



“十三五”国家重点出版物出版规划项目

材料科学研究与工程技术系列/化学化工精品系列图书

电化学综合实验

DIANHUAXUE ZONGHE SHIYAN

马玉林 主 编



哈尔滨工业大学出版社
HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

“十三五”国家重点出版物出版规划项目
材料科学研究与工程技术系列/化学化工精品系列图书

电化学综合实验

马玉林 主编

哈尔滨工业大学出版社

内容简介

本书实验内容涉及理论电化学、电化学测量、化学电源、电镀、腐蚀与防护、电化学传感器等多门课程知识,共分为四部分:基础知识介绍、电化学基础实验、电化学综合实验和电极、器件制备及表征。实验项目安排由基础到综合、应用,循序渐进,本书既适合高等院校相关专业本科生和研究生作为教材使用,也适合相关研究人员及工程技术人员作为参考书。

图书在版编目(CIP)数据

电化学综合实验/马玉林主编. —哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2019.9

ISBN 978-7-5603-8458-0

I. ①电… II. ①马… III. ①电化学—化学实验—高等学校—教材 IV. ①O6—334

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2019)第 178747 号

责任编辑 王桂芝 佟雨繁 陈雪巍

出版发行 哈尔滨工业大学出版社

社 址 哈尔滨市南岗区复华四道街 10 号 邮编 150006

传 真 0451-86414749

网 址 <http://hitpress.hit.edu.cn>

印 刷 黑龙江艺德印刷有限责任公司

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 13.75 字数 340 千字

版 次 2019 年 9 月第 1 版 2019 年 9 月第 1 次印刷

书 号 978-7-5603-8458-0

定 价 34.00 元

(如因印装质量问题影响阅读,我社负责调换)

前 言

电化学实验是从实验技术的角度理解电化学问题,是电化学的重要组成部分。近年来,随着电化学领域的蓬勃发展,越来越多的高等院校和科研院所开展了电化学方向的研究。哈尔滨工业大学于1962年建立电化学专业,并设置电化学实验课程,本教材凝结了多年来我校电化学专业教师的教学成果,在我校电化学专业本科生实验课程校内讲义“电化学综合实验讲义”基础上,添加了我校电化学专业研究生实验项目,为反映电化学的新成果,又新增了实验项目,实验内容涉及理论电化学、电化学测量、化学电源、电镀、腐蚀与防护、电化学传感器等多门课程的知识。实验项目既包含基础的电化学实验原理和方法,还涉及新的电化学研究方法和技术,同时兼顾电化学的实际应用。本书可以为高校电化学专业本科生和研究生实验课程的开展提供参考,也可为同行科技人员及相关专业的学生了解更多的电化学实验知识提供借鉴。

本书由马玉林主编,具体编写分工如下:马玉林负责第1章,第2章实验1(共同编写)、2、10、14,第3章实验2、6、8、11、14、16,第4章实验3、5、6、7,附录2、附录4~8;程新群负责第2章实验1(共同编写)、3、13,附录1;戴长松负责第2章实验4、11(共同编写);张景双负责第2章实验5;贾铮负责第2章实验6;张锦秋负责第2章实验7、8;黎德育负责第2章实验9、11(共同编写),第3章实验17;安茂忠负责第2章实验12,第3章实验10;赵力负责第3章实验1;杜春雨负责第3章实验3;王振波负责第3章实验4;熊岳平负责第3章实验5;左朋建负责第3章实验7,附录3;霍华负责第3章实验9,第4章实验4;王殿龙负责第3章实验12,第4章实验1;杨培霞负责第3章实验13;楚盈负责第3章实验15;袁国辉负责第4章实验2。全书由马玉林负责统稿。

参与本书审稿的人员有(排名不分先后):尹鸽平、高云智、安茂忠、戴长松、杨培霞、赵力、程新群、黎德育。实验项目编写过程中特别感谢高云智老师对第2章实验2、第3章实验8、第4章实验7的技术支持,黎德育老师对金属腐蚀和电镀实验项目的修改意见和建议,程新群老师对化学电源实验项目的意见和建议。此外,潘钦敏老师、王博老师、娄帅锋老师及刘松松、江振飞、刘雅欣、钱正义、张稚国等同学在本书的整理过程中做出了贡献,在此一并感谢。本书的编写得到电化学工程系全体教师的大力支持。

在本书编写的过程中,编者参考了哈尔滨工业大学电化学工程系理论电化学、电化学测量、化学电源工艺学、电镀工艺学等课程的传统教学内容及实验讲义,部分文字数据和图表引用国内外著作及文献资料,在此向各位作者一并致以诚挚的谢意。

