

超微电极电化学

张祖训 著



科学出版社

超微电极电化学

张祖训 著

科学出版社

1998

内 容 简 介

本书对超微电极电化学的方法及其理论进行了系统和全面的论述,还就各种超微电极的制备及仪器和实验技术进行了详细的介绍,内容包括国内外重要的最新研究成果及作者多年来在这一领域中的科研成果结晶.在论述上力求做到概念明晰,条理清楚,深入浅出,通俗易懂.

本书可作为电化学和电分析化学工作者、研究生及高年级大学生的教材和参考书.

图书在版编目(CIP)数据

超微电极电化学/张祖训 著. —北京:科学出版社,

1998. 6

ISBN 7-03-005987-5

I. 超… II. 张… III. 微电极-电化学反应 N. Q424

中国版本图书馆CIP数据核字(97)第05084号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

北京科地亚印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1998年6月第一版 开本:850×1168 1/32

1998年6月第一次印刷 印张:13 $\frac{1}{2}$

印数:1—1500 字数:349 000

定价:35.00元

序

超微电极是70年代末期开始发展为电化学和电分析化学的前沿领域。当电极的一维尺寸从毫米级降低至微米级时,表现出许多优良的电化学特性,因此在理论上它比常规电极更适用于电化学反应过程中热力学和动力学研究,在应用方面,最早引人注目的是鼠脑中生物物质以及单个细胞中有关成分的现场电化学检测。新发展的扫描电化学显微镜是具有超高分辨的表面测试技术,超微电极则是其中的重要组成部分,它已用于生物电化学,聚合物电化学,毛细管电泳和高效液相色谱,以及流动注射分析等方法中进行在线检测。总之,超微电极电化学已渗入到许多高新科学技术领域,具有重要的科学价值和广阔的发展前景。

南京大学化学化工学院张祖训教授长期从事电化学和电分析化学的方法和理论研究,成绩卓著,近年来他们对超微电极电化学进行了系统和深入的研究,取得了国内外瞩目的成果,本书除总结了他们自己的成果外,还包括了国内外最新的成就。该书对超微电极电化学的方法、理论及仪器和实验技术进行了系统和全面的论述,就目前而言,这样的书国内外尚不多见,这是一本很有学术价值和水平的专著,全书编写文字简洁,逻辑性和系统性强,有深度。该书的问世对发展我国电化学和电分析化学科学事业必将有所帮助和促进,对于研究生、大学生以及从事电化学和电分析化学研究和教学工作者们,都将是一本很有价值的参考书和教课书。

汪尔康

1997年3月

前 言

早在 60 年代人们就开始发现超微电极具有很多优良的特性,经过电化学和电分析化学家的潜心研究,30 年后的今天,超微电极电化学这一科学新苗已萌发成长并且开放出鲜艳的花朵,电化学领域中增添了一个具有诱人发展前景的分支学科.

作者及其研究组在这个饶有兴趣的科学领域中辛勤耕耘了 10 余年,也取得了许多十分有价值的具有开拓性和创新性的成果.超微电极电化学一书系统和全面地介绍了各种电化学方法及其理论和实验技术,包括了国内外最新研究成果.该书的问世,如果能起到与电化学和电分析化学界同行们共同探讨,有利于这一学科的进一步发展,同时对青年科学工作者有所帮助,我将感到十分欣慰.由于本人水平有限,书中难免存在谬误和疏漏之处,诚恳地希望读者批评指正.

趁此机会对我的同事以及参与该项研究工作的研究生们表示深切的谢意.他们多年来的辛勤努力和孜孜以求,无私奉献的精神,是激励我克服困难完成此书编写工作的动力.他们研究工作的结晶已包含在书中,祝愿他们继续为科学事业作出更大的贡献.

我们的研究工作多次得到国家自然科学基金、高等学校博士学科点专项科研基金、中科院长春应用化学研究所电分析化学开放研究实验室的资助,汪尔康院士还对本书的编写和出版给予鼓励和支持,在此一并致以诚挚的谢意.

