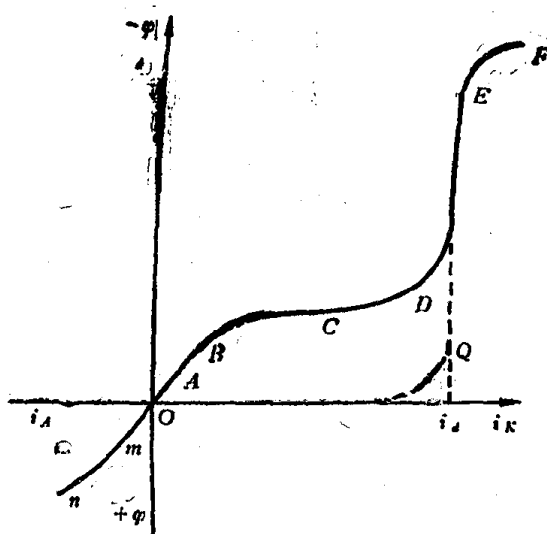


图1-1 极化曲线示意图

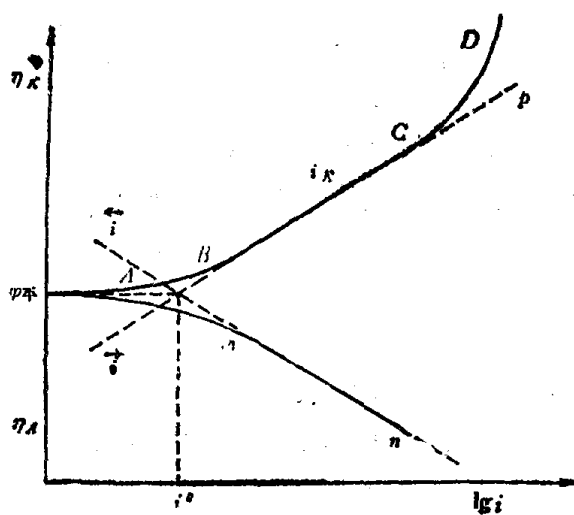


图1-2 极化曲线示意图

极化曲线坐标的取法很不统一。有的根据电极反应与电位的因果关系来取，因为稳态下电流密度表示电极上的反应速度，反应速度随电位变化而变化。电位为自变量，电流为因变量。因此极化曲线以电位为横坐标，电流为纵坐标。有的根据测定极化曲线时变量的关系来取。例如，控制电流法测得的极化曲线，常以电流为横坐标；控制电位法则以电位为横坐标。但在许多情况下往往根据处理问题的方便或传统习惯来取坐标。因此文献上极化曲线坐标的取法各式各样。

为什么在不同条件下测得的极化曲线具有不同的形状？测得的极化曲线能说明什么问题？要弄清这些问题必须了解电极过程动力学的规律。

§1-2 电极过程与控制步骤

电极过程是包括多个步骤的复杂过程。一般情况下包括下列基本过程或步骤：

- (1) 电化学反应过程——在电极/溶液界面上得到或失去电子生成反应产物的过程，即电荷传递过程。
- (2) 反应物和反应产物的传质过程——反应物向电极表面传递或反应产物自电极表面向溶液中或向电极内部的传递过程。
- (3) 电极界面双电层的充放电过程。
- (4) 溶液中离子的电迁移或电子导体中电子的导电过程。

此外，还可能有吸（脱）附过程，新相生长过程，以及伴随电化学反应而发生的一般化学反应等等。

上述这些基本过程各有自己的特点及影响因素。在研究电极过程时首先应分析总的电极过程可能包括那些基本过程，了解各基本过程的特点及相互联系，尤其要抓住其中的主要矛盾。譬如，电化学反应过程的主要矛盾是反应粒子的能量对其活化能峰