由于编者的水平有限,书中难免有疏漏和不当之处,敬请广大读者批评指正。

编 者

2019年7月

目 录

第1章 绪 论	1
1.1 电化学实验室安全知识	1
1.2 电化学信号的测量	4
1.3 电解池装置	6
1.4 电化学实验常用仪器	13
第2章 电化学基础实验	23
实验1 标准氢电极的制备实验	23
实验2 简易恒电位仪原理实验	27
实验3 方波电流法测量电池的欧姆内阻	31
实验4 恒电势方波法测粉末电极真实表面积	34
实验5 交流电桥法测量双电层微分电容	37
实验6 循环伏安法测定 Ag 在 KOH 溶液中的电化学行为	42
实验7 线性电势扫描法测试阳极极化曲线	46
实验8 线性电势扫描法测定阴极极化曲线	50
实验9 交流阻抗法解析锂离子电池电化学反应	54
实验10 旋转圆盘电极周期溶出伏安法测定添加剂的整平能力	61
实验11 线性极化技术测量金属腐蚀速度	64
实验12 微电极技术测定电极过程动力学参数	68
实验13 石英晶体微天平技术测量添加剂吸附及金属的沉积/溶解过程	75
实验14 旋转圆环圆盘电极(RRDE)技术研究氧还原反应过程	81
第3章 电化学综合实验	86
实验1 水溶液中氢气析出的测量及分析	86
实验2 铂单晶电极上氢和氧的吸脱附行为	89
实验3 铂电极修饰及其电催化行为研究方法	94
实验4 燃料电池 Pt/C 催化剂的制备与电催化性能表征	98
实验5 固态氧化物燃料电池电解质电导率的测试	104
实验6 电极材料的赝电容储锂行为测试及半定量计算方法	109
实验7 锂离子电池电极材料扩散系数的测量与解析	113
实验8 电化学在线红外光谱在锂离子电池中的应用	116
实验9 赫尔槽实验及其应用	120
实验10 电镀液性能测试	126

实验 11	电镀锌的设计及工艺	132
实验 12	化学镀镍工艺的设计及实验	136
实验 13	电镀 Ni/Al ₂ O ₃ 纳米复合材料层的制备及其性能表征	142
实验 14	铝合金阳极氧化与着色	145
实验 15	超疏水表面制备及表征	149
实验 16	钢铁的防腐处理及其耐蚀性测试	153
实验 17	电化学噪声在腐蚀中的应用	158
第 4 章	电极、器件制备及表征	162
实验 1	泡沫金属电极的制备及表征	162
实验 2	柔性电极的制备及性能表征	166
实验 3	锂离子电池的制备及电化学性能测试	170
实验 4	超级电容器的制备及电容性能测试	175
实验 5	锂空气电池的制备及性能测试	180
实验 6	全固态锂电池的制备及性能测试	185
实验 7	电化学气体传感器的制备及应用	189
附 录		194
附录 1	Hg/Hg ₂ Cl ₂ 参比电极与 Ag/AgCl 参比电极制备	194
附录 2	简易恒电位仪实验器材说明	196
附录 3	锂离子电池电极材料扩散系数的测量与解析公式推导	200
附录 4	喷灯及喷枪	202
附录 5	手套箱	205
附录 6	纽扣电池封口机	206
附录 7	显微硬度计	207
附录 8	pH 计	208
参考文献		210

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

第1章 绪论

1.1 电化学实验室安全知识

化工和化学实验隐藏着各种危险因素,若不加以防范,极有可能对人员造成伤害。每年我国由于化工实验操作不规范而造成的损失无法估计,因此必须严格遵守各项实验室规定和制度,尽可能防止危险发生。

一、个人安全

近年来,由于化学化工实验对人体造成严重伤害的事故屡有报道,因此,必须充分了解实验过程中的危险点并进行个人防护。

- (1) 进入实验室前,先要了解冲淋装置及消防通道所在位置。
- (2) 进入实验室后,必须按规定穿戴必要的工作服,需将长发及宽松的衣服妥善固定,严禁佩戴隐形眼镜,禁止穿露出脚面的鞋子。
- (3) 实验进行前,应认真预习,了解实验过程中的危险点,尤其要明确所用药品的特点及毒性,以及需要佩戴何种防护用具,如进行有害物质、挥发性有机溶剂、特定化学物质或其他环保规定管辖的毒性化学物质等化学药品操作实验或研究,必须要穿戴防护用具(防护口罩、防护手套、防护眼镜);进行高温实验,必须戴上防高温专用手套;进行液氮等低温操作时,必须穿戴专用手套和衣服。
- (4) 实验完毕,务必将所有相关物品整理、清洁、还原,以便其他同学开展实验。
- (5) 严禁将饮用水带入实验室,禁止在实验室内饮食;禁止在储存化学药品的冰箱或储藏柜内储藏食物;每次使用化学药品后必须先洗净双手方能进行其他事项。