作 者

1997 年 1 月 30 日于南京

符 号 表

(一) 英文符号

A	电极表面积
a	$a = \frac{nF}{RT}V$
a, a_0	半扁球长轴半径
b	条形电极长度
b, b_0	半扁球短轴半径
C	浓度; 电容
C_R^*	溶液中还原态的本身浓度
C_O^*	溶液中氧化态的本身浓度
C_R^0	电极表面还原态的浓度
$C_{R(0,t)}$	同上
C_O^0	电极表面氧化态的浓度
$C_{O(0,t)}$	同上
C_s	双电层电容量
D	扩散系数
D_O	氧化态的扩散系数
D_R	还原态的扩散系数
E	电极电位
E°	标准电极电位
E^{*}	标准式电位
E_i	起抬电位
E_p	峰电位
$E_{p/2}$	半峰电位
ΔE_p	峰电位差
$E_{1/2}$	半波电位
E_m	最大电流(i_m)时的电位
$E_{m/2}$	$i = \frac{1}{2}i_m$ 时的电位

$E_{1/2}^s$	稳态条件下的半波电位
$(E_{1/2})_{\text{quasi}}$	准稳态条件下的半波电位
E_i	正向阶跃电位
E_r	逆向阶跃电位
ΔE_s	阶跃电位高度
ΔE	脉冲幅度
erf	误差函数
erfc	$1 - \text{erf}$
F	法拉第常量
f	活度系数
f_O	氧化态的活度系数
f_R	还原态的活度系数
f, f_{xt}	单位流量
G	$G = \frac{4Dt}{r_0^2}$
h	Planck 常量
i	电流
\bar{i}	平均电流
i_c	阴极电流
	还原电流
	充电电流
	电容电流
i_c^0	$t=0$ 时的充电电流
i_l	极限电流
i_m	最大电流
i_p	峰电流
i_a	阳极电流
	氧化电流
$i_t, i(t)$	瞬时电流
i_{cat}	催化电流
$(i_{\text{cat}})_L$	催化极限电流
i_s	稳态电流
$i_{N,p}$	常规脉冲电流
I	电流密度, 电流
Δi	示差电流
i_0	恒电流强度

i_k	动力电流
k	Boltzmann 常量
k_f^+	多相正向速率常数
k_b^+	多相逆向速率常数
k_f	均相正向前行化学反应速率常数
k_b	均相逆向前行化学反应速率常数
k_b^0	$E=0$ 时的逆向速率常数
k_f^0	$E=0$ 时的正向速率常数
k_s^+	$E=E^\circ$ 时的多相速率常数; 标准电极反应速率常数
k_1	均相正向后行化学反应速率常数
k_2	均相逆向后行化学反应速率常数
k_f^c	均相正向平行化学反应速率常数
k_c	同上
k_b^c	均相逆向平行化学反应速率常数
l	圆柱电极长度
L	立升; 导体长度; 膜厚度
M	扩散传质速率
mol	浓度单位
mm	毫米
$N, N_{x,t}$	摩尔数
N_O	氧化态的摩尔数
N_R	还原态的摩尔数
n	电化学反应电子得失数
P	$P = \frac{nFv\delta}{RT} + \frac{4D\tau}{r_0^2};$ $= \left(\frac{nFr_0^2v}{RTD} \right)^{1/2};$ $= \left(\frac{nFv\omega^2}{RTD} \right)^{1/2}$
P'	$P' = \left(\frac{4nF\Delta E_s}{RTP} \right)^{1/2}$
Q	电量
R	气体常数; 电阻
r	半径; 电阻
r	$r = \frac{\tau}{\delta}$
r_0	电极半径

r_1	圆环电极的外径
r_2	圆环电极的内径
r_a	圆环电极的平均半径
R_L	超微电极的电阻
R_s	电极表面附近溶液的电阻
s	拉普拉斯变换算符
T	绝对温度
t	时间
t_R	$t_R = Dt/\omega^2$
t_w	未加脉冲的时间
t_p	脉冲持续时间
V	伏特
v	电位变化速率; 电位扫描速率
$W_{1/2}$	半峰宽度
W	条形电极宽度

(二) 希腊符号

α	转移系数
β	$\beta = \frac{D}{r_0^2} \lambda$
γ	尤拉常数, $\gamma = r_a/\omega$
δ	扩散层厚度; 脉冲宽度
Δ	等效扩散层厚度
ϵ	介电常数
ζ	$\zeta = \frac{RT}{nF}(E-E^\circ); \exp \frac{nF}{RT}(E-E^\circ)$
η	液体粘滞系数 $\eta = \left(\frac{Dt}{r_0^2}\right)^{1/2}$
θ	$\theta = \frac{\lambda}{1+\lambda}; \frac{Dt}{r_0^2}; \frac{D\delta}{r_0^2}; \frac{Dt}{\omega^2};$ $\theta = \frac{nF}{RT}(E-E^\circ)$
λ	时间

