

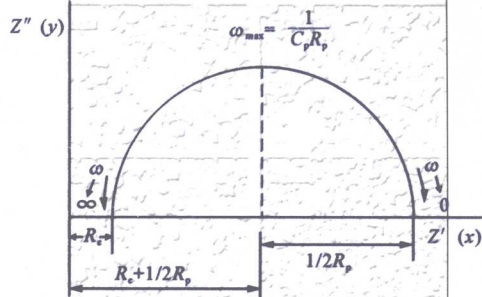


中国地质大学(武汉)实验教学系列教材  
中国地质大学(武汉)实验技术研究项目资助

# 实验电化学

SHIYAN DIAN HUAXUE

王圣平 编



中国地质大学出版社  
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

中国地质大学(武汉)实验教学系列教材  
中国地质大学(武汉)实验技术研究项目资助

# 实验电化学

SHI YAN DIAN HUA XUE

王圣平 编



中国地质大学出版社  
ZHONGGUO DIZHI DAXUE CHUBANSHE

**图书在版编目(CIP)数据**

实验电化学/王圣平编. —武汉:中国地质大学出版社,2010.9

ISBN 978-7-5625-2488-5

I. ①实…

II. ①王…

III. ①电化学-实验-教材

IV. ①O646-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 151538 号

---

**实验电化学**

**王圣平 编**

---

责任编辑:陈 琪

责任校对:戴 莹

出版发行:中国地质大学出版社(武汉市洪山区鲁磨路 388 号)

邮政编码:430074

电话:(027)67883511

传真:67883580

E-mail:cbb@cug.edu.cn

经 销:全国新华书店

<http://www.cugp.cn>

---

开本:787mm×1092mm 1/16

字数:147千字 印张:5.75

版次:2010年9月第1版

印次:2010年9月第1次印刷

印刷:武汉市教文印刷厂

印数:1—2 000册

---

ISBN 978-7-5625-2488-5

定价:15.00元

---

如有印装质量问题请与印刷厂联系调换

# 中国地质大学(武汉)实验教学系列教材

## 编委会名单

主任：成金华

副主任：向东 杨伦

编委会成员：(以姓氏笔划排序)

王广君 王莉 李珍 李鹏飞 陈凤

吴立 杨坤光 卓成刚 周顺平 饶建华

段平忠 胡祥云 夏庆霖 梁杏 梁志

程永进 董范 曾健友 薛秦芳 戴光明

选题策划：

梁志 毕克成 郭金楠 赵颖弘 王凤林

# 前 言

电化学是一门建立在实验基础上的较为抽象的学科,具有应用面广、实践性强的特点,涉及能源、材料、生命以及环境等学科。电化学实验是验证、巩固和补充课堂讲授的理论知识的必要环节,可有效提高学生综合设计与创新的能力和分析与解决实际问题的能力。

本教材编写了部分经典电化学实验,主要突出验证性实验的应用背景及研究前沿;同时,根据国内外电化学应用发展动态,编写了部分应用性较强的实验,以激发学生的学习兴趣 and 创造性思维。

参加本书编写的还有杨丽霞、葛文、杨问华、董学军等同志。编写过程中参考了湖南大学、厦门大学、上海交通大学、郑州轻工业学院等高校的电化学实验讲义,以及国内外有关文献,在此向文献作者表示感谢。

本书的出版得到了中国地质大学(武汉)实验室设备处的资助。

限于编者水平有限,书中疏漏和错误之处难免,恳请读者批评指正。

编 者

2009年11月

# 目 录

实验一	恒电位法测量金属的阳极钝化行为及其在阴极保护工程中的应用	(1)
实验二	交流阻抗法研究金属覆盖层的电化学性能及界面腐蚀机理	(5)
实验三	恒电流暂态法测定电化学反应的动力学参数	(8)
实验四	循环伏安法测定铁氰化钾的电极反应过程及其应用研究	(13)
实验五	应用旋转圆盘电极测定反应粒子的扩散系数和电镀溶液的微观分散能力	(18)
实验六	电位阶跃技术研究金属电结晶过程	(25)
实验七	三角波电位扫描法研究氢和氧在铂电极上的吸附行为	(28)
实验八	线性极化技术测量金属腐蚀速率	(31)
实验九	赫尔槽试验	(36)
实验十	双层电镀	(41)
实验十一	非金属材料电镀	(43)
实验十二	合金电镀	(47)
实验十三	电合成苯甲酸镍	(49)
实验十四	电合成聚苯胺	(52)
实验十五	锌二氧化锰电池装配及电性能测试	(56)
实验十六	不锈钢电解抛光	(59)
实验十七	钢铁发蓝处理	(62)
实验十八	铝阳极氧化与着色	(65)
实验十九	腐蚀金属表面的不均匀性	(70)
实验二十	金属的电化学腐蚀及防护	(73)
实验二十一	失重法测定金属腐蚀速度	(77)
实验二十二	盐雾腐蚀法测金属镀层耐蚀性能	(80)
参考文献		(83)

