

铜电极在恒电位下的电流振荡行为

郝金声 周进康

(贵州教育学院化学系 贵阳 550003)

摘 要 研究了铜电极在恒电位下电流振荡的电极反应以及电流振荡的电位范围和 NaCl 溶液的浓度、温度对电流振荡的影响。

关键词 铜电极 电流振荡

The Current Oscillation of Potentiostatic Anodic of Copper

Hao jinsheng, Zhou jinkang

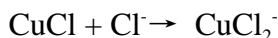
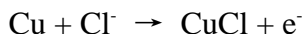
(Department of Chemistry Guizhou Institute of Education, Guiyang 550003)

Abstract The current oscillation reactions of copper electrodes in potentiostat were investigated. The results showed that the reactions influenced by the extension of the current oscillation, temperature and concentrations of NaCl solution.

Key words Copper, Current oscillation

电化学振荡是在远离平衡的电化学体系中产生的一种时间有序现象^[1,2]。无论在理论研究或者是在实际应用方面都有重要意义^[3]。许多化学工作者在不同金属(如: Au、Cu、Fe、Co、Ni、Sn、Zn)的不同溶液中都观察到其阳极溶解过程中产生的电流或电位振荡, 并提出产生电化学振荡的原因有以下几个方面: (1)电极反应过程中, 由于电极附近液层中 pH 的变化, 引起电极周期性的钝化与活化; (2)某种盐或氧化物在电极上的形成与溶解交替发生; (3)阳极活化溶解与某种阴离子的浓度有关, 活化和钝化状态的转变反映了这种阴离子在电极附近液层中已经耗尽, 或经一定的时间后又重新得到补充; (4)电极表面形成了固态膜, 它和溶液间的相互作用导致膜内 PN 结的形成和破坏(PN 结机理), 或化学计量区的形成和破坏(SR 机理)^[4]。

铜电极在 NaCl 溶液中的恒电位电流振荡现象已有报道, 并提出了其反应机理为^[5]:



在一定的电位下, 由于溶液中 Cl^- 的作用, 使得 CuCl 膜的形成和溶解的平衡遭到破坏, 而出现周期性的电流振荡现象。但是, 对铜电极在 NaCl 溶液中恒电位下电流振荡的电位范围以及各种因素对电流振荡的影响却未见详细报道。本文研究了铜电极在恒电位下电流振荡的电极反应以及电流振荡的电位范围和 NaCl 溶液的浓度、温度对电流振荡的影响。

郝金声 男, 54 岁, 副教授, 从事物理化学教学及科研工作。

2003-03-01 收稿, 2004-02-13 接受

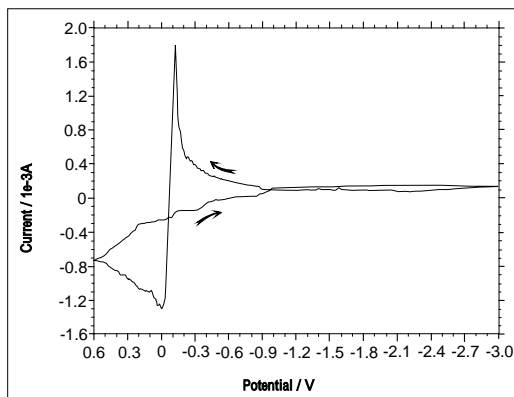


图 1 铜在 0.1mol/L NaCl 溶液中的动电位扫描

Fig.1 The cyclic voltammetry sweep of copper in the 0.1mol/L NaCl solution

1 实验方法

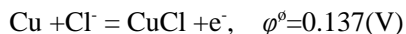
实验用 200mL 容积的 H 型玻璃电解槽, 铜电极用分析纯铜片经浇铸、机械加工成直径为 0.8cm 的圆棒, 然后在 180℃ 高温电炉中保温 4h 消除应力。电极表面先涂上一层环氧树脂, 然后套入聚四氟乙烯管。圆截面的暴露面积为 0.38cm²。使用时用金相砂纸打磨, 然后用二次离子交换水冲洗。所有实验溶液都用分析纯试剂和二次离子交换水配制。每次实验都用新鲜的溶液并通 N₂ 气 20min 以上。