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1.1 常规微电极与超微电极	(1)
§ 1.2 电化学定律和扩散方程	(1)
§ 1.2.1 电化学定律	(1)
§ 1.2.2 扩散方程	(3)
§ 1.3 超微电极电化学特性	(9)
§ 1.3.1 非线性扩散电流和线性扩散电流	(9)
§ 1.3.2 扩散传质速率	(10)
§ 1.3.3 时间常数与 $i \cdot R$ 降	(11)
§ 1.4 超微电极电化学文献	(14)
参考文献	(15)
第二章 超微圆盘电极上的扩散电流	(16)
§ 2.1 稳态电流及其伏安曲线	(16)
§ 2.2 计时电流及其伏安曲线	(20)
§ 2.2.1 数值模拟法	(20)
§ 2.2.2 解析法	(24)
§ 2.2.3 伏安曲线方程式	(28)
§ 2.2.4 实验验证	(29)
参考文献	(31)
第三章 超微圆环电极扩散电流理论	(33)
§ 3.1 概述	(33)
§ 3.2 稳态极限扩散电流	(34)
§ 3.2.1 解析法	(34)
§ 3.2.2 拟合法	(37)
§ 3.3 稳态伏安曲线方程式	(39)
§ 3.4 计时电流方程式	(39)

§ 3.4.1 Szabo 法	(39)
§ 3.4.2 Fleishmann 法	(40)
§ 3.4.3 等效扩散层法	(41)
§ 3.4.4 Cope 法	(42)
§ 3.4.5 有限分析法	(44)
§ 3.5 实验验证	(47)
参考文献	(49)
第四章 超微球形和半扁球形电极上的扩散电流	(50)
§ 4.1 球面扩散方程及其求解方法	(50)
§ 4.2 扩散电流方程式	(52)
§ 4.3 可逆波方程式	(53)
§ 4.4 半扁球形电极上的扩散过程	(54)
§ 4.4.1 稳态扩散电流	(54)
§ 4.4.2 计时电流	(57)
§ 4.4.3 实验验证	(62)
参考文献	(62)
第五章 圆柱电极和条形电极扩散电流理论	(63)
§ 5.1 超微圆柱电极上的计时电流公式	(63)
§ 5.2 电流、电位曲线方程式	(69)
§ 5.3 条形电极上的扩散电流	(69)
参考文献	(74)
第六章 双电位阶跃计时电流和计时库仑法	(76)
§ 6.1 扩散方程和边界条件	(76)
§ 6.2 双电位阶跃计时电流理论	(78)
§ 6.3 双电位阶跃计时库仑方程式	(81)
§ 6.4 实验验证	(84)
§ 6.4.1 方法	(84)
§ 6.4.2 结果	(85)
参考文献	(87)
第七章 受电极反应速率控制的电流理论	(88)
§ 7.1 可逆波、准可逆波、不可逆波	(88)

§ 7.2	电极电位对电极反应速率的影响	(88)
§ 7.3	超微圆盘电极上的伏安曲线	(90)
§ 7.3.1	稳态准可逆波方程式	(91)
§ 7.3.2	k_s 和 α 的测定方法	(93)
§ 7.4	超微半扁球电极上的准可逆波	(94)
	参考文献	(95)
第八章	受化学反应控制的稳态电流	(97)
§ 8.1	概述	(97)
§ 8.2	传质时间(τ)的概念	(98)
§ 8.2.1	定义	(98)
§ 8.2.2	不同电极过程的传质时间	(98)
§ 8.2.3	传质时间的特性	(99)
§ 8.3	动力波统一方程式	(101)
§ 8.3.1	CE 过程动力波	(102)
§ 8.3.2	EC 过程动力波	(103)
§ 8.4	催化波统一方程式	(105)
§ 8.5	ECE 反应过程	(107)
§ 8.6	歧化反应过程	(110)
§ 8.7	二级 EC, ECE 和歧化反应过程	(112)
§ 8.8	应用实例	(114)
§ 8.8.1	乙酸水溶液 H^+ 还原电流及其再化合速率常数的测定	(114)
§ 8.8.2	亚铁氰化钾、氨基比林催化波及 k_s^0 的测定	(116)
§ 8.8.3	蒽在无水乙腈中的氧化	(117)
§ 8.8.4	六甲基苯在无水乙腈中的氧化反应	(118)
§ 8.8.5	2,6-二苯基吡喃鎓的氧化反应	(119)
§ 8.8.6	三苯胺的氧化反应	(120)
	参考文献	(120)
第九章	线性扫描和循环扫描伏安法	(122)
I.	超微圆盘和圆环电极	(122)
§ 9.1	超微圆盘电极上的可逆波	(122)

