

实 验 电 化 学

陈体銓 編著

厦 门 大 学 出 版 社

内 容 简 介

实验电化学从实验技术角度阐述电化学问题，它是电化学的重要组成部分。全书共分九章，通过24个电化学实验说明各种电化学研究方法的典型应用。它包括旋转圆盘电极、线性电位扫描、阶跃电流、阶跃电位、交流阻抗、光电流、椭偏光、拉曼、红外、*XPS*等。实验内容包括电极界面性质、各类电极反应、吸附、阳极溶解、钝化、电沉积、电催化等常见电化学问题。研究电极涉及汞电极、金属电极、半导体电极和多孔电极。除了水溶液体系外，也给出非水溶液研究体系。涉及面广，反映近代电化学实验进展。

本书可作为物理化学（电化学）专业本科生和研究生的教材和教学参考书，也可供从事电化学研究人员，以及从事化学电源、电镀、电化学防腐、电解、电合成等工程技术人员参考。

前 言

实验电化学通过具体实例综合了电极过程动力学和电化学研究方法的基本内容，它是电化学必不可少的重要组成。本书在编者已实施过的教学基础上进行修订、增补和更新，给出了24个实验。

实验内容包括了最基本的常规电化学方法（旋转圆盘电极、线性电位扫描、阶跃电流、阶跃电位和交流阻抗），同时还给出了反映近代电化学实验进展的新技术，光学和谱学研究方法（光电流、椭圆偏振光、拉曼、红外、XPS等）。选用的电化学体系包括电极界面性质、各种类型电极反应、法拉第和非法拉第吸附、阳极溶解、钝化、电沉积等常见电化学问题。研究电极类型涉及汞电极、金属电极、半导体电极和多孔电极。电解质溶液除水溶液体系外，也有非水溶液体系。本书着重电化学理论基础实验，但也兼顾某些具有实际应用背景的实验内容。

电化学实验是应用电化学仪器对研究体系（电解池）进行激励和检测，对实验数据进行数学处理，从而达到研究目的。因此，电解池装置、电化学仪器和电化学数学方法是电化学实验技术的三个主要方面，分别安排在前三章讨论。然后，按方法分章阐述，每章内容是独立的。在每种类型实验前都简要介绍方法要点，实验内容分节给出。学生实验要点放在以方括号标志的段落中。

本书可作为物理化学（电化学）专业本科生和研究生的教材

和教学参考书，对科研人员也有参考价值。

厦门大学化学系电化教研室的支持，电化学实验教学组的辛勤工作，田昭武教授悉心指导，编者在此表示衷心感谢。书中难免存在错漏之处，敬请专家和读者批评指正。

陈体衍

1992年5月30日于厦门大学

目 录

前言

第一章 电解池装置	(1)
§ 1.1 电解质溶液.....	(1)
§ 1.2 参比电极、盐桥和鲁金毛细管.....	(6)
§ 1.3 研究电极.....	(14)
§ 1.4 辅助电极和电解池.....	(16)
第二章 电化学仪器	(21)
§ 2.1 运算放大器基本应用电路.....	(22)
§ 2.2 恒电位仪电路.....	(31)
§ 2.3 交流阻抗测量技术.....	(40)
§ 2.4 微机与恒电位仪联用技术.....	(54)
第三章 电化学数学方法	(63)
§ 3.1 边值常微分方程组的数值解法.....	(64)
§ 3.2 偏微分方程解析解法——拉普拉斯变换的应用.....	(68)
§ 3.3 偏微分方程数值解法.....	(76)
§ 3.4 实验曲线拟合的最优化方法.....	(92)
第四章 旋转圆盘电极技术	(100)
§ 4.1 概述	(100)
§ 4.2 简单电极反应动力学参数测量	(105)
§ 4.3 金属电极阳极氧化的稳态极化曲线测量	(112)
§ 4.4 应用旋转圆盘电极研究氧阴极还原过程	(119)
第五章 线性电位扫描伏安法	(127)
§ 5.1 概述	(127)