二、药品相关知识

电化学涉及的化学药品大多是强酸性、强碱性、高腐蚀性或者是有毒性的,化学药品对环境危害较大,因此,在实验开始前,一定要慎重设计实验方案,必须考虑药品的特点、

物理性质、药品用量等因素。

(1) 对于药品存储:有机溶剂,固体化学药品,酸、碱化合物均需分开存放;挥发性化学药品必须放置于可以通风的药品柜;高挥发性或易于氧化的化学药品必须存放于实验室专用冰箱内。实验前,应确认容器上标示的名称是否为所需药品及其等级是否满足要求,确认实验过程中会有何种可能的反应发生,是否产生大量热、有毒气体,是否有剧烈化学反应等。

(2) 实验过程中,不仅要考虑自身的安全,也要考虑他人的安全,不得擅自开展会对他人造成伤害的实验。使用挥发性有机溶剂、强酸性、强碱性、高腐蚀性、有毒性药品,务必在通风橱内进行操作。实验过程中,产生少量有毒气体的实验应在通风橱内进行,产生大量有毒气体的实验必须配备吸收或处理装置。所有装药品的容器务必贴上标签。

(3) 实验完毕,产生的废酸液、废碱液、有机溶剂等必须严格分类,倒入相应的废液桶中并标注清楚,试剂瓶、烧杯等容器清洗液也需倒入相应的废液桶中,空的药品瓶清洗后方可放入废液间,由专门的人员和厂家进行后期处理,对于本书中实验所用到的汞要进行集中清洗,回收利用。

三、用电安全

电化学实验经常涉及电子的得失,实验过程中难免会用到电源或者其他用电设备,实验开展前必须了解用电安全知识。

(1) 实验室内任何用电设备和电源不准随意摸弄,以防触电。

(2) 实验前要充分预习,了解设备及测试体系的连接线路,经指导教师同意后方可接通电源,开始实验。

(3) 操作电源开关时,不可两手同时操作。

(4) 如接通电源后保险丝熔断或断路器跳开,必须检查故障原因,在排除障碍后,方可重新接通电源。

(5) 任何仪表和电器,在未熟悉其使用方法前不得使用,使用任何电源前必须清楚其电压值。

(6) 手上有水或潮湿时请勿接触电器用品或电器设备,严禁使用水槽旁的电器插座(防止漏电或感电)。

(7) 电器插座请勿接太多插头,以免负载过大引起电气火灾。

(8) 在实验过程中发生事故时,不要惊慌失措,应立即断开电源,保持现场并报告指导教师检查处理。

(9) 所有电器设备在交付使用前必须进行安全检查。为防止发生意外,必须严格执行电气安全规程,定期维修,并注意导线绝缘情况是否符合电压和工作情况的需要。

(10) 为防止线路因超负荷而引起火灾,应保证导线的容量符合用电设备要求。导线与导线、导线与电器设备的连接要牢固可靠,以防产生过多热量而引起意外。

(11) 有人触电时,应立即切断电源,或者用绝缘体将导线与人体分离开后,才能实施抢救。

四、防火防爆

实验过程中由于涉及易燃金属、剧烈反应、明火和高压气瓶,因此,对于防火防爆事项应当高度关注。

(1) 使用易燃易爆物质,要严格遵守操作规程,指导教师必须事先熟悉其特性和有关知识。如果学生实验中需使用易燃易爆物质,指导教师应在学生开始实验前向学生详细讲授安全使用易燃易爆物质的操作方法及注意事项,并加强指导,注意观察。

(2) 易燃易爆物质要分类贮存,定期检查,防止其发生自燃或其他意外事故。

(3) 使用氢气、乙炔气等易燃气体进行实验时,必须符合有关要求,通风需良好。内存氢气、乙炔气的设备和管道必须严格密封,使用前必须进行试漏检查,以防由于氢气、乙炔气外逸或空气渗入而发生意外。

(4) 实验室使用的压缩气体钢瓶,应保持最少的数量。钢瓶必须牢牢固定,以免碰撞摔倒,发生意外。绝不能在靠近暖气、直接日晒等温度可能快速升高的地方使用钢瓶。压缩气体钢瓶使用时,必须装上合适的控制阀和压力调节器。气瓶内气体不能用完,必须留有剩余压力。搬运压缩气体钢瓶时,必须注意轻搬轻放,避免摔倒撞击。压缩气体钢瓶应专瓶专用,不能随意改装其他种类的气体。

(5) 在实验室内及过道等处,必须配备适宜的消防器材。

(6) 当电线及电器设备起火时,必须先切断电源,再用干粉灭火器灭火,并及时通知有关部门。绝不能用水或泡沫灭火器来扑灭燃烧的电线与电器,以免因水或灭火器喷出的药液导电而造成灭火人员的触电事故。

(7) 化学试剂着火时,除一般非危险品可用通常的灭火方法外,属于危险品引发的火灾,应根据它们的理化特性,采取不同的灭火方法。

(8) 当在实验过程中,实验人员的衣装着火时,应立即用浸水的物品蒙在着火者身上,使之不能与空气或其他氧化剂等助燃材料接触而熄灭。切不可慌忙跑动,避免气流流动,使火情增大,造成更大伤害。