§ 9.1.1	解析解	(122)
§ 9.1.2	准稳态可逆波	(125)
§ 9.1.3	高阶导数伏安法	(132)
§ 9.1.4	高阶导数准稳态伏安法	(134)
§ 9.1.5	数值模拟法	(135)
§ 9.2	超微圆盘电极上的准可逆波和不可逆波	(136)
§ 9.2.1	积分方程法	(136)
§ 9.2.2	数值模拟法	(151)
§ 9.2.3	准稳态伏安曲线方程式	(154)
§ 9.3	动力波和催化波	(158)
§ 9.3.1	半无限扩散耦合一级前行化学反应(CE)	(158)
§ 9.3.2	有限区域扩散耦合一级前行化学反应	(162)
§ 9.3.3	半无限扩散耦合平行化学反应催化波(EC')	(164)
§ 9.3.4	有限区域扩散耦合平行化学反应催化波	(167)
§ 9.3.5	半无限扩散耦合一级后行化学反应动力波(EC)	(167)
§ 9.3.6	有限区域扩散耦合一级后行化学反应动力波	(168)
§ 9.4	超微圆环电极上的可逆波	(169)
§ 9.5	准稳态可逆波	(175)
§ 9.5.1	圆环电极上可逆波拟合式	(175)
§ 9.5.2	准稳态的定量标准	(176)
§ 9.5.3	半峰(波)电位表达式	(178)
§ 9.5.4	准稳态可逆波公式	(180)
§ 9.6	准可逆波和不可逆波	(181)
	参考文献	(189)
第十章	线性扫描和循环扫描伏安法	(192)
	Ⅱ. 球形、半扁球形、柱形和条形电极	(192)
§ 10.1	超微球形电极上的可逆波、准可逆波和不可逆波	(192)
§ 10.2	超微球形电极上的催化波	(199)
§ 10.3	超微半扁球形电极上的可逆波	(202)
§ 10.4	超微半扁球电极上的准可逆波和不可逆波	(209)

§ 10.5	超微圆柱电极上的可逆波	(215)
§ 10.6	循环扫描导数可逆波	(220)
§ 10.7	超微圆柱电极上准可逆和不可逆反应过程	(224)
§ 10.8	超微圆柱电极上的平行催化波	(228)
§ 10.9	超微条形电极上的可逆波	(232)
§ 10.10	动力波和催化波	(239)
	参考文献	(243)
第十一章	阶梯扫描伏安法	(246)
§ 11.1	概述	(246)
§ 11.2	超微圆盘电极可逆波理论	(247)
§ 11.2.1	伏安曲线方程式	(247)
§ 11.2.2	伏安曲线的性质	(249)
§ 11.2.3	i_m 的经验式	(251)
§ 11.2.4	实验验证结果	(251)
§ 11.3	超微圆盘电极上多时域示差阶梯伏安法	(254)
§ 11.3.1	可逆波的一般公式	(254)
§ 11.3.2	同电位异时间示差伏安法	(255)
§ 11.3.3	异电位同时间示差伏安法	(257)
§ 11.3.4	异电位异时间阶梯示差伏安法	(258)
§ 11.3.5	实验验证结果	(258)
§ 11.4	超微圆环电极上可逆波理论	(262)
	参考文献	(268)
第十二章	脉冲和方波伏安法	(270)
§ 12.1	常规脉冲伏安法	(270)
§ 12.1.1	超微圆盘电极上的可逆波	(270)
§ 12.1.2	超微圆柱电极上的可逆波	(272)
§ 12.1.3	圆柱电极上的准可逆波和不可逆波	(274)
§ 12.1.4	超微圆环电极上的可逆波	(279)
§ 12.2	示差脉冲伏安法	(285)
§ 12.2.1	超微圆盘电极上的可逆波	(285)
§ 12.2.2	超微圆柱电极上的可逆波	(294)

