

光谱电化学方法 ——理论与应用

GUANGPU DIANHUAXUE FANGFA LILUN YU YINGYONG

谢远武 董绍俊 著



吉林科学技术出版社

光谱电化学方法

——理论与应用

谢远武 董绍俊 著

【吉】新登字03号

光谱电化学方法——理论与应用

谢远武 董绍俊 著

责任编辑：吕广仁

封面设计：杨玉中

**出版
发行**

吉林科学技术出版社 850×1168毫米32开本 9.375印张
插页 4 235,000字

1993年8月第1版 1993年8月第1次印刷

印数：1—1 640册 定价7.00元

印刷 长春市东新印刷厂 ISBN 7—5384—1279—4/TQ·17

序

光谱电化学方法自60年代出现以来,发展很快,是国际上电化学和电分析化学研究最活跃的领域之一,也是中国科学院电分析化学开放研究实验室的重要发展方向。它是电化学与光谱学相结合的产物,可以实现直接用现场光谱法追踪研究电化学过程,使过去从测量电流、电位、电容等宏观参数的研究深入到分子水平微观尺寸的研究,是研究电化学过程特别是研究电极过程机理的质的飞跃。董绍俊研究员自1983年以来在国内最早开辟了这一研究领域,着重研究了光透光谱电化学,培养形成了一批包括博士、博士生、硕士生的中青年研究队伍,谢远武博士就是由她培养的从事这一研究领域有突出成就的青年人才,她(他)们积近10年来从事该研究领域的工作体会和知识积累,合作编著此书,对光谱电化学所涉及的理论和方法进行了详细、系统地总结,尤其是跟踪了该领域国内外的最新进展,对我国电化研究工作的发 展具有重要的学术价值和实际意义。近10年来,我国一些高等学校和研究单位也纷纷开展了这一领域的研究。迄今为止,该领域的研究成果国内外尚无专著出版,仅在少数专著中的部分章节有过一般性介绍。为尽快适应并赶上国际上该领域研究的发展步伐,提高研究的整体水平,此书的出版很有必要。该书将是从事电化学和电分析化学研究教学的一本重要专著。

中国科学院 学部委员 汪尔康
长春应用化学研究所所长

1982年11月于长春

目 录

第一章 绪论	(1)
第二章 光透电极	(10)
2.1 SnO_2 和 In_2O_3 光透电极	(10)
2.2 Pt、Au、Hg-Pt及碳膜光透电极	(13)
2.3 金属网栅电极	(16)
2.4 多孔玻碳电极和多孔金属电极	(20)
2.5 化学修饰光透电极	(21)
第三章 光透薄层光谱电化学	(23)
3.1 测定式量电位 E° 和电子转移数	(23)
3.1.1 可逆反应	(23)
3.1.2 准可逆反应	(25)
3.1.3 采用媒介体的生物氧化还原体系	(28)
3.2 Nernst图的非理想行为	(30)
3.2.1 光谱上重叠的、化学上非关联的氧化还原体系	(30)
3.2.2 化学上相关的氧化还原对	(35)
3.2.3 光谱不重叠的情况	(40)
3.2.4 产物沉积的电极过程	(42)
3.3 偶联化学反应速率常数的测定	(45)
3.3.1 薄层单电位跃计时吸收法	(46)
3.3.2 薄层双电位跃计时吸收法	(55)
3.3.3 薄层单电位跃-开路弛豫计时吸收法	(58)
3.3.4 二级后行化学反应速率常数的测定	(60)
3.4 测定异相电子转移的速率常数	(62)
3.5 测定金属离子与电极反应产物之间络合物的 组成和稳定常数	(65)
3.6 研究薄膜修饰电极	(67)