(9) 当在实验过程中,小范围起火时,立即用湿抹布扑灭明火,并及时切断电源,关闭可燃性气体阀门。对范围较大的火情立即用消防沙或干粉灭火器扑救,并及时报警。

(10) 定期检查安全工作情况,保证各项安全规章制度的贯彻执行,禁止违反安全规章制度的行为,消除隐患,预防事故发生。

(11) 实验人员在工作完毕离开实验室时,要切实做到断电、断水、关闭门窗。凡遇节假日,都要进行一次安全检查。

五、实验室伤害的预处理

实验室必须配有紧急医药箱,对于一般伤害,如割伤、挤伤、砸伤等,应及时采取适当措施消毒、止血、包扎后尽快就医。

实验过程中常用的药品也可能会造成人身伤害,如常用的硫酸和浓碱,对身体皮肤具

有严重的腐蚀和灼伤作用。若使用硫酸时不小心溅射到皮肤或衣服上,则需立即脱去衣服并用大量清水冲洗创面,然后在接触处涂上 3% ~ 5% 的碳酸氢钠溶液。若使用浓碱时不小心溅射到皮肤上,则需立即用大量清水冲洗,再涂上 2% ~ 5% 的硼酸溶液。

MSDS(material safety data sheet) 即化学品安全技术说明书,是用来阐明化学品的理化特性、化学品对使用者的健康可能产生的危害及危害应急处理措施的文件。电化学实验除了浓酸和浓碱外还涉及其他化学试剂的使用,因此,实验室应备齐实验过程中相关药品、试剂的 MSDS 并确保公开可查。实验预习时,要对本次实验使用的药品危害处理方法有所了解,发生化学试剂伤害时应根据应急措施及时处理,并尽快就医。

1.2 电化学信号的测量

电化学测量的主要任务是通过仪器测量包含电极过程动力学信息的电极电势、电流两个物理量,研究它们在各种极化信号激励下的变化关系,从而研究电极反应的各个基本过程。因此,正确测量出电极电势和电流是电化学测量的基础。

一、电极电势的测量

绝对电极电势无法测量,因而可采用两个电极测量出相对电极电势,通常简称电极电势。但是,由于两个电极在外电流通过时可能都会有极化的存在,因此,两个电极放入测量体系中仍然无法确认各个电极电势的具体分配,以及各自在电化学反应中的贡献,故引入已知半电池反应的第三个电极非常有必要,这样即可构成三电极体系。通常将待测电极称为研究电极,第二电极称为辅助电极,引入的第三电极称为参比电极。

三电极体系的电路示意图如图 1.2.1 所示:研究电极也称工作电极,通常用字母 W 代表,是实验过程中的研究对象;辅助电极也称对电极,通常用字母 C 代表,主要作用是通过极化电流,构成电流的回路;参比电极通常用 R 代表,是电极电势的比较标准,用来确定研究电极的电势。

从测量电路中可知,研究电极、辅助电极和极化电源构成了极化回路。研究电极、参比电极和电势差计(用于测量电势)构成了测量回路,由于测量回路中没有极化电流通过,只有极小的测量电流,所以并不会对研究电极的状态和参比电极的稳定性造成干扰。可以看出,在三电极体系中,既可以满足研究电极的极化,又不妨碍电势和电流的测量,因此,在大多数情况下,都采用三电极体系进行测量。但是在某些特殊情况下,也可以采用两电极体系,如后续实验中的超微电极技术。

在测量电势时,通常使用电压表作为测量仪器,电路中不可能完全没有电流,此时测得的电压是端路电压,并不等于研究电极电势。

$$U = |\varphi_{\text{测}} - \varphi_{\text{参}}| - |i_{\text{测}} R_{\text{测}}| - |\Delta\varphi_{\text{极化}}| \neq \varphi \quad (1.2.1)$$

式中 U ——仪器测得的电压;

$i_{\text{测}}$ ——测量电路中流过的电流;

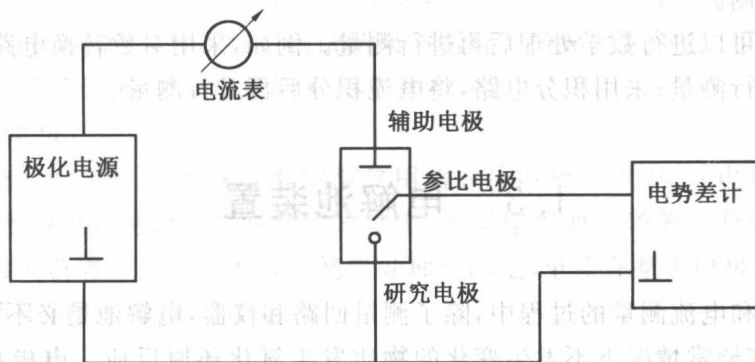


图 1.2.1 三电极体系的电路示意图

$R_{\text{测}}$ —— 测量回路的电阻；

$\Delta\varphi_{\text{极化}}$ —— 由于极化造成的电位降。

只有满足 $i_{\text{测}} R_{\text{测}} = 0$ 和 $\Delta\varphi_{\text{极化}} = 0$ 时,才会使 $U = \varphi$ 。实际上,只要 $i_{\text{测}}$ 、 $R_{\text{测}}$ 、 $\Delta\varphi_{\text{极化}}$ 足够小,使 U 和 φ 小于某允许值,就可认为 $U = \varphi$ 。在通常的电化学测量中,两者差别小于 1 mV。

