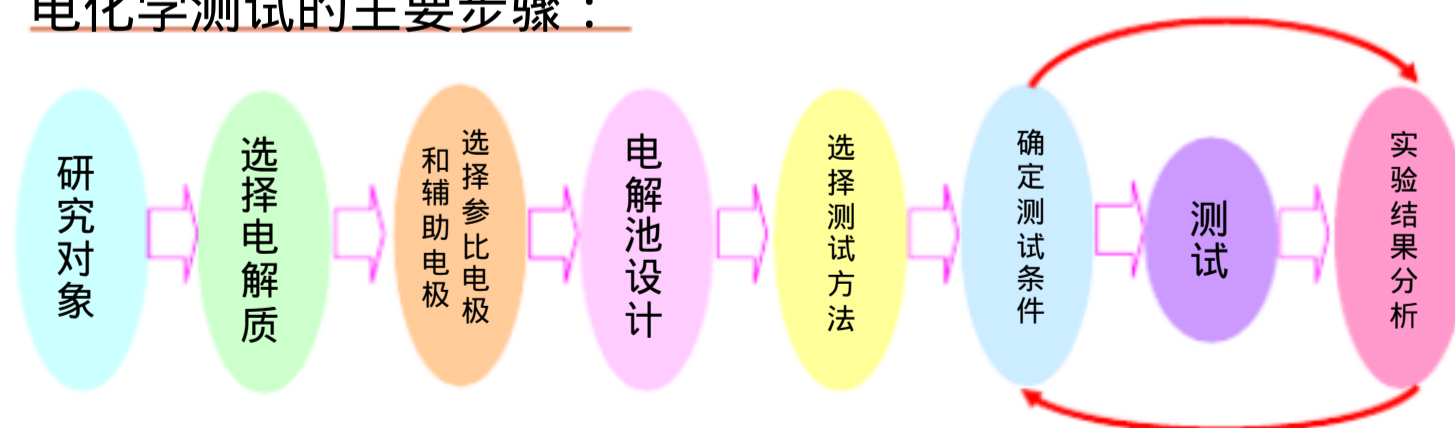


二、电化学测试的基础知识

电化学测试的主要任务：

通过测试包含电极过程动力学信息的电位、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，从而研究电极过程的各个基本过程。

电化学测试的主要步骤：

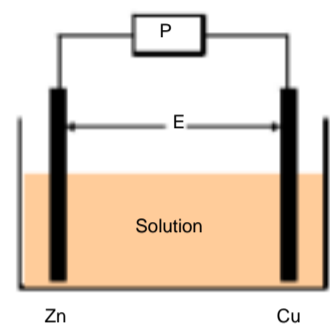


电极电位的测量

1. 电极电位

电极体系中，两类导体界面所形成的 相间电位 ，即电极材料和离子导体的 内电位差 。

绝对电极电位是不可测量的，测量的都是相对电极电位。



$$E = \left(\overset{\text{Zn}}{\underset{\text{Zn}}{\text{---}}} - \overset{\text{s}}{\underset{\text{s}}{\text{---}}} \right) + \left(\overset{\text{s}}{\underset{\text{s}}{\text{---}}} - \overset{\text{Cu}}{\underset{\text{Cu}}{\text{---}}} \right) + \left(\overset{\text{Cu}}{\underset{\text{Cu}}{\text{---}}} - \overset{\text{Zn}}{\underset{\text{Zn}}{\text{---}}} \right)$$
$$= \overset{\text{Zn}}{\underset{\text{Zn}}{\text{---}}} \text{ s} + \text{ s } \overset{\text{s}}{\underset{\text{s}}{\text{---}}} \text{ Cu} + \text{ Cu } \overset{\text{Cu}}{\underset{\text{Cu}}{\text{---}}} \text{ Zn}$$

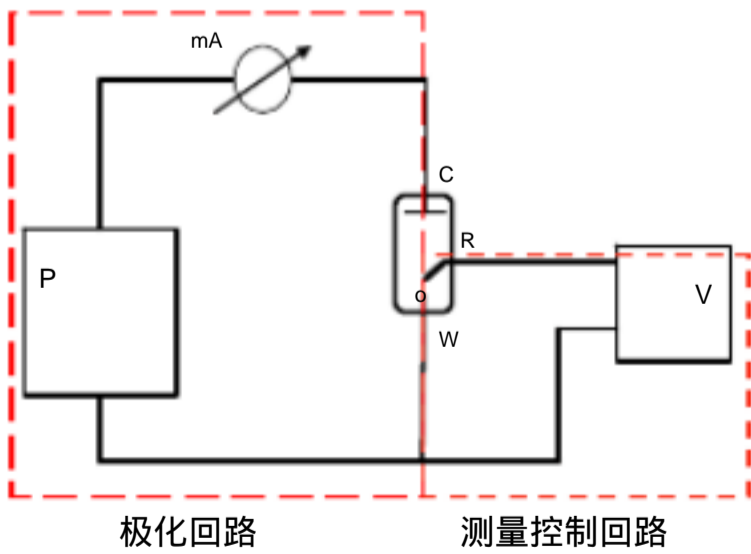
2. 相对电极电位

待测电极与参比电极组成一个原电池回路，所测出的电池端电压 E 即为待测电极的相对电位。

极化条件下的电极电位测量

1. 三电极体系 (tri-electrode system)

- 电极极化时
- a. 辅助电极也会发生极化，不能作为电位比较的标准
 - b. 极化电流在研究电极和辅助电极之间溶液上引起的欧姆降也将附加到被测的电极电位中，造成测量误差