3.6.1	得到式量电位	(67)
3.6.2	膜中物质的相互作用	(68)
3.6.3	动力学研究	(72)
第四章	光透半无限扩散光谱电化学	(79)
4.1	浓度分布不均匀对Beer定律的影响	(79)
4.2	扩散过程	(81)
4.3	准可逆和不可逆过程	(84)
4.3.1	单电位跃计时吸收法 (SPS/CA)	(84)
4.3.2	非对称的双电位跃计时吸收法 (ADPS/CA)	(91)
4.4	后行化学反应	(98)
4.5	催化反应	(102)
4.5.1	准一级催化反应	(102)
4.5.2	二级催化反应	(107)
4.5.3	光吸收物质光谱重叠的催化反应	(112)
4.6	EE机理	(120)
4.7	表面现象	(122)
4.7.1	阴离子的特性吸附及金属在汞电极上的沉积	(122)
4.7.2	涉及到电极本身氧化还原的机理	(126)
第五章	长光程薄层光谱电化学	(130)
5.1	物质在电极表面的吸附定向	(130)
5.2	铂电极上共吸附氢原子对吸附芳香化合物的氢化	(138)
5.3	在铂电极上氧对氢醌的催化氧化	(141)
5.4	研究均相化学反应	(143)
5.5	分析应用	(147)
第六章	平行入射式光谱电化学	(149)
6.1	电极表面附近物质浓度分布不均匀的影响	(149)
6.2	分析应用	(152)
6.2.1	定量分析的基础	(153)
6.2.2	光束高度的影响	(153)
6.2.3	在定量分析方面的应用	(158)
6.3	金属离子的氢氧化物测定	(161)

6.4	溶出分析	(166)
6.5	催化反应速率常数的测定	(173)
6.5.1	单电位跃计时吸收法	(174)
6.5.2	单电位跃-开路弛豫计时吸收法	(177)
6.5.3	双电位跃计时吸收法	(179)
第七章	光谱电化学池的设计	(181)
7.1	薄层电化学池设计应考虑的问题	(181)
7.1.1	阻抗效应	(181)
7.1.2	边缘效应	(184)
7.2	薄层光谱电化学池的表征	(185)
7.3	几种薄层光谱电化学池实例	(191)
7.3.1	最早设计的光透光谱电化学池	(191)
7.3.2	溶液层厚度可调的光谱电化学池	(193)
7.3.3	五电极薄层光谱电化学池	(194)
7.3.4	整体式光透薄层光谱电化学池	(199)
7.3.5	循环流长光程薄层光谱电化学池	(200)
7.3.6	光透多孔玻碳电极光谱电化学池	(202)
7.3.7	玻碳和石墨上钻孔的长光程薄层光谱电化学池	(205)
7.3.8	电极体插入式长光程薄层光谱电化学池	(207)
7.3.9	平板玻碳和金属电极组成的长光程薄层光谱电 化学池	(209)
7.3.10	长光程薄层流动池检测器	(210)
7.4	半无限扩散光谱电化学池	(212)
7.4.1	光透半无限扩散光谱电化学池	(212)
7.4.2	平行入射式光谱电化学池	(214)
第八章	光电二极管阵列检测电极表面物质的浓度分布	(217)
8.1	实验方法	(217)
8.2	电化学扩散层的浓度分布	(218)
8.3	氧化还原催化机理的浓度分布	(225)
8.4	离子选择电极的响应机理	(228)
8.5	吸光物质的电化学调制分析测定	(231)

第九章 其它光谱电化学技术	(235)
9.1 导数线性扫描伏安吸收法和导数循环伏安吸收法	(235)
9.1.1 半无限扩散控制情况	(235)
9.1.2 薄层电解情况	(241)
9.2 光谱库仑法	(243)
9.2.1 光谱库仑池	(243)
9.2.2 结果与讨论	(245)
9.3 微电极上的光谱电化学研究	(247)
9.3.1 微电极的制作和电解池的组装	(247)
9.3.2 电子转移数和摩尔吸光系数的测定	(248)
9.3.3 测定催化反应的速率常数	(250)
9.4 快速扫描光谱电化学法	(254)
9.5 恒电流条件下的光谱电化学	(263)
9.5.1 可逆情况	(263)
9.5.2 不可逆电子转移反应	(267)
9.6 光谱电化学中的数字模拟方法	(269)
第十章 光谱电化学法的应用	(272)
10.1 与其它波谱电化学方法的比较	(272)
10.2 实验中应注意的问题	(275)
附录 光谱恒电位电解实验中Nernst作图的理论分析	(278)
1.1 后行化学反应	(278)
1.2 前行化学反应	(281)
1.3 EE机理	(283)
1.4 ECE机理	(287)