根据欧姆定律可知公式(1.2.2):

$$i_{\text{测}} \approx \frac{|\varphi_{\text{测}} - \varphi_{\text{参}}|}{(R_{\text{测}} + R_{\text{仪器}})} \quad (1.2.2)$$

式中 $R_{\text{仪器}}$ —— 测量仪器的输入阻抗。

从式(1.2.2)可以看出,当 $R_{\text{仪器}} \gg R_{\text{测}}$ 时,

$$i_{\text{测}} \approx \frac{|\varphi_{\text{测}} - \varphi_{\text{参}}|}{R_{\text{仪器}}} \quad (1.2.3)$$

由公式(1.2.3)可知,测量回路的电流取决于测量仪器的输入阻抗, $R_{\text{仪器}}$ 越大, $i_{\text{测}}$ 越小。所以,一般的电化学测量中输入阻抗 $R_{\text{仪器}} > 10^6 \Omega$ 即可。

对测量和控制电极电势的仪器要求如下:

(1) 输入阻抗足够高。足够高的输入阻抗实质上是保证测量电路中的电流足够小,使电池的开路电压绝大部分都分配在仪器上。同时,测量电路中的电流小,不会引起被测电池极化,从而不会干扰研究电极的电极电势和参比电极的稳定性。

(2) 有适当的精度和量程。一般要求仪器能够准确测量到 1 mV。

(3) 对于暂态测量,要求仪器有足够快的响应速度。

二、电流的测量和控制

极化电流的测量和控制主要包括两种不同的方式:

(1) 在极化回路中串联电流表,选择适当量程和精度的电流表测量电流。该方法适用于稳态体系的间断测量,不适合进行快速、连续的测量。

(2) 使用电流取样电阻或电流—电压转换电路,将极化电流信号转变成电压信号,然后使用测量、控制电压的仪器进行测量或控制。这种方法适用于极化电流的快速、连续、

自动的测量和控制。

极化电流还可以进行数学处理后再进行测量。例如,采用对数转换电路,将电流转换成对数形式再进行测量;采用积分电路,将电流积分后再进行测量。

1.3 电解池装置

在电极电势和电流测量的过程中,除了测量回路和仪器,电解池是必不可少的。通过外接电源,可使在通常情况下不发生变化的物质发生氧化还原反应。电极反应均发生在电解池内,因此,电解池是电化学研究中的重要装置。

对于常用的三电极体系来说,电解池装置包括研究电极、辅助电极、参比电极、电解质溶液、电解池容器等。对于两电极体系的电解池装置,参比电极与辅助电极共用一个电极,该装置在电化学实验中应用较少。以下将分别介绍电解池装置的各个部件。

一、研究电极

研究电极是电化学测量的主体,其选用的材料、结构形式、表面状态都对电极上发生的电化学反应产生影响。不同的电极材料具有不同的热力学电极电势,电极结构将影响电力线的分布,而表面状态更有可能改变电极反应的历程和电极动力学特点。目前的研究电极极其丰富,根据实验目的选择适当的研究电极,对于正确测量电化学信息具有重要的意义。

1. 研究电极种类

研究电极的分类方式比较多,根据物理性质可分为固体电极和液体电极(以汞为代表);根据形状可分为球面电极、柱状电极、平板电极、多孔电极、圆盘电极和超微电极等;根据表面状态可分为多晶电极和单晶电极等;根据材料不同又可分为Pt电极、Au电极、玻碳电极和镍电极等。本书仅简单介绍后续实验中涉及的部分电极。

(1) 汞电极。

汞是传统电化学测量中常用的电极材料,最具代表性的是滴汞电极。滴汞电极是液态电极,与固态电极相比,具有表面均匀、光洁、可重现的特点,其表观面积即是真实表面积,因此电极表面可重现性强。滴汞电极还具有表面清洁、无污染的特点。滴汞电极属于微小电极,通过电解池的电流非常小,由于其表面积比辅助电极的面积小得多,电解时几乎只在滴汞电极上产生极化,因此在一定条件下可以使用两电极体系来进行测量。此外,汞的化学稳定性高,在汞电极上的氢超电势也比较高,所以汞可以在较宽电势范围内作为惰性电极使用。

由于以上特点,汞电极在电化学反应中得到广泛应用,可以用于电极表面双电层结构及表面吸附测试,用于普通极谱和示波极谱中进行溶液成分的定量分析等。但是滴汞电极存在一定局限性:极谱测试中被测浓度范围窄;较正电势区域内汞会发生阳极溶解,因