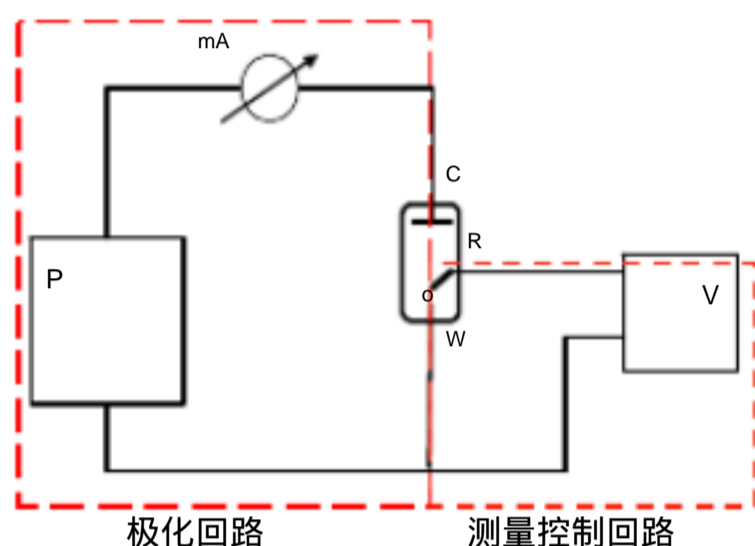
- W: 工作电极 (Work electrode)
- R: 参比电极 (Reference electrode)
- C: 辅助电极 (Counter electrode)
- P: 电源
- mA: 电流表
- V : 测量或控制电极电位的仪器

极化条件下的电极电位测量

1. 三电极体系 (tri-electrode system)

电极极化时

- a. 辅助电极也会发生极化，不能作为电位比较的标准
- b. 极化电流在研究电极和辅助电极之间溶液上引起的欧姆降也将附加到被测的电极电位中，造成测量误差



极化回路中有极化电流流过，可对极化电流进行测量和控制。

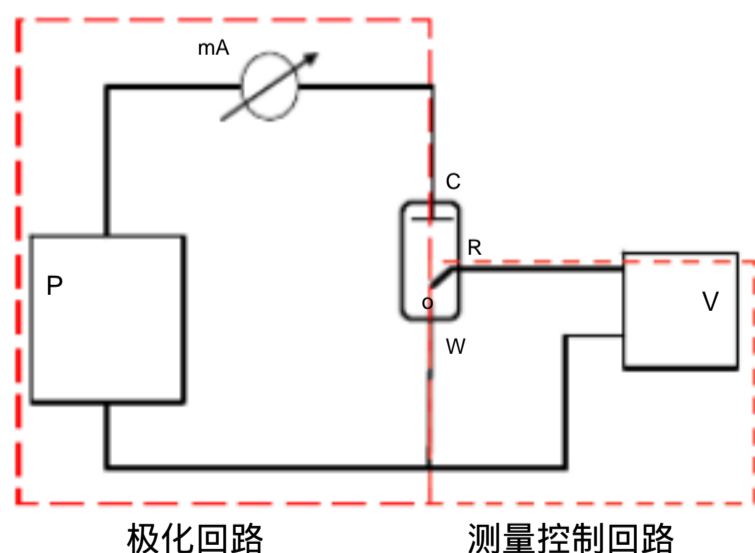
在测量控制回路中，对研究电极的电位进行测量和控制。由于回路中没有极化电流流过，只有极小的测量电流，所以不会对研究电极的极化状态以及参比电极的稳定性造成破坏。

极化条件下的电极电位测量

1. 三电极体系 (tri-electrode system)

电极极化时

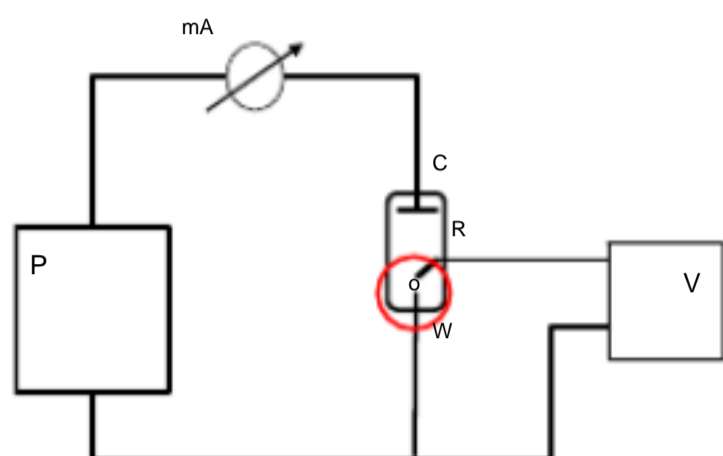
- a. 辅助电极也会发生极化，不能作为电位比较的标准
- b. 极化电流在研究电极和辅助电极之间溶液上引起的欧姆降也将附加到被测的电极电位中，造成测量误差



采用三电极体系，既可使研究电极的界面上通过极化电流，又不妨碍研究电极电极电位的控制和测量，同时实现对电流和电位的测量和控制。

极化条件下的电极电位测量

2. 极化时电极电位测量的主要误差来源



极化回路和测量回路的公共部分：

- a. 研究电极
- b. 参比电极和研究电极之间的溶液

在测量回路中，测试电流非常小 ($< 10^{-7}$ A)，由测量回路电流造成的压降可以忽略。

在极化回路中，极化电流在溶液电阻 (R_u) 上产生一个可观的电压降，溶液欧姆压降，其位于参比和研究电极之间，将附加在测量电极电位上，成为测量误差的主要来源。

极化条件下的电极电位测量

$$iR_u = J \frac{L}{k}$$

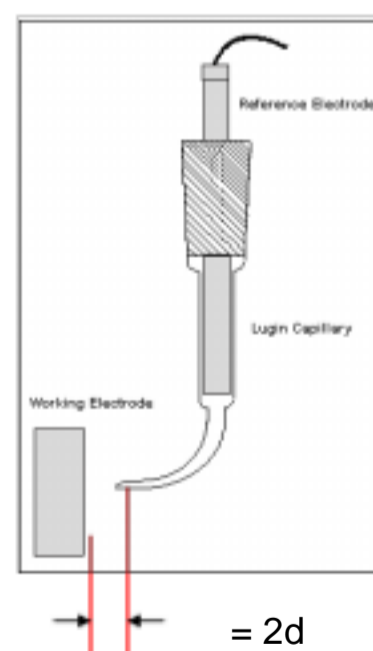
J: 极化电流密度； L: 参比距电极表面的距离； k: 溶液电导率

3. 提高电极电位测量精度的措施

- a. 加入支持电解质，提高溶液的导电性。
- b. 使用鲁金 (Luggin) 毛细管。

Luggin capillary: 通常用玻璃管或塑料管制成，靠近研究电极一端拉的很细，另一端与参比相连。

注意：当 Luggin 毛细管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会产生屏蔽作用，改变电极上电流和电位的分布。