这一对矛盾，主要影响因素是电极电场（即电极电位）、反应物的活度及电极的实际表面积等。对于反应物和反应产物的传质过程，其主要矛盾是浓差对扩散阻力这对矛盾，主要影响因素为电流密度及其持续时间、反应物（或产物）的浓度和搅拌速度等。对于双电层充放电过程，其主要矛盾是电流对双电层电容这对矛盾，主要影响因素为电流密度及其持续时间、表面活性物质的吸附等。离子导电过程的主要矛盾是溶液中的电场对电迁移阻力这对矛盾，主要影响因素为溶液中的电位差、电迁移距离和离子浓度等。

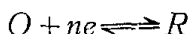
电极总过程中上述各种基本过程的地位随具体条件而变化，总过程的主要矛盾也随之转化。人们为了有成效的研究某个基本过程，就必须创造条件使该过程在电极总过程中占主导地位，这时该过程的主要矛盾便成为电极总过程的主要矛盾，规定着总过程的特征和发展规律。现代的各种电化学研究方法便是采用这样的原则办事或正朝着这个原则的方向发展着。例如，为了测量溶液的电阻或电导，必须创造条件，使溶液的导电过程占主导地位。人们采用的办法是把电导池的铂电极镀上铂黑，增大电极面积，加速电化学反应速度。同时提高交流电频率，使电极反应、反应物和反应产物的传质过程以及双电层的充放电过程都退居次要地位。反之，如果测定电化学反应速度，则必须创造条件使电化学反应以外的其他过程退居次要地位。例如，使用鲁金毛细管，加入支持电解质等方法来降低溶液的电压降对测量的影响。如果电化学反应是整个电极过程的决定性步骤，则反应物或反应产物的传质过程就不会影响电化学反应的研究。反之，如果电极反应足够快，以致于传质过程成为控制步骤，这样，传质过程就影响电化学反应的研究。在这种情况下，要研究电化学反应则必须设法加强搅拌，使用旋转电极或者使用各种暂态法来缩短单向电流持续的时间，使传质过程的速度加快，使电化学反应成为控制步骤。

总之，在电化学研究中必须把所要研究的过程突出出来，使它成为整个电极过程的决定性步骤，这样测得的整个电极过程的性质才是所要研究的那个基本过程或步骤的特性。

在稳态下，整个电极过程中相串联的各步骤的速度是相同的。这样，整个电极过程的速度是由“最慢”的（即进行最困难的）那个步骤的速度决定的。这个“最慢”的步骤称为控制步骤，整个电极过程动力学特征就和这个控制步骤的动力学特征相同。当电化学反应为控制步骤时，则测得的整个电极过程的动力学参数，就是该电化学步骤的动力学参数。反之，当扩散过程为控制步骤时，则整个电极过程的速度服从扩散动力学的基本规律。当控制步骤发生转化时，往往同时存在着两个控制步骤，这时电极反应处于混合控制区，简称混合区。

§1-3 电极反应与交换电流

电极上总是同时存在着两个反应（也可存在两对或两对以上的反应，见第八章金属腐蚀体系），一个是还原反应 $O + ne \rightarrow R$ ；一个是氧化反应 $R \rightarrow O + ne$ ，即



式中 O 表示氧化态粒子， R 表示还原态粒子。若以 $\dot{i}$ 表示还原反应速度，以 $\dot{i}$ 表示氧化反应速度，根据电极反应速度方程式可得

$$\dot{i} = i^0 \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} \eta_K \right] \quad (1-4)$$

$$\dot{i} = i^0 \exp \left[-\frac{\beta n F}{RT} \eta_A \right] \quad (1-5)$$

式中 i^0 为交换电流密度，简称交换电流； α 和 β 称为传递系数，是表示过电位对电极反应活化能影响程度的参数， $\alpha + \beta = 1$ ； η_K 和 η_A 分别表示该电极的阴极和阳极过电位； n 为电极反应中

