



普通高等教育材料类专业“十三五”规划教材

材料电化学实验指导书

席生岐 吴宏京 赵文轸 编著



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS



普通高等教育材料类专业“十三五”规划教材

材料电化学实验指导书

席生岐 吴宏京 赵文轸 编著



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

内容提要

材料电化学主要研究发生在阳极和阴极上的离子、电子及原子的转移规律,即从电化学的角度来研究材料的科学与工程问题。材料电化学在理论上论述的是材料的氧化和还原问题,在材料工程上是研究腐蚀与电沉积问题。迄今在材料科学与工程领域对材料电化学还没有引起足够的重视,没有开设专门的课程。为了让学生了解这一领域,借助西安交通大学的开放实验教学方式,吸引对这一领域有兴趣的学生,选择开设了相关的实验。希望对学生的自主开放实验起到指导帮助,提高学生动手实践能力,使学生通过对任何一个实验的完成能有所收获,开启学生通过电化学来研究材料的新思路。

图书在版编目(CIP)数据

材料电化学实验指导书/席生岐,吴宏京,赵文轸编著. —西安:西安交通大学出版社,2016.12
ISBN 978-7-5605-9231-2

I. ①材… II. ①席… ②吴… ③赵… III. ①材料科学-化学-化学实验-高等学校-教学参考资料 IV. ①TB3-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第303383号

书 名 材料电化学实验指导书
编 著 席生岐 吴宏京 赵文轸
责任编辑 屈晓燕

出版发行 西安交通大学出版社
(西安市兴庆南路10号 邮政编码710049)
网 址 <http://www.xjtpress.com>
电 话 (029)82668357 82667874(发行中心)
82669096(总编办)
传 真 (029)82668280
印 刷 虎彩印艺股份有限公司

开 本 727mm×960mm 1/16 印张 4.75 字数 82千字
版次印次 2016年12月第1版 2016年12月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-5605-9231-2
定 价 12.00元

读者购书、书店添货,如发现印装质量问题,请与本社发行中心联系、调换。

订购热线:(029)82665248 (029)82665249

投稿热线:(029)82668133

读者信箱:lg_book@163.com

版权所有 侵权必究

前 言

电化学是物理化学的一个重要组成部分,是研究电能和化学能之间的相互转化及转化过程中有关规律的科学,学科领域主要是用电和电子的理论来说明化学中的氧化和还原问题。材料电化学主要研究发生在阳极和阴极上的离子、电子及原子的转移规律,即从电化学的角度来观察研究材料的科学与工程问题,实际上是材料的氧化和还原问题,在材料工程上是腐蚀与电沉积问题。近年来材料电化学的发展很快,已引起了材料科学与技术界的高度重视。

生产实际的需要是推动材料电化学学科发展的基本动力,材料电化学应用技术至今已成为材料工程与科学的重要组成部分。材料电化学是将有关的电化学原理应用于与材料的生产和应用过程相关的领域,主要涉及的是金属的表面精饰、腐蚀及防护,也可以拓宽到其他领域,如电池特性的评定、电化学传感器的开发以及无机、有机化合物的电解合成等,材料电化学在国民经济中的作用正日益加强。

然而,迄今在材料科学与工程领域对材料电化学还没有引起足够的重视,没有开设专门的课程。为了让学生了解这一领域,借助西安交通大学的开放实验教学方式,吸引对这一领域有兴趣的学生,选择开设了相关的实验。虽然可以开设的实验项目有很多,但根据我们的现有条件及少而精的选取原则,仅选编了几个基本的实验,目的仅仅作为学生了解材料电化学的入门,要更深入地掌握该学科知识还需进一步努力,这些实验只能算是“抛砖引玉”。

为配合《材料电化学实验》这一开放实验的教学,我们编写了这本实验指导书。实验指导书是需要实际操作的知识和经验,为此,既要了解材料电化学实验的原理,也要能实际开展相关的实验。本书的编写是在作者多年来科研实践的基础上,参照一些专门科技资料编写而成的,主要目的在于培养学生在理解实验原理的基础上,加强对动手能力的指导。

由于编者水平有限,书中难免有错误和不足,恳请读者指正。

编 者

目 录

实验 1	阳极极化与阳极极化曲线的测定	(1)
实验 2	阴极保护的原理与实践	(19)
实验 3	盐雾腐蚀试验	(28)
实验 4	金属电沉积的原理与工艺	(42)
实验 5	电刷镀的原理与工艺	(55)
实验 6	化学镀(无电电镀)的原理与工艺	(61)
参考文献	(69)