极化条件下的电极电位测量

4. 参比电极 (Reference electrode)

参比电极的性能直接影响着电极电位测量的稳定性、重现性和准确性。不同场合对参比电极的要求不尽相同，应根据具体对象合理选择参比电极。

参比电极选择的一般要求：

- 参比电极应为可逆电极，电化学反应处于平衡状态，可用能斯特方程计算不同浓度时的电位值；
- 参比电极不易极化，以保证电极电位比较标准的恒定；
- 参比电极应具有较好的恢复特性：断电或温度恢复，电极电位能够很快恢复到原来的数值，不发生滞后；

极化条件下的电极电位测量

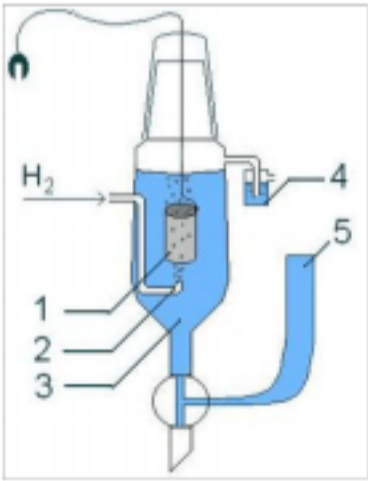
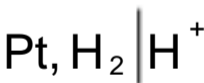
- 参比电极具有良好的稳定性：温度系数要小，电极电位随时间变化要小；
- 参比电极具有良好的重现性：不同人、不同批次制备的电极的电极电位要相同。重现性：热力学体系研究：0.02mV，动力学测试：不超过 1mV；
- 电极的制作、使用和维护简单方便；
- 具体选用参比电极时，应考虑使用的溶液体系。一般采用同种离子溶液的参比电极，如在氯离子的溶液中采用甘汞电极；在硫酸根离子的溶液中采用汞-硫酸汞电极；在碱性溶液中采用汞-氧化汞电极。这样，可以避免研究电极体系和参比电极体系间溶液的相互作用和相互污染。

极化条件下的电极电位测量

5. 常用水溶液参比电极

电极种类	电极反应	标准电极电位	使用场合
标准氢电极	酸性： $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2$ 碱性： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$	0 V (任意温度)	酸性和碱性
饱和甘汞电极	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^{-}$	0.2412 (25oC)	Cl^{-} 离子
汞/氧化汞电极	$\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{OH}^{-}$	0.098 (25oC)	碱性
汞/硫酸汞电极	$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	0.616 (25oC)	硫酸溶液
银/氯化银电极	$\text{AgCl} + \text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^{-}$	0.222 (25oC)	Cl^{-} 离子

几种常用的水溶液体系参比电极



标准氢电极

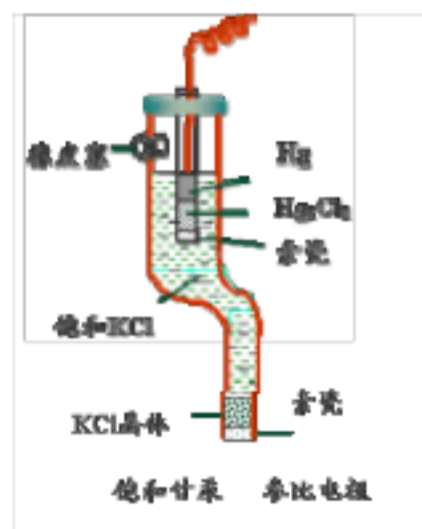
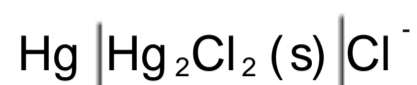
氢电极的电极反应

酸性溶液： $2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2$

碱性溶液： $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightleftharpoons \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$

- a. 在任何温度下，氢电极的标准电极电位均为 0。
- b. 制作方法：通常是将镀有一层海绵状铂黑的铂片，浸入到 H^{+} 浓度为 1.0mol/L 的酸溶液中，在 298.15K 时不断通入压力为 1atm 的纯氢气，使铂黑吸附 H_2 气至饱和，使得铂片就好像是用氢制成的电极一样。
- c. 在镀铂黑前，铂片电极可先放在王水中浸洗一下。然后在浓硝酸中浸洗，再用蒸馏水清洗。为了除去 Pt 表面的氧化物，在电镀前可把电极在 0.005mol/L 硫酸中阴极极化 5min，再用蒸馏水洗净。

几种常用的水溶液体系参比电极



饱和甘汞电极

电极反应为： $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$

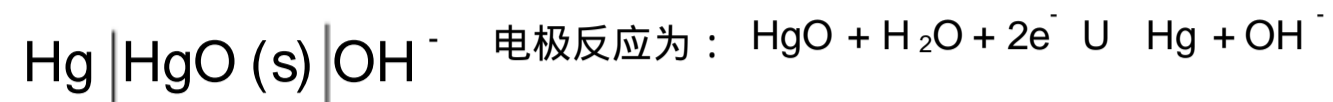
电极电位为： $E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$

