

第14章 电极反应动力学

实验一

多晶铂电极上水的解离吸附

Dissociation and Adsorption of Water at a
Polycrystalline Pt Electrode

实验目的

- 熟悉循环伏安实验的基本操作和数据分析
- 了解循环伏安法对表面反应的检测，研究电活性物种的吸脱附过程

简介

因为铂具有化学性质稳定、氢过电位小、容易加工提纯等特点，是最常用的电极材料之一。铂对于水的解离和甲醇、甲酸等有机小分子氧化等反应具有高效的电催化效应，是燃料电池中重要的催化材料。循环伏安法是最常用的电化学研究方法之一。在本实验中，我们采用循环伏安法对多晶铂电极上水的解离吸附进行研究。

控制工作电极电位从初始电位以一定扫描速度向电位下限负向扫描，到了下限电位后改变扫描方向，以相同速率回扫至上限电位，即控制的电位信号为连续三角波信号，记录下的电流-电位曲线成为循环伏安曲线，该测量方法称为循环伏安法。由循环伏安曲线通常可得到两组重要的测量数据：(1) 阴、阳极峰电流值及其比值，(2) 阴、阳极峰电位差值。通过分析这两组参数，可研究电活性物种在电极上的反应过程并判断其可逆性。溶液相和吸附态电活性物种的理想循环伏安曲线如图 1 所示（假定其为单电子传递反应）。

对于平面电极上的可逆反应，图 1 左的特征曲线表明该反应的电极过程是由扩散控制，其电流峰数值可由 Randles-Sevcik 公式给出：

$$i_p = 0.4463 \left(\frac{nF}{RT} \right)^{1/2} nFAD^{1/2} cv^{1/2} \quad (1)$$

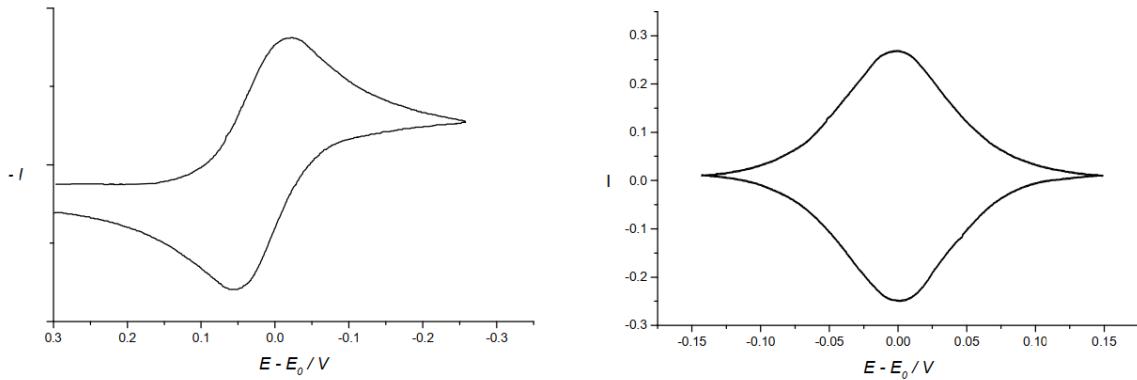


图 1 溶液相（左）和吸附态（右）电活性物种的理想循环伏安曲线

其中 n 是反应传递的电子数， F 是法拉第常数， R 是气体常数， T 是温度， A 是电极面积， c 是反应物种浓度， D 是其扩散系数， v 是电位扫描速度。由上式可见，峰电流数值与扫描速度平方根成正比。对于一个可逆的氧化还原反应，氧化反应对应的阳极电流峰与还原反应对应的阴极电流峰是对称的，阴阳极峰电位差约为 $(59/n)$ mV (25°C)。

