

冶金电化学 研究方法

舒余德 陈白珍 编著

中南工业大学出版社

内 容 简 介

本书系统介绍了电化学动力学基本实验技术、稳态极化曲线测量技术、瞬态电化学技术及电极反应机理测定。全书既有理论上的严密性，又有实践上的实用性。

本书除供冶金物理化学专业教学使用外，也可供冶金、金属材料、选矿、地质、环境保护、电镀、表面处理、金属腐蚀与防护以及化工等有关专业及科技工作者参考。

前 言

本书是作者近十年来为《冶金物理化学专业》本科生讲授《冶金电化学研究方法》用的讲义,经过整理,扩充编写而成。考虑到作为专业教科书,所以,本书对研究方法的基本原理及实验技术均有较清楚的论述,做到既有理论上的严密性,又有实践上的实用性。全书包括电化学动力学基本实验技术;稳态极化曲线测量技术;瞬态电化学技术及电极反应机理测定四个部分。对于大幅度扰动下的瞬态技术,考虑到本科生会遇到数学上的困难,所以,只讲授可逆电极反应及不可逆电极反应。对于其它复杂的电极反应,作者将在另一书中详细讨论,并力求数学上的严谨。

本书由舒余德(第四、五、六、七、八、九章)和陈白珍(第一、二、三章)编写。舒余德负责主编。

本书除供冶金物理化学专业教学使用外,也可供冶金、选矿、金属材料、地质、环境保护、电镀、表面处理,金属腐蚀与防护及化工等有关专业学生及科技工作者参考。

本书的教学大纲曾由中南工业大学冶金物理化学教研室电化学教学小组进行认真的讨论,作者在此向他们表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,书中难免会有缺点,疏漏及错误,敬请读者指正。

舒余德

一九九〇年元月

目 录

第一章 恒电位仪与恒电流仪	(1)
§ 1.1 运算放大器的概念.....	(1)
§ 1.2 运算放大器输入方式.....	(3)
§ 1.3 运算放大器的基本电路.....	(9)
§ 1.4 恒电位仪.....	(13)
§ 1.5 恒电流仪.....	(22)
第二章 电极与电解池	(25)
§ 2.1 电极电位与电流的测定.....	(25)
§ 2.2 电解池.....	(29)
§ 2.3 研究电极.....	(36)
§ 2.4 参比电极.....	(43)
§ 2.5 盐桥.....	(59)
§ 2.6 Luggin 毛细管.....	(64)
第三章 稳态极化曲线测定	(73)
§ 3.1 概述.....	(73)
§ 3.2 静态恒电位法与静态恒电流法测定 稳态极化曲线.....	(78)
§ 3.3 阶跃法测定稳态极化曲线.....	(82)
§ 3.4 动电位法测定稳态极化曲线.....	(83)
§ 3.5 稳态极化曲线的应用.....	(87)
第四章 交流阻抗法	(95)
§ 4.1 概述.....	(95)

§ 4.2	电极的等效电路	(96)
§ 4.3	电化学极化下的交流阻抗	(101)
§ 4.4	浓差极化下的交流阻抗	(105)
§ 4.5	电化学极化与浓差极化混合控制下的交流阻抗	(110)
§ 4.6	标准电极反应速度常数测定	(112)
§ 4.7	交流电桥法测交流阻抗复数平面图	(114)
§ 4.8	李萨育图法测交流阻抗复数平面图	(121)
§ 4.9	选相检波法测交流阻抗复数平面图	(125)
第五章	控制电流暂态法	(132)
§ 5.1	暂态的概念	(132)
§ 5.2	控制电流暂态法分类	(136)
§ 5.3	电化学极化下的电流阶跃法	(138)
§ 5.4	电化学极化下的对称方波电流法	(144)
§ 5.5	电化学极化下的双脉冲电流法	(147)
§ 5.6	扩散控制下的电流阶跃法——可逆电极反应	(149)
§ 5.7	扩散传质步骤和电化学步骤混合控制下的电流阶跃法	(156)
§ 5.8	过渡时间的测定	(159)
§ 5.9	电流阶跃法研究电化学吸附	(159)
§ 5.10	合理电流密度选择原则	(162)
§ 5.11	电流阶跃法测量电路	(165)
§ 5.12	对称方波电流法实验电路	(171)
第六章	控制电位暂态法	(173)
§ 6.1	控制电位暂态法分类	(173)
§ 6.2	电化学极化下的电位阶跃法	(174)