- 甘汞电极是汞和甘汞与不同浓度的 KCl 溶液组成的电极，它的电极电位可以与标准氢电极组成电池而精确测定，所以又称这种电极为 二级标准电极。它的电极电位随氯离子的浓度不同而不同。
- 在 25°C 下，饱和甘汞电极的电极电位为 0.2412V。
- 在电极内部有一根小玻璃管，管内的上部放置汞，它通过封在玻璃管内的铂丝与外部的导线相联；汞的下部放汞和甘汞的糊状物。为了防止它们脱落，在小玻璃管的下部用脱脂棉或多孔性陶瓷封口，小玻璃管浸入 KCl 溶液内。
- 甘汞电极的下端用多孔性陶瓷封口，以减缓液体的流出速度，在使用的时候，可以把上部的橡皮塞打开，使电极管内的溶液以很慢的速度流出，以阻抑外界溶液渗入电极管内。

甘汞电极的使用注意事项

- 如果被测溶液中不允许含有氯离子，应避免直接插入甘汞电极，应使用盐桥。
- 甘汞电极不宜在强酸、强碱介质中，由于液体接界电位比较大，而且电极容易被氧化。
- 不能将甘汞电极长时间浸在被测溶液中。
- 使用前，先将电极侧管上的小橡皮塞及弯管下端的橡皮套取下，以借着重力使管内的氯化钾溶液维持一定的流速与被测溶液通路。
- 安装电极时，要使甘汞电极中氯化钾溶液的液面与待测溶液的液面有一定的高度差，防止待测溶液向甘汞电极中扩散。
- 对于要求较高的实验，甘汞电极需在恒温下工作，以免受温度的影响。
- 每隔一段时间，要测试一下电极的内阻，阻值不能超过规定值，一般 10k Ω 。
- 当电极内氯化钾溶液的液面低于电极内管管口时，应从加液口注入饱和氯化钾溶液。
- 在饱和甘汞电极中应保留少许氯化钾晶体，以保证溶液的饱和度
- 注意保持甘汞电极的清洁，不得使灰尘或局外粒子进入电极内部。

几种常用的水溶液体系参比电极



电极反应为： $\text{HgO} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{OH}^-$

$$\text{电极电位为： } E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{OH}^-}$$



Hg/HgO 电极

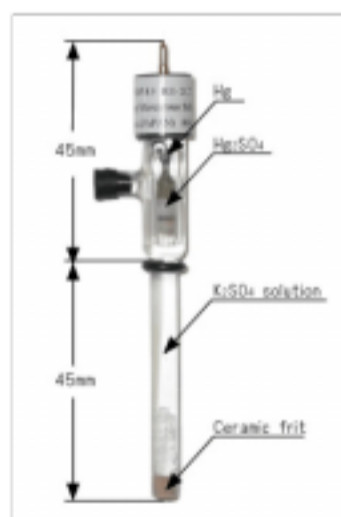
- 在25°C下，汞/氧化汞电极的标准电极电位为 0.098V。
- 在玻璃管内铺一层汞，汞上面放置汞-氧化汞糊状物。氧化汞有红色和黄色氧化汞两种，制作汞-氧化汞电极时应采用红色氧化汞，原因是红色氧化汞制成的电极能较快地达到平衡。
- 汞-氧化汞糊状物的制作方法为：在研钵中放一些红色氧化汞，并滴加几滴汞，充分研磨均匀，使其颜色比原氧化汞的颜色更深一些，然后加几滴所用的碱液，进一步研磨。注意所加碱液不能太多，磨成后的糊状物应是比较“干”的。然后加到电极管中，铺在汞的表面，在电极管中加 KOH 或 NaOH 溶液后，糊状物能充分吸收碱液。电极用铂丝作为引线。

几种常用的水溶液体系参比电极



电极反应为： $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$

$$\text{电极电位为： } E = E^0 - \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{SO}_4^{2-}}$$



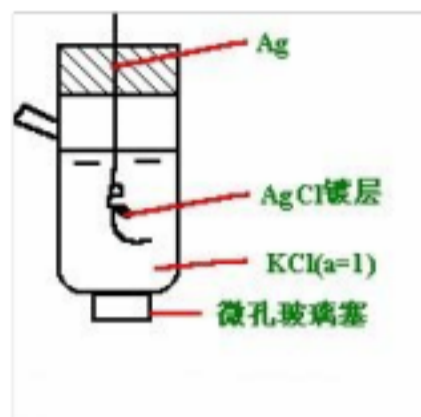
Hg/Hg₂SO₄电极

- 在25°C下，汞/硫酸汞电极的标准电极电位为 0.616V。
- 其制作方法与甘汞电极完全相同，只不过将甘汞糊换成了硫酸汞糊。

几种常用的水溶液体系参比电极



电极反应为： $\text{AgCl} + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag} + \text{Cl}^-$



Ag/AgCl 电极

$$\text{电极电位为： } E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

- 在 25°C 下，银 / 氯化银电极的标准电极电位为 0.222V。
- 制作方法：将银丝作为阳极在含 Cl^- 溶液中电解沉积上一层氯化银，插入一定浓度的氯化钾溶液中即可构成。
- AgCl 在水中的溶解度是很小，但在较浓的 KCl 溶液中，由于 AgCl 和 Cl^- 离子能生成络合离子 AgCl_2^- ，会使 AgCl 的溶解度显著增加，因此，为保持电极电位的稳定，所用的 KCl 溶液需预先用 AgCl 饱和。另外，AgCl 见光会发生分解，因此应尽量避免电极直接受阳光照射。

自制参比电极质量的评定

- 两个电极之间的电极电位差 $< 1\text{mV}$ ；
- 参比电极的电极电位一般只同一种阴离子的活度有关，且阴离子浓度较低时可用浓度代替活度，所以 电极电位基本上同阴离子的浓度的对数成正比，因此将自制电极浸入含有不同浓度阴离子的溶液中，测量其电极电位，用 $E - \ln[\text{anion}]$ 作图，应是一条直线，截距即为参比电极的标准电极电位，实验值与理论值比较，即可知其质量。

$$E = E^0 - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

电解池 (electrolytic cell)

