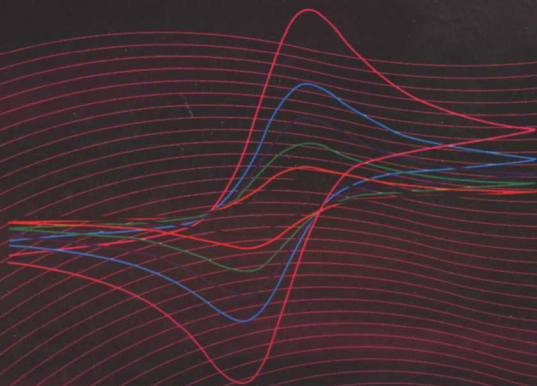


电化学测量方法

贾铮 戴长松 陈玲 编著



化学工业出版社
教材出版中心

电化学测量方法

贾铮 戴长松 陈玲 编著



化学工业出版社
教材出版中心

北京

北京市丰台区... 北京

图书在版编目 (CIP) 数据

电化学测量方法/贾铮, 戴长松, 陈玲编著. —北京:
化学工业出版社, 2006.7
ISBN 7-5025-9130-3

I. 电… II. ①贾…②戴…③陈… III. 电化学-测
量方法 IV. 0657.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 084915 号

电化学测量方法

贾 铮 戴长松 陈 玲 编著

责任编辑: 刘俊之 宋林青

文字编辑: 陈 雨

责任校对: 宋 玮

封面设计: 韩 飞

*

化学工业出版社
出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

购书咨询: (010)64982530

(010)64918013

购书传真: (010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 15¼ 字数 392 千字

2006 年 8 月第 1 版 2006 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-9130-3

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

电化学技术的应用正日益受到人们的高度重视，例如，燃料电池和电池提供了轻便的、可移动式的供能方式，成为高性能电动车、微电子技术、通信技术的重要组成部分；基于电化学原理的电分析技术和化学传感器为生物技术、工业和环境监测以及日常生活提供了研究和分析的手段；电解工业可以实现大量无机物、有机物的电解合成，金属的提取和精炼；电化学技术还可实现材料的表面处理（电镀、阳极氧化、电化学磨削等）；在微纳米材料、微纳米器件的制备和构筑方面电化学技术也取得了重要的进展。目前，所有这些热点的电化学应用领域均有大量相关的论著和教材，然而，用于电化学体系研究的通用的测量方法却论述不多，或者只在各电化学技术的专著中给予简单的介绍，或者只关注于电化学研究的理论而较少论及测量的实现手段和实验细节。

编写本书的目的是较为系统全面地介绍电化学动力学研究中的各类测量方法的原理、测量技术和数据解析方法，考虑到电化学热力学的测量方法在物理化学教材中已有较多介绍，本书不再赘述。为了帮助读者较好地设计并实现电化学测量，本书力图阐明各种不同测量方法的原理、注意事项和适用范围，并选择具有代表性的应用实例，同时，尽可能介绍测量方法的实验细节，包括测量仪器、测量技术、电解池的设计原则及电解池各组成部分的选用标准、预处理方法等。我们真诚地希望本书能够对电化学领域的学生和科研工作者开展电化学研究有所裨益。

全书共分 13 章。其中，第 1、2、3、7、9、10、11、12 章由贾铮编写，第 4、5、6、8 章由戴长松和贾铮共同编写，第 13 章由陈玲编写。最后，由贾铮统一了全书中所涉及的名词、符号和体例。

本书是在哈尔滨工业大学《电化学测量》教材的基础上增订改编而成的，原著者张翠芬教授给予了热情的帮助；牛津大学物理与理论化学实验室的 Compton 教授对本书提供了建议和帮助，并为本书作序；哈尔滨工业大学的胡信国教授为本书提出了宝贵的意见和建议；与此同时，作者还参考了国内外大量的专著、文

章，列在参考文献中，在此一并致以衷心的感谢！

本书是在化学工业出版社的大力支持和帮助下出版的，对此表示诚挚的谢意和敬意！

由于编著者的能力所限，书中不足、偏颇之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

编著者

2006年7月

Foreword

Electrochemistry is a subject at the heart of 21st century science.

On the fundamental side it provides the conceptual jump from the molecular scale through to the micro scale. Accordingly it is at the heart of nanochemistry and nanotechnology. Chemists understand the molecules, engineers understand the properties of built materials but it is the electrochemist who can provide the bridge and can contribute throughout this broad intellectual range.