§ 6.3	电化学极化下的对称方波电位法	(179)
§ 6.4	扩散控制下的电位阶跃法——可逆电 极反应	(182)
§ 6.5	混合控制下的电位阶跃法——不可逆 电极反应	(187)
§ 6.6	电位阶跃法研究电化学吸附	(191)
§ 6.7	电位阶跃法研究金属电结晶	(193)
§ 6.8	电位阶跃法实验电路	(203)
第七章	三角波电位扫描法	(209)
§ 7.1	三角波电位扫描法概念及分类	(209)
§ 7.2	小幅度三角波电位扫描法	(209)
§ 7.3	大幅度三角波电位扫描法——循环伏安法	(214)
§ 7.4	可逆电极反应	(216)
§ 7.5	不可逆电极反应	(224)
§ 7.6	金属阳极钝化时线性电位扫描伏安规律	(227)
§ 7.7	反应物或产物电化学吸附时线性电位 扫描伏安规律	(230)
§ 7.8	三角波电位扫描法实验电路	(232)
第八章	旋转电极	(236)
§ 8.1	引言	(236)
§ 8.2	旋转圆盘电极	(236)
§ 8.3	旋转圆盘电极的应用	(250)
§ 8.4	旋转圆盘电极中 ω 的应用范围	(254)
§ 8.5	旋转圆盘电极的制作及电解池	(255)
§ 8.6	旋转圆盘-圆环电极	(256)
§ 8.7	旋转圆盘-圆环电极电路联结	(262)
§ 8.8	电极反应中间产物的检测	(263)

第九章 冶金电极反应机理的测定	(269)
§ 9.1 电极反应机理的概念.....	(269)
§ 9.2 电极反应机理的研究方法.....	(271)
§ 9.3 Fe^{3+} 离子阴极还原机理的研究.....	(289)
参考文献	(299)

第一章 恒电位仪与恒电流仪

§1.1 运算放大器的概念

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，运算放大器是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，以便放大器能稳定地工作。除了放大和反馈电路之外，在输入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、比例等运算，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，而是普及于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40年代的电子管电路经过晶体管电路，到60年代初期发展为集成电路，因此，目前使用的多数是集成运算放大器，它具有开环增益高，响应速度快，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，所以，在电化学测量与控制中得到广泛应用。

在运算放大器电路整体中，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几乎无例外地采用差分放大电路，

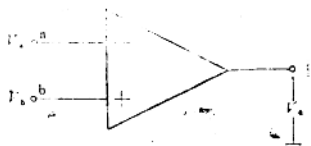


图1-1 基本放大器

因此,运算放大器有二个输入端,即同相输入端与反相输入端,有一个输出端。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。一般来说,输出电压 V_o 与输入电压 V_a , V_b 之差成比例,可表示为:

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

V_o 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 称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 $10^4 - 10^6$,即使输入信号在毫伏级,输出端也会达到饱和(实际上 V_o 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,无论采用哪种形式的输入方式,输出电压总是通过反馈电阻 R_f (或电容)加到反向输入端。由(1-1)式可知 $V_b - V_a = \frac{V_o}{A}$ 。由于运算放大器的开环电压放大

倍数 A 很高而输出电压 V_o 是一个有限的数值，所以有：

$$V_b - V_a \approx 0$$

即 $V_b \approx V_a$ 。 (1-2)

(1-2)式表明 V_b 等于 V_a ，运算放大器的这种特性叫跟随特性， 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 运算放大器输入方式

一、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 送到反向输入端 a ；同相输入端 b 接地，输出电压 V_o 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。

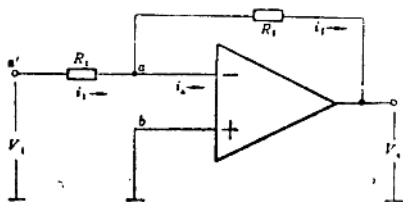


图1-2 反相输入电路

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

$$V_o = -AV_a \quad (1-3)$$

设 $A=10^4-10^9$ ，输出电压 $V_o=10V$ ，由上式得 V_a 为 $1\text{ mV} \sim 0.01\mu\text{V}$ 因此，可以近似地认为， a 点的电位接近于零。这就表明：反相输入时，反相输入端 a 的电位接近“地”电位，它是一个不接“地”的接“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 向输入端引入很深的并联电压负反馈，迫使 a 点的电位接近于地电位，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：

$$i_1 = i_a + i_f \quad (1-4)$$

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，这样(1-4)式变为：

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

由图1-2得出下面的公式

$$i_1 = \frac{V_i - V_a}{R_1} = \frac{V_i}{R_1}$$

$$i_f = \frac{V_a - V_o}{R_f} = -\frac{V_o}{R_f}$$

所以

$$\frac{V_i}{R_1} = -\frac{V_o}{R_f}$$

$$\text{即 } \frac{V_o}{V_i} = -\frac{R_f}{R_1} \quad (1-6)$$

(1-6)式表明反相输入运算放大器，输出电压 V_o 与输入信号电压 V_i 成线性关系，式中的负号表示 V_o 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 A 足够

高，就可以认为 V_o 与 V_i 的关系只取决于 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1-2a'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：

$$r_i = \frac{V_i}{i_i} = R_1 \quad (1-7)$$

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，这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：从输出端向运算放大器内部看去所包括的电阻，以 r_o 表示。从理论上可导出，反相输入的输出电阻为：

$$r_o = \frac{r_{o0}}{1 + \beta A} \quad (1-8)$$

r_{o0} 为放大器本身的开环输出电阻， A 为开环电压放大倍数， β 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_o 比放大器本身的开环输出电阻 r_{o0} 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 β 值代入(1-8)式得 $r_o = 0.002 r_{o0}$ ，如 r_{o0} 为几百欧姆，则 r_o 只为几欧姆，可见反相输入使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。