实验 1

阳极极化与阳极极化曲线的测定

1.1 实验意义

阳极极化曲线法是研究电极过程动力学的最基本也是最主要的一种方法。对于金属腐蚀,它不但可以提供腐蚀电位、腐蚀电流、材料的电化学腐蚀活性及钝化程度,还可以为阳极保护提供必要的电化学参数。它也可作为金属电沉积这一特定电极过程的重要研究手段。

1.2 实验目的和要求

- (1)掌握恒电位法测定阳极极化曲线的原理和方法。
- (2)学会分析阳极极化曲线的特点。
- (3)学会通过阳极极化曲线的测定,判定实施阳极保护的可能性,初步选取阳极极保护的技术参数。
- (4)掌握用恒电位仪动态扫描测定金属极化曲线的使用方法。

1.3 基本原理

阳极电位和电流的关系曲线叫做阳极极化曲线。为了判定金属在电解质溶液中采取阳极保护的可能性,选择阳极保护的三个主要技术参数——致钝电流密度、维钝电流密度和钝化区的电位范围,需要测定阳极极化曲线。

1. 平衡电极电位

将金属(电极)浸入该金属的盐类溶液中时,它就具有一定的电极电位。由于此时电极处于平衡状态(即电极上某物质的氧化反应速度与该物质氧化后产物的还原速度相等),故特称此时的电极电位为平衡电极电位,记为 $\phi_{\text{平}}$,一般简写为印平。平衡电位是电极的一个热力学参量,它是一个相对值。一定要牢记的是此时电极上没有任何外电流通过。

2. 电极的极化

当电极上有电流通过时,电极电位就偏离平衡电位,这种现象称为“极化”。当通过电极的电流为 i 时,建立的新电极电位为 ϕ_i 。 ϕ_i 与 $\phi_{\text{平}}$ 之间的差值叫做“过电位”,通常用 $\Delta\phi$ 表示,即

$$\Delta\phi = \phi_i - \phi_{\text{平}}$$

当电极进行阳极极化时,电极电位(此时记作 ϕ_{A})就向正的方向移动,则 $\phi_{\text{A}} > \phi_{\text{平}}$,故 $\Delta\phi_{\text{A}}$ 为正值;当电极进行阴极极化时,电极电位(此时记作 ϕ_{K})向负方向移动,则 $\phi_{\text{K}} < \phi_{\text{平}}$,故 $\Delta\phi_{\text{K}}$ 为负值。

3. 极化曲线

电流通过电极时电极电位的偏移程度是与通过电极上的电流密度(单位电极面积上通过的电流强度)密切相关的,电流密度愈大,则电极电位移动的绝对值也愈大。把电极电位与电流密度间的这种依赖关系画于二维坐标图上所得到的曲线就叫极化曲线。

图1-1所示的是一条阴极极化曲线和阳极极化曲线的示意图。在稳态情况下,极化曲线代表了在该电解液中电极反应速度(电流密度为 i)与电极电位的的关系,它是一条动力学曲线。对于一个极化曲线而言,在任一给定的电流密度从极化曲线上的这一点做一切线(例如PQ),就得到该点的斜率,其含义就是当电流密度改变时电极电位变化的大小,具体表示为 $\Delta\phi_{\text{K}}/\Delta i$,在电化学中给它一个专用名词叫极化度,亦即电极电位或电极极化随电流密度改变的程度。由于极化曲线不是一条直线,所以可想而知在不同电流密度范围内,它所给出的极化度是不同的。

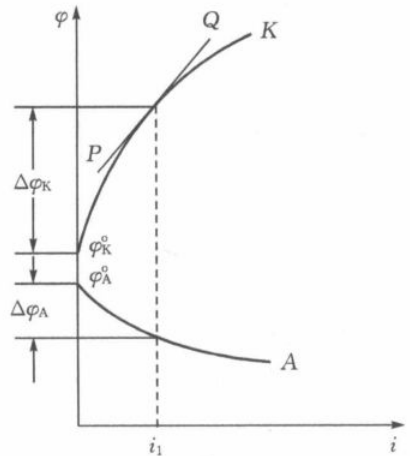
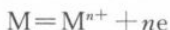


图 1-1 极化曲线示意图

4. 阳极极化

对于金属电极反应来说,阳极极化可写成如下的通式:



在金属的腐蚀过程中,它进行的是不可逆的阳极反应,即金属氧化后,生成金属离子和当量的电子。金属产生阳极极化的原因如下:

(1) 阳极反应过程中,如果金属离子离开晶格进入溶液的速度比电子离开阳极表面的速度慢,则在阳极表面上就会积累较多的正电荷而使阳极电位向正的方向移动,这样的阳极极化称为阳极的电化学极化。

(2) 阳极反应产生的金属离子进入并分布在阳极表面附近的溶液中,如果这些金属离子向溶液深处扩散的速度比金属离子从晶格进入阳极表面附近溶液的速度慢,就会使阳极表面附近的金属离子浓度逐渐增加,因而阳极电位就向正的方向移动,这称为阳极的浓度极化。

(3) 很多金属在特定条件的溶液中能在表面生成保护膜使金属进入钝态。这种保护膜能阻碍金属离子从晶格进入溶液的过程,而使阳极电位剧烈地向正的方向移动。同时由于在金属表面形成了保护膜而使体系的电阻大为增加,因此当有电流通过时就产生很大的欧姆电位降,而这部分欧姆电位降将包含在阳极电位的测量中。所以因生成保护膜(或钝化膜)而引起的阳极极化,通常称为阳极的电阻极化。

综上所述,可知导致阳极极化的原因有三种。但对于具体的腐蚀体系,这三种原因不一定同时出现,或者虽然同时出现但程度有所不同。例如,某些金属在活性状态下的腐蚀,阳极的电化学极化很小,因不形成表面膜故也不存在电阻极化,如果溶液体积很大或者腐蚀产物的溶解度很小,则浓度极化也很微弱。这种情况下阳极极化曲线见图 1-2。阳极极化率较小,阳极极化曲线较平坦(如图 1-2 的 $\phi_a^0 \sim BC$),金属阳极溶解反应将较容易进行。

对于处于钝态下的金属来说,阳极极化程度很大,其极化曲线有着很大的极化率。阳极的去极化就是消除或减弱阳极极化的作用。例如,向溶液中加入络合剂或沉淀剂,由于与金属离子形成难离解的络合物或沉淀物,不仅会使金属表面附近溶液中金属离子的浓度大大降低,而且,还会在一定程度上加快金属离子从晶格进入溶液的速度,以进一步与之形成络合物或沉淀物,这样既基本上消除了阳极的浓度极化,同时又减弱了阳极的电化学极化。又如,向使金属处于钝态的溶液中加入某种活性阴离子,将破坏已

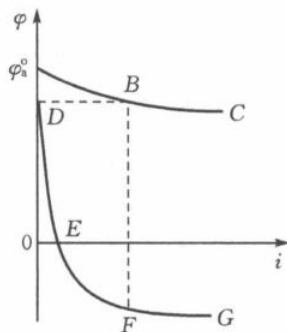


图 1-2 阳极极化曲线

形成的钝态使金属重新回到活性溶解状态,从而消除因形成保护膜而产生的阳极的电阻极化。此外,搅拌溶液或使溶液的流速加快,也可以消除或减弱阳极的浓度极化。

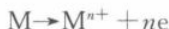
总之,阳极的极化可以减缓金属腐蚀过程,而阳极的去极化则加速金属腐蚀过程。

由于阳极过程动力学规律要比阴极过程更复杂,所以若用恒电流法顺测与逆测得到的阳极极化曲线存在下行和上行两线段,故可能在不同极化电位下具有相同极化电流密度。因此,只有采用恒电位法才能测得完整的钝化特征线。

实际上在进行上述两种方法的测量时,由于阳极反应造成电极表面状态随时都在变化,所以较难得到稳定的电流或电位值。

阳极极化曲线典型地体现了阳极过程的复杂性,特别是在钝化过渡区充分反映了因钝化-活化交替进行而导致电流的剧烈振荡。图 1-3 是采用恒电位方法测得的金属钝化过程典型的阳极极化曲线示意图,可分为四个区:

(1) A~B 区:金属按正常的阳极溶解规律进行着。金属处于活性溶解状态,以低价的形式溶解为水化离子。



对于 Fe 来说,即为 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$

曲线从金属的腐蚀电位出发,电流随电极电位的升高而增大,基本上服从塔菲尔规律。

(2) B~C 区:当电极电位到达某一临界值时,金属的表面状态发生突变,金属开始钝化了。这时阳极过程按另一规律沿着 BC 向 CD 过渡,电流急剧下降。在金属表面上可能生成二价到三价的过渡氧化物,其化学反应式为



