

极化曲线的测定

一、实验目的

掌握恒电位测定极化曲线的方法，测定碳钢（圆型钢筋）在碱性溶液中的恒电位阳极极化曲线及其极化电位。

二、实验原理

实际的电化学过程并不是在热力学可逆条件下进行的。在电流通过电极时，电极电位会偏离其平衡值，这种现象称为极化。在外电流的作用下，阴极电位会偏离其平衡位置向负的方向移动，称为阴极极化；而阳极电位会偏离其平衡位置向正的方向移动，称为阳极极化。在电化学研究中，常常测定极化曲线，即电极电位与电流密度的关系。铁在硫酸溶液中典型的阳极极化曲线如图 23.1 所示，该曲线分为四个区域：

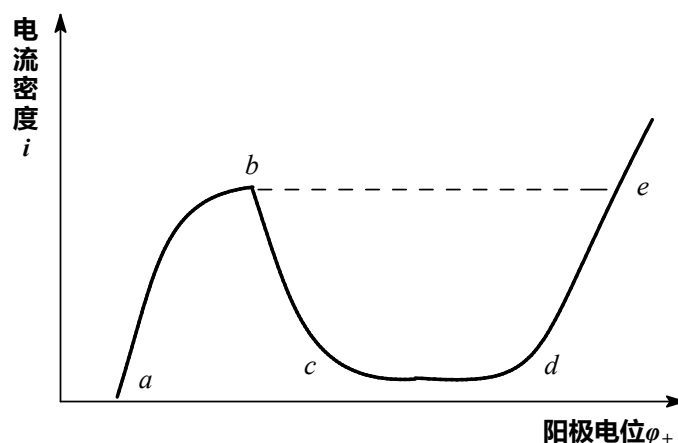


图 23.1 阳极极化曲线

1. 从点 a 到点 b 的电位范围称金属活化区。此区域内的 ab 线段是金属的正常阳极溶解，以铁电极为例，此时铁以二价形式进入溶液，即 $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ 。 a 点即为金属的自然腐蚀电位。
2. 从 b 点到 c 点称为钝化过渡区。 bc 线是由活化态到钝化态的转变过程， b 点所对应的电位称为致钝电位，其对应的电流密度 ib 称为致钝电流密度，此时 Fe^{2+} 离子与溶液中的 SO_4^{2-} 离子形成 $FeSO_4$ 沉淀层，阻碍了阳极反应进行，导致电流密度开始下降。由于 H^+ 不容易到达 $FeSO_4$ 沉淀层的内部，因此铁表面的 pH 逐步增大。
3. 从 c 点到 d 点的电位范围称为钝化区。由于金属表面状态发生变化，阳极溶解过程的过

电位升高，金属的溶解速率急剧下降。在此区域内的电流密度很小，基本上不随电位的变化而改变。此时的电流密度称为维持钝化电流密度 i_m 。对铁电极而言，此时 Fe_2O_3 在铁表面生成，形成致密的氧化膜，极大地阻碍了铁的溶解，出现钝化现象。

4.de 段的电位范围称为过钝化区。在此区阳极电流密度又重新随电位增大而增大，金属的溶解速度又开始增大，这种在一定电位下使钝化了的金属又重新溶解的现象叫做过钝化。电流密度增大的原因可能是产生了高价离子（如，铁以高价转入溶液），或者达到了氧的析出电位，析出氧气。

测定极化曲线实际上是测定有电流流过电极时电极电位与电流的关系，极化曲线的测定可以用恒电流和恒电位两种方法。恒电流法是控制通过电极的电流（或电流密度），测定各电流密度时的电极电位，从而得到极化曲线。恒电位法是将研究电极的电位恒定地维持在所需的数值，然后测定相应的电流密度，从而得到极化曲线。由于在同一电流密度下可能对应多个不同的电极电位，因此用恒电流法不能完整的描述出电流密度与电位间的全部复杂关系。

本实验采用控制电极电位的恒电位法测定碳钢在碱性溶液中的阳极极化曲线。碳钢常用作建筑钢筋，是大量使用的建筑材料。混凝土凝结过程中会析出氢氧化钙等碱性物质，并在钢筋表面形成保护膜，阻止钢筋的腐蚀。同时，渗入混凝土内部的雨水等外来物质会带入 CO_2 、 Cl^- 等，改变钢筋表面的 pH 值和腐蚀电位。本实验模拟钢筋在混凝土中所处的碱性环境，通过恒电位法测定其极化曲线，了解影响钢筋腐蚀的各种因素。

三、仪器与试剂



HDY-I 型恒电位仪（南京桑力电子设备厂），三电极池及支架，碳钢电极，铂电极，饱和甘汞电极， NH_4HCO_3 饱和溶液，浓 NH_3 水，1%（体积比）硫酸溶液，丙酮，金相砂纸。烧杯（100ml）2 只，量筒（50 或 100ml）1 只。