# 实验一 恒电位法测量金属的阳极钝化行为及其在阴极保护工程中的应用

## 一、实验目的

- (1) 掌握稳态恒电位法研究金属钝化的原理和实验技术。
- (2) 了解金属的阳极钝化现象及影响因素机制。
- (3) 掌握自腐蚀电势、自腐蚀电流、钝化电势及钝化电流的测定方法。
- (4) 了解金属阳极钝化机理及实际应用。

## 二、实验原理

恒电位法也叫控制电位法,就是将研究电极的电极电位依次恒定在不同数值下,同时测量相应的稳态电流值。将所测定的一系列电位值对电流值作曲线,即得稳态恒电位极化曲线。在这种情况下,电位是自变量,电流是因变量,极化曲线表示电极反应速度(即电流密度)与电极电位之间的关系: $i=f(\varphi)$ 。

稳态恒电位法既可测定阳极极化曲线,也可测定阴极极化曲线,尤其适合测定电极表面状态发生某种特殊变化的极化曲线。如镀铬过程的阴极极化曲线和具有钝化行为的阳极极化曲线,这类具有复杂形状的极化曲线用恒电流法是测量不出来的,只能用恒电位法才可得到真实完整的极化曲线。

恒定电极电位的方法有两种:一种是经典恒电位法,由于这种方法精度差、操作不便,目前已很少使用;另一种是采用恒电位仪提供恒定电位通过电子线路的反馈作用自动控制电极电位恒定。由于恒电位仪可以迅速、准确测量,测量过程可以自动控制,因而获得广泛应用。本实验利用电化学工作站中的恒电位部分。

金属的阳极过程是指金属作为阳极电化学溶解的过程。在化学电源、电解、电镀、金属腐蚀及防护方面的研究和实际应用过程中,都涉及到金属的阳极过程,因此研究金属的阳极行为具有重要的实际意义。

在金属的阳极过程中,当阳极极化还不大时,阳极过程的速度随着电位变正而逐渐增大,这是金属的正常阳极溶解。但当电极电位移到某一数值时,阳极溶解速度随着电位变正反而大幅度地降低,这种现象称为金属的钝化现象。处在钝化状态下的金属,其溶解速度较低。在某些情况下,这正是人们所需要的,例如防止金属腐蚀以及电镀中的不溶性阳极等。但在另外一些情况下,金属钝化都是有害的,例如在化学电源、电冶金及电镀中的可溶性阳极等。

图 1-1 为由恒电位法测得的金属阳极极化曲线(即金属阳极钝化曲线),图中曲线分为 4 个区域:①AB 段为活性溶解区。此时金属进行着正常溶解,阳极电流随着电位的改变服从 Tafel 公式。②BC 段为过渡钝化区。当电位达到 B 点时,金属开始发生钝化,对应于 B 点的

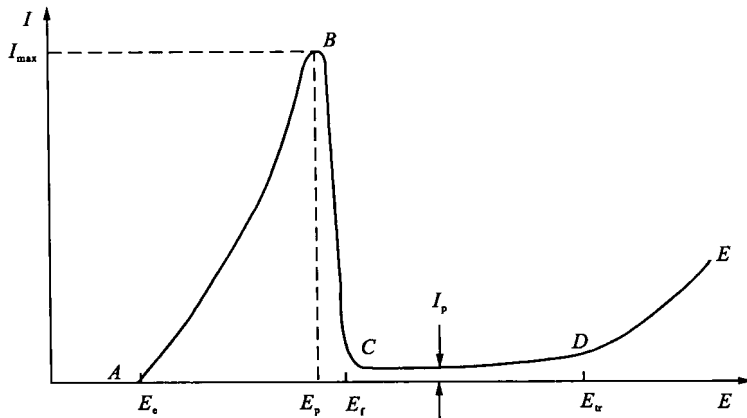


图 1-1 金属阳极钝化曲线

电流叫做临界钝化电流( $I_{\max}$ ),对应的电位叫临界钝化电位( $E_p$ )。电位过  $B$  点后,金属开始发生钝化,金属的溶解速度不断降低,向钝化状态过渡。③  $CD$  段为稳定的钝化区。这时金属的溶解速度基本上不随电位改变,此时的电流密度称为维钝电流密度( $I_p$ ),亦即钝态金属的稳定溶解电流密度。④  $DE$  段为超钝化区。此时阳极电流又随电位正移而增大,电流增大的原因可能是由于高价金属离子的产生,也可能是水分子放电析氧,还可能是二者同时出现。

