



高等学校教材

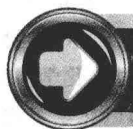
# 电化学实验

刘长久 李延伟 尚伟 编

DIANHUAXUE  
SHIYAN



化学工业出版社



高等学校教材

# 电化学实验

刘长久 李延伟 尚伟 编



化学工业出版社

· 北京 ·

本书分三章介绍了电化学实验的各种知识。第一章为电化学实验基础知识，主要介绍了电极电位、参比电极、研究电极、盐桥、电解池等基本概念。第二章为电化学测试技术，主要介绍在电池、电镀、电解、腐蚀与防护等领域中的相关电化学测试的实验技术，通过电化学实验，加深对理论知识的理解和应用，培养学生的创新能力和科学研究能力。第三章为电化学工程实验，通过与电池、电镀和化学镀实际生产密切相关的工程实验，培养学生的工程意识和实践能力。

本书主要供高等学校化学相关专业高年级本科生和应用化学、电化学专业的研究生作为教材使用，也可供电化学应用领域的科研和生产人员参考。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

电化学实验/刘长久, 李延伟, 尚伟编. —北京: 化学工业出版社, 2011. 2  
高等学校教材  
ISBN 978-7-122-10262-1

I. 电… II. ①刘…②李…③尚… III. 电化学-实验-高等学校-教材 IV. O646-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 259944 号

---

责任编辑: 宋林青  
责任校对: 陈 静

文字编辑: 孙凤英  
装帧设计: 史利平

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 刷: 北京市振南印刷有限责任公司  
装 订: 三河市宇新装订厂  
720mm×1000mm 1/16 印张 6 $\frac{1}{2}$ 字数 122 千字  
2011 年 2 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899  
网 址: <http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 15.00 元

版权所有 违者必究

# 前言

随着电化学和电子技术的发展，电化学实验技术也得到了快速发展，并在电化学、化学电源、电解、电镀、腐蚀与防护以及电分析化学等领域得到了广泛的应用。电化学是一门建立在实验基础上的学科，电化学实验教学是为了使学生进一步巩固和运用学到的电化学理论知识，掌握电化学实验的基本知识和基本技能，提高学生的动手实践能力和创新能力，培养学生的科学思维方法和工程意识。

本实验教材的特点是以典型和共性的实验为基础，锻炼学生的基本实验能力；以综合性、设计型和工程型实验为核心，培养学生的创新能力和工程思维。实验教材包括三章内容：第一章为电化学实验基础知识，主要介绍了电极电位、参比电极、研究电极、盐桥、电解池等基本概念；第二章为电化学测试技术，主要针对电化学测试在化学电源、电镀、电解、腐蚀与防护等领域中的应用，通过基础实验，加深对理论知识的理解 and 应用，通过综合实验，培养学生的创新能力和科学研究能力。第三章为电化学工程实验，通过与电池、电镀和化学镀实际生产密切相关的工程实验，培养学生的工程意识和实践能力。

本书主要供高等学校化学及相关专业高年级本科生和应用化学、电化学专业的研究生作为教材使用，也可供电化学应用领域的科研和生产人员参考。

本实验教材是桂林理工大学“十一五”规划教材，由桂林理工大学教材建设基金资助出版。在编写过程中，参考了兄弟院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。黄晓曦、李月晓、张正刚、陈世娟等在本书文字输入、绘图等方面付出了辛勤的劳动，在此一并致谢。

虽然编者在本书的编写过程中做了大量的工作，但由于水平所限，书中难免有不妥之处，敬请读者不吝指教。

编者

2010年10月

# 目 录

## 第一章 电化学测量实验基础 1

第一节 电极电位的测量 .....	1
第二节 通电时电极电位的测量 .....	3
第三节 辅助电极 .....	6
第四节 参比电极 .....	6
第五节 研究电极 .....	9
第六节 盐桥 .....	14
第七节 电解池 .....	15

## 第二章 电化学测试技术 18

实验一 氯化银电极的制备 .....	18
实验二 阴极极化曲线的测量 .....	21
实验三 线性电位扫描法测试阳极极化曲线 .....	23
实验四 线性极化技术测量金属腐蚀速率 .....	26
实验五 恒电位方波法测粉末电极真实表面积 .....	29
实验六 恒电流暂态法测定电化学反应动力学参数 .....	32
实验七 交流阻抗法测量电极过程参数 .....	36
实验八 循环伏安法测定电极反应参数 .....	40
实验九 交流电桥法测量双电层微分电容 .....	43
实验十 旋转圆盘电极周期溶出伏安法测定添加剂的整平能力 .....	48
实验十一 方波电流法测电池欧姆内阻 .....	52
实验十二 直流法测量隔膜比电阻 .....	55
实验十三 电镀液赫尔槽实验 .....	58
实验十四 电镀液分散能力的测定 .....	61
实验十五 电镀液电流效率的测定 .....	63
实验十六 镀层显微硬度的测定 .....	66

