

实验四 旋转圆盘电极(RDE)研究伏安法测定添加剂的整平能力

一、实验目的

1. 了解 RDE 法在研究电化学反应方面的应用；
2. 了解添加剂整平能力的定量测定方法；
3. 用 RDE 的伏安法测定添加剂的整平作用。

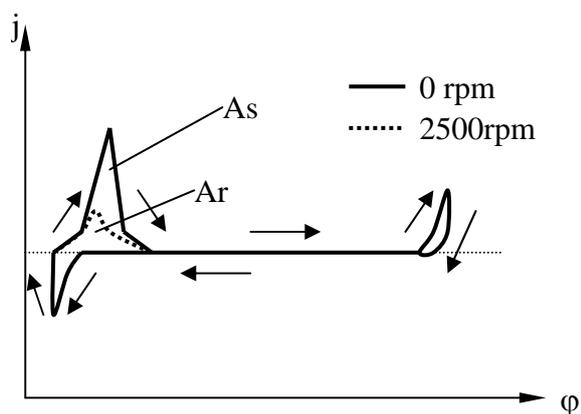
二、基本原理

旋转电极方法可通过电极的旋转造成强制对流，通过控制转速来实现对扩散层厚度的控制，并可在整个电极上获得均匀一致的电流密度，从而可对反应进行精确的理论性处理。

添加剂的整平作用，是指添加剂使镀层微观轮廓比底层更加平滑。添加剂的整平作用的定量测定方法有很多，其中电化学模拟测定法最为简单易行，且具有实际意义。其测定原理如下：

添加剂的吸附—扩散控制的整平机理认为：某些添加剂不仅能通过吸附作用影响电极反应，而且在电极过程中还参加阴极反应。由于添加剂浓度一般很低，因此在阴极表面形成一层添加剂的扩散层。其厚度在微观凹凸处有区别，凹处较厚，凸处较薄。因而凹处比凸处添加剂放电几率较少，反过来反应金属离子放电效率较高，即在微观凹处金属沉积比凸处容易。可见，添加剂的整平作用是由其在微观凸凹处的极化效果及反应金属离子的放电效率的影响决定的。添加剂的上述作用主要取决于电极表面的添加剂的浓度。而电极表面的添加剂浓度与添加剂的扩散层有着密切的关系。所以对溶液进行搅拌后采用旋转圆盘电极时，添加剂的上述作用将受到很大的改变。有旋转圆盘电极周期溶出伏安法测定添加剂得整平能力是基于上述机理提出来的一种电化学测定方法。其方法如下：

在平滑的铂旋转圆盘电极上，以一定速度改变其电位使电极上微量金属的析出和溶解重复出现。此时在某一电位附近，金属的析出和溶解将重复出现，而且当转速增加时，添加剂向电极表面的扩散速度加快，因而金属的溶解峰面积就要变小，如下图。



由于扫描速度一定，因此测得的溶解峰面积只和金属的平均析出速度成正比。而这个平均析出速度就和溶液中添加剂的扩散快慢有着密切关系。由此可见，被溶解峰面积中包含着添加剂对电极反应的极化效果和对阴极电流密度的影响。

镀液中添加剂的浓度一般很低，所以在静止状态下电解时，电极表面上添加剂的吸附量接近于零，因此，此时的溶解峰面积和不加添加剂时的基本相同，由此可见，旋转时和静时的溶解峰面积比值，即相对析出速度比可以作为添加剂的真正整平效果的量度。其整平能力 L 可用下式表示：

$$L=1-A_r/A_s$$

A_s —静止时的溶解峰面积

A_r —旋转时的溶解峰面积

三、实验步骤

1. 配制镀液及添加剂

镀液组成：

硫酸铜 180g/L

硫酸 60g/L

氯离子 0.05g/L

添加剂： 聚己二醇

2. 将电解池用蒸馏水清洗干净，装好镀液，放好辅助电极、甘汞电极和盐桥，最后把用脱脂棉或滤纸仔细擦净的圆盘电极放进去；

3. 按原理接好电路；

4. 打开信号发生器的开关，选择“三角波”，电压输出为 1.5V，半波周期为 900s，工作选择“单阶跃”；

5. 接通恒电位仪电源，令其处于“准备”状态，测量研究电极的稳定电位，并调节给

定电压，从研究电极的稳定电位开始扫描。

6. 通过信号采集器纪录，依次画出旋转圆盘电极的转速为 0 转/分、2500 转/分，镀液中没有添加剂和加入添加剂时的循环伏案曲线，记录相关实验数据。

四、数据处理

根据测得的数据和曲线，分析添加剂的整平性。

五、思考题

旋转圆盘电极在电化学科学领域的研究意义？

(执笔人：朱承飞)