§ 12.2.3 球形电极上的可逆波	(296)
§ 12.3 方波伏安法	(304)
§ 12.3.1 圆盘电极上阶梯扫描方波可逆波	(304)
§ 12.3.2 其它电极上阶梯扫描方波可逆波	(308)
§ 12.3.3 同步解调方波伏安法	(309)
参考文献	(311)
第十三章 计时电位法和电位溶出法	(313)
§ 13.1 概述	(313)
§ 13.2 超微圆盘电极上的计时电位法	(314)
§ 13.2.1 过渡时间方程式	(314)
§ 13.2.2 过渡时间的性质	(318)
§ 13.2.3 电位、时间曲线方程式	(320)
§ 13.2.4 实验验证	(321)
§ 13.3 圆柱电极上的计时电位法	(323)
§ 13.3.1 过渡时间方程式	(323)
§ 13.3.2 过渡时间的性质	(327)
§ 13.3.3 电位、时间曲线方程式	(329)
§ 13.3.4 实验验证	(329)
§ 13.4 电位溶出分析法	(332)
§ 13.4.1 过渡时间公式	(333)
§ 13.4.2 τ 的性质和实验结果	(336)
§ 13.4.3 电位、时间曲线方程式	(337)
§ 13.5 微分电位溶出分析法	(338)
参考文献	(339)
第十四章 组合式超微电极	(341)
§ 14.1 概述	(341)
§ 14.2 超微圆盘组合电极理论	(343)
§ 14.2.1 六角形组合电极上数字模拟法	(343)
§ 14.2.2 六角形组合电极上计时电流近似式	(344)
§ 14.2.3 正方形组合圆盘电极上电流公式	(348)
§ 14.2.4 随机组合电极计时电流公式	(349)
§ 14.2.5 组合式圆盘电极线性扫描及循环伏安法	(352)

§ 14.3	组合式超微条形电极理论	(352)
§ 14.3.1	保角变换与 Schwarz-Christoffel 变换	(353)
§ 14.3.2	共平面 IDA 电流方程式	(355)
§ 14.3.3	共平面 IDA 电流——有限元法	(359)
§ 14.3.4	共平面和异平面 IDA 理论——有限分析法	(359)
§ 14.3.5	有限扩散条件下共平面 IDA 电极电流理论	(373)
§ 14.3.6	其它形式的组合式条形电极	(374)
	参考文献	(374)
第十五章	仪器与电极	(377)
§ 15.1	仪器	(377)
§ 15.2	电极	(379)
§ 15.2.1	圆盘电极	(379)
§ 15.2.2	圆柱电极	(381)
§ 15.2.3	球形和半扁球形电极	(381)
§ 15.2.4	圆环电极	(382)
§ 15.2.5	条形电极	(382)
§ 15.2.6	组合式电极	(383)
§ 15.2.7	电极表面的清洗和预处理	(385)
§ 15.2.8	其它类型的超微电极	(386)
	参考文献	(386)
附录	(392)
附录 A	有限分析法	(392)
附录 B	函数变换法	(397)
附录 C	贝塞尔(Bessel)函数	(401)
索引	(406)
一、作者索引	(406)
二、主题索引	(413)

第一章 绪 论

§ 1.1 常规微电极与超微电极

在电化学和电分析化学中,常用的电极其形状分别有圆盘电极、球形电极、柱形电极、条形电极、圆环电极等.如果这些电极的半径或宽度(以下简称一维尺寸)属于毫米级,称为常规电极(conventional electrode),也有的书和文献上称为微电极(micro-electrode),为统一起见,可以称为常规微电极.这类电极上的电化学反应理论主要建立在线性扩散基础之上,其电化学性质许多专门著作已有详尽的论述.

超微电极是指电极的一维尺寸为微米(10^{-4}cm)或纳米(10^{-7}cm)级的一类电极,它的电化学反应理论建立在多维扩散基础之上,具有常规微电极无法比拟的许多优良的电化学特性,已成为电化学反应研究中最有发展前景的一个重要分支,本书将对超微电极上电化学反应理论和方法进行系统的介绍和论述.

§ 1.2 电化学反应定律和扩散方程

§ 1.2.1 电化学反应定律

在电解池的两个电极上,施加一定的电压以改变电极电位,使电极上发生化学反应产生电流的过程称为电解.超微电极电解池和普通电解池除了形式和大小有所不同而外并无本质的差别.可以采用三电极系统,也可以是两电极系统,其中工作电极(或称极化电极)为超微电极,其余为参比电极和辅助电极.超微电极电解池的体积可以是毫升级,也可以做成容积只有微升级的小型电解