的电子数； F 为法拉第常数； R 为气体常数； T 为绝对温度。因 n 、 F 、 R 、 T 各常数已知，只要测得 i^0 、 α （或 β ），代入式（1-4）和（1-5）就可算出各过电位下的反应速度。所以 i^0 和 α （或 β ）称为电极反应的基本动力学参数。

交换电流 i^0 表示平衡电位下电极上的氧化或还原反应速度。在平衡电位下，电极处于可逆状态。宏观上看，电极体系并未发生任何变化，即净的反应速度为零。但从微观上看，物质的交换始终没有停止，只是正反两个反应速度相等而已。所以在平衡电位下，

$$i = \bar{i} = i^0$$

交换电流可定量地描述电极反应的“可逆程度”。由式（1-4）和式（1-5）知，若达到同样的反应速度 $\bar{i}$ （或 i ）， i^0 愈大，则所需过电位 η 愈小，说明电极反应的可逆性大。反之， i^0 愈小，则达到同样反应速度所需过电位愈大，说明电极不可逆性愈大。须知，这里的“可逆”一词不是指热力学上的可逆，而是指电极反应的难易。交换电流大，表示电极平衡不易遭到破坏，即电极反应的可逆性大。

交换电流的大小取决于电极反应的本性、反应物浓度及 ψ_1 电位（即距离电极表面一个水化离子半径处的平均电位）等因素。其数值可用很多方法测定。可以说本书中所介绍的电化学方法都可用来测定 i^0 。

由于交换电流与浓度有关，所以用 i^0 表示电极反应的特征时，须注明反应体系的浓度。显然，这对于不同体系 i^0 的比较是不方便的。为此，提出了更普遍的参数——电极反应标准速度常数 k_s ，用它来代替 i^0 。 k_s 表示当电位为反应体系的标准平衡电位 φ^0 时（即反应物的活度为1时），电极反应的速度，其量纲为 cm/s ，与运动速度的单位相同。所以 k_s 可看作是 $\varphi = \varphi^0$ 时反应粒子越过活化能垒的速度。 i^0 与 k_s 的关系为

$$i^0 = nFk_s C_O^{(1-\alpha)} C_R^{\alpha} \quad (1-6)$$

式中 C_O 和 C_R 分别为反应粒子 O 和 R 的浓度。测得 k_s 、 α 及 C_O 、 C_R 后，由式(1-6)可算出该浓度下的 i^0 。反之，由 i^0 可算出电极反应的标准速度常数 k_s 。

§1-4 电化学极化方程式

一、电化学极化基本方程式

当电极过程为电化学步骤控制时，在外电流作用下，由于电极反应本身的“迟缓性”而引起的电极极化，称为电化学极化或活化过电位。譬如电流通过阴极时，单位时间内以一定数量的电子供应给电极，如果反应足够快，可以立即把这些电子“吸收”，则平衡电位可维持不变。但事实上，反应需要一定的活化能，电极反应不那么容易进行，也就是说不能立即达到那么快的速度，于是电极上就积累过量的电子，即电子对双层充电，使电极电位向负方向移动，产生阴极极化。阴极极化的结果，反过来降低了还原反应的活化能，提高了还原反应的速度；同时增加了氧化反应的活化能，降低了氧化反应的速度。最终，电极极化达到某一稳定值，使电极上净的还原反应速度等于外电流密度。所以，活化过电位是由于外电流密度 i （外因）与电极反应本身的速度 i^0 （内因）这一对矛盾引起的， i 相对于 i^0 越大，活化过电位越大。

根据稳态下，外电流密度等于电极上净的反应速度这一原理，可以导出电化学极化基本方程式。因电极上同时存在着氧化反应和还原反应，在平衡电位下二反应速度相等，称为交换电流，即

$$i = i = i^0$$

在电流通过电极时，电极平衡被打破， $i \neq i$ 。在阴极极化时， $i > i$ 。在稳态下，外电流密度等于电极上净的反应速度，即 $i_K = i - i$ 。由式(1-4)、(1-5)及 $\eta_K = -\eta_A$ 可得

$$i_K = \dot{i} - \ddot{i} = i^0 \left[\exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_K \right) - \exp \left(- \frac{\beta n F}{RT} \eta_K \right) \right] \quad (1-7)$$