而不能用来作为研究电极;操作过程稍有不慎,便洒落到实验台;该材料不是真实电化学反应过程所采用的电极材料,因此,测试结果不能直接指导实际应用。但是其作为电极表面状态确定的理想电极,对于理论研究具有重要意义。

(2) 平板电极。

平板电极也称平面电极,是实验室最常用的固体电极。以 Pt 片电极为例,在使用过程中,通常在平板电极背面焊金属丝作为导线,非工作表面用环氧树脂密封绝缘,导线可用环氧树脂封入玻璃管内。若不进行绝缘处理和固定,电流在整个电极上的分布不均匀,导致电极的性质和面积都不易确定。

(3) 多孔电极。

多孔电极具有较大的孔隙率,可以大大提高电极的真实表面积,减小工作时的真实电流密度,减小电化学极化,是目前化学电源中一种常用的电极。粉末多孔电极是采用高比表面积的活性物质与具有导电性的惰性固体颗粒混合,然后通过压制、烧结、涂膏、粘结等方法制成。金属多孔电极可以通过模板法制成。多孔电极在化学电源中有广泛的应用。

(4) 超微电极。

超微电极是指至少在一个维度上的尺寸达到微米或者纳米级的电极,该电极的应用反映了电化学领域的重要进展,目前已经被广泛应用到生物活体检测、扫描电化学显微镜、电化学扫描隧道显微镜、电分析化学、腐蚀微区测试等高新技术领域。超微电极可以采用两电极体系进行电化学测试。

(5) 单晶电极。

单晶电极是具有确定的晶体结构和表面原子排布方式的一种电极,非常适合定量研究电极表面电化学反应和不同条件下固/液界面的原子分子行为。结合电化学差分质谱仪、和频振动光谱仪、电化学扫描探针显微镜等测试手段,还可以解析吸附物在电极表面上的位置及其与电极表面的键接关系。

2. 研究电极的预处理

研究电极的清洁与否是电化学测量中十分重要的问题之一。测试前,电极一般应经过机械处理、化学处理、电化学处理或热处理中的一步或几步,获得尽可能清洁且重现的电极表面。

(1) 机械处理。封装好的电极应打磨光亮,磨光材料的顺序依次是粗砂纸、细砂纸、抛光粉,打磨至电极表面没有划痕为止。常用的机械抛光物质有金刚砂、抛光膏或抛光喷剂。市售抛光材料的粒度有一定差别,可以由粗至细依次抛光。依据电极表面的状态,抛光时间一般为几十秒至几分钟不等。抛光后,使用合适的溶剂洗去电极表面的抛光材料。如用氧化铝抛光后的电极,需要在蒸馏水中超声处理几分钟,以彻底清除表面的氧化铝颗粒。

(2) 化学处理。对于不适合机械处理或机械处理后清洁程度不够的电极,还可以选择化学处理。例如,软金属若用砂纸打磨,坚硬的颗粒会嵌入电极材料表面造成污染,因此,此类电极需要进行化学处理;易钝化的金属表面容易形成氧化膜,化学处理更容易清除表面的氧化膜。不同电极所用的处理溶液不同,惰性 Au 电极多用热硝酸等清洗, Pt 电

极通常用王水和热硝酸清洗。

(3) 电化学处理。电化学处理一般放在固体电极表面预处理的最后一步。以 Pt 电极为例,通常将两个电极浸入稀酸中进行极化。极化方式较多,可以指定某一电位阴极还原一段时间,也可以按指定电位变化程序有目的地进行预极化,或者用阴极还原和阳极氧化电位反复交替,或者在指定电位范围内反复扫描。

(4) 热处理。加热退火处理对一些金属表面氧化物的去除特别有效。由于氧化物不一定以单层存在金属表面上,还可能以多层方式沉积在金属表面。为了除去金属表面的多层氧化物,退火处理是部分固体电极预处理比较理想的方法。将金属放在纯氢中加热除去氧化物,放在真空中加热除去吸附的氢,然后缓慢冷却至室温或直接浸入合适的溶液中。加热温度依金属而定,其中,常用的 Fe 和 Pt 金属的退火温度约为 $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, Au 和 Ni 金属的退火温度约为 $550\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

值得注意的是,大多数研究电极的表观面积和真实面积并不相同,因此,在电化学体系的具体测量中,真实面积的测定非常重要,本书中涉及两种电极的真实面积测定,将在后续实验中重点阐述,此处不做赘述。

二、辅助电极

辅助电极的功能是形成电流回路,向研究电极提供极化电流。当研究电极上通过阴极还原电流时,辅助电极上进行阳极氧化的电极反应。反之,当研究电极上通过阳极氧化电流时,辅助电极上将发生阴极还原的电极反应。因此,一般要求辅助电极本身电阻小,不容易发生极化。