§ 5.2	镍电极在碱性和酸性溶液中的伏安特性	(135)
§ 5.3	马来酸二乙酯阴离子自由基快速异构化的研究	(143)
§ 5.4	在研究吸附行为中的应用	(147)
§ 5.5	小幅度三角波电位伏安法的应用	(149)
第六章	阶跃电位和阶跃电流暂态技术	(154)
§ 6.1	概述	(154)
§ 6.2	方波电流法测量电池内阻	(156)
§ 6.3	阶跃电流法在电池测试中的应用	(158)
§ 6.4	阶跃电流法在研究连串多电子步骤电极反应的应用	(163)
§ 6.5	阶跃电位时间库仑法测定反应物吸附量	(165)
§ 6.6	电化学方法在化学反应动力学研究中的应用	(168)
第七章	交流阻抗技术	(174)
§ 7.1	概述	(174)
§ 7.2	微分电容曲线在研究有机物吸附上的应用	(177)
§ 7.3	简单电极反应的交流阻抗	(184)
§ 7.4	交流阻抗法研究铁在酸性溶液中阳极溶解过程	(189)
§ 7.5	交流阻抗技术在多孔电极研究中的应用	(195)
第八章	半导体电极光电化学	(202)
§ 8.1	基本概念	(202)
§ 8.2	半导体电极光电化学动力学	(211)
§ 8.3	半导体电极平带电位的测定	(218)
§ 8.4	半导体电极光电流的测量	(220)
第九章	谱学电化学方法	(226)
§ 9.1	椭圆偏振光法	(226)
§ 9.2	现场拉曼光谱电化学	(236)
§ 9.3	现场红外反射光谱电化学	(245)
§ 9.4	X光电子能谱	(253)
各章参考文献		(259)

实 验 目 录

1. 恒电位仪电路原理..... (36)
2. 在旋转Pt圆盘上测量 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 电极反应
的动力学参量..... (109)
3. 旋转Fe圆盘电极在硫酸中稳态极化曲线测量..... (118)
4. 应用旋转环盘电极研究在碱性溶液中氧在Pt电极上阴
极还原..... (125)
5. Ni电极在KOH溶液中循环伏安曲线..... (135)
6. Ni电极在 H_2SO_4 溶液中阳极钝化曲线..... (138)
7. 顺式马来酸二乙酯阴离子自由基快速异构化研究..... (145)
8. 光亮Pt电极在 HClO_4 溶液中重复循环伏安曲线以及 Cl^-
离子特性吸附的影响..... (147)
9. Ag粉比表面积的测量..... (149)
10. 锌锰干电池内阻的测量..... (157)
11. 锌锰干电池放电曲线的测量..... (160)
12. 溶解氧在汞膜电极上阴极还原过程..... (164)
13. 在酸性溶液中 I_3^-/I^- 在Pt电极上氧化还原过程..... (166)
14. 应用电化学方法测定KI和 KIO_3 化学反应的速度常数
及其反应级数..... (172)
15. 应用微分电容曲线确定正戊醇在Hg电极上吸附等
温线..... (183)
16. $\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}(\text{Hg})$ 电极反应的交流阻抗..... (188)
17. Fe电极在 H_2SO_4 溶液中阳极溶解过程的交流阻抗..... (193)

18. MnO_2 多孔电极交流阻抗和电位分布的确定	(198)
19. n型GaAs电极在碱性溶液中平带电位测定	(218)
20. n型GaAs电极在 $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ 溶液中光电流伏安曲线	(225)
21. 现场椭圆偏振法研究铝阳极氧化物膜的成长	(234)
22. 现场拉曼光谱法研究硫脲在银电极上吸附	(242)
23. 现场富利叶变换红外反射光谱法研究正丙醇在Pt电极 上的氧化	(248)
24. X光电子能谱研究锌镀层铬酸钝化膜的组成	(256)

第一章 电解池装置

电解池装置的设计是电化学实验首要考虑的问题，它是研究体系的基本装置。图1.1给出电解池装置的基本部份，包括研究电极，电解质溶液，提供极化电流回路的辅助电极，测量电极电位的参比电极，以及电解池容器。

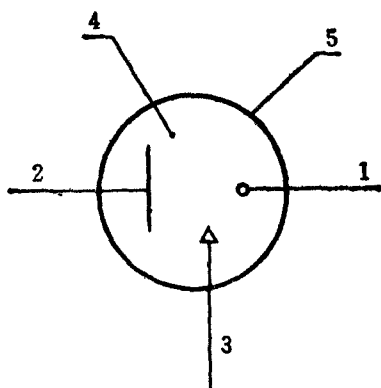


图1.1 电解池装置示意图

1. 研究电极；2. 辅助电极；3. 参比电极；
4. 电解质溶液；5. 电解池容器。

双电极电解池装置是将参比电极和辅助电极共用一个电极，这在电化学实验中很少用，一般都用上述三电极电解池装置。

§ 1.1 电解质溶液^[1]