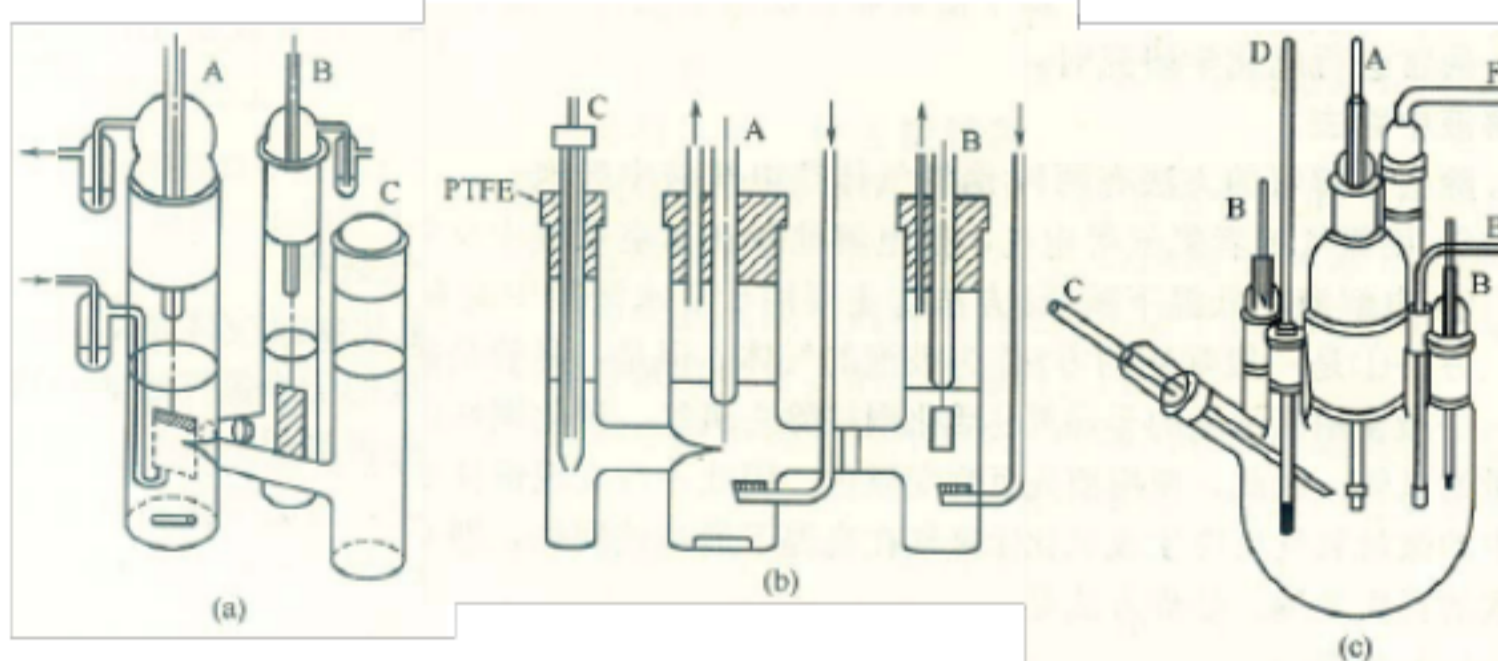
电解池设计要求：

- 电解池体积要适当，确定一个适当的研究电极面积和溶液体积比，以保证溶液本体浓度不随反应的进行而改变；
- 研究电极体系和辅助电极体系之间要隔开，防止辅助电极产物影响被测体系；
- Luggin 毛细管的位置应该选择得当；
- 正确选择辅助电极的形状、大小和位置，保证研究电极表面的电流分布均匀。
一般来说，辅助电极的面积应大于研究电极，形状应与研究电极的形状相吻合，放置在与研究电极相对称的位置上。这样才能保证研究电极表面各处电力线均匀分布。为了使研究电极充放电完全，辅助电极要过量 4-5 倍以上。