金属的钝化现象是十分常见的,人们对它进行了大量的研究工作。影响金属钝化过程及钝化性质的因素,可归纳为以下几点:

(1) 溶液的组成:在中性溶液中,金属一般比较容易钝化;而在酸性或某些碱性的溶液中,则不易钝化。溶液中卤素离子(特别是氯离子)的存在能明显地阻止金属的钝化。溶液中存在某些具有氧化性的阴离子(如铬酸离子)则可以促进金属的钝化。

(2) 金属的化学组成和结构:各种纯金属的钝化能力不尽相同,例如铁、镍、铬 3 种金属的钝化能力为铬>镍>铁。因此,添加铬、镍可以提高钢铁的钝化能力及钝化的稳定性。

(3) 外界因素(如温度、搅拌等):一般来说,温度升高以及搅拌加剧,可以推迟或防止钝化过程的发生,这与离子扩散有关。

阳极钝化曲线可为我们提供不少有意义的参数和情况,这对于研究金属钝化过程和探讨钝化机理具有重要意义。本实验采用动态法自动测量极化曲线。

### 三、仪器、用具和材料

仪器:CHI 电化学工作站 1 台。

用具:饱和甘汞电极(参比电极)4 只;镍电极(研究电极)4 只;光亮铂电极(辅助电极)4 只;烧杯(500mL,用作电解池)4 个;固定支架 2 个。

材料:丙酮; $H_2SO_4$  ( $2\text{mol}/\text{dm}^3$ ); $NaCl$ 。

待测体系(每种电解液约 250mL):电解液①:250mL  $2\text{mol}/\text{dm}^3$   $H_2SO_4$  溶液;电解液②:250mL  $2\text{mol}/\text{dm}^3$   $H_2SO_4$  溶液+ $0.02\text{g}/\text{cm}^3$   $NaCl$ ;电解液③:250mL  $2\text{mol}/\text{dm}^3$   $H_2SO_4$  溶液+ $0.08\text{g}/\text{cm}^3$   $NaCl$ ;电解液④:250mL  $2\text{mol}/\text{dm}^3$   $H_2SO_4$  溶液+ $0.2\text{g}/\text{cm}^3$   $NaCl$ 。



#### 四、实验步骤

(1) 电极制备:将电极打磨光亮,在一面焊上直径为 1mm 的铜丝,除了工作面以外,其余各面用绝缘胶(环氧树脂最好)密封。

(2) 洗净电解池,注入电解液①,安装好辅助电极、参比电极等。

(3) 电极的预处理:将待测面依次用粗砂纸、金相砂纸打磨至镜面光亮,再用蒸馏水清洗。用丙酮擦拭工作面以除去表面油脂,将电极放在  $2\text{mol}/\text{dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$  溶液中浸洗后,放入电解池中。

(4) 将整个电解池放入屏蔽箱(以免挥发气体腐蚀设备),接好电路(一般红色夹头接辅助电极,白色夹头接参比电极,绿色夹头接工作电极),本实验采用三电极体系进行研究。

(5) 依次打开电化学工作站、计算机、显示器等电源,预热 10min 后启动 CHI 软件。

(6) 在“Setup”的菜单中执行“Technique”命令,在显示的对话框中选择“Open Circuit Potential - Time”,获得稳定的自腐蚀电位(自然电位)。

(7) 在“Setup”的菜单中执行“Technique”命令,在显示的对话框中选择“Linear Sweep Voltammetry”命令进入参数设置界面(如未出现参数设置界面,再执行“Setup”菜单中的“Parameters”命令进入参数设置界面)。实验条件设置如下。Init E(初始电位):步骤(6)测得的自然电位;Final E(结束电位):一般是在前面测得的自然电位基础上增加  $800\sim 1500\text{mV}$ ;扫描速度: $0.01\text{V}/\text{s}$ ;Sensitivity(灵敏度): $1\text{e}-03$ ,并选择 Auto Sens if Scan Rate: $\leq 0.01$ 。执行“Control”菜单中的“Run Experiment”命令,开始极化实验,钝化曲线自动画出。