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，有时还加有pH缓冲剂。最常见电解质溶液是水溶液，溶剂是 H_2O ，电解质有 H_2SO_4 、 HCl 、 HClO_4 、 LiOH 、 KOH 、 NaOH 、 KCl 、 NaCl 、 KClO_4 等。尽管它们在电化学领域中占有重要地位，但是它们不是电解质溶液的全部，特别对许多有机物质是不适用的。不少有机物质不溶于水中，需要采用其他的溶剂。上述电解质在水中有很好的溶解度和离解度，但在其他溶剂中未必适用，需要更合适的盐类。

溶剂有不同的分类方法。依据溶剂中质子在质子化过程的活性分为质子活性溶剂和质子惰性溶剂两类，这对于电化学应用似乎比较合适。因为质子化过程对电极反应过程，特别对阴极还原过程影响甚大。在质子高活性介质中，质子化过程一般发生在传荷过程之前。已质子化物质与未质子化物质相比，还原已质子化物质一般可以在更正电位下进行。在质子中等活性介质中，未质子化物质还原成自由基阴离子，并快速质子化为自由基。这自由基的进一步还原要比还原未还原物质容易的多。因此，在质子活性的溶剂中，质子化过程将使电极反应过程变得复杂。与此相反，在质子惰性介质中，传荷过程形成的自由基可以作为产物稳定存在着，还原自由基比还原未还原物质更困难。因此，在质子惰性溶剂中，电极反应历程比较简单，形成自由基的单电子反应居多。

质子活性溶剂常见有 H_2O 、 CH_3OH 、 H_2SO_4 (98~99%)、 $\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{CH}_3\text{OH} = 1 : 1$ 的混合液、 HAC 、 NH_3 、 EDA (乙二胺) 等。中性溶剂有 H_2O 和 CH_3OH 。 CH_3OH 电化学性质与 H_2O 十分类似。对于难溶于水的电活性物质，可使用 CH_3OH 代替水做溶剂。适用于 CH_3OH 的电解质有 NH_4Cl 、 LiCl 、 HCl 、 KOH 、 NaClO_4 等。 H_2SO_4 及其甲醇混合液常在工业电解中作溶剂，无需另加电解质，不过要注意氧化和磺化的影响。 HAC 是很好的酸性溶剂，可以溶解很多物质。适量加 HClO_4 到包含有乙醇的

HAC中,既提高了酸度又可移走化学反应产生的水。适合于 HAC 溶剂的电解质有 NaOAC 、 NH_4OAC 、 LiCl 、 HCl 、 H_2SO_4 、 HClO_4 、 NaClO_4 、TBAP, TBAT等。 NH_3 适用于低温研究的碱性溶剂, 液态温度范围为 $-77.7^\circ\sim-33.4^\circ\text{C}$ 。适用电解质有 NH_4Cl 、 NH_4NO_3 、 KNO_3 、 NaClO_4 等。EDA 可在常温使用的碱性溶剂, 不过它特别容易被氧化, 仅适用于在阴极还原反应时作溶剂。适用电解质有 LiCl 和 NaNO_3 。

质子惰性溶剂有乙腈(CH_3CN)、二甲基甲酰胺(DMF)、吡啶(pyridine)、二甲基亚砷(DMSO)、无水丙酮、丙烯碳酸盐(PC)、四氢噻吩砷等。电解质常用四乙基或四丁基的季胺阳离子(Et_4N^+ 或 Bu_4N^+)分别与卤素阴离子(Cl^- 、 Br^- 、 I^-)、过氯酸根阴离子(ClO_4^-)和四氟硼酸根阴离子(BF_4^-)组成各种盐类。 Et_4N^+ 和 Bu_4N^+ 的缩写分别是TEA和TBA。 Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , BF_4^- 的缩写分别是C、B、I、P、T。如TBAT代表 Bu_4NBF_4 盐, TEAP代表 Et_4NClO_4 盐。表1.1和表1.2给出各种电解质在不同溶剂中的溶解度和导电性。

