

## 实验三 循环伏安法测定银在 KOH 溶液中的电化学行为

### 一、实验目的

- 1 掌握自动记录测定极化曲线的线性电位扫描法。
- 2 应用循环伏安法研究银电极的 KOH 溶液中的电化学综合行为、反应机理及相关因素的影响。
- 3 了解电位扫描速度对极化曲线的影响。

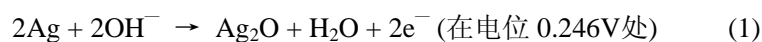
### 二、基本原理

电位扫描法是目前电化学测量中常用的技术，循环伏安法是运用较多的一种电位扫描法。

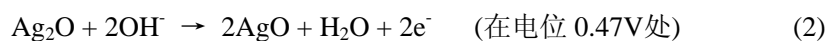
如将三角波电压信号输入到恒电位仪中，而令研究电极的电位随时间作三角波形的变化，即先后依次作方向相反的二次线性电位扫描。这种方法称为三角波电位扫描法。在三角波电位扫描中，电位随时间先后经历了阳极氧化过程和阴极还原过程。

当正向扫描的时间和负向扫描的时间相同时，扫描后的电位又回到最初时，所以这种三角波电位扫描法常成为循环伏安法。如果被研究的电极过程纯粹是电化学极化所控制，则在扫描速度相同的条件下，来回扫描的曲线应重合。

图 1 中，研究电极电位是相对于 7N KOH 汞-氧化汞参比电极(vs.SHE=0.098)，从a点开始，银的电极电位vs.Hg/HgO=0V(以下同)。向正向扫描，即阳极过程，开始扫描时，研究电极表面是金属，当电位增至 0.25V 左右时，电流开始逐渐上升，这表明金属银已开始氧化成 Ag<sub>2</sub>O 其反应为：



由于反应生成 Ag<sub>2</sub>O 的电位与平衡电位相差不大，故可以认为此反应极化较小。当电流增加到一定值后，因为 Ag 电极表面被反应产物 Ag<sub>2</sub>O 覆盖而产生了阻抑作用，使得电流又逐渐减小。待电位增至 0.65V 左右，又开始出现新的电流峰，且在 0.7V 左右，电流峰最大，一般认为此时进行下列电极反应：



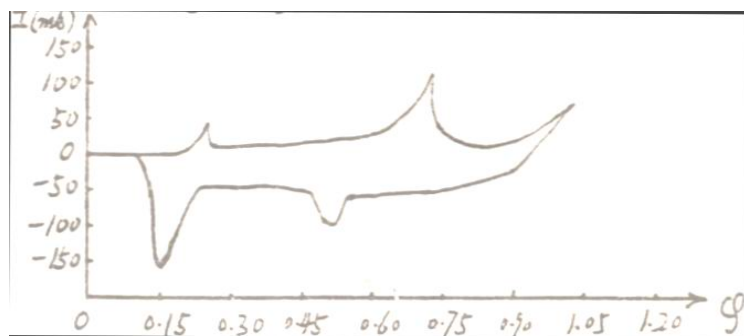


图 1

显然，反应生成 $\text{Ag}_2\text{O}$ 的电位偏离反应的平衡电位较正，这是由于研究电极上覆盖了一层电阻率极高( $P=10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ )的 $\text{Ag}_2\text{O}$ ，而使反应(2)难以进行，即极化较大。此后，电位至0.47V左右，又开始出现一个电流峰，此时是一个阴极电流峰，这显然是由于 $\text{Ag}_2\text{O}$ 的阴极还原，即反应(2)的逆反应的极化较小，可能是 $\text{Ag}_2\text{O}$ 的电阻率较小( $P=10^4 \Omega \cdot \text{cm}$ )的关系。当电位降到0.15V左右时，出现了一个很陡的电流峰，这是由 $\text{Ag}_2\text{O}$ 阴极还原为 $\text{Ag}$ ，即反应(1)的逆反应。其极化较此反应的正向过程要大一些，这可能是 $\text{Ag}_2\text{O}$ 的电阻率极高所引起的，但一经有部分 $\text{Ag}_2\text{O}$ 还原生成 $\text{Ag}$ 后，因 $\text{Ag}$ 的电阻率极低，故以后 $\text{Ag}_2\text{O}$ 的还原就容易了，所以电流增加的速度就比较大。当电位到达0时，研究电极表面又还原成金属银，这时三角波的电位又要从下降转为上升，又开始正向扫描，重复上述过程。