(8) 打开“Graphics”菜单,选择“Manual results”命令,对试验结果进行分析。

(9) 再依次取电解液②、③、④重复步骤(6)~(8),得到钝化曲线。打开“Graphics”菜单,选择“Overlay Plots”或“Add Data to Plots”对实验结果进行叠加并分析。

(10) 测量结束,关闭电源,拆掉导线,取出电极用蒸馏水冲洗干净备用,冲洗电解池。

#### 五、注意事项

(1) 测定前仔细阅读仪器说明书,了解仪器的使用方法。

(2) 实验中必须注意量程挡和扫描范围的正确选择。

(3) 参与电化学反应的是电极表面一层的原子,所以电极表面的洁净度将直接影响实验结果。实验中取放电极时应时刻注意避免任何污染。清洗完电极后不要用滤纸擦拭。

(4) 在电脑桌面指定文件夹内建立自己的文件目录存储图形和数据(实验完毕必须将自己的实验数据复制回去,并删除电脑桌面上自己的实验数据文件,请勿留在实验室的电脑内或删除别人的实验数据文件以及其他文件)。

#### 六、数据记录及处理

(1) 在极化曲线上标出测量条件,找出钝化电位、钝化电流密度、活化电位、维钝电流密度、过钝化电位等参数,将实验结果记录列成表格。

(2) 比较极化曲线的不同,分析氯离子对金属阳极钝化行为的影响机制。

## 七、思考题

- (1) 讨论氯离子对钝化过程的影响。
- (2) 一般我们测量极化曲线可采用恒电位法或恒电流法,本实验是采用恒电位法测量极化曲线,若采用恒电流法是否可以?为什么?
- (3) 阐述金属阳极钝化的实际意义。

## 实验二 交流阻抗法研究金属覆盖层的 电化学性能及界面腐蚀机理

### 一、实验目的

- (1) 掌握交流阻抗法(EIS)的实验原理及方法。
- (2) 了解 Nyquist 图和 Bode 图的意义。
- (3) 学习简单电极反应的等效电路及其对应的电化学反应机理。
- (4) 分析金属钝化覆盖层界面行为的机理。

### 二、实验原理

交流阻抗法是一种以小振幅的正弦波电位(或电流)为扰动信号,叠加在外加直流电压上,并作用于电解池,通过测量系统在较宽频率范围的阻抗谱,获得研究体系相关动力学信息及电极界面结构信息的电化学测量方法。

复数阻抗的测量是以复数形式给出电极在一系列频率下的阻抗,不仅能给出阻抗的绝对值,还可给出相位角,可为研究电极提供较丰富的信息。

对于一个纯粹电化学控制的电极体系,可等效成如图 2-1 所示的电路。

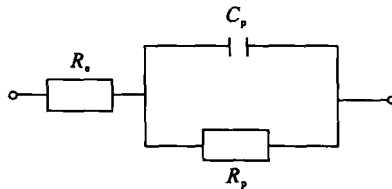


图 2-1 测试电池的等效电路

图 2-1 中,  $R_s$  为溶液电阻,  $C_p$  为电极/溶液的双电层电容,  $R_p$  为电极电阻。此等效电路的总阻抗为:

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2} - \frac{j\omega C_p R_p^2}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2} \quad (2-1)$$

其中,实部: 
$$Z' = R_s + \frac{R_p}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2} \quad (2-2)$$

虚部: 
$$-Z'' = \frac{j\omega C_p R_p^2}{1 + \omega^2 C_p^2 R_p^2} \quad (2-3)$$

对于每一个  $\omega$  值,都有相应的  $Z'$  与  $Z''$ ,在复数阻抗平面内表示为一个点,连接各  $\omega$  的阻抗点,得到一条曲线,成为复数阻抗曲线,如图 2-2 所示。

当  $\omega \rightarrow \infty$  时,半圆与  $Z'$  轴的交点即为电解质溶液的电阻  $R_s$ ;当  $\omega \rightarrow 0$  时,半圆与  $Z'$  轴的交