在选择电解质溶液时, 可用于研究的电极电位范围和溶剂介电常数是经常要考虑的两个问题。电极电位范围既决定于电极材料, 也与溶剂和电解质有关, 见图1.2。对质子惰性溶剂配置的电解质溶液, 可用于研究的电极电位范围比较宽。一般来说, 要还原溶剂是很困难的, 阴极还原电位上限主要决定于电解质抗还原能力。阳极氧化电位上限主要决定于溶剂抗氧化能力。溶剂介电常数是重要参量, 介电常数愈大, 盐在这介质中离解愈好, 电解质溶液导电性也愈好。水的介电常数为80, $0.5M$ 盐水溶液的电导率可期望达到 $10^{+2}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 。对于乙腈和二甲基亚砷的中等介电常数(20-50), 则需要大于 $1M$ 盐浓度才能达到同样电

表1.1 各种四烷基季胺盐在不同溶剂中的溶解度和溶液的比电阻 (25℃)

电解质	乙腈		1,2-二甲氧基乙烷		四氧呋喃		二甲基甲酰胺	
	溶解度	比电阻	溶解度	比电阻	溶解度	比电阻	溶解度	比电阻
	$g/100ml$ (浓度, M)	$\Omega \cdot cm$	$g/100ml$ (浓度, M)	$\Omega \cdot cm$	$g/100ml$ (浓度, M)	$\Omega \cdot cm$	$g/100ml$ (浓度, M)	$\Omega \cdot cm$
Et_4NClO_4	26(1.13)	26(0.60)	(<0.01)		(<0.01)		23(1.00)	52(0.60)
$n-Bu_4NClO_4$	70(2.05)	37(0.60)	31(1.10)	312(1.0)	50(1.48)	368(1.0)	79(2.29)	77(0.60)
Et_4NBf_4	37(1.69)	18(1.0)	(<0.01)		(<0.01)		27(1.24)	38(1.0)
$n-Bu_4NBf_4$	71(2.21)	31(1.0)	53(1.70)	228(1.0)	65(2.02)	373(1.0)	75(2.34)	69(1.0)
Et_4NBr	7.8(0.37)		(<0.01)		(<0.01)		4.1(0.19)	
$n-Bu_4NBr$	66(1.99)	48(0.60)	(<0.1)		4.8(0.14)		52(1.57)	106(0.60)

表1.2 各种离子在不同溶剂中的极限离子电导率(25°)

离子	λ°								
	水	丙酮	乙腈	丙烯 碳酸盐	硝基甲烷	硝基苯	二甲基 甲酰胺	二甲基 亚砷	四氢噻 吩砷(40℃)
H ⁺	349.8	90	100		63		35	16	
Li ⁺	38.7	72.8	69.3	7.3	55		25.0	11.4	4.3
Na ⁺	50.1	78.4	76.9		58	16.3	29.9	13.5	3.6
K ⁺	73.5	80.6	83.6	12.0	60	17.8	30.8	13.9	4.0
Me ₄ N ⁺	44.9	97.7	94.5		54.5	17.1	38.9	18.6	4.3
Et ₄ N	32.7	89.0	84.8	13.3	47.6	16.4	35.6	17.1	4.0
n-Bu ₄ N ⁺	19.5	67.3	64.1	9.4	34	11.9	25.9	11.6	2.8
Cl ⁻	76.4	105.2	98.4	20.2	62.5	22.2	55.1	24.2	9.3
Br ⁻	78.1	115.9	100.7	19.3	62.9	21.6	53.6	24.3	8.9
I ⁻	76.8	113.0	102.4	18.8	62	20.4	52.3	24.0	7.2
NO ₃ ⁻	71.5	120.1	106.4		64	22.6	57.3	27.0	
BF ₄ ⁻			108.5						
PF ₆ ⁻			104.2						6.0
ClO ₄ ⁻	67.3	115.3	103.7	18.8	64	20.9	52.4	24.7	6.7