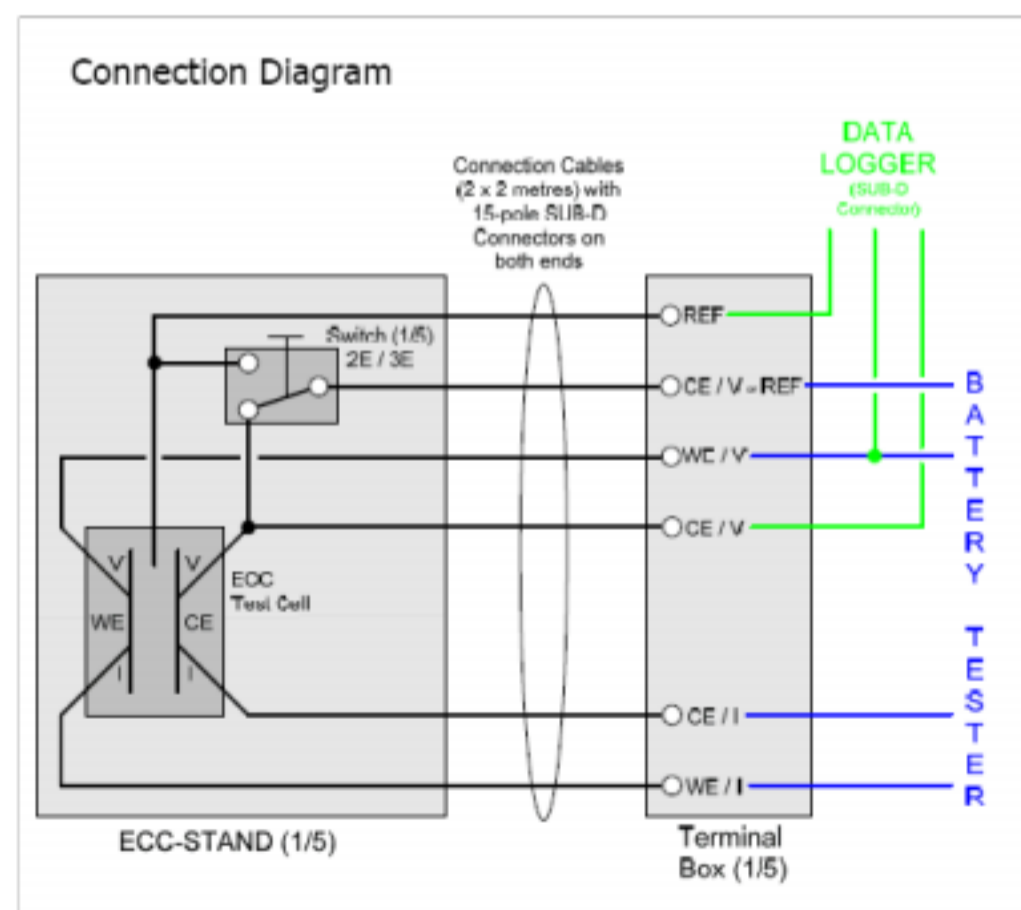
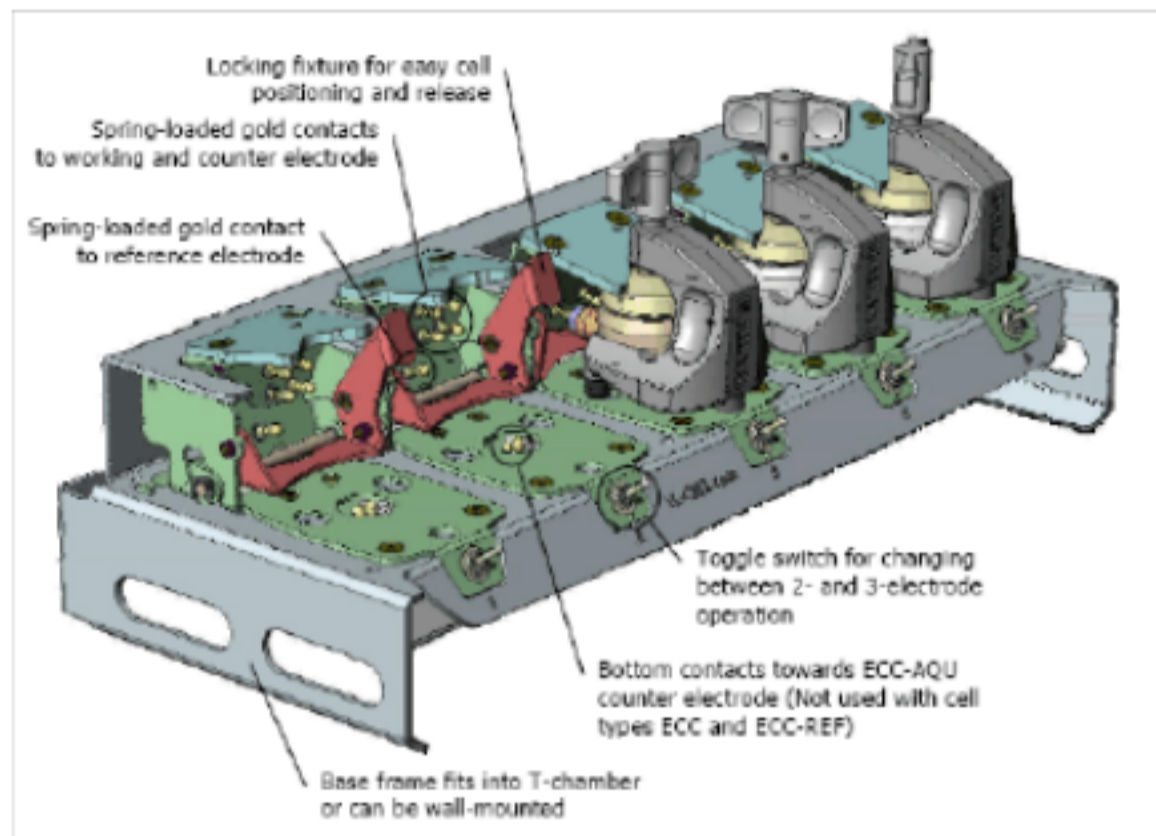
电解池材料选择：

材料稳定性要好，避免使用时产生杂质，干扰被测的电极过程。一般是玻璃、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚三氟氯乙烯 (Kel-F)、有机玻璃 (PMMA)、聚乙烯 (PE)、环氧树脂、橡胶、尼龙等。

几种常见的电解池



A—研究电极；B—辅助电极；C—参比电极；D—温度计；E—进气管；F—出气管



电解质溶液 (Electrolyte)

电解质体系用溶剂

1.水

高纯度水：一般离子交换水蒸馏或二次蒸馏水

纯水几乎不导电，因此电解质溶液要具有良好的导电性，需要加入具有离子导电性的支持电解质。

2.有机溶剂

优点：1) 可以溶解不溶于水的物质

2) 有些反应的生成物可能与水反应，但可在有机溶液中稳定存在

3) 能在比水溶液体系具有更大的电势、PH值和温度范围内进行实验

作为有机溶剂，应具备下列条件：

1) 可溶解足够量的支持电解质 2) 具有足够使支持电解质离解的介电常数（一般大于10）3) 常温下为液体，且蒸气压较小 4) 黏度不能太大 5) 电势窗口要大 6) 除水容易 7) 价格便宜且毒性小

电解质溶液 (Electrolyte)

常用溶剂的物理性质 (25oC)

溶剂	简称	沸点 /℃	凝固点 /℃	密度 /(g/cm³)	黏度 /cP	介电常数	导电率 /(S/cm)
水	H ₂ O	100	0	0.997	0.894	78.3	5.49 × 10 ⁻⁸
无水醋酸	HOAc	140	-73.1	1.0691	0.78	20.17	5 × 10 ⁻⁶
甲醇	MeOH	64.7	-97.7	0.787	0.54	32.2	1.5 × 10 ⁻⁹
四氢呋喃	THF	66	-108.5	0.889	1.75	7.58	—
碳酸丙烯酯	PC	241.7	-49.2	1.2	4.9	64.9	1 × 10 ⁻⁸
硝基甲烷	NM	101.2	-28.5	1.13	3.56	35.9	5 × 10 ⁻⁵
乙腈	AN	81.6	-45.7	0.777	4.1	36	6 × 10 ⁻¹⁰
二甲基甲酰胺	DMF	152.3	-61	0.944	3.9	37	6 × 10 ⁻⁸
二甲亚砜	DMSO	189	18.55	1.096	4.1	46.7	2 × 10 ⁻⁴