对于研究电极和辅助电极隔开的电解池,辅助电极一侧的反应产物几乎不影响研究电极。但是对于研究电极和辅助电极在同一个室的电解池,为了避免辅助电极上发生的电极反应产物污染研究电极附近电解质溶液,甚至影响研究电极的电极过程,可选用惰性电极材料做辅助电极,同时放置在适当的位置。实验室中常用惰性的 Pt 电极作为辅助电极,它在酸性溶液、碱性溶液或者有机电解质体系中均可使用。石墨电极也是常用的辅助电极。

正确选择辅助电极的大小、形状并放置适合的位置是避免电位分布不均匀的主要措施。一般辅助电极面积都做得比较大,既可保证研究电极电力线分布的均匀,又可以降低电解池的槽压。对于平板状研究电极,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,通常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。

三、参比电极

参比电极主要是作为测量电极电位的参照对象,其性能直接影响电位测量或控制的稳定性、重现性和准确性。不同场合对参比电极的要求不尽相同,应根据具体测量对象合理选择参比电极。尽管如此,参比电极的选择仍具有一定的共性。

(1) 参比电极必须是可逆电极,使电化学反应处于平衡状态。可以用能斯特方程计算不同浓度时的电势值。

(2) 参比电极应具有良好的稳定性。参比电极不能溶于电解液,温度系数要小,电势随时间的变化要小。

(3) 参比电极应不易极化,以保证电极电势比较标准的恒定。

(4) 参比电极应具有好的恢复特性。

(5) 进行快速的暂态测量时参比电极要具有低电阻,以减少干扰,避免振荡,提高系统的响应速率。

(6) 在选用具体的参比电极时,应考虑参比电极对使用溶液体系的影响。

常用的参比电极有标准氢电极、甘汞电极、汞 / 氧化汞电极、汞 / 硫酸亚汞电极、银 / 氯化银电极,应该根据实际的测试体系,选择不同的参比电极。

四、盐桥

当被测电极体系的溶液与参比电极的溶液不同时,常用盐桥把参比电极和研究电极连接起来,使它们之间形成离子导电通路。两种不同溶液接触界面上会产生液接电势,盐桥的作用之一是减小液接电势,另一个作用是隔离,有效防止或减少研究溶液和参比溶液之间的相互污染。

1. 盐桥的制备

常见的“盐桥”是一种充满盐溶液的玻璃管,管的两端分别与两种溶液相连接。通常盐桥做成 U 形,充满盐溶液后将它倒置于两溶液间,使两溶液间离子导通。为了减缓盐桥两边的溶液通过盐桥的流动,通常需要采用一定的盐桥封结方式。

最简单的一种盐桥封结方式是在盐桥内充满凝胶状电解液,从而抑制两边溶液的流动。所用的凝胶物质有琼脂、硅胶等。另一种常用的盐桥封结方式是用多孔烧结陶瓷、多孔烧结玻璃或石棉纤维封住盐桥管口,它们可以直接烧结在玻璃管内。

以琼脂盐桥为例简单说明其制作过程,首先在热水中加入 4% 琼脂,溶解后加入所需要的一定数量的盐。趁热将含盐的琼脂溶液注入盐桥玻璃管中,冷却后管内电解液将呈现胶状。使用过程中,要注意琼脂与被测体系电解液之间的稳定性,否则会污染溶液,甚至影响电极反应。

制作盐桥时应注意盐桥的内阻,否则容易造成测量误差,在恒电位测量时还容易引起振荡。

2. 盐桥溶液的选择

(1) 溶液内阴、阳离子的当量电导应尽量接近,并尽量采用高浓度电解质。在水溶液体系中,盐桥溶液通常采用 KCl 或 NH_4NO_3 溶液。在有机电解质溶液中,可采用苦味酸四乙基铵溶液,该溶液在许多溶剂中其正负离子的迁移数几乎相同。另外,在实际研究中,还常使用高氯酸季铵盐溶液。

(2) 盐桥溶液内的离子不能与两端的溶液相互作用,也不应干扰被测电极过程。如 AgNO_3 溶液体系中不能采用 KCl 盐桥溶液,否则会发生反应生成 AgCl 沉淀,此时可以用 NH_4NO_3 盐桥溶液。

(3) 利用液位差使电解液朝一定方向流动,可以减缓盐桥溶液扩散进入研究体系或参比电极的溶液内。

五、鲁金(Luggin)毛细管

在电化学测量中,经常在被测电极表面与参比电极表面之间放置一段很细的管,称为鲁金毛细管。鲁金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。

在有电流通过测量回路时,参比电极与研究电极之间的溶液存在欧姆电压降 iR_s ,溶液电阻率较高和电流较大时,更为显著。为了尽量减少它对电势测量的影响,可使用鲁金毛细管,并使之尽量靠近研究电极,以降低欧姆电压降。鲁金毛细管距离研究电极越近,溶液的欧姆电压降越小,但是如管口过于靠近研究电极表面,将产生屏蔽作用,改变电极上的电流和电势分布。通常情况下,毛细管的外径很细($0.01 \sim 0.05 \text{ cm}$),但是管口过细会增大参比电极的内阻,还会导致毛细管内外溶液间的杂散电容,在暂态测量时降低电解池的相应速率,甚至引起振荡。最佳的设计是令鲁金毛细管在管口一段足够细,并且采用薄壁材料避免辅助电极的屏蔽,而管体加粗并使用粗壁材料。