恒电位仪前面板如图 23.2 所示，以功能作用划分为 14 个区：

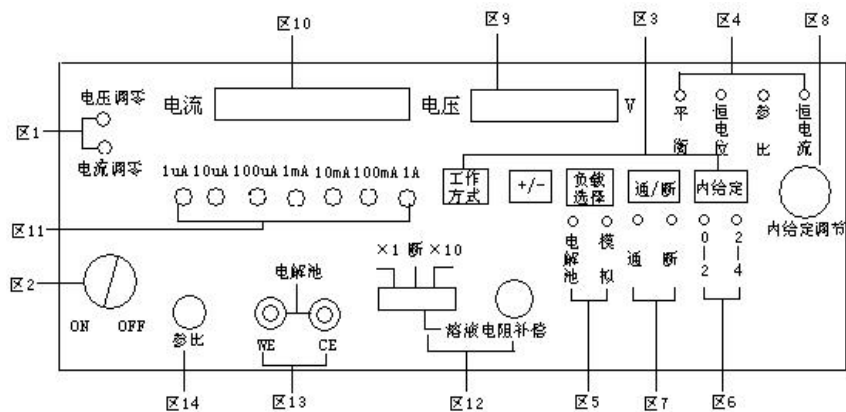


图 23.2 前面板示意图

* 区 1 用于仪器系统调零，有“电压调零”和“电流调零”。

* 区 2 电源开关。

* 区 3 是仪器功能控制按键区，有五个功能键：

工作方式键：该按键为仪器工作方式选择键，由该键可顺序循环选择“平衡”、“恒电位”、“参比”或“恒电流”等工作方式，与该按键配合，区 4 的四个指示灯用于指示相应的工作方式。

+ / -键：该按键用于选择内给定的正负极性。

负载选择键：该按键用于负载选择，与该按键配合，区 5 的两个指示灯用于指示所选择的负载状态，“模拟”状态时，选择仪器内部阻值约为 $10K\Omega$ 电阻作为模拟负载，“电解池”状态时，选择仪器外部的电解池作为负载。

通 / 断键：该按键用于仪器与负载的通断控制，与该按键配合，区 7 的两个指示灯用于指示负载工作状况的通断，“通”时仪器与负载接通，“断”时仪器与负载断开。

内给定选择键：该按键用于仪器内给定范围的选择，“恒电位”工作方式时，通过该按键可选择 $0\sim 1.9999V$ 或 $2\sim 4V$ 内给定恒电位范围；“恒电流”工作方式时，只能选择 $0\sim 1.9999V$ 的内给定恒电位范围。与该按键配合，区 6 的两个指示灯用于指示所选择的内给定范围。

* 区 8 为内给定调节电位器旋钮。

* 区 9 为电压值显示区，恒电位工作方式时，显示恒电位值；恒电流工作方式时，显示槽电压值。

* 区 10 为电流值显示区，恒电位工作方式时，可通过区 11 的电流量程选择键来选择合适的显示单位，若在某一电流量程下出现显示溢出，数码管各位将全零“0.0000”闪烁显示，以示警示，此时可在区 11 顺次向右选择较大的电流量程档；恒电流工作方式时，区 10 的显示值为仪器提供的恒电流值，该方式下，在区 11 选择的电流量程越大，仪器提供的极化电流也越大，若过大的极

化电流造成区 9 电压显示溢出（数码管各位全零“0.0000”闪烁显示），可在区 11 顺次向左选择较小的电流量程档。

- * 区 11 为电流量程选择区，由七档按键开关组成，分别为“ $1\mu\text{A}$ ”、“ $10\mu\text{A}$ ”、“ $100\mu\text{A}$ ”、“ 1mA ”、“ 10mA ”、“ 100mA ”和“ 1A ”。实际电流值为区 10 数据乘以所选择档位的量程值。
- * 区 12 为溶液电阻补偿区，由控制开关和电位器（ $10\text{K}\Omega$ ）组成，控制开关分“ $\times 1$ ”、“断”和“ $\times 10$ ”三档。“ $\times 10$ ”档时补偿溶液电阻是“ $\times 1$ ”档的十倍，“断”则溶液反应回路中无补偿电阻。
- * 区 13 为电解池电极引线插座，“WE”插孔接研究电极引线，“CE”插孔接辅助电极引线。
- * 区 14 为参比输入端。