对于电极表面吸附物种，其循环伏安行为如图 1 右所示。其峰电流数值符合如下公式：

$$i_p = \frac{An^2 F^2 v \Gamma}{4RT} \quad (2)$$

其中 Γ 是电活性物种在表面的吸附量。由上式可见，峰电流数值与扫描速度成正比。同样地，可以通过体系的电流峰对称性、峰电位差可以分析该电极反应的可逆性。

多晶铂电极在硫酸溶液中的循环伏安曲线如图 2 所示。曲线可分为 3 个区间：(1) 正电位的氧区。电位往正扫描时，电流信号对应的是吸附氧和铂的氧化层的形成；往负扫描时，大的阴极还原峰对应的是之前氧化层的还原。(2) 中间的双层区。该区间没有法拉第反应电流。(3) 负电位的氢区。电位往负扫描时，2 个阴极还原峰对应着氢析出和吸附；电位往正扫描时，电流峰对应着氢的脱附、氧化。

氢在铂电极表面发生单层吸附，由循环伏安曲线中氢区的吸附峰可以测定铂电极表面的真实表面积（也称电化学活性面积）。真实表面积 $S_r = \frac{n_a N_A}{d_m}$ ， d_m 是表面金属原子密度， N_A 阿伏伽德罗常数， n_a 是吸附原子摩尔数。根据法拉第定律，吸附氢原子数可由吸附反应消耗的电量算得，即 $s_r = \frac{Q_m N_A}{F d_m} = \frac{Q_m}{e d_m}$ ， Q_m 为 CV 图中氢吸附对应的电流峰积分得到的电量（须扣除双层充电的电量）。多晶铂电极表面的原子密度约为 $1.3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ ，所以 $e d_m$ 等于 $208 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 。综上， Q_m （单位 μC ）除以 $208 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ 即为铂电极真实表面积（单位 cm^2 ）。

实验

1. 多晶铂电极在硫酸体系中的循环伏安实验

- 1) 往电解池中加入 0.5 M 硫酸溶液，安装三电极，接氮气气路，用高纯氮气鼓泡除氧约 20 分钟。
- 2) 铂电极处理：先用氧化铝抛光粉打磨电极表面，超声清洗；在食人鱼溶液中浸泡 30 分钟，取出用超纯水清洗；接入电化学工作站，以 100 mV/s 扫描速度在电位上限和下限区间 (-0.65~0.90 V) 施加循环伏安扫描，直至获得典型指纹峰信号的曲线。
- 3) 由循环伏安曲线氢吸附峰电量计算该铂电极的真实面积。
- 4) 设置不同的电位扫描速度 (20, 50, 100, 200, 500, 1000 mV/s)，电位区间设为 -0.65~0.60 V，进行循环伏安扫描，测量氢吸附峰电流与扫描速度的关系。
- 5) 变化电位上限对氧区还原峰的影响：电位扫描速度设置为 50 mV/s，将电位上限分别设置为 0, 0.20, 0.40, 0.60 V，进行循环伏安扫描，比较伏安曲线的不同。

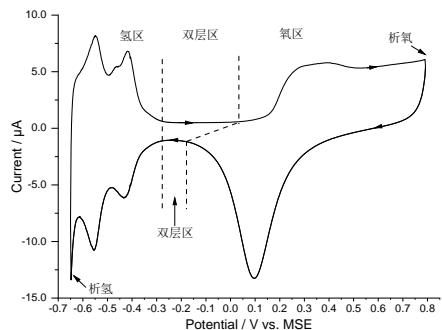


图 2 多晶铂电极在硫酸溶液中的循环伏安曲线

实验二 氢在铜电极上析出反应极化曲线的测定

一、实验目的

1. 测量氢在铜电极上的析出过电位，应用Tafel公式求算反应动力学参数。
2. 掌握过电位的测定方法和了解产生过电位的几种原因。

二、基本原理

当电流通过电极时，电极电位偏离平衡电位的现象，叫极化。极化的程度用过电位 η 表示，它定义为

$$\eta = |\Phi_{\text{测}} - \Phi_{\text{平}}|$$

阳极极化其电位高于平衡电位，而阴极极化正好相反。过电位一般由三个部分组成，即活化过电位、浓差过电位和欧姆过电位：

活化过电位是由于电极反应本身需要一定的活化能所引起的，它由电化学本质决定。

浓差过电位是由于电极反应过程中，电极表面附近反应物(或产物)的浓度与溶液本体浓度不同所致。它由物质的扩散速度和电极反应快慢决定。

欧姆过电位是溶液电阻和(或)电极表面氧化膜对所通过的电流产生阻力引起的，它由电极表面性质和溶液电阻大小所决定。

电极过程动力学的许多规律是从研究氢在电极上析出反应的实验中总结出来的。在氢阴极析出过电位中主要是活化过电位，当浓差过电位和欧姆过电位减小到可以忽略的程度时，过电位 η 和电流密度 i 的对数满足Tafel关系。

