

实验二 测定铝在 NaOH 溶液中的分支电流密度-电位曲线

一、实验目的

1. 了解与掌握理想极化曲线和实测极化曲线区别及测量方法
2. 测量铝在 5%NaOH 中理想和实测阳极极化曲线
3. 通过测定验证以下关系式： $i_A = i_a - i_k$, $i_k = i_k - i_a$

二、基本原理

金属在腐蚀介质中发生电化学腐蚀时，整个腐蚀过程是由两个或两个以上平行的电化学反应所组成。这些反应同时进行，并具有相同的速度，称之为“共轭反应”。如将一金属浸在被氢饱和的酸性溶液中，在此金属表面上就可能同时进行如下两对共轭电化学反应：



金属溶解速度可表示为： $i_a = i_{a1} - i_{k1}$

氢的析出速度可表示为： $i_k = i_{k2} - i_{a1}$

当体系达到稳态时，体系中总的氧化速度和总的还原速度相等。 $i_{a1} - i_{k1} = i_{k2} - i_{a1}$

$$i_{a1} + i_{a1} = i_{k1} + i_{k2}, i_a = i_k = i_c$$

i_c 为金属的自腐蚀电流密度，相对应地金属获得了一个稳定的电位值，称为自腐蚀电位 ψ_c 。

在研究金属腐蚀问题时，我们常常采用极化特性图来表示研究的结果。所谓极化图指腐蚀电池的局部阳极极化电位和局部阴极极化电位与电流密度的关系曲线(图 1)。图中， ϕ_k 分别表示局部阳极和局部阴极的平衡电位。腐蚀电池的两极因腐蚀而短路，因此在两极发生反应引起腐蚀。由于反应阻力的存在，对因放电电流的大小产生极化。阳极电位沿着 ϕ_a ECD 线向正向变化，阴极电位沿着 ϕ_k ECB 线向负向变化。在达到稳态时，金属上将建立一个稳定电位，称为自腐蚀电位 ϕ_c ，对应的电流密度为自腐蚀电流密度 i_c 。

这样的极化曲线只有在理想电极上方能得到,称之为理想极化曲线。而对于实际的电极来说,由于腐蚀电池的作用,实测的极化曲线将有别于理想极化曲线。

在进行极化曲线的实际测量时采用外部电源,通过辅助电极与所研究的电极组成回路,使电流流通。此时,上述腐蚀稳态将被破坏,两者之间的不平衡将有由外电源

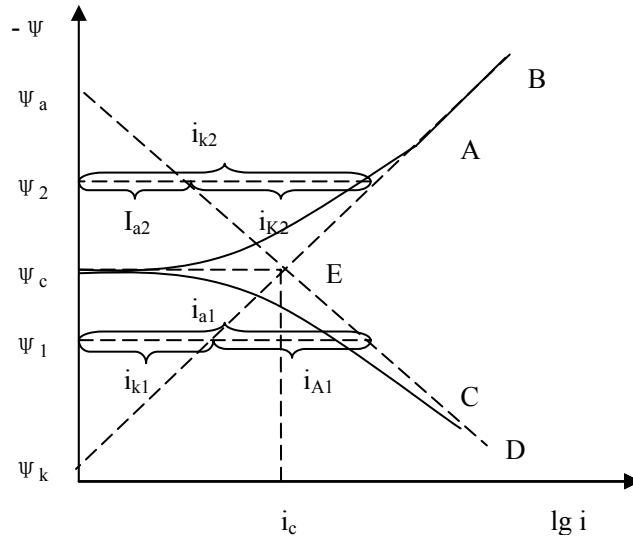


图 2 理想极化曲线及实测极化曲线示意图

来补偿。显然,实测阴极和阳极极化曲线的起始电位都将是无外加极化电流时的稳定电位(自腐蚀电位)。在采用外加电流进行阳极极化时,电极电位将从 ψ_c 移向更正的数值;而总的外加电流密度 i_A 应等于总的氧化速度和总的还原速度之差。即

$$I_A = (i_{a1} + i_{a2}) - (i_{k1} + i_{k2})$$

若考虑到自腐蚀电位与两个局部反应的平衡电位相距甚远,则上式中的

i_{k1} 和 i_{a2} 可忽略不计,即

$$i_a \approx i_{a1} + i_{k2}$$

例如,当试片上流过的阳极电流为 i_{A1} ,试片的电位为 ψ_1 时,金属的溶解速度从 i_c 增加到了 i_{a1} ,氢的析出速度则从 i_c 降到了 i_{k1} ,总电流密度即外加极化电流密度 i_{A1} 为

$$i_{A1} \approx i_{a1} - i_{k1}$$

换言之,在极化电位 ψ_1 下,原来的金属溶解和氢的析出的平衡状态被破坏了,且 $i_{a1} > i_{k1}$;两者之间的差值就由外电流 i_{A1} 来补偿。同理,当进行阴极极化时,总的外加电流密度