At the applied level electrochemistry is bringing us chemical sensors, fuel cells, solar energy power, new batteries and materials and clean (electro) synthetic methods.

Zheng Jia has written an excellent textbook which explains the principles of modern electrochemistry focussing on measurement methods. It is a powerful and full survey of the area and I strongly recommend the book to all students of electrochemistry.

Professor Richard G. Compton
University of Oxford



目 录

| | |
|---|----|
| 第 1 章 电化学测量概述 | 1 |
| 1.1 电化学测量方法及其发展历史 | 1 |
| 1.2 电化学测量的基本原则 | 2 |
| 1.3 电化学测量的主要步骤 | 3 |
| 第 2 章 电化学体系的数学描述 | 5 |
| 2.1 拉普拉斯 (Laplace) 变换 | 5 |
| 2.1.1 定义 | 5 |
| 2.1.2 基本性质和定理 | 5 |
| 2.1.3 单位阶跃函数 (unit step function) 及其 Laplace 变换 | 6 |
| 2.2 电极界面扩散层中粒子浓度分布函数的一般数学表达式 | 7 |
| 2.2.1 扩散方程及其定解条件 | 7 |
| 2.2.2 实验前溶液中不存在的电活性物质粒子的浓度函数 | 8 |
| 2.2.3 实验前溶液中存在的电活性物质粒子的浓度函数 | 8 |
| 2.2.4 简单电极反应中粒子的表面浓度函数 | 9 |
| 2.3 泰勒 (Taylor) 级数展开式 | 9 |
| 2.4 误差函数 | 10 |
| 第 3 章 电化学测量实验的基本知识 | 12 |
| 3.1 电极电势的测量 | 12 |
| 3.1.1 电极电势 | 12 |
| 3.1.2 电极电势的测量 | 14 |
| 3.1.3 对测量和控制电极电势的仪器的要求 | 14 |
| 3.2 极化条件下电极电势的正确测量 | 15 |
| 3.2.1 三电极体系 | 15 |
| 3.2.2 极化时电极电势测量和控制的主要误差来源 | 16 |
| 3.3 电流的测量和控制 | 18 |
| 3.4 参比电极 | 18 |
| 3.4.1 参比电极的一般性要求 | 18 |
| 3.4.2 常用的水溶液体系参比电极 | 19 |
| 3.4.3 双参比电极 | 23 |
| 3.4.4 准参比电极 | 24 |

| | |
|---|-----------|
| 3.5 盐桥 | 24 |
| 3.5.1 液接界电势 (liquid junction potential) | 25 |
| 3.5.2 盐桥的设计 | 25 |
| 3.6 电解池 | 27 |
| 3.6.1 材料 | 27 |
| 3.6.2 设计要求 | 28 |
| 3.6.3 几种常用的电解池 | 29 |
| 3.7 研究电极 | 30 |
| 3.7.1 汞电极 | 30 |
| 3.7.2 常规固体电极 | 32 |
| 3.7.3 超微电极 | 41 |
| 3.7.4 单晶电极 | 43 |
| 第4章 稳态测量方法 | 46 |
| 4.1 稳态过程 | 46 |
| 4.1.1 稳态 (steady state) | 46 |
| 4.1.2 稳态系统的特点 | 47 |
| 4.2 各种类型的极化及其影响因素 | 47 |
| 4.2.1 极化的种类 | 47 |
| 4.2.2 各类极化的动力学规律 | 48 |
| 4.2.3 各种极化的特点和影响因素 | 51 |
| 4.3 控制电流法和控制电势法 | 52 |
| 4.3.1 控制电流法 | 52 |
| 4.3.2 控制电势法 | 52 |
| 4.3.3 控制电流法和控制电势法的选择 | 53 |
| 4.4 稳态极化曲线的测定 | 53 |
| 4.4.1 阶跃法测定稳态极化曲线 | 53 |
| 4.4.2 慢扫描法测定稳态极化曲线 | 54 |
| 4.5 根据稳态极化曲线测定电极反应动力学参数的方法 | 56 |
| 4.5.1 塔费尔直线外推法测定交换电流 (或腐蚀电流) | 56 |
| 4.5.2 线性极化法测定极化电阻 R_P 及交换电流 i^0 | 57 |
| 4.5.3 利用弱极化区测定动力学参数 | 58 |
| 4.6 稳态测量方法的应用 | 60 |
| 4.7 流体动力学方法——强制对流技术 | 61 |
| 4.7.1 旋转圆盘电极 | 61 |
| 4.7.2 旋转圆环圆盘电极 (rotating ring-disk electrode, RRDE) | 64 |
| 第5章 暂态测量方法总论 | 67 |
| 5.1 暂态过程 | 67 |
| 5.1.1 暂态 (transient state) | 67 |
| 5.1.2 暂态过程的特点 | 67 |