实验十七	镀层内应力的测定 .....	70
实验十八	铝阳极氧化着色实验 .....	72
实验十九	盐雾腐蚀法测量镀层耐蚀性能 .....	74

### 第三章 电化学工程实验 --- 76

实验一	铅酸蓄电池的装配及性能测试 .....	76
实验二	镍氢蓄电池的装配及性能测试 .....	79
实验三	电镀镍的工艺设计及性能测试 .....	81
实验四	电镀锌的工艺设计及性能测试 .....	84
实验五	化学镀镍的工艺设计及性能测试 .....	87

### 附录 --- 90

附录一	部分常用的物理常数 .....	90
附录二	汞-硫酸亚汞电极在不同温度下对 S. H. E. 的电极电位 .....	90
附录三	甘汞电极在不同温度下的电极电位 .....	91
附录四	酸性溶液中的标准电极电位 $E_{\text{标}}$ (298K) .....	92
附录五	碱性溶液中的标准电极电位 $E_{\text{标}}$ (298K) .....	93

### 参考文献 --- 94

# 第一章 电化学测量实验基础

电极电位和通过电极的电流是表征复杂的微观电极过程的宏观物理量。复杂电极过程包含的许多步骤随着条件的变化或增强、或减弱、或成为整个电极过程的控制步骤，或降为不影响总过程的次要步骤，它们的变化都要引起电极电位、流经电极电流或二者同时发生变化。在经典电化学的测量中，主要就是测量带有电极过程各种微观信息的宏观物理量（电流和电位）来研究电极过程的各个步骤及反应机理。因此，正确测量电极电位和通过电极的电流是电化学测量实验的基础。

## 第一节 电极电位的测量

### 一、电极电位

电极和溶液界面双电层的电位称为绝对电极电位，它直接反映了电极过程的热力学和动力学的特征，但绝对电极电位无法测量，这是因为人们无法单凭一只电极进行电极电位的测量，而必须用两只电极，通过测定电动势的方法测量电极电位。这样测得的电极电位称为相对电极电位，或称为电极电位。电极电位实质上是某一特定电池的两极的电位差，其定义如下。

若任一电极 M 与标准氢电极组成无液接界电位的电池，则 M 电极的电极电位即是此电池的电动势（如图 1-1 所示）。其正负号与 M 电极在此电池中的导线的极性相同。例如对  $\text{Pt}, \text{H}_2(101325\text{Pa})|\text{H}^+(a_{\text{H}^+}=1)||\text{Cu}^{2+}(a_{\text{Cu}^{2+}}=1)|\text{Cu}$ ，其电动势  $E$  即是铜的标准电极电位  $\varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus$ 。

$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^\ominus = +0.34\text{V} (25^\circ\text{C})$$

不同电极，若均在同一相对电极电位，它们的绝对电极电位往往各不相同，但是它们的电子的电化学势都是相同的。此外，同一电极，若因溶液浓度的变化或电流流过电极等因素而改变此电极的绝对电极电位，则绝对电极电位的变化值与相对电极电位的变化值相等，因此，采用相对电极电位的概念并不影响研究电



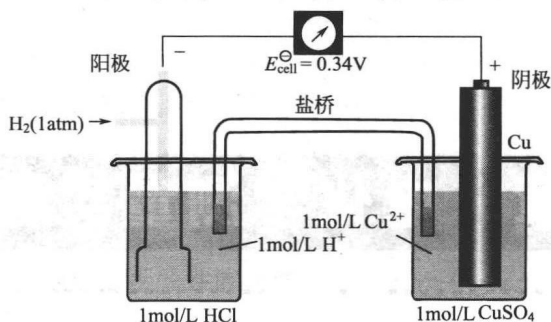


图 1-1 Cu 电极电位测量示意图

极过程。

由于氢电极需要高纯的氢气，在使用上不方便，所以通常采用另一些较为方便的电极作为参比电极，如甘汞电极、银-氯化银电极等，这些电极电位都可以测量或计算得到。测量电极电位所用的作为参照对象的电极称为参比电极。测量电极电位时，把参比电极和被测电极组成电池，用高内阻电压表测量该电池的开路电压，此开路电压即为被测电极相对这一参比电极的电极电位，其正负号与被测电极在电池中的极性相同。因为参比电极的电位是已知的，所以通过电池的开路电压很容易计算出被测电极的电位。