对于铁即为



通常称 B~C 区为钝化过渡区。相应于 B 点的电位($\phi_{\text{钝化}}$)和电流密度($i_{\text{钝化}}$)分别叫致钝电位和致钝电流密度。这标志着金属钝化的开始,具有特殊的意义。

(3) C~D 区:金属处于稳定的钝态,故称为稳定钝态区。此时金属以 $i_{\text{维持}}$ (即维持钝态电流密度)的速度溶解着。 $i_{\text{维持}}$ 基本上与电极电位的变化无关(即不再服

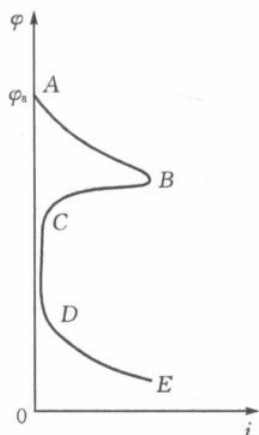


图 1-3 采用恒电位方法测得的金属钝化过程典型的阳极极化曲线示意图

从塔菲尔规律)。这时金属表面上可能生成一层耐蚀性好的高价氧化物膜,其化学反应式为



对于铁其化学反应式为: $2Fe + 3H_2O \rightarrow Fe_2O_3 + 6H^+ + 6e$

(4)D~E区:电流再次随电极电位的升高而增加,金属进入过钝化区。这可能是由于氧化膜进一步氧化生成更高价的可溶性氧化物。

由上可见,金属在整个阳极过程中,由于它的电极电位处于不同范围,其电极反应各不相同,腐蚀速度也各不一样。倘若能将金属的电极电位保持在稳定钝化区内,即可大为减慢金属的腐蚀速度。

如前所述,由于阳极过程动力学规律要比阴极过程更复杂,所以若用恒电流法顺测与逆测得到的阳极极化曲线存在下行和上行两线段,故可能在不同极化电位下具有相同极化电流密度,因此恒电流法测不出上述曲线的BCDE段。在金属受到阳极极化时其表面发生了复杂的变化,电极电位成为电流密度的多值函数,因此当电流增加到B点时,电位即由B点跃增到最高电位的E点,金属进入了过钝化状态,采用恒电流法反映不出金属进入钝化区的情况,只有采取恒电位法才能测得完整的阳极极化曲线。

而实际上在用恒电位法进行完整的阳极极化曲线测量时,由于阳极反应造成电极表面状态随时都在变化,所以较难得到稳定的电流或电位值。特别是当钝化作用和活化作用交叉在一起时,还可观察到电流或电位发生振荡的现象,故极化曲线的形状和参数(如 $\phi_{\text{钝化}}$, $i_{\text{钝化}}$, $i_{\text{维持}}$ 等)在很大程度上依赖于测量速度(即改变电流或电位的速度),且按不同方向改变极化条件时,所测得的极化曲线也可能很不相同。

本实验采用逐点恒定阳极电位,同时测定对应的电流值,并在半对数坐标纸上绘成 $\phi - \lg i$ 曲线,即为恒电位阳极极化曲线。

铁在硫酸中的钝化现象是阳极极化引起的,属于电化学钝化。它的阳极极化曲线典型地体现了阳极过程的复杂性。特别是在钝化过渡区充分反映了因钝化-活化交替进行而导致电流的剧烈振荡。

1.4 实验装置(电化学工作站)简介

1. 概述

CorrTest 电化学测试系统由 CS 系列电化学工作站(恒电位/电流仪)和 Cor-rTest 控制与数据分析软件组成。它在电极过程研究、化学电源、电镀、电解、相分

析、金属腐蚀研究、电化学保护参数测定等方面具有广泛用途。

CS 系列电化学工作站由高品质 CMOS 和 BiFET 集成电路组成,具有控制精度高、响应速度快、性能稳定、结构紧凑、自动化程度较高的特点,该系统内置高速微控制器和高精度 24 bit 双路 AD 转换器,可以实现高精度的数据采集,采用 USB 口与 PC 机进行通信。