| | |
|----------------------------|----|
| 5.2 暂态过程的等效电路 | 69 |
| 5.2.1 传荷过程控制下的界面等效电路 | 69 |
| 5.2.2 浓差极化不可忽略时的界面等效电路 | 70 |
| 5.2.3 溶液电阻不可忽略时的等效电路 | 71 |
| 5.3 等效电路的简化 | 72 |
| 5.3.1 传荷过程控制下的电极等效电路 | 72 |
| 5.3.2 传荷过程控制下的电极等效电路的进一步简化 | 74 |
| 5.4 电荷传递电阻 | 75 |
| 5.5 暂态测量方法 | 76 |
| 5.5.1 暂态法的分类 | 76 |
| 5.5.2 暂态法的特点 | 77 |

第6章 控制电流阶跃暂态测量方法 78

| | |
|--------------------------------------|----|
| 6.1 控制电流阶跃暂态过程概述 | 78 |
| 6.1.1 具有电流突跃的控制电流暂态过程的特点 | 78 |
| 6.1.2 几种常用的阶跃电流波形 | 79 |
| 6.2 传荷过程控制下的小幅度电流阶跃暂态测量方法 | 80 |
| 6.2.1 单电流阶跃法 | 80 |
| 6.2.2 断电流法 | 83 |
| 6.2.3 方波电流法 | 84 |
| 6.2.4 双脉冲电流法 | 86 |
| 6.2.5 小幅度控制电流阶跃法测量等效电路元件参数的注意事项及适用范围 | 87 |
| 6.3 浓差极化存在时的控制电流阶跃暂态测量方法 | 88 |
| 6.3.1 电流阶跃极化下的粒子浓度分布函数 | 88 |
| 6.3.2 过渡时间 | 89 |
| 6.3.3 可逆电极体系的电势-时间曲线 | 90 |
| 6.3.4 完全不可逆电极体系的电势-时间曲线 | 91 |
| 6.3.5 准可逆电极体系的电势-时间曲线 | 92 |
| 6.3.6 影响因素 | 92 |
| 6.4 控制电流阶跃法研究电极表面覆盖层 | 93 |
| 6.4.1 测量电极表面覆盖层 | 93 |
| 6.4.2 判断反应物的来源 | 94 |
| 6.5 控制电流阶跃暂态法的应用 | 95 |
| 6.5.1 恒电流暂态研究氢在铂电极上的析出机理 | 95 |
| 6.5.2 方波电流法测定电池欧姆内阻 | 96 |
| 6.6 控制电流阶跃暂态实验技术 | 97 |
| 6.6.1 经典恒电流电路 | 97 |
| 6.6.2 桥式补偿电路 | 98 |
| 6.6.3 由运算放大器组成的实验电路 | 99 |