为了使用方便，常常采用相对于某参比电极的电极电位的表示法。如用  $\varphi_{\text{vs.S.C.E}}$  表示相对于饱和甘汞电极的电极电位。在有机电解液中用  $\varphi_{\text{vs.Li/Li}^+}$  表示某电极相对于同溶液中 Li 电极的电极电位。在  $\varphi_{\text{vs.S.C.E}}$  中 S. C. E. 是饱和甘汞电极的缩写，如果要强调某电极电位是相对于标准氢电极电位的话，则可用  $\varphi_{\text{vs.S.H.E}}$  表示。因测量电极电位实际上是测量被测电极和参比电极间的电位差，故还常用  $V$  或  $E$  表示电极电位，如  $V_{\text{vs.S.H.E}}$ ， $E_{\text{vs.S.H.E}}$  等。

## 二、电极电位的测量原理

由上述可知，测量电极电位实质上是测量研究电极和氢标电极或某参比电极所组成的原电池的电动势。

在电化学测量中，我们通常测量电极相对某参比电极的电位，即电池的电动势。该电池的电动势为

$$E = | \varphi_{\text{测}} - \varphi_{\text{参}} | \quad (1-1)$$

实际上我们采用的电路是测量该原电池的端电压  $V_{\text{AB}}$ 。

$$V_{\text{AB}} = | \varphi_{\text{测}} - \varphi_{\text{参}} | - i_{\text{测}} R_{\text{测}} - | \Delta\varphi_{\text{极}} | \quad (1-2)$$

式中， $i_{\text{测}}$  是测量回路流过的电流； $R_{\text{测}}$  是测量回路的欧姆电阻，它是电子导体和溶液对电流的阻力； $\Delta\varphi_{\text{极}}$  是由于电化学反应的迟缓和扩散过程的迟缓而造成的电极的极化。显然只有满足下列条件：

$$i_{\text{测}} R_{\text{测}} = 0, \Delta\varphi_{\text{极}} = 0$$



才会使得  $V_{AB} = E$ 。实质上  $V_{AB}$  绝对等于  $E$  是不可能的，但只要  $i_{\text{测}}$ 、 $R_{\text{测}}$  和  $\Delta\phi_{\text{极}}$  足够小，以致使  $V_{AB}$  与  $E$  差别小于某允许值，我们就可认为  $V_{AB} = E$ 。

引起式 (1-2) 中第二项和第三项的原因是通过的电流  $i_{\text{测}}$ 。

$$i_{\text{测}} \approx E / (R_{AB} + R_{\text{测}}) \quad (1-3)$$

式中， $R_{AB}$  为测量电动势仪器的内阻。当  $R_{AB}$  远大于  $R_{\text{测}}$  时，有

$$i_{\text{测}} \approx E / R_{AB}$$

测量回路的电流取决于测量仪器的内阻  $R_{AB}$ ， $R_{AB}$  越大， $R_{\text{测}}$  越小。

当测量体系的内阻很大时，则必须要求  $R_{AB}/R_{\text{测}} > 1000$  才可保证测量的误差小于  $1\text{mV}$ 。

离子选择性电极的内阻较大，如固体膜电阻约为  $10^4 \sim 10^6 \Omega$ ，PVC 膜电阻约为  $10^5 \sim 10^8 \Omega$ ，玻璃膜电阻约为  $10^4 \sim 10^6 \Omega$ ，有的盐桥的电阻可达  $10^4 \Omega$ ，这就是用玻璃电极测溶液的 pH 值必须用 pH 计，而不能用普通数字电压表的原因。表 1-1 列出了常用仪表的输入电阻。

表 1-1 常用仪器、仪表的输入电阻

单位： $\Omega$

万用表电压挡	普通数字电压表	电子管毫伏计	pH 离子计	示波器	X-Y 记录仪	调平衡的电位差计
$10^4 \sim 10^5$	$10^7 \sim 10^8$	$10^8 \sim 10^9$	$> 10^{12}$	$\leq 10^6$	$10^4 \sim 10^5$	$\infty$

对于控制研究电极电位的仪器，同样道理也要求控制电位仪器的输入电阻足够高，才能保证电位的精度。

## 第二节 通电时电极电位的测量

### 一、三电极体系

为了测定单个电极的极化曲线，需要同时测定通过电极的电流和电位。为此常采用三电极体系（如图 1-2 所示）。其中被测体系由研究电极（WE）、参比电极（RE）和辅助电极（CE）组成，因此称为三电极体系。

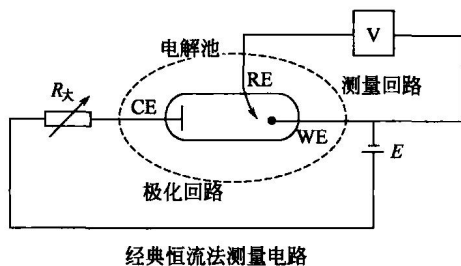


图 1-2 三电极两回路体系示意图

研究电极也称为工作电极或试验电极。该电极上所发生的电极过程就是我们的

研究对象。参比电极是用来测量研究电极电位的。参比电极应具有已知的、稳定的电极电位，而且在测量过程中不得发生极化。辅助电极也叫对电极，它只用来通过电流，实现研究电极的极化。它的表面一般比研究电极大。因此常用镀铂黑的铂电极做辅助电极。极化电源为研究电极提供极化电流。