第一章 绪 论

60年代初,美国著名电化学家 R.N.Adams 教授在指导他的研究生 T.Kuwana 进行邻二苯胺衍生物电氧化时,观察到电极反应伴随有颜色的变化,他提出了这样的设想:“能不能设计出一种能‘看穿’的电极,以光谱的方法来识别所形成的有色物质呢?”,这个创新思想终于在1964年由T.Kuwana实现了^[1],他第一次使用的光透电极(OTE)是在玻璃板上镀了一薄层掺杂Sb的SnO₂玻璃(Nesa玻璃)。光谱电化学从此得到了迅速发展,已成为电化学领域中的一个重要分支,并具有了非常广泛的含义,它是各种各样波谱技术和电化学方法相结合,在同一个电解池内同时进行测量的一种方法,其特点是同时具有电化学和波谱学二者的特点,可以在电极反应的过程中获得多种有用的信息,对于研究电极过程机理、电极表面特性,监测反应中间体、瞬间状态和产物性质,测定式量电位、电子转移数、电极反应速率常数和扩散系数等,提供了十分有力的研究手段^[2-4]。80年代初期,中国科学院长春应用化学研究所电分析化学实验室率先在国内开展了光谱波谱电化学方面的研究,相继一些综合性大学如复旦大学、厦门大学、北京师范大学、武汉大学、重庆大学等也开展了这方面的研究,取得了一系列可喜的成果,无论从文献报道,还是从学术会议来看,光谱电化学目前及将来都将是电化学和电分析化学发展的最热门研究领域之一。

光谱电化学方法可分为非现场型(ex situ)和现场型(in situ)。前者是在电解池之外考察电极的方法,大多数涉及到高真空表面技术如低能电子衍射、Auger 能谱、X 射线衍射、光电子

能谱等，但是这种方法远不能满足电化学机理研究的需要，因为有些电化学产物和中间体很不稳定，电极表面在从电解池转入高真空腔的过程中总难免发生某些变化；此外，用高真空技术不可能研究界面的溶液一侧。显然，只有在电解池中、在电极反应的过程中去观测，才能获得较多的、真实的信息，这种在电化学操作的同时对电解池内部，特别是对电极/溶液界面状态和过程进行观测的方法称为现场法，如现场红外光谱、Raman 光谱、荧光光谱、偏振光谱、紫外可见光谱、顺磁共振谱、光热和光声光谱、圆二色光谱等，鉴于已有专著^[5]对上述多数光谱电化学技术作过介绍，本书将专门论述上书中没有涉及的紫外可见光谱电化学法，同其它方法相比，这种方法研究最广泛，理论最完善，全面了解这种光谱电化学技术无论对该方法的广泛应用，还是对其它光谱波谱电化学的进一步发展是很有意义的。

光谱电化学方法按光的入射方式可分为透射法、反射法以及平行入射法，如图1-1所示。透射法是入射光束垂直横穿光透电极及其邻接溶液的方法，如(图a、b)。反射法包括内反射法(图

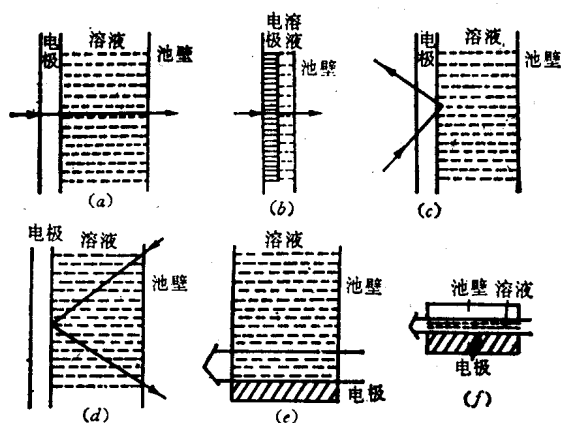


图1-1 各种光谱电化学方法原理图

(a)、(b)透射法，(c)内反射法，(d)外反射法，(e)、(f)平行入射法

c) 和镜面反射法 (图d) 两种, 内反射法是入射光束通过光透电极的背后, 并渗入电极溶液界面, 使其入射角刚好大于反射角, 光线发生全反射; 镜面反射法则是让光从溶液一侧入射, 达电极表面后并被电极表面反射。平行入射法 (图e、f) 是让光束平行或近似平行地擦过电极及电极表面附近的溶液。