二、同相输入

图 1-3 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，而反相输入端通过电阻 R_1 接地，输出电压 V_o 。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。

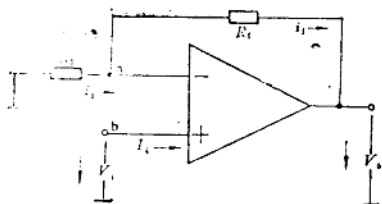


图 1-3 同相输入电路

根据运算放大器的跟随特性，在同相输入电路中 a 、 b 两点电位近似相等，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 可以用下式表示：

$$V_o = i_1 (R_1 + R_f) \quad (1-9)$$

$$\text{输入电压 } V_i = V_b = V_a = i_1 R_1 \quad (1-10)$$

由 1-9、1-10 式可得出输出电压与输入电压的关系为：

$$\frac{V_o}{V_i} = \frac{R_1 + R_f}{R_1} = 1 + \frac{R_f}{R_1} \quad (1-11)$$

(1-11) 式表明，在同相输入电路中，输出电压与输入电压成比例，比例系数称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，放大倍数的准确性只取决于 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。

同相输入电路的输出电阻 r_o 与反相输入电路的输出电阻相同，也可用：

$$r_o = \frac{r_{o0}}{1 + \beta A} \quad (1-8)$$

表示，这说明：同相输入其输出电阻很小，因此负载能力强，这是同相输入电路的优点之一。

同相输入时的输入电阻 r_i 可从图1-3列出以下各式联列求解而得到。

$$\frac{V_i - V_a}{I_i} = r_{i0}$$

$$V_a = \frac{R_1}{R_1 + R_f} V_o$$

$$V_o = A(V_i - V_a)$$

所以，输入电阻为：

$$r_i = \frac{V_i}{I_i} = \left(1 + \frac{AR_1}{R_1 + R_f}\right) r_{i0} = (1 + \beta A) r_{i0} \quad (1-12)$$

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。(1-12)

式表明，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 β 也较高，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，这是同相输入的优点之二。

三、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的同相输入组合而成的，与

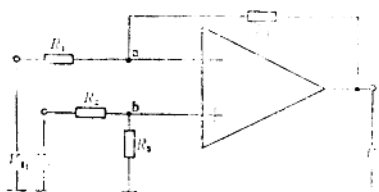


图1-4 差动输入电路

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以由上述两种电路

的输入输出关系迭加而成。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(1-6)式表示即:

$$\frac{V_{o1}}{V_{i1}} = -\frac{R_f}{R_1} \quad (1-6)$$

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

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:

$$V_b = \frac{R_3}{R_2 + R_3} V_{i2} \quad (1-13)$$

同时, 根据(1-11)式, 同相输入运算放大器输出电压与输入电压关系可表示为:

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

将(1-13)式代入上式得:

$$V_{o2} = \left(\frac{R_3}{R_2 + R_3} \right) \left(\frac{R_1 + R_f}{R_1} \right) V_{i2} \quad (1-14)$$

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

$$V_0 = V_{01} + V_{02} = \frac{R_1 + R_f}{R_1} \times \frac{R_3}{R_2 + R_3} V_{i2} - \frac{R_f}{R_1} V_{i1}$$

为了使集成运算放大器两输入端电阻对称，通常使 $R_1 = R_2$ ， $R_3 = R_f$ ，这时上式变为：

$$V_0 = \frac{R_f}{R_1} (V_{i2} - V_{i1}) \quad (1-15)$$

(1-15) 式表明：输出电压 V_0 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。至于其它方面的应用请读者参看有关专著。

一、电压跟随器

图1-5就是电压跟随器电路。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_0 全部反馈到反相输入端 α ，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。

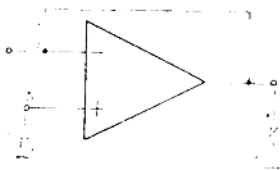


图1-5 电压跟随器

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(1-11)可得输出电压 V_0 与输入信号电压 V_i 之间的关系为：

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

所以 $V_o = V_i$ (1-16)

(1-16)式表明, 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(1-8)式, 可得电压跟随器的输出电阻为:

$$r_o = \frac{r_{oo}}{1+A} \quad (1-17)$$

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 0.1Ω , 因此, 电压跟随器的输出电阻低, 负载能力强。

将 $\beta = 1$ 代入(1-12)式, 可得电压跟随器的输入电阻为:

$$r_i = (1+A)r_{i0} \quad (1-18)$$

(1-18)式表明, 只要开环放大倍数 A 足够大, 那么, r_i 就很高, 当 r_{i0} 为 $10-100k\Omega$, $A = 10^4-10^9$ 时, r_i 可达 $10^8-10^{14}\Omega$ 。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。

二、反相加法器

在电化学测量中, 有时是几种信号迭加在一起作为指令信号, 例如, 在直流电压的基础上迭加三角波, 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为反相加法器电路, 这种反相加法器是恒电位仪的基本电路。从图可以看出, 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 , 同相输入端通过电阻 R_B 接地, R_B 的作用是调节二输入端的偏置状态。为了使两输入端