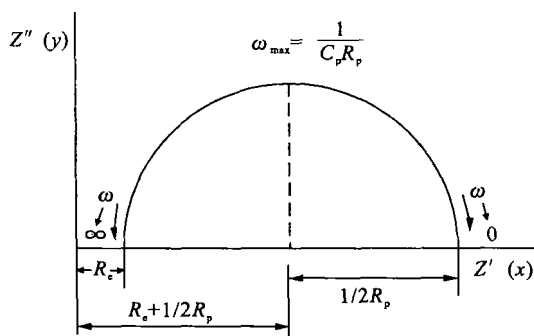


图 2-2 等效电路图 2-1 的复数阻抗

点即为  $R_c + R_p$ 。一般情况下,电解质溶液的电阻  $R_c$  可忽略,因此,根据半圆与  $Z'$  轴的交点即可求得电极体系的电阻  $R_p$ ;当  $\omega = \omega_{\max}$  ( $\omega_{\max}$  为半圆最高点的角频率)时,据公式  $C_p = \frac{1}{\omega_{\max} \cdot R_p}$  可求得电极/溶液的双电层电容  $C_p$ 。

### 三、仪器、用具和材料

仪器:CHI 电化学工作站 1 台。

用具:镍电极(未进行钝化的镍电极)2 只;镍电极(钝化态镍电极)2 只;饱和甘汞电极(参比电极)4 只;光亮铂电极(辅助电极)4 只;烧杯(500mL,用作电解池)4 个;固定支架 2 个。

材料:丙酮;NaCl(3.5%)。

### 四、实验步骤

(1)将预处理好的镍电极(即未进行钝化的镍电极)放入电解池,将 3.5% NaCl 溶液作为电解液加入电解池,连接好测量线路(一般红色夹头接对电极,白色夹头接参比电极,绿色夹头接工作电极)。

(2)依次打开电化学工作站、计算机、显示器等电源,预热 10min 后启动 CHI 软件。

(3)执行“Control”菜单中的“Open Circuit Potential”命令,获得自然电位。

(4)在电化学工作站上测定镍电极的交流阻抗谱。在“Setup”菜单中执行“Technique”命令,在显示的对话框中选择“A. C. Impedance”进入参数设置界面(如未出现参数设置界面,再执行“Setup”菜单中的“Parameters”命令进入参数设置界面)。

实验条件设置如下。Init E(电位):步骤(3)测得的自然电位;High Frequency(高频率):100 000Hz;Low Frequency(低频率):0.1Hz;Amplitude(所加正弦波信号的幅度):0.005V;其他为默认值。

执行“Control”菜单中的“Run Experiment”命令,开始交流阻抗实验。

执行“Sim”菜单中的“Mechanism”命令,建立等效回路模型,对实验结果进行拟合,获得双电层结构模型及电路元件参数。

(5)取镍电极进行钝化,在稳定钝化区终止实验,获得钝化膜,重复步骤(3)和(4),比较钝化前后镍电极反应电阻的变化。

(6)打开“Graphics”菜单,选择“Overlay Plots”或“Add Data to Plots”对实验结果进行叠加并分析。

(7)测量结束,关闭电源,拆掉导线,取出电极用蒸馏水冲洗干净备用,冲洗电解池。

### 五、注意事项

在电脑桌面指定文件夹内建立自己的文件目录存储图形和数据(实验完毕必须将自己的实验数据复制回去,并删除电脑桌面上自己的实验数据文件,请勿留在实验室的电脑内或删除别人的实验数据文件以及其他文件)。

### 六、数据记录及处理

对比钝化前后镍电极的电化学参数,如双电层电容、反应电阻等。

### 七、思考题

- (1)在绘制 Nyquist 图和 Bode 图时,为什么所加正弦波信号的幅度要小于 10mV?
- (2)在实际测量体系系统中绘制 Nyquist 图时,为什么会出现圆心下沉现象?
- (3)金属钝化前后其腐蚀速度有何变化?

# 实验三 恒电流暂态法测定电化学反应的动力学参数

## 一、实验目的

- (1) 掌握恒电流暂态法的基本原理和基本操作。
- (2) 测定  $\text{Cu}/\text{CuSO}_4$  在铜电极上的交换电流密度  $i^0$  和反应速度常数  $K$ 。

## 二、实验原理

稳态法测定电极体系的动力学参数,常常由于浓度极化而受到限制。暂态测量可以大大提高瞬间扩散电流,这对测量快速的电化学反应动力学参数是十分有利的;同时,暂态测量考虑了时间因素,可以利用各基本过程对时间响应的不同,使复杂的等效电路得以简化成图 3-1,从而可测得电极过程的有关参数。