三电极体系构成两个回路：一个是极化回路；另一个是电位测量（或控制）回路。研究电极处于极化回路中，有极化电流通过，因此极化电流大小的控制和测量在此电路中进行。研究电极又处于测量回路中，因而可测量（或控制）研究电极相对于参比电极的电位，这一回路中几乎没有电流通过（电流 $<10^{-7}$  A）。可见，利用三电极体系即可使研究电极界面上有电流通过又不影响参比电极的稳定。因此，可同时测定通过研究电极的电流和电位的值，从而得到单个电极的极化曲线。

## 二、极化时电极电位测量和主要误差来源

在三电极体系电路中同时属于极化回路和测量回路的公共部分除研究电极外，还有参比电极的鲁金毛细管口至研究电极表面之间的溶液，这部分溶液的欧姆电阻用 $R_u$ 表示。在测量回路中，由于 $i_{测}$ 很小（ $i_{测} \leq 10^{-7}$  A），由测量回路的电流造成的压降 $i_{测} R_u$ 很小，完全可以忽略不计。在极化回路中，极化电流 $i$ 将会在这一溶液电阻 $R_u$ 上产生一个可观的电压降 $iR_u$ ，我们称为溶液欧姆压降（或 $iR$ 降）。由于这一压降位于参比电极和研究电极之间，所以被附加在测量的电极电势上，成为了测量或控制电极电势的主要误差来源。

$$iR_u = j \frac{l}{\kappa} \quad (1-4)$$

式中， $j$ 为极化电流密度，A/cm<sup>2</sup>； $l$ 为鲁金毛细管管口距电极表面的距离，cm； $\kappa$ 为溶液电导率， $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

图 1-3 是金属的阳极钝化曲线，由于溶液欧姆压降的存在引起了极化曲线的歪曲（虚线），可以看出电流越大，偏差越大。所以在精确测量和控制电极电势的实验中，必须尽可能地减小溶液欧姆压降。

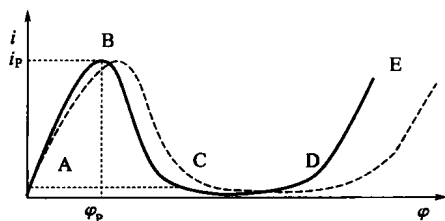


图 1-3 金属阳极钝化曲线

在电化学测量中，可以采取以下几种措施来消除或降低溶液欧姆压降 $iR_u$ ，从而提高电极电势测量和控制的精度。

(1) 加入支持电解质，改善溶液的导电性。

## (2) 使用鲁金 (Luggin) 毛细管。

Luggin 毛细管通常用玻璃管或塑料管制成, 其一端拉得很细, 测量电极电势时该端靠近电极表面, 管的另一端与参比电极或连接参比电极的盐桥相连。由式 (1-4) 可知, Luggin 毛细管管口过于靠近研究电极表面时, 毛细管对于研究电极表面的电力线有屏蔽作用, 改变了电极上电流和电势的分布。因此毛细管接近电极表面一端必须非常细 (如 0.01cm), 以减小对电极的屏蔽, 并且不能完全紧贴在电极表面。溶液电阻使测得电势极化比真实情况更大, 而屏蔽效应则使电极电势的极化更小。综合两方面的因素, 管口离电极表面的距离为毛细管外径的 2 倍时, 效果最好。

此时, 对于平板电极, 由于对电力线的屏蔽作用, 式 (1-4) 应修正为

$$iR_u = j \frac{\delta}{\kappa} \quad (1-5)$$

式中,  $\delta$  为有效距离,  $\delta = \frac{5}{3}d$ 。

溶液欧姆压降  $iR_u$  的校正除依赖于 Luggin 毛细管的外径外, 还依赖于电极的形状。使用相同的 Luggin 毛细管, 管口距电极表面相同距离时, 球形电极的溶液欧姆压降  $iR_u$  最小, 圆柱形电极的其次, 平板电极的最大。

球形电极的溶液欧姆压降可由下式确定。

$$iR_u = j \frac{\delta}{\kappa} \times \frac{r_0}{r_0 + \delta} \quad (1-6)$$

式中,  $r_0$  为球形电极的半径。

球形电极的溶液电阻随着距离的减小而减小, 随后趋于恒定, 此时 Luggin 毛细管管口距电极表面的距离不再重要。所以, 为了得到最佳的效果, 最好使用小的球形电极, 用细的 Luggin 毛细管接近电极表面。