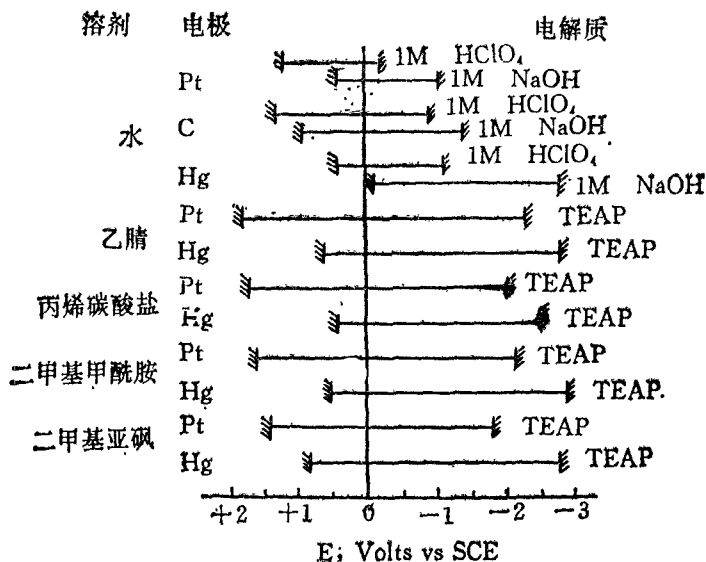


图1.2 不同电极材料在不同电解质溶液中可使用的电极电位范围

导率。若用低介电常数的溶剂，如四氢呋喃（7.4）就要更高的浓度才能获得合适的电导率溶液。

§ 1.2 参比电极、盐桥和鲁金毛细管^[2]

水溶液参比电极常见有氢电极、氯化银电极、甘汞电极、硫酸亚汞电极和氧化汞电极。图1.3给出上述电极示意图。表1.3给出它们的电极电位值。

氢电极是最重要参比电极。镀Pt黑前的光亮Pt片应经体积比为12M HCl : 16M HNO₃ : H₂O = 3 : 1 : 4的混合液浸泡后，用16M HNO₃漂洗。用蒸馏水冲洗干净后将它放入0.01M H₂SO₄溶液中阴极还原数分钟，除去表面氧化物。将电极

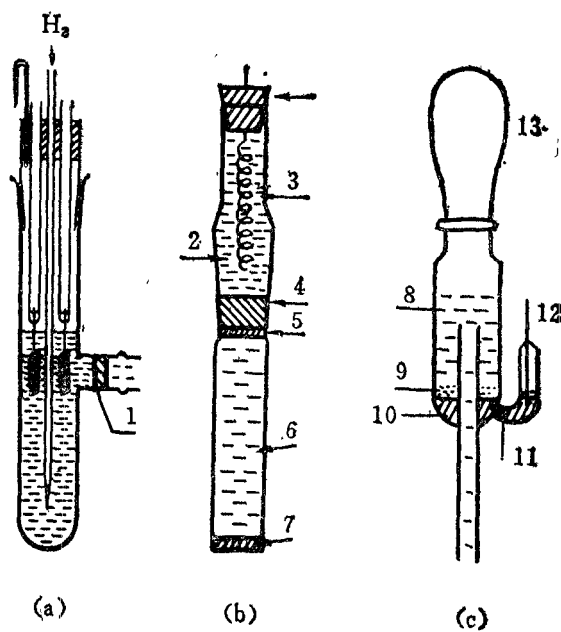


图1.3 水溶液参比电极。(a)氢电极；(b)氯化银电极；
(c)甘汞或氧化汞或硫酸亚汞电极。

1,5,7超细烧结玻璃；2. 饱和AgCl的3.5MKCl；3. 覆盖AgCl的Ag丝；4. 4%琼脂和3.5MKCl；6. 3.5MKCl盐桥；8. KCl or KOH or H₂SO₄水溶液；9. Hg₂Cl₂ or HgO or Hg₂SO₄粉；10. Hg；11. Pt丝；12. 铜丝；13. 吸管帽。

表1.3 各种水溶液参比电极电位值 (25℃)

名 称	电 极	$V_{us\ NHE}$
饱和甘汞电极	Hg/Hg ₂ Cl ₂ , Sat. KCl	0.241
甘汞电极	Hg/Hg ₂ Cl ₂ , 1MKCl	0.280
硫酸亚汞电极	Hg/Hg ₂ SO ₄ , Sat. K ₂ SO ₄	0.640
	Hg/Hg ₂ SO ₄ , 0.5MH ₂ SO ₄	0.680
氧化汞电极	Hg/HgO, 1MKOH	0.926
氯化银电极	Ag/AgCl, Sat, KCl	0.197

取出清洗后应立即镀Pt黑。用两个小烧杯，中间用盐桥连通，避免辅助电极析氯的影响。镀液为 $0.072\text{M}(3.5\%) \text{H}_2\text{PtCl}_6 + 1.3 \times 10^{-4}\text{M}(0.005\%) \text{Pb}(\text{AC})_2$ ，其中 $\text{Pb}(\text{AC})_2$ 是防止Pt黑中毒，提高氢电极使用寿命。在搅拌情况下，用阴极还原电流密度 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ （应防止阴极出现气泡），电镀10min，Pt电极表面将沉积黑色的Pt镀层。已镀Pt黑电极应浸在蒸馏水中保存。氢电极通入的氢气流量控制在1~2气泡/sec（气管内径约1mm）。氢气要严格除氧。为了防止浓度变化，气体可先经同浓度电解液后再进入氢电极中。