控制电流阶跃暂态测量方法,是指控制流过研究电极的电流按照一定的具有电势突跃的波形规律变化,同时测量电极电势随时间的变化(称为计时电势法,Chronopotentiometry),进而分析电极过程的机理、计算电极的有关参数或电极等效电路中各元件的数值。恒流阶跃下的电势-时间曲线如图 3-2 所示。

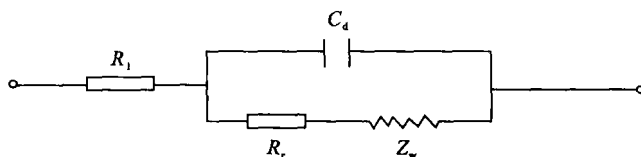


图 3-1 等效电路

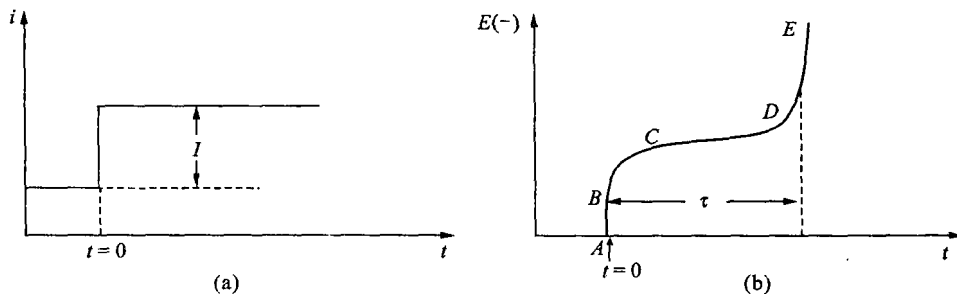


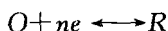
图 3-2 单电流阶跃极化下的控制信号和响应信号

(a) 电流-时间曲线; (b) 电势-时间响应曲线

图 3-2(b)中, AB 段为接通电路瞬间溶液的欧姆极化所引起引起的电位变化(当溶液中

加入大量的局外电解质或测量溶液很浓时一般欧姆极化可忽略); AB 段 B 点主要是双电层两侧的电位变化; BC 段主要是电化学极化引进的电位变化; CD 段为浓度极化占主导; D 点为电极表面处反应粒子的浓度趋于零。恒流极化下的浓度极化表现为电极表面反应粒子的浓度随时间逐渐下降, 恒流极化就是说, 在电极表面处单位时间内所消耗的粒子数目是恒定的, 所以在恒流极化下反应粒子就要不断地由溶液深处向电极表面扩散, 当扩散到电极表面的反应粒子不足以补充所消耗的粒子时, 电极表面反应粒子浓度随时间而下降, 浓度极化不断发生直至电极表面反应粒子浓度趋于零, 电极电位急剧变负, 负至另一种离子可以放电的电位。自恒流极化开始到电极表面反应粒子降到零所经历的时间称过渡时间, 以  $\tau$  表示。

当电极反应为



根据 Fick 第二定律

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_0 \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \quad (3-1)$$

其初始及边界条件为

$$C(x, 0) = C_0^0 \quad (3-2)$$

$$C(\infty, t) = C_0^0 \quad (3-3)$$

$$D_0 = \left( \frac{\partial C_0}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{I}{nF} \quad (3-4)$$

根据以上条件及式(3-1)得

$$C_0(x, t) = C_0^0 - \frac{2I}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_0}} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right) + \frac{Ix}{nFD_0} \operatorname{erfc}\left(\frac{x}{2\sqrt{D_0 t}}\right) \quad (3-5)$$

将  $x=0$  代入式(3-5), 可得到反应物表面浓度的表达式

$$C_0(0, t) = C_0^0 - \frac{2I}{nF} \sqrt{\frac{t}{\pi D_0}} \quad (3-6)$$

据 Sand 方程可得

$$\tau = \frac{n^2 F^2 \pi D_0 C_0^0{}^2}{4I^2} \quad (3-7)$$

所以, 电极表面处反应物的浓度随时间的变化关系为

$$C_0(0, t) = C_0 \left[ 1 - \left( \frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right] \quad (3-8)$$

当电化学极化和浓度极化同时存在, 且过电位较大, 以致可以忽略逆反应影响时, 电流密度与电极电位关系为

$$I_K = nFK' C_0(0, t) \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(\varphi - \varphi_{\mp})\right] \quad (3-9)$$