同理，对于阳极极化可得

$$i_A = \dot{i} - \ddot{i} = i^0 \left[\exp \left(\frac{\beta n F}{RT} \eta_A \right) - \exp \left(- \frac{\alpha n F}{RT} \eta_A \right) \right] \quad (1-7A)$$

式 (1-7) 就是电化极化基本方程式。

二、线性极化方程式

当外电流密度足够小，即 $i \ll i^0$ 时， $\dot{i} \approx \ddot{i}$ ，电极反应仍接近平衡状态，电极过电位 η 很小。当 $\eta \ll \frac{RT}{\alpha n F}$ 或 $\frac{RT}{\beta n F}$ 时（大约相当于 $\eta \ll \frac{50}{n} \text{ mV}$ ），可将式 (1-7) 中的指数项以级数展开^{*}，并略去高次项可得

$$i_K = i^0 \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_K + \frac{\beta n F}{RT} \eta_K \right) = \frac{n F i^0}{RT} \eta_K \quad (1-8)$$

$$i^0 = \frac{RT}{n F} \cdot \frac{i_K}{\eta_K} \quad (1-9)$$

同理，对于阳极极化可得

$$i_A = \frac{n F i^0}{RT} \eta_A \quad (1-8A)$$

$$i^0 = \frac{RT}{n F} \cdot \frac{i_A}{\eta_A} \quad (1-9A)$$

可见，在 $i \ll i^0$ 时，即 $\eta \ll 50/n \text{ (mV)}$ 时，过电位与极

*
$$e^x = 1 + x + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots$$

化电流密度成正比，即 $\eta-i$ 成直线关系。这相当于图1-1 极化曲线中的 OA 和 Om 段，称为线性极化区。这种线性关系是由于 i 和 i_0 两个指数关系互相补偿引起的近似结果。为了模拟欧姆定律，通常将此直线的斜率称为极化电阻或反应电阻 R_r ，其式为

$$R_r = \left(\frac{d\eta}{di} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{RT}{nF i_0} \quad (1-10)$$

或者
$$i_0 = - \frac{RT}{nF} \frac{1}{R_r} \quad (1-10A)$$

可见，在线性极化区交换电流 i_0 与反应电阻 R_r 成反比。 R_r 愈小， i_0 愈大。应指出，反应电阻 R_r 只是形式上的模拟，或者说等效，并非在电极界面上真有这么大的电阻存在。由式(1-9)和(1-10)可知，利用 $\eta-i$ 极化曲线线性段的斜率可求出交换电流 i_0 。

三、塔费尔 (Tafel) 方程式

当 $i \gg i_0$ 时，即极化电流足够大而又不引起严重的浓差极化时，电极上的电化学平衡受到很大破坏，也就是说电极电位偏离平衡电位较远，大约相当于 $\eta > 100/n$ (mV)。这时 i 与 i_0 相差很大，以致可达到忽略其中之一的地步。譬如，在阴极极化下， $i > i_0$ ，与 i_0 相比 i 可忽略。于是由式(1-7)可得

$$i_K \approx i = i_0 \exp \left(\frac{\alpha n F}{RT} \eta_K \right) \quad (1-11)$$

或

$$\eta_K = - \frac{2.3RT}{\alpha n F} \lg i_0 + \frac{2.3RT}{\alpha n F} \lg i_K \quad (1-12)$$

同理，对阳极极化可得

$$\eta_A = - \frac{2.3RT}{\beta n F} \lg i_0 + \frac{2.3RT}{\beta n F} \lg i_A \quad (1-12A)$$