$$\eta = a + b \lg i \quad (1)$$

式中a为电流密度等于 1 A/cm^2 时的过电位，代表电极反应的不可逆程度。a值的大小取决于电极反应的本质、电极材料的性质、表面状态、溶液组成和温度等因素。通常对许多表面洁净而未氧化的金属，常数b的数值等于 $\frac{2.303RT}{anF}$ （n为电化学反应得失电子数，本实验n=1），其中α称正向反应的传递系数，表示由电极电位变化引起的界面电场能量对正向反应活化能的影响程度。

阴极析氢过程的规律要满足Tafel关系必须尽量消除浓差过电位和欧姆过电位。在电流密度较小且电解液浓度又比较高时，可认为浓差过电位较小。如果不满足这样的条件就必须通过搅拌或采用流动体系等办法来减小浓差极化。而欧姆过电位可以通过把参比电极与研究电极用鲁金毛细管靠近，或通过缩小电极面积的办法来减小或消除。与参比电极相连的鲁金毛细管尖端应尽量靠近研究电极表面，以减小欧姆电位降的影响，一般而言，若毛细管的直径为d，则研究电极表面与鲁金毛细管口的距离应为2d较适宜。

三、仪器装置：

本实验采用数字式恒电流极化曲线测量仪测定。

测量系统由三部分组成：电解池、极化回路和测量回路。

电解池全部用玻璃吹制，封口接头用磨口塞（不可用油脂润滑而用电解液湿润使之不漏气），氢气出口处用水封，阻止空气进入，阴阳极区间加烧结玻璃，以保证阴极溶液的纯度。

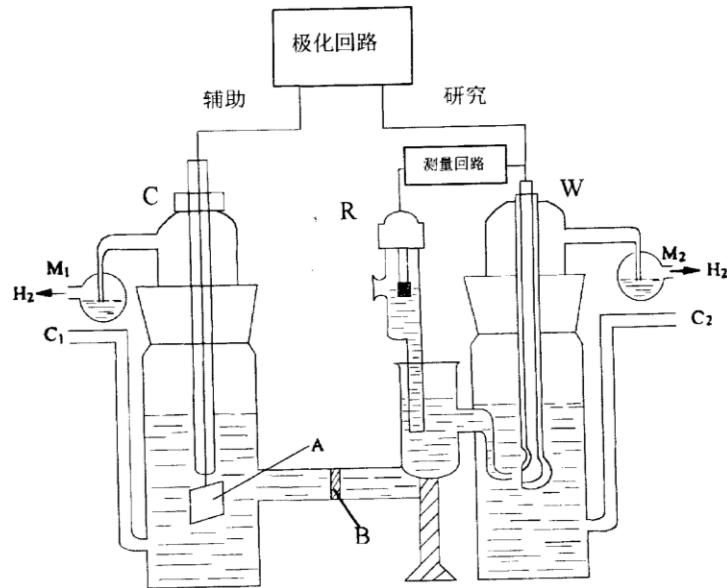


图 13-1 电解池示意图

四、操作步骤和注意事项

1. 电解池依次用自来水，二次蒸馏水洗，并用电解液荡洗三遍。然后倒入一定量电解液。
2. 参比电极和辅助电极用蒸馏水及电解液淋洗后插入电解池，将磨口塞子塞紧。
3. 将研究电极(Cu电极)用05#金相砂纸轻磨平整、光滑，用滤纸擦去表面粉末，用蒸馏水淋洗后，再用电解液淋洗，最后插入电解池。
4. 往液封中加入少许蒸馏水，使其密封不漏气。
5. 打开气体钢瓶，调节活塞使两边的气体同时均匀逸出，通入气体约20分钟左右，关闭气路。
6. 打开恒电位仪电源，“预控 / 极化”处于预控；“控电流 / 控电位”置于控电流，预热15分钟。把仪器引线与电解池三电极连接：“研究”接工作电