CS 系列工作站内置 DDS 和双路信号相关积分电路,提高了交流阻抗的测量精度,测试频率范围从 100 kHz~10 Hz,可以自动进行开路电位下或任意直流偏压下的电化学阻抗测试,内置直流偏置补偿电路可有效地提高交流信号的测量精度。激励正弦波的幅值可以从 0~2.5 V 进行任意设定。阻抗测试输出的数据格式与 Zview 兼容,可以直接调用 Zview 进行阻抗谱分析。CS350 电化学工作站还可输出正弦波、方波、三角波、锯齿波等,输出频率为 0~100 kHz。

CS 系列仪器均具有按设定时间间隔自动定时测量功能。CS 系列工作站还具有较强的电分析功能,包括线性扫描伏安、循环伏安、阶梯循环伏安和差分脉冲伏安、常规脉冲伏安和方波伏安分析等,配合玻碳电极可广泛用于痕量重金属和有机物的测定,特别是环境样品的检测分析。CS354 系列为四通道版本,采用定时循环方式实现多四通道电解池的循环测量。CS2350 双恒电位仪工作站内置两套恒电位/恒电流仪,可用于旋转环盘电极测试和氢原子扩散系数测量。

CS 系列工作站内部 MCU 控制程序采用了 IAP 在线下载方式,内核升级可以通过 Internet 网络进行传送并通过 USB 下载,让仪器内核升级更加快捷方便。

2. 技术指标

(1) 模拟部分

①恒电位控制范围:±2.5 V,±5.0 V,±10 V;控制精度:0.1%×满量程读数±1 mV;恒电流控制范围:−2 A~2 A;控制精度:0.1%×满量程读数。

②最大输出电流:0~±2 A(短时),0~±1.6 A(长期);输出槽压:±21 V。

③输入阻抗: $>10^{12} \Omega \parallel 20 \text{ pF}$ 。

④信号响应速率: $>1 \mu\text{s}$;最大扫描速率: $>20000 \text{ V/s}$ 。

⑤电流测量范围:0~±2.0 A,分八档量程(200 nA~2 A)。

⑥阻抗测量范围:115 kHz~10 μHz 。

(2) 数字部分

①通信接口:USB 接口。

②外控接口:控制旋转圆盘电机或者石英晶体天平。

③数据分辨率:AD 双路 16~24 bit,DA 双路 16 bit;转换时间:10 μs 。

④电位测量范围:0~±2.5 V,0~±5.0 V,0~±10.0 V;电位测量精

度: $10 \mu\text{V}$ 。

⑤ 电流测量精度: 10 pA ; 电流测量范围: $0 \sim \pm 2 \text{ A}$ 。

⑥ 电源: 交流 $220 \text{ V}/50 \text{ Hz} \pm 10\%$; 功耗: $< 100 \text{ W}$ 。

⑦ 体积: $36 \text{ cm}(\text{宽}) \times 30 \text{ cm}(\text{深}) \times 14 \text{ cm}(\text{高})$; 重量: $\leq 6 \text{ kg}$ 。

⑧ 工作环境条件: 温度 $-10 \sim 40^\circ\text{C}$, 相对湿度 75% 以下。空气中无强烈腐蚀性气体。

3. 面板说明

本仪器前面板元件布置如图 1-4 所示。

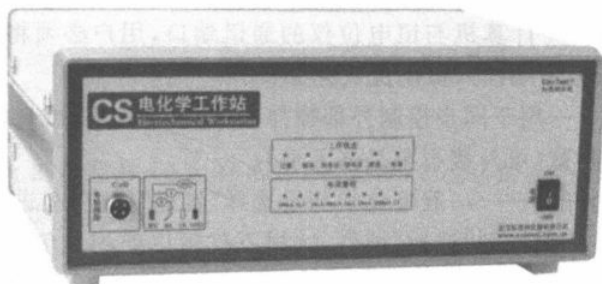


图 1-4 CS 系列电化学测试系统前面板

(1) 电极电缆插头——测量线缆输入端口(四通道有四个端口), 每条电缆线包括 4 个电极夹:

① 绿色电流线(绿色护套夹)接工作电极 WE;

② 红色电流线(红色护套夹)接辅助电极 CE;

③ 黄色电位线(黄色护套夹)接参比电极 RE;