在控制电势阶跃暂态测量时, Luggin 毛细管管口过于接近研究电极表面会造成电流振荡。另外, 过细的 Luggin 毛细管会增大参比电极的电阻, 同时还导致毛细管内外溶液间的杂散电容, 从而在暂态测量时降低电解池的响应速率, 甚至引起振荡。最佳设计的 Luggin 毛细管应在管口一端足够细并使用薄壁材料以避免对电极的屏蔽, 而管体加粗并使用粗壁材料。

(3) 控制电流极化时, 采用桥式补偿电路进行补偿。

(4) 采用恒电势仪正反馈补偿法。

(5) 采用断电流法消除溶液欧姆压降的影响。

如果研究电极本身导电性差、表面上存在高阻膜或者材料接触不良, 极化时也会产生欧姆压降, 对电极电势的测量和控制造成误差。对于这一类的欧姆压降, 只能采用上述后三种方法, 即以电子补偿的方法来加以校正。

### 第三节 辅助电极

正确选择辅助电极的大小与形状,正确放置辅助电极与研究电极之间的位置是避免电位分布不均匀的主要措施。辅助电极相对于研究电极的位置直接影响研究电极表面的电流分布的均匀性。当辅助电极位置不当时,由于电极表面电流分布的极不均匀会造成电位分布的不均匀,进而造成测量电位的误差。对于平面状研究电极,辅助电极应放在对称的位置,如果研究电极两面都进行电化学反应,那么就在其两侧各放置一只辅助电极,以保证电流均匀分布。此外,还可以通过增大辅助电极和研究电极表面之间的距离来改善电流分布的均匀性。如果辅助电极与研究电极间用磨口活塞式烧结玻璃隔开,则可取得较均匀的电流分布。

### 第四节 参比电极

#### 一、参比电极的主要性能

参比电极广泛应用于电化学测量中,其作用是作为测量电极电位的“参比”对象。用它可以从测得的电池电动势计算被测电极的电极电位。参比电极的性能直接影响电位测量或控制的稳定性、重现性和准确性。不同的场合对参比电极的性能不尽相同,应根据具体测量对象,合理选择参比电极。在电化学测量中一般要求参比电极有如下的性能。

(1) 理想的参比电极应是不极化电极。即电流流过时电极电位变化很微小。这就要求参比电极具有较大的交换电流密度。

(2) 参比电极要有很好的恢复特性。如果参比电极突然流过电流,断电后,其电极电位应很快恢复到原电位值,改变参比电极所处的温度,其电位会发生相应的变化,若温度恢复到原先值,电极电位也应很快恢复到原电位值,均不发生滞后现象。

(3) 参比电极要有良好的稳定性。温度系数要小,电位随时间的变化要小。

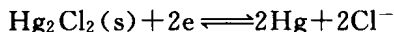
如果要准确测量电极电位时,还要求参比电极是可逆的,它的电位是平衡电位符合能斯特电极电位公式。并要求参比电极电位具有良好的重现性。参比电极制备后搁置一定时间,其电位稳定不变。且各次制作的同样参比电极其电位也应相同。

在快速测量中要求参比电极具有低电阻,以减少干扰,提高系统的响应速度。另外,在具体选用参比电极时,应根据实验要求,并且考虑液接界电位,以及是否会发生溶液间的相互作用和污染问题,一般可以采用同种离子溶液的参比电极。如在氯化物溶液系统中采用甘汞电极,在硫酸溶液体系中采用汞-硫酸亚汞电极。在碱性溶液中采用汞-氧化汞电极等。

## 二、常用水溶液中的参比电极

### 1. 甘汞电极, $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{Cl}^-$

甘汞电极是最常用的参比电极, 它的电极反应是:

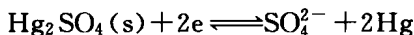


$$\varphi = \varphi^\ominus - (RT/F)\ln a_{\text{Cl}^-}$$

甘汞电极由汞、甘汞、KCl 溶液等组成。通常甘汞电极内的溶液采用饱和 KCl 溶液。这种电极称为饱和甘汞电极。它的温度系数较大。有些甘汞电极采用 1mol/L 或 0.1mol/L 的 KCl 溶液。它们的温度系数较小。 $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  在高温时不稳定, 所以甘汞电极一般适用于 70℃ 以下的温度。

### 2. 汞-硫酸亚汞电极, $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{SO}_4^{2-}$

汞-硫酸亚汞电极由汞、硫酸亚汞和含  $\text{SO}_4^{2-}$  的溶液组成。其电极反应为:

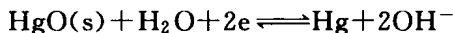


$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{2F}\ln a_{\text{SO}_4^{2-}}$$