恒电位电解使用上海电子原件二厂 JH2C 晶体管恒电位仪, 用贵阳永青示波器厂 LM17 台式平衡自动记录仪记录电流-时间曲线, 用上海辰华仪器公司 CHI600A 电化学综合测试仪(电脑控制)做动电位扫描实验。相对于饱和甘汞电极测定电极电位。

2 结果和讨论

2.1 铜电极在 NaCl 溶液中的电流振荡时的电极反应

为了解铜电极在 NaCl 溶液中的电化学振荡时的电极反应, 在 0.1mol/L NaCl 溶液中进行动电位的扫描实验, 扫描范围-3.0~0.6V、扫描速率为 0.01V/s, 扫描起始电位在-3.0V, 正向扫描到 0.6V, 再回扫到-3.0V(图 1)。从图中可以看出, 在-0.125V 处电流有一个很大的峰值, 在-0.05V 左右迅速回落, 这可能与铜电极表面形成了 CuCl 钝化膜^[5], 导电能力差有关。从电极反应看:



$$\varphi = \varphi^\ominus - \frac{RT}{ZF} \cdot \ln a_{\text{Cu}} \cdot a_{\text{Cl}^-} / a_{\text{CuCl}}$$

$$= 0.137 - 0.05915 \log 0.1$$

$$= 0.196(\text{V})$$

$$\varphi_{\text{饱和甘汞}} = 0.2412\text{V}$$

相对于饱和甘汞电极, 故

$$\varphi_{\text{CuCl/Cl}^-} - \varphi_{\text{饱和甘汞}} = 0.196 - 0.2412$$

$$= -0.045(\text{V})$$

正好与电极反应 $\text{Cu} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl} + \text{e}^-$ 相吻合, 这预示铜电极在 NaCl 溶液中的电化学振荡是由于

钝化膜 CuCl 的形成与溶解(在 Cl^- 离子作用下)而产生的。

2.2 铜电极电流振荡的恒电位范围

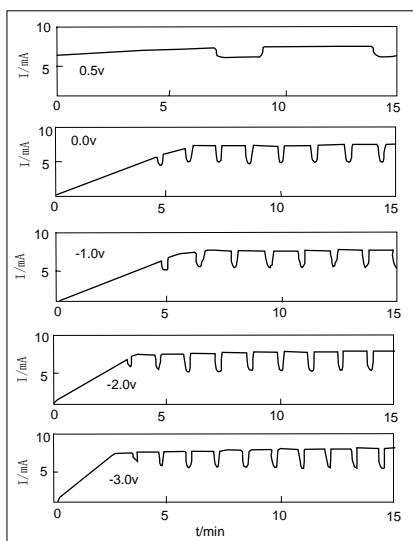


图 2 铜电极在恒电位下的电流振荡范围

Fig.2 The current oscillation extension of copper electrode in potentiostatic

在 NaCl 溶液中铜电极恒电位下电流振荡的范围比较大, 实验表明在从 $-3.0 \sim +0.5\text{V}$ 电位范围内都出现电流振荡的现象(图 2)。从图可看出, 电流一般上升至 7.5mA 处振荡。振幅在 $2.5 \sim 3\text{mA}$ 之间。随着加在铜阳极上的电位增加起振时间变长, 振荡周期变长, 振幅逐渐降低, 以至振荡消失。这一现象说明, 随着加在铜电极上的电位增加, 电极上形成 CuCl 钝化膜的速度加快, 破坏了电极表面钝化与溶解的平衡, 从而使电流振荡消失, 电流值降低。

2.3 温度对铜电极恒电位下电流振荡的影响

在 0.1mol/L NaCl 溶液中, 同一电位(-1.5V)、不同温度下对铜电极的电流振荡进行实验, 结果如图 3 所示。从图中可看出, 随着温度升高, 起振时间变短, 电流升高至 15mA 处振荡; 振荡频率加快, 振幅变大($3 \sim 4\text{mA}$), 并且有复合振荡, 这表明由于温度升高电极反应加快, Cl^- 活性增加, 从而加速电极表面 CuCl 膜的形成与溶解过程。