④ 黑色屏蔽地线(黑色护套夹)接屏蔽箱或者电偶电极 II。

绿色护套夹中包括两根导线: 电流线和电位线, 这种设计主要是为避免导线压降引起的电位测量和控制误差。

(2) 过载指示灯——指示灯亮表明输出电流已超过设定量程满刻度值的 120% 。

(3) 极化指示灯——指示灯亮表明电极处于极化状态。

(4) 电流量程指示灯——绿色指示灯显示当前电流量程。

(5) 恒电位/恒电流指示灯——恒电位仪的工作方式。

(6) 滤波指示灯——硬件滤波开关, 亮起表明打开滤波器, 这可以降低仪器带宽, 提高稳定性。

(7) 电源开关——向上按“开关”按键, 电源打开, 指示灯亮。

本仪器后面板元件布置如图 1-5 所示。



图 1-5 CS 系列工作站后面板电源与微机接口插座

①220V 电源端口——附带保险丝的交流 220 V 电源插座,底部盒内为 1 A 保险丝。

②USB 接口——计算机与恒电位仪的通讯端口,用户必须将 USB 电缆线的一端插入 PC 机,另一端插入恒电位仪此插口。

③外控接口——用于同步控制外部搅拌器,电机转速等,或者作为频率计对外部信号进行频率测试(可外接石英晶体天平)。

④接地/浮地开关——一般电化学测量选择“接地”档位;在进行高压釜内电化学测试时,需要将开关打到“浮地”档位,这样不仅可以使测量信号与大地隔离,还可以避免仪器抗电磁干扰能力的下降。

4. 使用方法

初次使用工作站前请仔细阅读使用说明书,掌握仪器功能与使用方法。

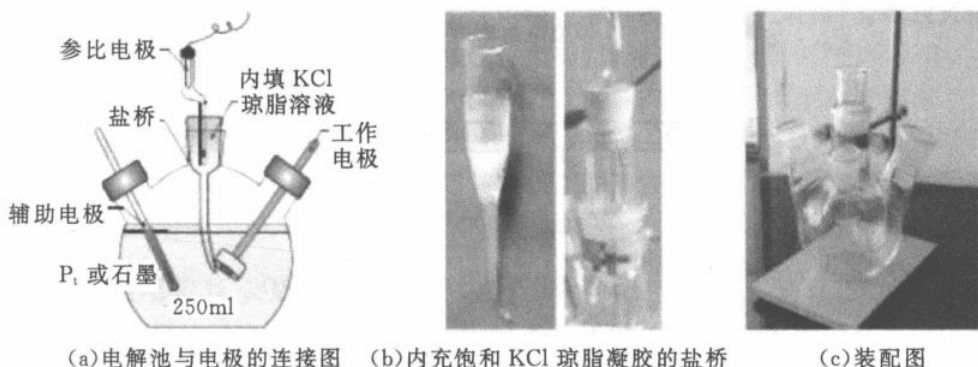
打开工作站前面板电源开关,然后运行 CorrTest 测试软件,再运行仪器控制软件。

①预热。为使本仪器工作在温度漂移最小状态,每次使用前应先开电源开关,预热 5~20min。

②连接电解池。按图 1-6(a)连接方式将工作电极、辅助电极插入电解池内,参比电极应放入开口式琼脂盐桥内(图 1-6(b)),并在琼脂表面加数毫升 KCl 溶液,更好的方式是将参比电极穿过中间开孔的橡皮塞后再将橡皮塞插入盐桥开口内,以免琼脂干裂。铁架台用于稳定电解池,装置如图 1-6(c) 所示。

③将电极插头的绿色护套夹与研究电极,红色护套夹与辅助电极相连,黄色护套夹与参比电极相连,如果 CorrTest 软件显示的开路电位值合理,则表示电解池设置正常。

④对于易受噪声干扰的体系(高阻的涂层体系),需要采用 Farady 屏蔽箱,并将电极电缆线中标有 GND 的接地线(黑色护套夹)与箱体内侧的屏蔽端子相连。



(a) 电解池与电极的连接图 (b) 内充饱和 KCl 琼脂凝胶的盐桥 (c) 装配图

图 1-6 阳极极化实验电解池装置图

5. 盐桥制备

把 1~1.5 g 的琼脂和 10 g 的 KCl 放入大约 30 ml 的水中,加热至微沸,等待全部固体溶解即可。

将做好的琼脂溶液放置于小火上或者热水浴中微热。把鲁金毛细管的尖端插入微热后的琼脂溶液中,用洗耳球顶住鲁金毛细管的大口端,通过洗耳球负压将琼脂溶液慢慢吸入到玻璃管中,到顶部玻璃管空间半满为止。温度降低后,随着琼脂的凝固,溶于琼脂中的 KCl 将部分析出,玻璃管中出现白色的斑点,这样装有凝固了的琼脂溶液的玻璃管就叫做盐桥。