在水溶液中易水解, 且其溶解度较大, 所以其稳定性较差, 汞-硫酸亚汞常做硫酸体系中的参比电极。如用于铅酸蓄电池的研究、硫酸介质中的金属腐蚀研究。

### 3. 汞-氧化汞电极, $\text{Hg}|\text{HgO}|\text{OH}^-$

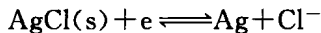
汞-氧化汞电极是碱性溶液体系常用的参比电极, 由汞-氧化汞和溶液组成, 其反应式为:



$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{F}\ln a_{\text{OH}^-}$$

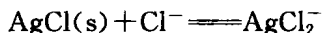
### 4. 银-氯化银电极, $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{Cl}^-$

银-氯化银电极具有非常好的电极电位重现性。它是一种常用的参比电极。其电极反应为:



$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{F}\ln a_{\text{Cl}^-}$$

$\text{AgCl}$  在水中的溶解度约为  $10^{-5}$  (25℃), 是很小的。但是如果在 KCl 溶液中, 由于  $\text{AgCl}$  和  $\text{Cl}^-$  能生成络合离子, 使  $\text{AgCl}$  的溶解度显著增加。其反应为



在 1mol/L KCl 溶液中,  $\text{AgCl}$  的溶解度为 14mg/L。而在饱和 KCl 溶液中, 则高达 10g/L。因此为保持电极电位的稳定, 所用 KCl 溶液需要预先用  $\text{AgCl}$  饱和。特别是在饱和 KCl 溶液中更应注意。此外, 如果把饱和 KCl 溶液的  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  电极插在稀溶液中, 在液接界处 KCl 溶液样被稀释, 这时一部分原先溶解的  $\text{AgCl}_2^-$  将

会分解，而析出 AgCl 沉淀。这些 AgCl 沉淀容易堵塞参比电极管的多孔性封口。由于上述缺点，通常不采用饱和 KCl 溶液作为 Ag/AgCl 电极的电解液。而是采用 3.5mol/L KCl 溶液作为电解液。此外，为了防止因研究体系溶液对 Ag/AgCl 电极溶解稀释而造成的 AgCl 沉淀析出现象，可以在电极和研究体系溶液间放一个盛有 KCl 溶液的盐桥。

Ag/AgCl 电极对溶液内的 Br<sup>-</sup> 十分敏感。溶液中存在 0.01mol/L Br<sup>-</sup>，会引起电位变动 0.1~0.2mV。虽然受光照时，银-氯化银电极的电位并不立即发生变化，但因为光照能促使 AgCl 分解，因此，应避免此种电极直接受到阳光的照射，此外，在酸性溶液中的氧也会引起电位的变动，有时可达 0.2mV。

#### 5. 工业用的简易参比电极

**铜-硫酸铜电极：**在土壤或水中的金属防腐蚀工作中，常用 Cu/CuSO<sub>4</sub> 电极。它由铜棒插在饱和 CuSO<sub>4</sub> 溶液中组成，得不到准确的电极电位值，约为 0.30V，Cl<sup>-</sup> 对此电极的电极电位有较大的影响。

**镉电极：**在要求不高的情况下，可以用金属电极做参比电极。例如在电池研究方面。在碱性电池中可用 Cd|Cd(OH)<sub>2</sub>|OH<sup>-</sup> 电极，在铅蓄电池中可用 Cd|CdSO<sub>4</sub>|SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 电极。

##### (1) Cd|Cd(OH)<sub>2</sub>|OH<sup>-</sup> 电极

碱性溶液中 Cd 电极的电极反应为： $\text{Cd} + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cd}(\text{OH})_2$

在 25℃ 时它的标准电极电位为 -0.809V，在各种浓度的 KOH 溶液中，Cd 电极相对于同溶液氢电极的电极电位  $\varphi_{\text{vs., R.H.E.}}$  值见表 1-2。

表 1-2 碱性溶液中镉电极的  $\varphi_{\text{vs., R.H.E.}}$  值

碱液浓度(KOH)/%	温度/℃	$\varphi_{\text{vs., R.H.E.}}/V$	碱液浓度(KOH)/%	温度/℃	$\varphi_{\text{vs., R.H.E.}}/V$	
13.1	25	0.022	26	45	0.014	
	35	0.020		34.7	25	0.023
	45	0.015			35	0.016
26	25	0.023	45	45	0.008	
	35	0.020				

##### (2) 铅蓄电池中应用的镉电极

在测量铅蓄电池两电极的电位时，如果精确度要求不高，在工业上可采用镉电极作参比电极。镉电极可由一根细镉棒外包围孔性隔膜组成。也可以将镉棒插入一塑料管内，管上口塞死，下端拉成细管。电极管内注满稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液，把细管插到蓄电池的极板之间，就可以用高内阻电压表测量正负电极的电极电位。