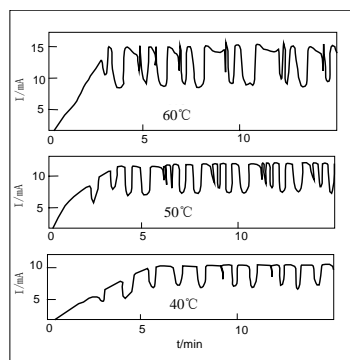


图 3 温度对铜电极电流振荡的影响

Fig.3 The influence of the temperature to the current oscillation of copper electrode

2.4 NaCl 溶液浓度对铜电极恒电位下电流振荡的影响

室温下, 用同一电位(-1.5V)于不同浓度 NaCl 溶液中进行铜电极的电流振荡, 结果如图 4 所示。从图中可看出, 溶液中 Cl⁻浓度对铜电极的电流振荡影响较大。电流只在 NaCl 浓度为 0.05~0.5mol/L 范围内发生电流振荡, 浓度太低或太高均未见电流振荡现象。在发生振荡的 NaCl 溶液浓度范围内, 随着 NaCl 溶液浓度加大电流起振时间变短, 电流振荡加大(可升至 35mA), 振幅加大可至 10mA, 同时振荡频率加快。这说明, 溶液中 Cl⁻浓度越高, CuCl 膜的溶解速度则越快, 而溶液中 Cl⁻浓度太低, 则 CuCl 膜的溶解速度太慢; 两者都破坏了 CuCl 膜在铜电极表面的形成与溶解平衡。

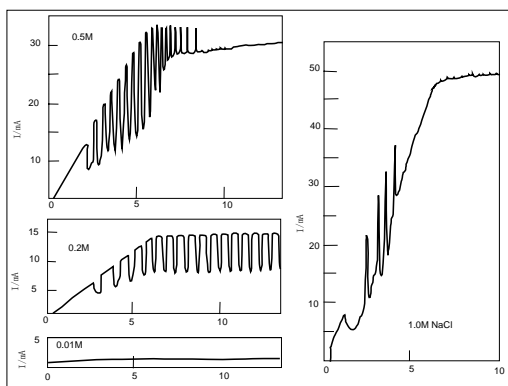


图 4 NaCl 溶液浓度对铜电极恒电位下电流振荡的影响

Fig.4 The influence of the thickness of NaCl solution to the current oscillation of copper electrode in potentiostatic

3 结论

铜电极在 NaCl 溶液中的恒电位下的电流振荡, 是由于铜电极表面 CuCl 钝化膜的形成与溶解(在 Cl⁻的作用下)所产生的。在-3.0~+0.5V 的电位区间内, 均存在铜电极的电流振荡现象, 并随着外加电位的升高, 起振时间变长, 振荡周期变长, 振幅降低以至消失。温度对铜电极在恒电位下的电流振荡有显著影响, 随着温度升高, 起振时间变短, 振荡电流升高, 振荡频率加快, 振幅变大, 且有复合振荡。铜电极恒电位下发生电流振荡现象与 NaCl 溶液的浓度(亦即 Cl⁻的浓度)有关, 只有在 0.05~0.5mol/L NaCl 浓度范围内才能发生电流振荡。

参考文献

- [1] J Wojtowicz. Modern Aspects of Electrochemistry (Eds. J. O'M. Bockris and B. E. Conway), London, 1973:47.
- [2] J Keizer. J. Phys. Chem., 1980, 84: 2025.
- [3] 徐远航. 化学通报, 1993, (1): 14~18.
- [4] 吴仲达, 郝金声. 北京师范大学学报(自然科学版), 1984, (4):59~62.
- [5] H P Lee. J. Electrochem. Soc., 1985, 132: 1031~2159.
- [6] 郝金声, 高平安. 贵州教育学院学报(自然科学版), 1995, (1): 30~34.