光谱电化学法按电极附近溶液层的相对厚度又可分为薄层光谱电化学法 (图 b、f) 和半无限扩散光谱电化学法 (图 a、e)。薄层光谱电化学法涉及到电解池内电活性物质的耗竭性电解, 但如果外加电激发信号的激发时间较短, 电极反应的扩散层边缘远小于溶液层的厚度, 则即使溶液层较薄, 也可认为符合半无限线性扩散条件; 相反, 如果外加电激发信号的激发时间较长, 电极反应的扩散层厚度近似于溶液层的厚度, 则即使较厚的溶液层也可认为是薄层耗竭性电解。因此, 一般薄层光谱电化学实验中常采用较长的激发时间, 如电位阶跃实验中较长的电解时间和循环电位扫描实验中较慢的电位扫描速率等; 而半无限扩散光谱电化学实验中, 由于激发时间较长时存在由于浓度梯度引起的溶液对流的影响, 一般采用较短的电激发时间。常用的电激发信号有单电位跃、双电位跃、单电位跃开路弛豫、线性电位扫描和恒电流等。

图1-2 为采用光透电极典型的光谱电化学测量原理方框图。对于通常简单的透射式实验, 可采用一般的实验室光度计, 而对

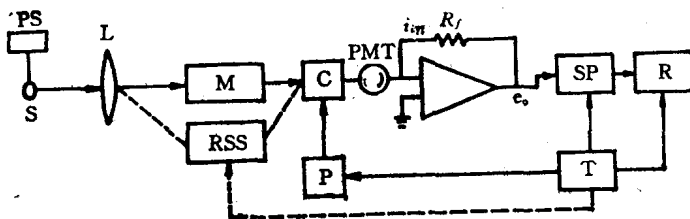


图1-2 光谱电化学仪器方框图

PS. 动力电源, S. 光源, L. 棱镜, M. 单色器, RSS. 快扫描光度计, C. 电解池, PMT. 光电倍增管, SP. 信号处理器, R. 记录装置, T. 触发线路, P. 恒电位仪 引自文献[1]

于大多数研究来说,需要获得短的时间分辨率及高的光学灵敏度,则需采用多种用途的、较高级的光度计。

光谱电化学法同常规的电化学方法相比具有其独特的优点。电化学法对反应机理的描述和动力学参数的测定基于电流和电位的测量,如根据电流与扫速、浓度、时间或电极转速等一系列参数的函数关系,然后去推测反应机理及测定动力学参数,其主要缺点是这种纯粹的电学测量缺乏电极反应分子的特性,即电流仅表示在电极表面发生的所有过程的总速率,没有关于反应产物或中间体有用的直接信息,同样,大多数关于电极/电解质溶液界面结构的研究依赖于电容测量,也不能得到分子水平的信息。同通常的电化学方法相比,光谱电化学法具有如下的优点:

其一,能提供电极反应产物和中间体的分子信息,通过施加激发电位信号改变物质存在形式的同时,可以记录溶液或电极表面物质吸收光谱的变化,采用快扫描分光光度法还可以监测到反应中间体分子光谱的有用信息。

图1-3表明循环电位扫描过程中,光学监测某一波长下邻甲联苯胺(o-T)氧化时中间体和产物的出现与消失^[6]。o-T的电极

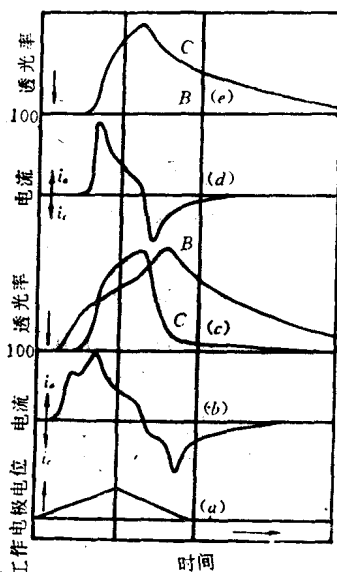


图1-3 循环伏安过程中,采用光透电极监测o-T的透光率和电流信号

(a)三角波电压,扫速20mV/s; (b)电流-电位曲线, pH4.0; (c)B和C物质分别在630nm和437nm波长处的透光曲线; (d)电流-电位曲线, pH2.0; (e)与(c)同,除pH2.0
引自文献[1]