与经验塔费尔公式 $\eta = a + b \lg i$ 相比, 可得

$$a_K = - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg i^0 \quad (1-13)$$

$$b_K = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad (1-14)$$

$$a_A = - \frac{2.3RT}{\beta nF} \lg i^0 \quad (1-13A)$$

$$b_A = \frac{2.3RT}{\beta nF} \quad (1-14A)$$

式 (1-12) 为过电位与极化电流密度之间的半对数关系。若将 η 对 $\lg i$ 作图可得直线, 即图1-2中的 BC 段或 mn 段。这段极化曲线称为塔费尔区 (也叫强极化区)。此直线称为塔费尔直线。根据此直线的斜率由式 (1-14) 可求传递系数 α 或 β 。将此直线外推到与 $\eta = 0$ 的直线相交, 可得交换电流 i^0 。也可利用阴、阳极极化曲线的塔费尔直线的交点得到 i^0 (图1-2)。

四、利用弱极化区测定动力学参数

极化曲线的线性极化区与塔费尔极化区之间称为弱极化区。过电位 η 大约在 $20 \sim 70 \text{ mV}$ 范围内。在此区域内, 电极上的氧化反应速度 i 与还原反应速度 i 既不接近相等, 也不相差十分悬殊, 因此不能用上述两种近似方法处理。由式 (1-7) 和 (1-14) 可得

$$i_K = i^0 (10^{\eta_K/b_K} - 10^{-\eta_K/b_A}) \quad (1-15)$$

$$i_A = i^0 (10^{\eta_A/b_A} - 10^{-\eta_A/b_K}) \quad (1-15A)$$

取 $|\eta_A| = |\eta_K| = \eta$, 令 $x = 10^{\eta/b_K}$, $y = 10^{-\eta/b_A}$, $\gamma = i_K/i_A$, 则

$$i_K = (x - y) i^0$$

$$i_A = \left(\frac{1}{y} - \frac{1}{x} \right) i^0$$

$$\gamma = \frac{(x-y)i^0}{\left(\frac{1}{y} - \frac{1}{x}\right)i^0} = xy = 10^{\eta\left(\frac{1}{b_K} - \frac{1}{b_A}\right)}$$

$$\therefore \frac{1}{b_K} - \frac{1}{b_A} = \frac{1}{\eta} \lg \gamma \quad (1-16)$$

再令 $\lambda = \frac{1}{b_K} - \frac{1}{b_A} = \frac{1}{\eta} \lg \gamma$

则 $\lg \gamma = \lambda \eta \quad (1-17)$

由实验可测得不同 η 下的 i_A 和 i_K ，求出相应的 γ 。将 $\lg \gamma$ 对 η 作图，得一直线(如图1-3)，直线的斜率就是 λ ，即

$$\left(\frac{1}{b_K} - \frac{1}{b_A} \right)$$

由式(1-14)知

$$b_K = \frac{2.3RT}{\alpha nF}$$

$$b_A = \frac{2.3RT}{\beta nF}$$

且 $\alpha + \beta = 1$ ，故

$$\begin{aligned} \frac{1}{b_K} + \frac{1}{b_A} &= \frac{nF}{2.3RT} \end{aligned}$$

(1-18)

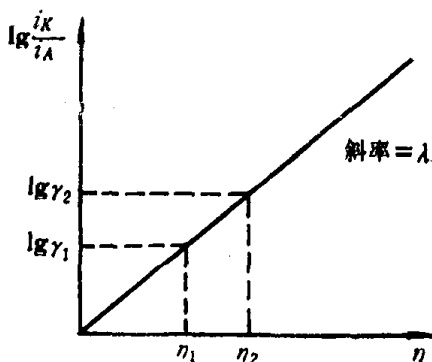


图1-3 $\lg \lambda - \eta$ 图

由式(1-16)和(1-18)可得

$$\frac{1}{b_K} = \frac{1}{2} \left(\frac{nF}{2.3RT} + \lambda \right) \quad (1-19)$$

$$\frac{1}{b_A} = \frac{1}{2} \left(\frac{nF}{2.3RT} - \lambda \right) \quad (1-20)$$