电解质溶液 (Electrolyte)

3.离子液体 (室温熔融盐)

一类不含任何中性分子，由有机阳离子和无机阴离子组成，在室温或低温 (-97 ~ 200°C)下为液体的盐。既可以作为溶剂，也可作为电解质。

优点：

- 1) 几乎无蒸气压，无可燃性，无着火点，使用和贮藏中不会蒸发，可循环使用，不污染环境
- 2) 高的热稳定性和化学稳定性，在宽广的温度范围内处于液态
- 3) 离子电导率高，分解电压高，电化学窗口大，达 3~ 5V
- 4) 热容量大
- 5) 对无机物和有机物有良好的溶解能力
- 6) 可通过改变组成比例调节其物理化学性质

电解质溶液 (Electrolyte)

支持电解质

- 条件：
- 1) 溶解度要大，至少是电活性物种的 50-100倍
 - 2) 电势范围大，在实验范围内保持惰性
 - 3) 不与体系中的溶剂或电极反应有关的物质发生反应，且对电极表面无特性吸附，不改变双电层结构
 - 4) 在有机溶液中使用，必须充分干燥、无水

水溶液中的支持电解质：

无机盐：常用 KNO_3 、 Na_2SO_4 。

原因： NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的氧化电势比 H_2O 和 OH^- 的氧化电势要正， K^+ 和 Na^+ 的还原电势比 H^+ 和 H_2O 的要负，电势范围比 H_2O 要大。

电解质溶液 (Electrolyte)

有机溶液中常用的支持电解质

溶 剂	简 称	支持电解质
无水醋酸	HOAc	$\text{NaClO}_4, \text{LiClO}_4$
甲醇	MeOH	$\text{KOH}, \text{KOCH}_3, \text{NaClO}_4, \text{NaOCH}_3, \text{LiCl}, \text{NH}_4\text{Cl}, \text{R}_4\text{NX}$
四氢呋喃	THF	$\text{LiClO}_4, \text{NaClO}_4$
碳酸丙烯酯	PC	R_4NClO_4
硝基甲烷	NM	$\text{LiClO}_4, \text{Mg}(\text{ClO}_4)_2, \text{R}_4\text{NX}, \text{R}_4\text{NClO}_4$
乙腈	AN	$\text{NaClO}_4, \text{LiClO}_4, \text{LiCl}, \text{NaBF}_4, \text{R}_4\text{NClO}_4$
二甲基甲酰胺	DMF	$\text{LiCl}, \text{NaClO}_4, \text{NaNO}_3, \text{R}_4\text{NX}, \text{R}_4\text{NClO}_4, \text{R}_4\text{NBF}_4$
二甲亚砜	DMSO	$\text{LiCl}, \text{NaClO}_4, \text{NaNO}_3, \text{KClO}_4, \text{NaOAc}, \text{R}_4\text{NX}, \text{R}_4\text{NClO}_4$

电化学测量的基本原则

电极过程：

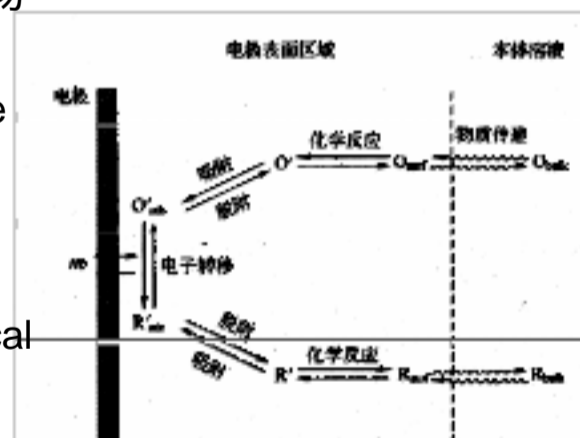
a: 物质传递过程 (mass transfer process) , 反应物和产物在电极界面静止液层中的扩散过程

b: 电子转移的前置转化 (chemical reaction before electron transfer)

c: 电极表面上的电子转移 (electron transfer process), 电化学步骤

d: 电子转移过程的前置或后续化学反应 (chemical reaction after electron transfer)