注意: 如果盐桥内琼脂干涸,需及时更换,否则电路不通或阻抗过大,会引起严重的电流或电位振荡现象。另外,如果参比电极内 KCl 完全消失,也需及时补充固体 KCl。对于 Cl^- 离子敏感的体系,不能采用含有 Cl^- 离子的盐桥,可以用硫酸钾取代 KCl 制备盐桥。输出电流大于额定最大值时,仪器具有自动限流功能,但不得长期处于过流状态。

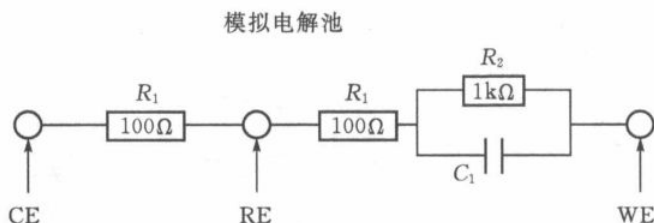
6. 故障分析与排除

(1) 工作站检验

仪器应存放于干燥、清洁、空气中不含有腐蚀性气体的环境中。仪器使用时,计算机以及工作站电源均必须良好接地。本仪器在使用中发生故障或出现异常现象,可用随机提供模拟电解池对仪器性能进行单独检验,如图 1-7 所示。

1) 打开工作站电源。

2) 将三个电极夹中的绿色护套夹(工作电极)夹在模拟电解池的 WE 接线端子上,黄色护套夹(参比电极)夹在 RE 端子上,而红色护套夹(辅助电极)则连接到 CE 端子。根据恒电位仪的基本特性,在改变给定电位时,参比电位应始终等于给



注意:RE 与 WE 之间电阻为 1.1kΩ

图 1-7 模拟电解池

定值,输出电流则服从欧姆定律 $I = \text{参比(给定)电位} / R$ (R 为 WE 与 RE 之间的电阻值)。

3) 启动 CorrTest 软件,用动电位扫描方法,施加 0~1 V 的扫描,此时电位—电流曲线应为一穿过原点的斜线,且其斜率为 $R \times (1 \pm 0.1\%)$,说明仪器测量精度正常。

4) 如果斜率或电位与电流值完全不对,请检查电缆线的鳄鱼夹皮套内是否有暗断、模拟电解池接线端子之间是否连接不良(可用万用表测量个端子之间的电阻),如果不是以上两个问题,则属仪器损坏。

5) 若模拟电解池实验结果正确,但工作站测量实际体系时仍出现明显故障特征,请仔细检测如下内容:

- ① 实验的设计;
- ② 环境干扰;
- ③ 参比电极;
- ④ 地线。

(2) 导致电流过载的原因

- 1) 流经 I/E 转换器的电流超过电流量程范围。
- 2) 使用自动量程时,当测试电流超过量程范围,电子线路需要一定的时间转换到高量程,在转换的过程中可能导致电流过载。

3) “过载”指示灯频繁闪烁表明有高频噪声干扰。

4) 不良的参比电极、高电容体系、电极的连接问题均可能导致电流过载问题。

(3) 导致电位过载的原因

1) 参比电极与工作电极之间的最大电压大于 10 V。

2) 工作电极未接、悬空。

3) 在恒电流模式下的低阻抗体系(燃料电池、电池)。

4) 恒电位仪的槽压——施加于工作电极与对电极上的最大电压(功率放大器的最大输出电压)大于 21~25 V(依仪器型号而定)而过载。

5) 参比电极损坏或参比电极未连接好。

6) 高阻有机体系(需要克服高欧姆压降)。

7) 参比回路的高阻抗导致仪器反馈电路工作不稳定,可以将虚地模式改为实地模式。

7. 恒电位仪设置

本对话框让用户选择电流过载的保护方式、信号的输入输出范围以及扫描延迟时间,并可对实测数据进行实时数字和模拟低通滤波。要进入恒电位仪设置,可以从菜单“测试方法”中的子菜单进入(如动电位扫描)。

(1) 型号

用户可以根据所配设备选择 CS150、CS300、CS350 等。

(2) 电流量程

CorrTest 可以控制 CS 系列工作站自动切换或手动设定电流量程。如果选择手动设定,则它下面的量程下拉框激活,可从中选择一个合适的电流量程,如果测试过程中电流值超过设定电流量程的 120% 时,则 CorrTest 软件将使恒电位仪自动断开极化。如果选择自动切换,则 CorrTest 软件根据极化电流的大小自动确定合适的电流量程。此时开始极化时的电流量程将被设定在左边已变成浅灰色文本的量程上(用户可以利用该功能设定自动状态下的初始电流量程)。