反应是与pH相关的,在pH2.0下,仅观察到一对氧化还原波(轨迹(d)),产生光吸收为 $\lambda_{\max}=437\text{nm}$ 的单一物质(轨迹(e)),630nm处的光吸收不发生变化,当反向电位扫描时,产物消失(轨迹(d)、(e)),库仑法表明是一个两电子氧化波; pH4.0时,观察到两个氧化波(轨迹(b)),第一个波对应于光吸收 $\lambda_{\max}=365$ 和630nm的吸光物质,在第二个波的电位下,产生与pH2.0下相同的物质,一个合理的解释是o-T的氧化经历了两个连续的单电子EE氧化机理,其自由基中间体在波长365nm和630nm处有最大光吸收:

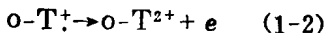
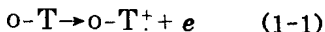


图1-4是在pH4.0下, o-T体系氧化的单电位跃开路弛豫计时吸收曲线, 曲线C对应于 o-T^{2+} 的吸收峰, 开路后吸光度逐渐减小, 表明溶液中 o-T^{2+} 的量逐渐减少, 可能经历了某后行化学反应, 曲线B对应于 $\text{o-T}^{\cdot+}$ 的吸收, 开路后吸光度逐渐增加, 表明溶液中 $\text{o-T}^{\cdot+}$ 的量不断增加, 因此溶液中可能存在下述平衡反应

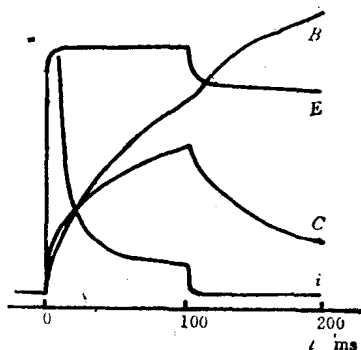


图1-4 o-T氧化的单电位跃-开路弛豫计时法研究
(i)电流; (E)电位; (B, C)分别为波长630nm和437nm处的光吸收
引自文献[6]



$$E_2^\circ - E_1^\circ = (RT/nF) \ln K_{1,2} \quad (1-4)$$

式中 E_1° 、 E_2° 分别为式(1-1)和(1-2)的标准电极电位。采用适当的数据处理方法可以求得 k_f 或 k_b 值。

其二, 具有较高的选择性, 光谱电化学既利用电化学上各种物质具有不同的氧化还原电位来加以控制, 也利用了各种物质具有不同的分子光谱特性。很多电化学上难以区分的电极过程可通

过光谱电化学方法来加以分辨。其重要应用之一是区别 ECE 机理和 DISP1 机理^[7]。

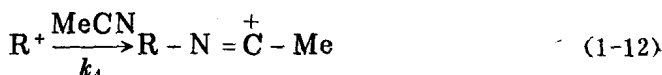
ECE 机理



DISP1 机理除了上述反应外, 还有



这两种机理采用通常的电化学方法是很难区别的, 而采用光谱电化学法其差别特别明显, 如乙腈中烷基苯(RH)在第一个阳极波处经历阳离子自由基(RH⁺)中间体的两电子氧化, 随后产物的形成可通过 DISP1 或 ECE 机理



对于其中三种中间体: 阳离子自由基(RH⁺)、自由基(R[·])、阳离子(R⁺), 模拟的单电位阶跃计时电流曲线是完全相同的, 如图 1-5, 但吸收时间响应的数字模拟显示出 DISP1 和 ECE 机理间具有较大的差别, 如图 1-6, 最明显的特征是恒电位产生后开路过程中 R⁺ 的衰减曲线, 两种机理的吸光度随时间关系大不相同, DISP1 机理中 R⁺ 的稳态衰减前出现一极大值, 这是由于扩散层中存在的其它两种中间体按式(1-13)产生了 R⁺, 在数字模拟中, 取 $k_2 = 350 s^{-1}$, $k_4 = 10^6 s^{-1}$ 及 $k_5 = 7.5 \times 10^9 L mol^{-1} s^{-1}$ 。对于这