将式(3-8)代入式(3-9)取对数并整理得

$$\eta_K = \frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{nFK' C_0}{I_K} - \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left[ 1 - \left( \frac{t}{\tau} \right)^{1/2} \right] \quad (3-10)$$

式中,  $C_0(0, t)$  为反应物 O 在电极表面的瞬间浓度;  $C_0^0$  为反应物的本体浓度;  $K'$  为  $\varphi = \varphi_{\mp}$  时的反应速度常数,  $K' = K \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT}(\varphi_{\mp}^0 - \varphi_{\mp})\right]$ ;  $I_K$  为阶跃电流密度。

对于一定的体积和一定的阶跃电流密度,  $\tau$  是一个常数, 因此当  $t \rightarrow 0$  时,  $C_0(0, t) \rightarrow C_0^0$ , 即

该体系没有浓度极化发生,体系的过电位完全由电化学极化引起式(3-10)所表示的电位-时间曲线(图3-2)。若沿曲线的直线部分外推到  $t=0$  处,则应有  $\ln\left[1-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}\right]=0$ ,此时即不发生浓度极化,也就是  $\eta_K$  完全由电化学极化所控制,则有

$$\eta_{K(t=0)} = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln \frac{nFKC_0^0}{I_K} = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \lg \frac{i^0}{I_K} \quad (3-11)$$

式中,  $\eta_{K(t=0)}$  为无浓差极化的过电位值。

利用实验所得  $\eta_K - t$  曲线作图,求得过渡时间  $\tau$  如图3-3所示。再以  $\eta_K - \ln\left[1-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}\right]$  作图得一直线如图3-4所示,直线的斜率为  $RT/\alpha nF$ ,由此可求  $\alpha$ ,再把直线外推到  $t=0$  时的  $\eta_K$  值为无浓差极化过电位  $\eta_{K(t=0)}$ 。

如果电极反应比较快,通过恒定的脉冲电流所引起的过电位  $\eta_K$  较小,在逆反应不可忽略的情况下,此时的电流密度与电极电位的关系为

$$I = i_0 - i_K = i^0 \left\{ \left[ \frac{C_O(0,t)}{C_O} \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) \right] - \left[ \frac{C_R(0,t)}{C_R} \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) \right] \right\} \quad (3-12)$$

将  $C_O(0,t) = C_O^0 \left[1 - \left(\frac{t}{\tau_O}\right)^{1/2}\right]$ ,  $C_R(0,t) = C_R^0 \left[1 - \left(\frac{t}{\tau_R}\right)^{1/2}\right]$  代入式(3-11)得

$$I = i^0 \left\{ \left[1 - \left(\frac{t}{\tau_O}\right)^{1/2}\right] \exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) \right\} - \left\{ \left[1 - \left(\frac{t}{\tau_R}\right)^{1/2}\right] \exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) \right\} \quad (3-13)$$

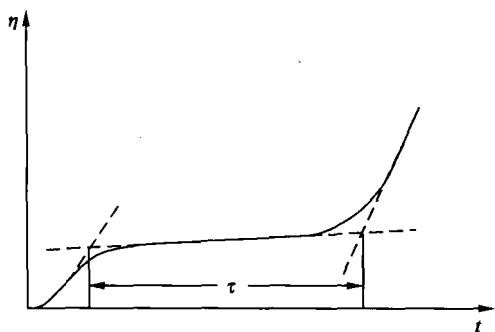


图3-3  $\eta_K - t$  图

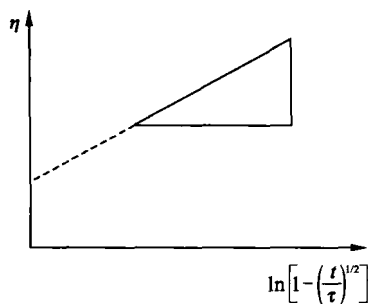


图3-4  $\eta_K - \ln\left[1-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{1/2}\right]$  图

当  $\eta$  较小时,按级数展开为

$$\exp\left(\frac{\alpha nF}{RT} \eta\right) \approx 1 + \frac{\alpha nF}{RT} \eta \quad (3-14)$$

$$\exp\left(-\frac{\beta nF}{RT} \eta\right) \approx 1 - \frac{\beta nF}{RT} \eta \quad (3-15)$$

则 
$$I = i^0 \left\{ \frac{nF}{RT} \eta - \left[ \left(\frac{t}{\tau_O}\right)^{1/2} + \left(\frac{t}{\tau_R}\right)^{1/2} \right] \right\} \quad (3-16)$$