极；“参比”接参比电极；“辅助”接辅助电极。

7. 用旋钮把电流调为零，再把“预控 / 极化”置于极化，测定研究电极相对于参比电极的电位(即平衡电位)，然后把电流调至预定值，此时所显示的电位为极化电流*i*时，研究电极相对于参比电极的电位，如此调节一个电流可测得一个电位值。电流从0. 2 mA至0. 9 mA，每次改变0. 1 mA。

五、数据处理

1. 测量研究电极的表观面积，计算极化电流密度(A / cm^2)及相应的氢过电位，列于同一表中。本实验铜电极直径为3 mm。

2. 作 $\eta \sim \lg i$ 图，从图上求出Tafel公式中的a、b值，并从b值求出 α 。

实验三 电动势法测定电解质溶液的平均活度系数

一、实验目的

1. 了解测定活度系数的基本原理。
2. 掌握电位差计的使用及电池电动势的测定方法。
3. 从电池电动势测定求 $E^0(\text{Ag}-\text{AgCl}, \text{Cl}^-)$ 和HCl溶液的平均活度系数 γ_{\pm} 。

二、基本原理

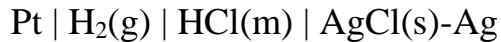
活度系数 γ_{\pm} 是用于表示真实溶液与理想溶液中任一组分浓度的偏差而引入的一个校正因子，它与活度、浓度之间的关系为

$$\gamma_m = \frac{a_m}{m/m^\ominus} \quad (1)$$

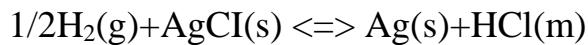
(1)式中， m 表示质量摩尔浓度。在理想溶液中，各物质的活度系数等于1，在无限稀的溶液中，溶质的活度系数趋近于1。

本实验采用电动势法测定HCl溶液的平均活度系数。

以氢电极与银一氯化银电极组成一单液电池，其电池式为



该电池的电池反应式为：



$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \frac{\alpha(\text{Ag}) \cdot \alpha(\text{H}^+) \cdot \alpha(\text{Cl}^-)}{[f(\text{H}_2)/p^\ominus]^{\frac{1}{2}} \cdot \alpha(\text{AgCl})} \quad (2)$$

电池的电动势为：

$$E = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln \alpha(\text{H}^+) \cdot \alpha(\text{Cl}^-) = E^\ominus - \frac{RT}{F} \ln a_+ \cdot a_- \quad (3)$$

因为Ag和AgCl均为纯固体，活度均为1，因此(2)式可简化为

上式中， a_+ ， a_- 分别表示 H^+ ， Cl^- 的活度，由于HCl是1—1价型电解质，因此

$$\alpha_+ \cdot \alpha_- = \alpha_{\pm}^2 = \gamma_{\pm}^{2/3} (m_{\pm}/m^{\ominus})^2 = \gamma_{\pm}^{2/3} \cdot (m/m^{\ominus})^2$$

代入(3)式并整理得

$$E = E^{\ominus} - \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} - \frac{2RT}{F} \ln (m/m^{\ominus}) \quad (4)$$

根据(4)式，只要查得 $E^0(\text{Ag}-\text{AgCl}, \text{Cl}^-)$ 的值并测得不同HCl浓度的电池电动势，即可求出各不同HCl浓度时的平均活度系数值。即

$$\begin{aligned} \frac{2RT}{F} \ln \gamma_{\pm} &= [E^{\ominus}(\text{Ag}-\text{AgCl}, \text{Cl}^-) - E^{\ominus}(\text{H}^+/\text{H}_2)] - E - \frac{2RT}{F} \ln (m/m^{\ominus}) \\ &= E^{\ominus}(\text{Ag}-\text{AgCl}, \text{Cl}^-) - E - \frac{2RT}{F} \ln (m/m^{\ominus}) \end{aligned} \quad (5)$$