由此可见，应用三角波电位扫描，可以研究电极反应历程，它不但可以得到一些定量的数据，更主要的用途还是通过极化曲线测量，可以对某一电化学反应的历程作出定性的分析，即可以在一个较宽的电位范围内，观察到体系的电化学行为。

在三角波电位扫描法中，理论计算可知电流的密度的峰值 $i_p$ 与温度、浓度、扫描速度、反应中电子传递数等方面有关系，在一定条件下 $i_p$ 正比扫描速度。实验中，通过改变不同的扫描速度，可以观测其对极化曲线的影响。

### 三、仪器和试剂

HDV-7 恒电位仪 一台

XFD-8 超低频讯号发生器 一台

X-Y 函数记录仪 一台

研究电极为银丝，参比电极为 7N KOH 溶液的  $\text{Hg-HgO}$  电极，辅助电极为石墨。

三电极电解池 一只

KOH (7N)

#### 四、实验步骤

1. 用 4/0 细砂纸打磨研究电极，然后在 6N  $\text{HNO}_3$  中浸蚀 10s，用蒸馏水洗净后即可使用，用蒸馏水清洗电解池，注入 7N KOH 液，同时插入电极。

2. 按图接好线路

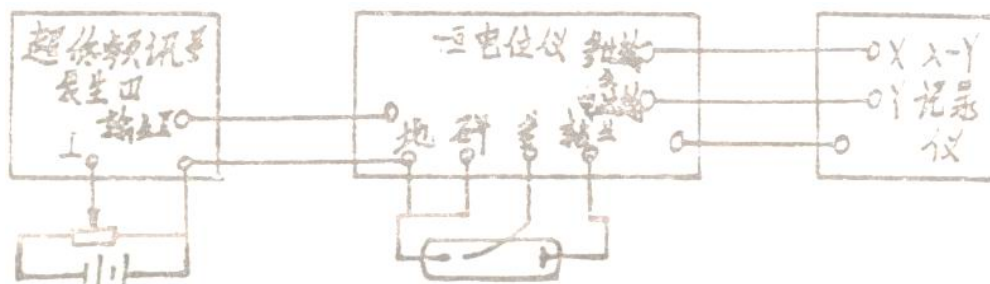


图 2

3. 开通 X-Y 函数记录仪电源开关，使 X 轴的灵敏度为 50mV/cm，Y 轴的灵敏度为 5mV/cm。

4. 开通超低频讯号发生器和恒电位仪的电源开关，让恒电位仪处于“准备”状态。超低频讯号发生器“工作选择”开关置于“单阶跃”，当开关在“正”位置，半周期为 50s，波形为三角波信号，并调节输出电位为 0V，调节恒电位仪的外给定电压，使外给定电位为 0.5V，再调节输出电压使恒电位仪为 0V 到 1V，从“负”打至“正”应从 1V 回至 0V。

5. 待扫描电位回复到 0V 时，使恒电位仪置于“工作”状态。此时电解池回路接通，研究电极电位应在 0V。

6. 使超低频讯号发生器的“工作选择”开关置于“连续”一档。此时应在 0V 至 1V 间往返作线性扫描，待扫描进行数分钟后，放下 X-Y 函数记录仪的记录笔，自动绘出相应的曲线。

7. 改变扫描速度为半周期 20s，100s 重复扫描。

#### 五、数据处理

1. 标出相应的电流和电位，列表进行比较，并进行说明。

#### 六、思考与通论

1. 综述应用循环伏安法研究银电极的 KOH 溶液中的电化学综合行为、反应机理的方法。

2. 简述应用循环伏安法研究银电极的 KOH 溶液中的电化学综合行为的影响因素。
3. 简述电位扫描速度对极化曲线的影响。

(执笔人：朱承飞)