六、电解质溶液

电解质溶液大致分为三类:水溶液、有机溶剂溶液和熔融盐。其中,水是最常用的溶剂。非水溶剂,如碳酸酯类溶剂在锂离子电池领域广泛应用。原则上,如果采取适当的预防措施,电化学实验几乎有可能在任何介质中进行。在电解质溶液中,除了电活性物质外,还有溶剂和改善溶液导电性的电解质,有时还添加支持电解质等。

溶剂的选择主要取决于待分析物的溶解度及活性。此外,还要考虑它的性质,如导电性和电化学活性等。

由于水可以溶解大多数化学物,使其进行反应,因此,水是理想的溶剂,大多数电化学反应均是在水溶液中研究的。为了避免普通水中的金属离子和有机物等杂质对研究电极产生影响,尽可能使用纯水。然而,纯水几乎不导电,实际使用过程中需加入适量的具有离子导电性的支持电解质。

电化学研究中也经常用到非水溶剂,如有机溶剂。它具有如下优点:可以溶解不溶于水的物质;能够在比水溶液体系更大的电位、 pH 值和温度范围内进行反应和测定;有些反应生成物在水溶液中将与水发生反应,但是在有机溶剂中可以稳定存在;可以根据溶质溶解后的状态和反应性质的变化灵活选用有机溶剂。有机溶剂选择的条件如下:可以溶解足够量的电解质;具有足够使支持电解质解离的介电常数;常温下是液体,且蒸气压低;毒性小;黏度小;电化学窗口宽;溶剂易于精制和提纯;价格便宜,容易买到。

在溶剂中加入支持电解质可以维持稳定的离子强度,增加溶液的导电性,从而减小溶液欧姆电压降,同时减小研究电极和辅助电极之间的电阻,有助于保持均一的电流和电位分布等。

支持电解质应具备的基本条件有:

- (1) 在溶剂中溶解度较大。
- (2) 电位测定范围大。
- (3) 在整个实验电位范围内都保持惰性,不与体系中的溶剂或者电极反应有关的物质发生反应,且辅助电极表面无特性吸附,不改变双电层的结构。

七、电解池

电解池的结构和安装对电化学测量影响较大,例如:在恒电势极化中,电解池溶液电阻对恒电势仪的测量和极化信号都会有影响;在旋转圆盘电极中,鲁金毛细管的位置直接影响电极表面是否保持层流,因此,正确设计和安装电解池体系是十分重要的。本书中讨论的电解池是指在实验室中进行电化学测量时使用的小型电解池。

1. 电解池材料

电解池的各个部件需要由具有各种不同性能的材料制成,对材料的选择要依据具体的使用环境。电解池材料特别重要的性质是稳定性,要避免电解池使用时材料分解产生杂质,干扰被测的电极过程。电解池制作过程中常用的材料有玻璃、聚四氟乙烯、有机玻璃、聚乙烯、环氧树脂、尼龙(nylon)、聚苯乙烯(polystyrene)等。

(1) 玻璃是最常用的电解池主体材料,它具有很宽的使用温度范围,能在火焰中加工成各种形状。玻璃在有机溶液中十分稳定,在大多数无机溶液中也稳定,但在 HF 溶液、浓碱及碱性熔盐中不稳定。

(2) 有机玻璃,化学名为聚甲基丙烯酸甲酯(polymethylmethacrylate, PMMA), PMMA 具有良好的透光性,价格低廉,易于机械加工,但是由于受到化学稳定性及使用温度限制,应用范围较窄。有机玻璃在浓氧化性酸和浓碱中不稳定,在丙酮、氯仿、二氯乙烷、乙醚、四氯化碳、醋酸乙酯及醋酸等很多有机溶剂中可溶,使用温度不能高于 70 °C。

(3) 聚四氟乙烯(polytetrafluoroethylene, PTFE) 是常用的绝缘封装材料,它具有极佳的化学稳定性,在王水、浓碱中均不发生变化,也不溶于任何有机溶剂。PTFE 具有较宽的使用温度范围,为 $-195 \sim +250$ °C。PTFE 是较软的固体,在压力下容易发生变形,因此适合于封装固体电极,而且 PTFE 具有强憎水性,电解液不易渗入 PTFE 和电极之间,因而具有良好的密封性。

(4) 环氧树脂(epoxy resin)是制造电解池和封装电极时常用的粘结材料。由多元胺交联固化后的环氧树脂化学稳定性较好,在一般的酸、碱、有机溶液中能够保持稳定,耐热性可达 200 °C。