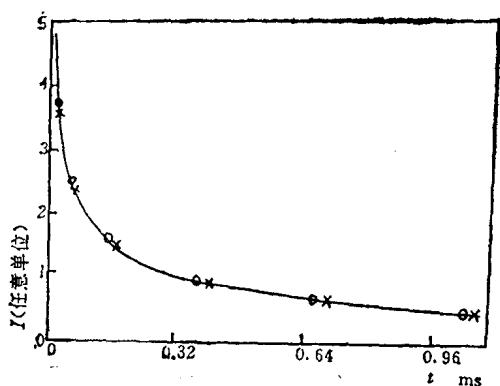


图1-5 通过数字模拟计算的ECE(o)和DISP1(x)
机理的电流时间曲线
引自文献[7]

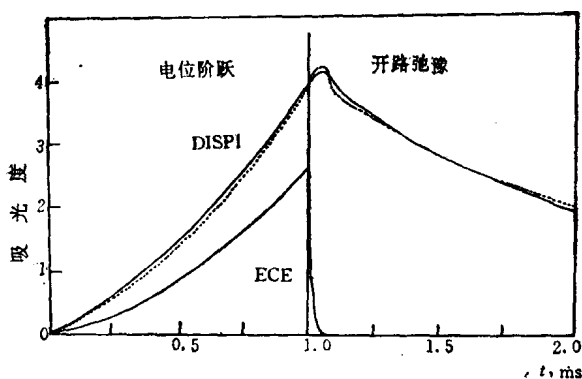


图1-6 在ECE和DISP1机理中 R^+ 产生和衰减的相对吸
光度对时间曲线

实线: 数字模拟; 虚线: 实验数据。

引自文献[7]

种复杂的电化学反应, 研究的方法一般是先定性地检测其产物与中间体, 提出其反应机理, 然后采用数字模拟的方法计算其理论曲线, 如与实验曲线符合, 则提出的机理可能是正确的。

其三, 不受充电电流和残余电流等的影响, 光谱电化学监测的是电活性物质的光谱变化, 只要共存的其它物质在光谱上不产生干扰, 则对测定的光信号不产生影响。如在蛋白质加入媒介体的间接电化学中, 由于媒介体的氧化还原具有较大的背景电流, 难以通过伏安的方法来进行蛋白质氧化还原的热力学和动力学研究, 而采用光谱电化学的方法监测蛋白质特征吸收光谱的变化, 可以很方便地进行研究, 不受媒介体的影响。

其四, 可以研究非常缓慢的异相电子转移和均相化学反应, 如第三章所述, 维生素 B_{12} 还原的第一个电子转移步骤非常缓慢, 即使在极谱学所用那样缓慢的电位扫速下也观察不到还原波, 而采用薄层光谱恒电位实验则显示出两个连续的、易分辨的一电子步骤; 对于缓慢的后行化学反应, 对通常电化学方法得到的电流的影响非常小, 但采用薄层光谱电化学法可很方便地进行研究。

其五, 可以研究非电活性物质在电极表面的吸附定向, 只要该物质在紫外可见光范围内具有光谱吸收, 根据吸附前后溶液中光吸收物质吸光度的变化, 即可以求得吸附物质在电极表面的吸附量及得出其吸附定向。

参 考 文 献

- [1] T.Kuwana, R.K.Darlington and D.W.Leedy, Anal. Chem., 36, 2036(1964).
- [2] T.Kuwana and N. Winograd, in Electroanalytical Chemistry, A.J.Bard, Ed., Vol.7, Marcel Dekker, New York, 1974.
- [3] W.R.Heineman, F.M.Hawkridge and H.N.Blount, in Electroanalytical Chemistry, A.J.Bard, Ed., Vol.13, Marcel Dekker, New York, 1983.
- [4] 董绍俊. 分析化学, 13(1), 70(1985).

- [5] 林仲华, 叶思宇, 黄明东, 沈培康著. 电化学中的光学方法. 北京: 科学出版社, 1990.
- [6] J.W.Strojek and T.Kuwana, J.Electroanal.Chem., 16, 471(1968).
- [7] A.Bewick, J.M.Meller and B.S.Pons, Electrochim. Acta, 23, 77(1978).