新做成的镉棒必须在蓄电池用稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液浸数天，使其表面有些腐蚀，方能建立较稳定的电极电位。镉电极不用时应浸在稀 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液中。如果干了，用前还得浸泡数小时。镉电极的电极电位约比汞-硫酸亚汞负 1.2V 左右，其重演性约为 0.02V，精度差。但镉电极制作方便，故在蓄电池中常用它来检验充放电时

正、负电极的电性能否正常。

### 6. 双参比电极

某些利用恒电位仪研究电化学过程的测试方法,如电位阶跃法,常常需要电极电位在很短的时间内发生变化。它要求有很短的响应时间。在精确的测量中,希望能测定在几微秒中电极电位和电流的变化情况,当然,这首先要要求恒电位仪本身有良好的响应时间,但是参比电极的电阻特性对测量的时间也有明显的影响。常用参比电极具有良好的电极电位稳定性,但是有一些参比电极由于存在多孔烧结陶瓷或烧结玻璃封口,它们的电阻较大。它们与恒电位仪配合使用时,往往使测量的响应时间变慢。而且增加了 50 Hz 市电的干扰,甚至引起振荡,严重影响实验的进行。

### 7. 微参比电极

微参比电极用于测定电极表面微区的电位。微参比电极技术在医学和生物学上已广泛使用于研究生物体内四细胞电位、细胞组织 pH 值以及生物体内有关离子浓度的变化。近十几年来在研究金属局部腐蚀方面也已开始应用。

可用 Pt、Sn、Sb、W 等作成微参比电极。也可以用玻璃毛细管作盐桥的非极化电极作成微参比电极,如甘汞、Ag/AgCl 电极等。这种微参比电极的主要性能很大程度取决于毛细管尖端部位的形状与尺寸。

某些极化测量中,为了避免液接界电位和溶液的污染,常用与研究电极完全相同的电极放在同一溶液中作为参比电极。因为,只测定极化值的大小,无须知道该参比电极的电位。Zn、Cd、Pd、Sn、Ag、Cu,甚至工业用金属材料,在不同场合都可做参比电极。

## 第五节 研究电极

### 一、固体电极

电化学测量中,要选择和制备所要求的研究电极和辅助电极。电化学测量结果与研究电极的性质及表面状态有很大关系,为了得到有意义的重现的实验结果,要对研究电极的制备提出严格的要求。

研究电极的制备和预处理:金属的电化学性质随着热处理、制造工艺、表面状态不同而有很大的差异。金属的成型工艺和除去表面氧化皮等机械方法会引起冷作硬化,微观上会引起不均匀结晶构造和不同的晶粒取向。原子规模上,在晶格中会出现不均匀性和位错。比如,在退火的金属材料中,位错密度可达  $10^8$  个/cm<sup>2</sup>,而在冷作的金属中,位错密度可达  $10^{12}$  个/cm<sup>2</sup>。而位错密度不同就对金属的电化学腐蚀行为有影响。因此,金属在经过成型和切削后应经过退火,以便提供标准的原子结构和均匀的化学结构。在退火之前,必须用研磨的方法把划痕、标记、覆盖



物除去，然后依次用 220 目、320 目、400 目和 600 目的碳化硅砂纸打磨试样，以便得到均匀打磨的表面，光洁度大约为  $17\mu\text{m}$ 。必要时还要用金刚砂糊、氧化镁、氧化铝或氧化硅类的抛光材料进行抛光，可得到光洁度达  $0.1\mu\text{m}$  的表面。有时，可用化学或电化学抛光得到高光洁度的表面。

值得注意的是某些预处理方法可能引起意想不到的效应，如用氧化硅或氧化铝抛光铁合金表面能形成尖晶石型的表面化合物，而电解抛光，特别是在铬酸溶液中，可形成成分和性质不确定的表面膜。这两种效应都会改变金属的电化学行为。另外，打磨引起的表面划痕的深度和间隔随磨光或抛光处理不同，这将影响金属的真实表面积。同样表观面积的电极，随表面打磨不同，极化曲线不同。

电极试样，特别是易钝化的金属，除了在预处理过程中可能产生氧化膜外，打磨好的试样在空气中停放也会形成氧化膜，对电化学测量也有影响。这种膜可以在电化学测量之前用阴极还原法除去，即将电极阴极极化到刚有氢气析出，持续几分钟或更长的时间即可除去氧化膜。对于黑色金属，由于阴极析出的氢可进入金属中，引起金属性能的变化，所以不宜过分析出氢气。

电极进行阳极极化或阳极-阴极极化预处理，对其后金属的电化学行为的影响尚不完全清楚。但在不同条件下，会引起金属表面状态的变化、电位的移动，溶液中的电极活性离子可在预极化过程中，在电极上放电。在阳极预极化期间，金属离子或非金属离子都可从金属上溶解下来，在阴极极化期间，溶解中的电极活性离子可在电极上沉积。这些都影响以后的电化学测量。