在选择“自动切换”量程功能时,下面的最小量程设置有效,用户可以选择一个值,来设定自动量程切换中可使用的最小电流量程。设置该功能是因为在某些高阻测量体系中,过小的电流量程可能会带来额外的噪声。选中“仅增大”检查框,则电流量程在自动切换过程中只向大电流方向变化,该选项对于循环伏安测试特别有效,例如快速循环测试中,电流必然会随电位循环变化而增加或下降,如果仪器电流量程从大到小又从小到大频繁切换,可能会带来一些噪声毛刺,影响曲线的平滑程度;单方向的切换量程则可避免该问题,同时也保证了电流过大时能及时切换到大电流档。无论如何,由于电流量程切换的一瞬间,可能会产生一些噪声,因此建议快速测量或数据采集频率较高时选用固定电流量程。

(3) 电位极化范围

电位极化范围可以是 ± 2.5 V, ± 5.0 V, ± 10.0 V, 默认值是 ± 2.5 V。范围越小,则输入信号的增益越高,可增加测量精度和信噪比。一般情况下,当电位信号输入范围在 ± 2.5 V 内,可以选择“ ± 2.5 V”选项,但如果被测体系的电位超过 ± 2.5 V 时,则必须选择增益“ ± 5 V”或“ ± 10 V”。选择“自动切换”,则完全由软

件根据用户的信号范围来自行判断。

(4) 极化方向习惯

该选项设定数据中“正”或“负”电位/电流代表阳极极化还是阴极极化,如果选择“正常(O₂+)",则更正的电位产生更强的氧化驱动力,同样的选择“正常(O₂+)",则氧化电流为正电流。在水溶液中(pH=0),工作电极在电位达到 1.23 V(相对氢标电极)时析出氧气,如果选择“反向(O₂-)",则更负的电位产生更强的氧化驱动能力,同样的对于电流,则氧化电流为负值。此时在水溶液中(pH=0),工作电极在电位达到-1.23V(相对氢标电极)时析出氧气。

8. 动电位扫描

(1) 动电位极化测试窗口

动电位极化测试窗口见图 1-8。菜单选择:“测试方法”→“稳态测试”→“动电位扫描”。

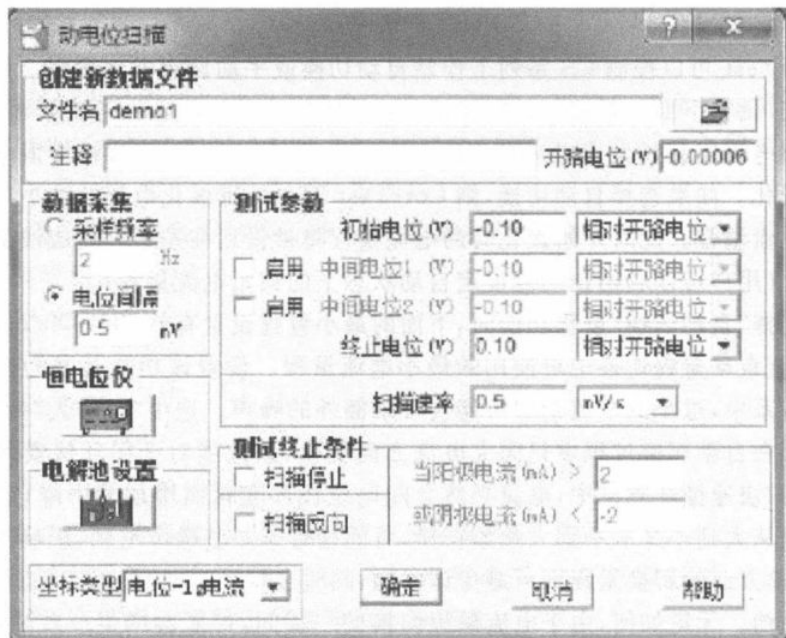


图 1-8 动电位极化测试窗口

动电位扫描测试方法中,可以有多至 4 个独立的极化电位设置点,这样就可以完成较为复杂的扫描方式,该扫描过程可在电流达到某一特定的值后停止或反向,这种工作方式有利于极化电阻与 Tafel 斜率的测量,另外也方便于钝化回扫曲线