恒电位仪后面板如图 23.3 所示，功能说明如下：

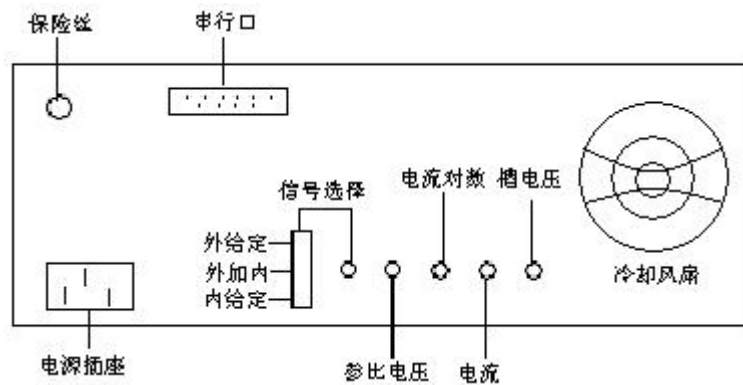


图 23.3 后面板示意图

交流电源插座用于连接 220V 交流电压，保险丝座内接 3A 保险丝管。“信号选择”由选择开关及其右侧相邻的高频插座组成，“内给定”、“外加内”和“外加内”三种给定方式由选择开关选定：“内给定”时由仪器内部提供内给定直流电压，“外加内”时外加信号从与选择开关右侧相邻的高频插座输入，“外加内”时，给定信号由外加信号和内部直流电压信号两者合成。“参比电压”、“电流对数”、“电流”和“槽电压”四个高频插座输出端，可与外接仪表或记录仪连接。

四、实验步骤：

仪器的提示和保护功能

- 实验中，若电压或电流值超量程溢出，相应的数码管各位全零“00000”闪烁显示，以示警示，提醒转换电流量程按键开关或减小内给定值。
- 仪器工作状态指示为“通”，即仪器负载接通时，工作方式的改变将强制性的使仪器工作状态处于“断”的状态，即仪器负载断开，以保护仪器的工作安全。
- 在 **通/断** 的状态下选择 **工作方式**、**负载选择**。

● WE 和 CE 不能短路。

1、通电实验前必须按照实验指导书正确联接好电化学实验装置,并根据具体所做实验选择好合适的电流量程(如用恒电位法测定极化曲线,可将电流量程先置于“100 mA”档),内给定旋钮左旋到底。实验装置如图 23.4:

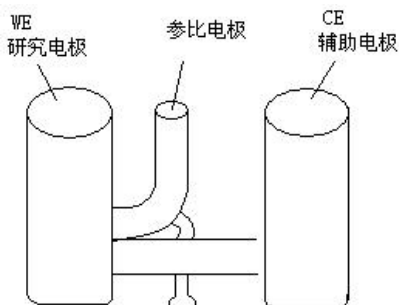


图 23.4 电解池实验装置图

2、电极处理。用金属相砂纸将碳钢电极擦至镜面光亮状,然后浸入 100ml 蒸馏水中含 1ml 的 H_2SO_4 溶液中约 1 分钟,取出用蒸馏水洗净备用。

3、在 100ml 烧杯中加入 NH_4HCO_3 饱和溶液和浓氨水各 35ml。混合后倒入电解池。研究电极(碳钢电极,电极平面靠近毛细管口),辅助电极(铂电极),参比电极(甘汞电极)分别安装在对应的电极管中,并用连接电缆与恒电位仪连接。

4、接通电源开关,通过 按键选择“参比”工作方式;负载选择为电解池, 置“通”,此时仪器电压显示的值为自然电位,(应大于 0.8V 以上,否则应重新处理电极)。

5、按 置“断”工作方式选择为“恒电位”,负载选择为模拟,接通负载,再按 置“通”,调节内给定使电压显示为自然电压。

6、将负载选择为电解池,间隔 20mv 调往小的方向调节内给定,等电流稳定后,记录相应的恒电位和电流值。

7、当调到零时,微调内给定,使得有少许电压值显示,按 使显示为“-”值,再以 20mV 为间隔调节内给定直到约-1.2V 为止,记录相应的电流值。

8、将内给定左旋到底,关闭电源,将电极取出用水洗净。

五、数据记录与处理:

1、实验数据和实验现象记录

大气压:

室温:

电极面积:

| | |
|---------|--|
| 电位 (V) | |
| 电流 (mA) | |
| 电位 (V) | |
| 电流 (mA) | |

实验现象:

2、以极化电流密度为纵坐标, 给定电压为横坐标, 绘出碳钢在碳酸氢铵溶液中的极化-钝化曲线。

3、求出实验条件下碳钢电极的致钝电位、致钝电流密度、维持钝化电流密度, 根据实验现象判断碳钢电极表面的氧析出电位。

思考题

1、极化曲线测定装置中参比电极与工作电极之间用毛细管盐桥连接, 该毛细管又称为鲁金毛细管, 它的作用是什么? 为什么要将研究电极表面非常接近盐桥尖端?

2、实验中为什么不能用饱和 KCl 溶液作盐桥溶液?

文献值

40°C 时碳钢在饱和 NH_4HCO_3 (工业品) 溶液中的致钝电流密度为: 240A m^{-2} , 维持钝化电流密度为: 0.08A cm^{-2} , 钝化区间和致钝电位分别是 $0\sim+8.5\text{V}$ 和 -0.5V (相对于饱和甘汞电极)。摘自陈其中等编, 电化学保护在化肥生产中的应用, 石油化学工业出版社, 1975: 14, 23, 104