电极表面的“清洁”及其对电化学行为的影响，特别是对铂电极的催化活性的影响也进行了大量深入的研究。铂电极的活性与电极预处理有很大关系。这种预处理通常包括，开始阳极极化，然后阴极极化。铂表面层开始被氧化，然后被还原，这使铂产生了高度的催化性。这时电极表面显然变粗糙了，同时也改变了电极的表面积。这种技术可使电极产生重现的清洁表面，它将有高度的催化活性。如果不纯的溶液中进行电解预处理，铂电极的催化活性就低。这是由于电极污染之故。已发现在酸性溶液中进行阴极极化，可提高铂电极的活性，但这种效应是由于表面吸附了氢，改变了它的电化学行为之故。

溶液的纯度应尽可能提高，以免污染和毒化电极表面。但即使是纯水，也含有各种无机和有机杂质，可能吸附在电极表面上并影响其电化学行为。有些实验要求高纯度溶液，除了在配制时用高纯度试剂和重蒸馏水外，还经常用预电解法净化溶液。为了把溶解在溶液中的氧除掉，常在溶液中通入纯净的惰性气体（如纯氮气）。例如，测定易钝化金属的阳极极化时，往往通纯氮把溶液中的氧除去。

研究电极的形状可以各种各样。制备电极时应使电极具有确定的易于计算的表面积。非工作表面必须绝缘好。

对于铂丝电极，可将  $\phi 0.5\text{mm}$  左右的铂丝在酒精喷灯上烧红，用钳子夹住，或

在铁钻上用小锤轻敲，使二者焊牢。然后将铂丝的另一端在喷灯上封入玻璃管中。为了导电，在玻璃管中放入少许汞，再插入铜导线。玻璃管口用石蜡封死，以免不小心将汞倾出。铂电极可先放在热稀酒精溶液中，浸几分钟除油，然后在热浓硝酸中浸洗，最后再用蒸馏水充分冲洗即可得到清洁的铂电极。

有时可用环氧树脂加固剂将金属圆棒（ $\phi 0.5\text{mm}$ ）封入玻璃管中，或者将金属棒用力紧塞于预热的聚四氟乙烯塑料中，冷却后，塑料管收缩可将金属棒封住。将一端磨平或抛光作为工作面。这种电极工作面向下，电力线分布不均匀。

可将金属片状电极的工作面加工成，再在背面焊上铜丝做导线，非工作表面用环氧树脂绝缘，导线可用环氧树脂封入玻璃管中。那种不加绝缘只把金属样用铂丝悬挂在溶液中的办法是不行的。因为这样不能保证电流在整个电极上均匀分布。而且铂的导电性好，会把电流集中在铂丝上，电极的性质和面积都不好确定，甚至有引起双金属腐蚀的可能性。因此，非工作面包括引出导线都要绝缘好。用清漆等涂料保护时，其中的可溶性组分可能引起电解质的污染，并可能吸附在电极表面上，覆盖了电极表面。当保护膜高出金属表面时，特别是气体析出的过程中常发生边缘效应，有时电解液会渗到保护层下面，使“被保护的”表面上也发生反应，这时电极面积就不准了。

比较满意的办法是首先加工好一定尺寸的试样，在背面焊上引出线，然后把整个试样和导线铸在环氧树脂、热固性或热塑性树脂中。但封装好之后，由于树脂的收缩或在磨去封装材料露出试样表面后会起金属与绝缘层之间存在着微缝隙。这种间隙在氧化极化期间容易发生缝隙腐蚀而变宽，从而带来实验误差。另一个方便的方法是将电极试样在背面焊好带塑料皮的导线后，紧压入聚四氟乙烯绝缘套中，使之紧配合，在试样四周及背面穿导线小孔处都不出现缝隙。这要求试样有均匀规整的尺寸，一般适用于圆形试样。

## 二、滴汞电极

以橡皮管将一根玻璃毛细管与贮汞瓶连接，调节贮汞瓶的高度，在一定的水银注压力下使汞能由毛细管末端逐滴落下，把悬在毛细管末端的汞滴作为电极，就叫滴汞电极。

(1) 滴汞电极是液体金属电极，与固体金属相比，其表面均匀、光洁，可重现，表面积也容易计算。因此在滴汞电极上进行的电极过程重现性好。因为电极反应是一种界面反应，表面状态的重现性对电化学数据的重现性有很大影响。固体电极表面状态的重现性很差，因为如下原因。

首先，固体电极的真实表面积不易控制。一般固体电极的真实表面积可比其表观面积大数倍至数十倍。镀了铂黑的铂电极，真实表面积要比其表观面积大几千倍，即使是仔细抛过光的电极，真实表面积也要比其表观面积大二至四倍。目前认为比较理想的固体表面为单晶面，但测量界面电容的结果表明，单晶面的真实面积