当  $t \rightarrow 0$  时,  $I = i^0 \frac{nF}{RT} \eta_{(t=0)}$  (3-17)

当  $t \rightarrow 0$  时,浓差极化为零,可直接外推  $t=0$ ,得无浓差极化值  $\eta_{K(t=0)}$ ,代入式(3-16)得  $i^0$ ,根据  $i^0 = nFK'C^0$ ,可求  $K' \rightarrow K$ 。



利用恒电流暂态  $\varphi-t$  曲线测定电化学参数时,必须选择合适的极化电流,注意双电层充电效应的影响。双电层充放电所占的时间取决于电极的时间常数  $\tau_c$ ,实验中  $\tau \gg \tau_c$ ,这样就可利用  $\tau > t > \tau_c$  这段曲线外推。如果  $\tau$  和  $\tau_c$  很接近或  $t < \tau_c$  都会使测量结果被歪曲,将不符合以上推导。

为了消除  $\tau_c$  的影响, $t$  值最好取在  $\tau > t > \tau_c$  范围内。另外,随着各电极体系的不同, $I_K$  也会大大影响测量结果,因为  $\tau \propto 1/I_K$ 。当  $I_K$  取值偏大,电极反应又很快,这时就有  $\tau \rightarrow \tau_c$  的危险;当  $I_K$  取值偏小, $\tau$  就太大,扩散层向溶液本体延伸过长,易进入对流区,受到对流传质的干扰,测量体系难于维持理想的扩散条件,此时对流会产生干扰使得  $\tau$  无法求出,所以使用恒流阶跃法时要根据待测体系反应速度、反应物浓度而选择适宜的  $I_K$ 。

### 三、仪器、用具和材料

仪器:CHI 电化学工作站 1 台。

用具:Cu 圆形电极(用作辅助电极、研究电极)4 只;Cu 丝电极(参比电极)2 只;烧杯(500mL,用作电解池)2 个;固定支架 2 个。

材料:电解液为  $0.01\text{mol}/\text{dm}^3$   $\text{CuSO}_4$  溶液(约 250mL,需用  $2\text{mol}/\text{dm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液将 pH 值调为 2)。

### 四、实验步骤

(1)将研究电极、参比电极放在  $2\text{mol}/\text{dm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液里浸泡,用蒸馏水冲洗,洗净电解池并加入适量的测量溶液。

(2)接好实验装置(一般红色夹头接辅助电极,白色夹头接参比电极,绿色夹头接工作电极)。

(3)依次打开电化学工作站、计算机、显示器等电源,预热 10min 后启动 CHI 软件。

(4)执行“Control”菜单中的“Open Circuit Potential”命令,获得自然电位。

(5)在“Setup”的菜单中执行“Technique”命令,在显示的对话框中选择“Chronopotentiometry”进入参数设置界面(如不出现参数设置界面,再执行“Setup”菜单中的“Parameters”命令进入参数设置界面)。

实验条件设置如下。Cathodic Current(阴极电流): $0.001\text{A}$ ; High E Limit(最高电位限制): $0\text{V}$ ; Low E Limit(最低电位限制): $-3\text{V}$ ; Cathodic Time(阴极极化时间): $100\text{sec}$ ; Initial Polarity(初始极化方向):Cathodic;其他设置为默认。

执行“Control”菜单中的“Run Experiment”命令,开始极化实验。

(6)依次调节电流为  $1.5\text{mA}$ 、 $2.0\text{mA}$ 、 $2.5\text{mA}$ 、 $3.0\text{mA}$ 、 $3.5\text{mA}$ 、 $4.0\text{mA}$ 、 $4.5\text{mA}$ 、 $5.0\text{mA}$ ,获得不同电流下的电位-时间曲线。

(7)Tafel 方法直接测量体系的交换电流密度  $i^0$ 。在“Setup”的菜单中执行“Technique”命令,在显示的对话框中选择“Tafel Plot”命令进入参数设置界面(如未出现参数设置界面,再执行“Setup”菜单中的“Parameters”命令进入参数设置界面)。

实验条件设置如下。Init E(初始电位): $-1000\text{mV}$ ; Final E(结束电位): $1200\text{mV}$ ; 扫描速度: $0.01\text{V}/\text{s}$ ; Sensitivity(灵敏度): $1e-03$ ;其他设置为默认。

执行“Control”菜单中的“Run Experiment”命令,开始极化实验。