氯化银电极是另一重要参比电极。Ag丝经3M HNO_3 和蒸馏水漂洗后，在0.1M HCl 溶液中，用电流密度 $0.4\text{mA}/\text{cm}^2$ 阳极氧化30min，Ag丝表面将覆盖AgCl沉积物。新鲜AgCl颜色是深棕色，然后逐渐变成淡棕色或者棕色。取出清洗后的颜色逐渐变成粉红色或者梅红色。已覆盖AgCl的Ag丝不能浸在纯KCl溶液中，应浸在已被AgCl饱和的KCl溶液中。否则由于络合反应 $\text{AgCl} + \text{Cl}^- = \text{AgCl}_2^-$ 将使覆盖物AgCl转变成可溶的络合物阴离子而脱落。

甘汞、硫酸亚汞和氧化汞参比电极的结构大体相同，见图1.3c。它们的差别是在Hg表面放置不同的化合物，依次是 Hg_2Cl_2 ， Hg_2SO_4 和 HgO 。电解质溶液依次采用KCl， H_2SO_4 ，KOH水溶液，分别适用于中性、酸性和碱性的电解质溶液。饱和甘汞电极已有商品化产品，是最常用的参比电极。

上述参比电极不能直接用于质子惰性溶剂。氢电极中Pt黑对许多有机溶剂有催化分解作用，易于中毒。氯化银电极表面的AgCl在水溶液中是难溶的，但在许多有机溶剂中是可溶的。亚汞化合物在不少有机溶剂中会发生歧化反应。因此，在质子惰性溶剂的电解质溶液中使用参比电极有两种办法：其一，通过盐桥使用

水溶液参比电极，见下述。其二，采用银离子参比电极。

银离子参比电极可直接用于质子惰性溶剂，如乙腈，DMSO，DMF等。这种电极制备很简单，将银丝直接插在包含有 $0.001 \sim 0.01 M AgNO_3$ 或且 $AgClO_4$ 的质子惰性溶剂电解质溶液中即可，见图1.4。银离子电极是可逆的，电极电位的重视性和稳定性也很好。不过要准确标出它相对于水溶液参比电极电位值有困难，因为

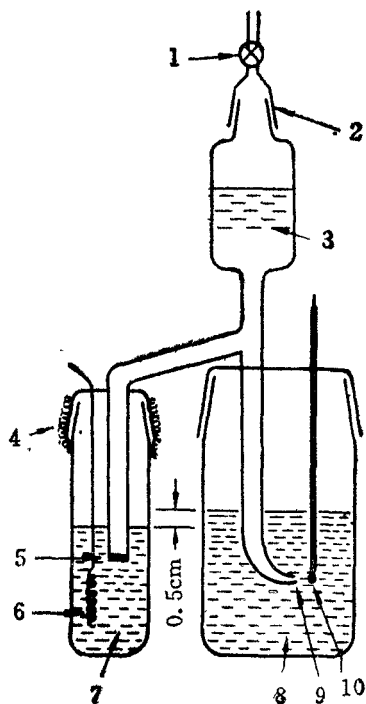


图1.4 直接用于有机溶剂的银离子参比电极。

1. 这活塞为了盐桥电解质溶液能流出清洗烧结玻璃和毛细管；2. 用溶剂密封磨口；3. $0.1 M TEAP$ 电解液；4. 固定磨口弹簧；5. 烧结玻璃；6. Ag 丝；7. $0.01 M AgNO_3 + 0.1 M TEAP$ ；8. 包含待研究物质的 $0.1 M TEAP$ 溶液；9. 鲁金毛细管；10. 研究电极。

这里存在着水溶液和非水溶液之间的液接电位。如水溶液SCE：盐桥： $0.01 M AgNO_3 / Ag$ （乙腈）的电池，当使用 $0.1 M NaClO_4$ 的乙腈盐桥时，该电池电压为 $0.253 V$ 。若不用盐桥电池电压为 $0.300 V$ 。因此，在注明电位时除了指出相对的参比电极外，还