$$i_K = (i_{k1} + i_{k2}) - (i_{a1} + i_{a2})$$

$$i_K \approx i_{k2} - i_{a1}$$

本实验是测定铝在 5%NaOH 中的总的外加电流密度—电位曲线(实测极化曲线)以及阳极金属溶解和阴极氢气生成的分支电流密度—电位曲线(理想极化曲线)。

总电流可以从电流表上直接读出。阳极铝溶解的分支电流可以从铝工作电极的失重,根据法拉第定律来计算。

根据析出氢气的体积和法拉第定律可以计算氢析出的分支电流密度。

三、仪器、药品和试验装置

恒电位/恒电流仪、秒表、量气管、漏斗、电解槽、盐桥、洗耳球、恒温水浴、分析天平、游标卡尺、饱和甘汞电极、铂电极、铝电极、滤纸、金刚砂布、导管、滴管、无水乙醇、5%NaOH 溶液、饱和 KCl 溶液

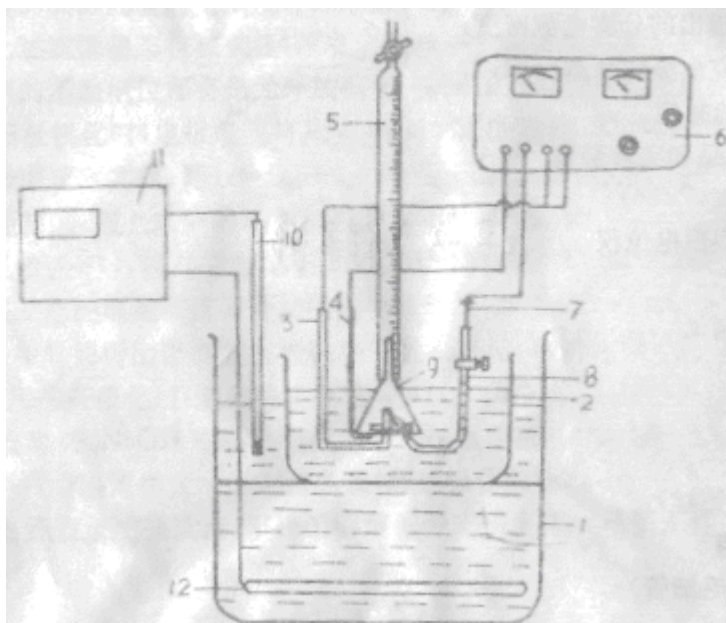
四、操作步骤

1、 整个实验在恒温条件下进行。将电解槽放入恒温水浴中，调节好所需温度，按图接好线路，装好仪器。铂电极围绕喇叭口放在口外。玻璃槽内倒入 NaOH 溶液，以当量气管被溶液充满，喇叭口的下部边缘尚能很好的浸没在溶液中为准。盐桥下部注满 NaOH 溶液，活塞上部充满饱和 KCl 溶液；将饱和甘汞电极插入其中。

2、 准备好待测试样。将铝电极打磨、在 NaOH 溶液中浸蚀、水洗、无水乙醇清洗后，测量其工作部分的表面积，然后再用无水乙醇擦拭其表面，干燥后称重。

3、 读取量气管中液面的高度，将铝电极小心的移入量气管喇叭口下面，使其位于鲁金毛细管附近。对铝阳极进行阳极极化；使其电位恒定在-1.5v(相对于饱和甘汞电极，以下同)。每隔 1~2 分钟记录一次电流值和氢气体量。10 分钟以后关闭恒电位仪，并立即从电解液中取出铝电极，用蒸馏水冲洗，无水乙醇擦拭，并干燥称重。实验结束五分钟后，读取量气管内液面高度。然后在降低量气管中液柱，用洗耳球吸走所发生的气体，重新固定好液柱起始高度。

对铝阳极进行阳极极化；使其电位恒定在-1.5v(相对于饱和甘汞电极，以下同)。每隔 1~2 分钟记录一次电流值和氢气体量。10 分钟以后关闭恒电位仪，并立即从电解液中取出铝电极，用蒸馏水冲洗，无水乙醇擦拭，并干燥称重。实验结束五分钟后，读取量气管内液面高度。然后在降低量气管中液柱，用洗耳球吸走所发生的气体，重新固定好液柱起始高度。



4、 测定过程数据记录表如下：

极化电位 u(SCE)	时 间 t(min)	氢 气 量 v,(ml)	电 流 i(mA)	失 重 $\Delta w(g)$	备注

5、 实验操作注意事项：为了减少实验误差，在正式实验前，最好将铝电极放入电解液

中，预先调好所需控制的电极电位，然后再取出电极进行清洗与称重。

五、结果处理：

1、根据铝电极的失重和氢析出量分别计算铝溶解的阳极分支电流密度和局部阴极氢析出的分支电流密度；由平均电流值计算总电流密度。

2、在半对数坐标纸上，绘出分支电流密度—电位曲线和总电流密度—电位曲线，进一步检验以下关系式是否能满足： $i_A = i_a - i_k$

六、思考与讨论：

- 1、分析实验误差来源。
- 2、如何由实测极化曲线来求取理想极化曲线。
- 3、对测试装置提出改进意见。