若 $(\text{Ag}-\text{AgCl}, \text{Cl}^-)$ 为未知数，则可利用德拜—休克尔公式，采用外推法先求得 $E^0(\text{Ag}-\text{AgCl}, \text{Cl}^-)$ ，然后代入(5)式求平均活度系数。测定方法如下：

根据德拜—休克尔理论，对稀溶液中的1—1价型电解质， $I=m$ ，因此

$$\ln \gamma_{\pm} = -A' |Z_+ \cdot Z_-| \sqrt{I} = -A' \sqrt{m} \quad (6)$$

将(6)式代入(4)式得

$$E + \frac{2RT}{F} \ln (m/m^{\ominus}) = \frac{2RT}{F} A' \sqrt{m} + E^{\ominus}(\text{Ag}-\text{AgCl}, \text{Cl}^-) \quad (7)$$

令(7)式左边诸项之和为 E' ，则以 E' 对 \sqrt{m} 作图(A' 取0.509)。在稀溶液范围内可得一直线，经外推到零浓度时，可得 $E'(m \rightarrow 0) = E^0(\text{Ag}-\text{AgCl}, \text{Cl}^-)$ 。将求得的 $E^0(\text{Ag}-\text{AgCl}, \text{Cl}^-)$ 值代入(5)式。即可分别求出不同HCl浓度时的平均活度系数值。

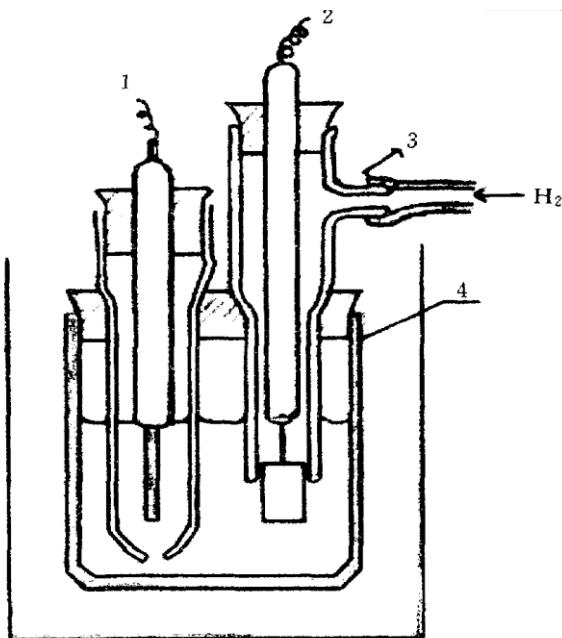


图15-1 电池装置

1. 银-氯化银电极 2. 铂黑电极 3. 氢气进入口 4. 带盖烧杯

三、电池装置

四、实验步骤

- 接好恒温槽装置并将温度控制在25.00 或30.00°C。
- 将 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的HCl溶液注入烧杯至一半，分别用少量同样浓度的溶液清洗两支电极，并将它们分别插入烧杯中
- 当银一氯化银电极Ag/AgCl全部浸入液面后，以中等速度向电池通入氢气以除去空气并饱和溶液，约10 min后，通氢速度减少到每秒钟3~4个泡。
- 在恒定温度下，测定电池的电动势，每隔一分钟读取一次数据，这些数据在温度恒定时应无明显的差别。
- 依步骤(1~4)分别测定HCl浓度为 0.05 、 0.025 、 0.0125 、 $0.00625 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时的电动势。

五、数据处理

- 将各浓度下的电动势值取平均后列表。

2. 将不同的m, E值代入(7)式求出E'。
3. 以E' 对 \sqrt{m} 作图, 外推到 $m \rightarrow 0$, 得截距 $E^0(\text{Ag} - \text{AgCl}, \text{Cl}^-)$ 。
4. 将 $E^0(\text{Ag} - \text{AgCl}, \text{Cl}^-)$ 和各m、E值代入(5)式求出对应的 γ_{\pm} 。