e: 新相生成过程 (new phase formation process) , 反应产物生成新相或反应后的液相传质过程。

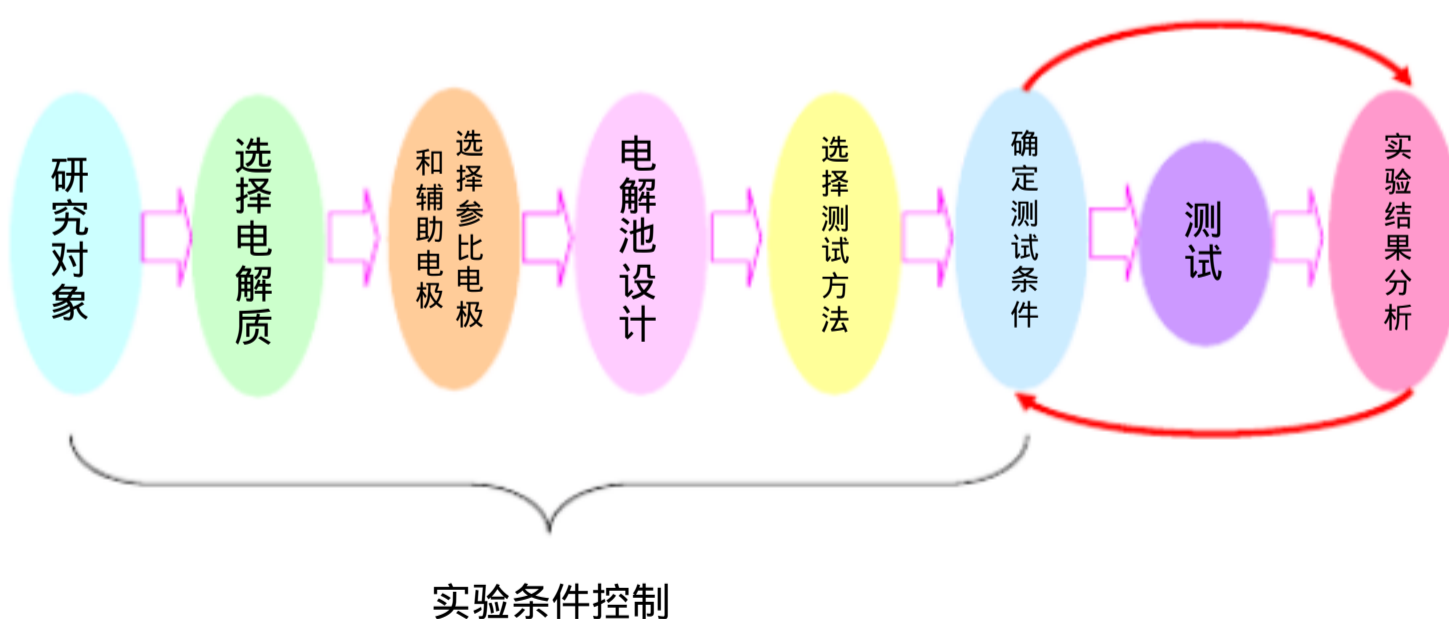


每个电极基本过程在整个电极过程中的地位随具体条件而变化，而整个电极过程总是表现出占据主导地位的电极基本过程的特征，在进行电化学测试时，往往要研究某一个电极基本过程，测量某一个基本过程中的参量，因此就必须控制实验条件，突出主要矛盾，使该过程在电极总过程中占据主导地位，降低或消除其它基本过程的影响，通过研究总的电极过程研究这一基本过程。

电化学测量的基本原则

- 1) 要测量 双电层电容 ，就必须突出双电层的充电过程，而降低其它过程的地位。可以采用小幅度恒电位阶跃极化，极化时间非常短，消除扩散过程的影响。选择适当的溶液和电位范围，使电极处于理想极化状态，消除电荷转移过程的影响。溶液中加入支持电解质，消除离子导电过程的影响。使双电层充电过程占据主导地位，这样就可以测出该过程的参数 - - 双电层电容。
- 2) 为了测量 溶液的电阻或电导 ，就要使离子导电过程占据主导地位，使电荷转移和双电层充电过程退居次要地位。一般采取增大电极面积，加快电荷传递过程的速率和加大双电层电容，同时提高交流电的频率，使电荷转移、液相传质、双电层充电过程都退居次要地位。
- 3) 相反，如果要测量 电荷转移速率 ，就必须使离子导电过程退居次要地位。采取的措施可以是使用 Luggin 毛细管，在电解液中加入支持电解质。

电化学测量的主要步骤



电化学测量的主要步骤

- 电化学测量主要包含三个主要步骤：
- a. 实验条件的控制：根据测试目的确定，包括对电化学系统的设计和极化条件的选择和安排。
 - b. 实验结果的测量：包括电极电位、极化电流、电量、阻抗、频率、非电信号(光学信号)等物理量的测量，测量要保证足够的精度和足够快的测量速度，现代测量仪器，如电化学综合测试系统可方便、准确地完成测量。
 - c. 实验数据的分析：每一种电化学测量方法都有各自特定的数据处理方法，经过适当的解析才能得到有用的信息。可采用 极限简化法、方程解析法或曲线拟合法。三种方法都必须建立在理论推导出来的电极过程的物理模型或数学模型(方程)的基础之上。极限简化法应用某些极限条件，对物理模型或数学模型进行简化，得到电极过程的相关信息。方程解析法直接应用数学方程，配合作图等方法对实验数据进行解析。曲线拟合法通过调整物理模型或数学模型中的待定电化学参数，使得该模型的理论曲线可以最佳地逼近实验测量的结果，从而得到待定参数的数值。

电化学测试仪器

常用电化学工作站信息

公 司	主要仪器型号	软 件	网 站
兰力科-天津	LK06,LK2006, LK1100,LK3100	LK06,LK2006, LK1100,LK3100	http://www.lanlike.com/
辰华-上海	CHI604a,CHI620a, CHI660a,CHI660b	CHI604a,CHI630a, CHI660a,CHI660b	上海市杨浦区国和二期 148 号
杜芳-苏州	DF-2002,BST3000, CS100,CS800, Labnet VA3000	CorrTest,CorrView	http://dufu.instrument.com.cn
EG&G,USA	PARSTAT2273 M271A,M283V MPS	PowerSuite(SINE,CORR, CV,STEP,PULSE), ZSimpWin,HardStart, Inspilot, Virtual Potentiostat-32	http://www.galvanostatsupplies.com
ZAHNER elektrik GmbH & Co. KG, Germany	IM6 E, IM6eEPM17, PP210	IM,CV,PV,LAS,PP,VF	http://www.zahner.de
Gamry Instruments,USA	PCI4/750,PCI4/300 及 FAS1 FEMOTOSTAT	P10E200,PV220,82500, DC135, CPT110,EN120, ESA400,VFP600	http://www.gamry.com
Epilux Electrochemistry	eL,eEP	Basic Software Package,Basic Plus Package,Method Option,DigiSim,CV-50W	http://www.epilux-wei.net/
Eco Chemie-荷 兰	eAutoLab II, POSTAT12, POSTAT302, POSTAT100	General Purpose Electrochemical System (GPES),Frequency Response Analysis software (FRA)	http://www.ecochemie.nl/
Solutions, UK	Solutions1287A, 1250A,1225B, 1281 Multiplexer	ZPlot,CorrWare,Multisort	http://www.solutions.com