| | |
|--|-----|
| 第 7 章 控制电势阶跃暂态测量方法 | 100 |
| 7.1 控制电势阶跃暂态过程概述 | 100 |
| 7.1.1 具有电势突跃的控制电势暂态过程的特点 | 100 |
| 7.1.2 几种常用的阶跃电势波形 | 101 |
| 7.2 传荷过程控制下的小幅度电势阶跃暂态测量方法 | 101 |
| 7.2.1 电势阶跃法 | 102 |
| 7.2.2 方波电势法 | 104 |
| 7.2.3 小幅度控制电势阶跃法测量等效电路元件参数的注意事项及适用范围 | 105 |
| 7.3 极限扩散控制下的电势阶跃技术 | 105 |
| 7.3.1 平板电极 | 106 |
| 7.3.2 球形电极 | 108 |
| 7.3.3 超微电极 | 110 |
| 7.4 可逆电极反应的取样电流伏安法 | 111 |
| 7.4.1 平板电极上基于线性扩散的伏安法 | 111 |
| 7.4.2 超微电极上的稳态伏安法 | 114 |
| 7.5 准可逆与完全不可逆电极反应的取样电流伏安法 | 115 |
| 7.5.1 平板电极上基于线性扩散的伏安法 | 116 |
| 7.5.2 超微电极上的稳态伏安法 | 118 |
| 7.6 计时安培(电流)反向技术 | 119 |
| 7.7 计时库仑(电量)法 | 120 |
| 第 8 章 线性电势扫描伏安法 | 124 |
| 8.1 线性电势扫描过程概述 | 124 |
| 8.1.1 线性电势扫描过程中响应电流的特点 | 124 |
| 8.1.2 几种常用的扫描电势波形 | 126 |
| 8.2 传荷过程控制下的小幅度三角波电势扫描法 | 126 |
| 8.2.1 电极处于理想极化状态,且溶液电阻可忽略 | 126 |
| 8.2.2 电极上有电化学反应发生,且溶液电阻可忽略 | 127 |
| 8.2.3 电极上有电化学反应发生,且溶液电阻不可忽略 | 128 |
| 8.2.4 适用范围及注意事项 | 129 |
| 8.3 浓差极化存在时的单程线性电势扫描伏安法 | 129 |
| 8.3.1 可逆体系 | 129 |
| 8.3.2 完全不可逆体系 | 134 |
| 8.3.3 准可逆体系 | 137 |
| 8.4 循环伏安法 | 137 |
| 8.4.1 可逆体系 | 139 |
| 8.4.2 准可逆体系 | 139 |
| 8.4.3 完全不可逆体系 | 139 |
| 8.5 多组分体系和多步骤电荷传递体系 | 140 |
| 8.6 线性电势扫描伏安法的应用 | 141 |

| | | |
|---------------|---------------------------------------|------------|
| 8.6.1 | 初步研究电极体系可能发生的电化学反应 | 141 |
| 8.6.2 | 判断电极过程的可逆性 | 143 |
| 8.6.3 | 判断电极反应的反应物来源 | 144 |
| 8.6.4 | 研究电活性物质的吸脱附过程 | 144 |
| 8.6.5 | 单晶电极电化学行为的表征 | 146 |
| 第 9 章 | 脉冲伏安法 | 148 |
| 9.1 | 脉冲伏安法概述 | 148 |
| 9.2 | 阶梯伏安法 | 148 |
| 9.2.1 | 断续极谱法 | 149 |
| 9.2.2 | 阶梯伏安法 | 150 |
| 9.3 | 常规脉冲伏安(极谱)法 | 150 |
| 9.3.1 | 常规脉冲极谱法 | 151 |
| 9.3.2 | 在非极谱电极上的行为 | 151 |
| 9.3.3 | 反向脉冲伏安法 | 152 |
| 9.4 | 差分脉冲伏安法 | 152 |
| 9.5 | 方波伏安法 | 154 |
| 9.6 | 脉冲伏安法的电分析应用 | 155 |
| 第 10 章 | 交流阻抗法 | 157 |
| 10.1 | 交流阻抗法的基本知识 | 157 |
| 10.1.1 | 电化学系统的交流阻抗的含义 | 157 |
| 10.1.2 | 正弦交流电的基本知识 | 158 |
| 10.1.3 | 电化学阻抗谱的种类 | 161 |
| 10.1.4 | 电化学系统的等效电路 | 161 |
| 10.1.5 | 电化学交流阻抗法的特点 | 162 |
| 10.2 | 传荷过程控制下的简单电极体系的电化学阻抗谱法 | 163 |
| 10.2.1 | 电极阻抗与等效电路的关系 | 163 |
| 10.2.2 | 频谱法 | 164 |
| 10.2.3 | 复数平面图法 | 165 |
| 10.3 | 浓差极化存在时的简单电极体系的电化学阻抗谱法 | 168 |
| 10.3.1 | 小幅度正弦交流电作用下电极界面附近粒子的浓度波动函数 | 168 |
| 10.3.2 | 可逆电极反应的法拉第阻抗 | 170 |
| 10.3.3 | 准可逆与完全不可逆电极反应的法拉第阻抗 | 171 |
| 10.3.4 | 电化学极化和浓差极化同时存在时的复数平面图 | 173 |
| 10.4 | 电极反应表面过程的法拉第阻纳 | 175 |
| 10.5 | 电化学阻抗数据的测量技术 | 179 |
| 10.5.1 | 频率域的测量技术 | 179 |
| 10.5.2 | 基于快速 Fourier 变换 (FFT) 的时间域的测量技术 | 179 |
| 10.6 | 电化学阻抗谱的数据处理与解析 | 180 |
| 10.7 | 电化学阻抗谱的应用 | 183 |

| | | |
|-------------|-------------------------|------------|
| 10.8 | 交流伏安法 | 185 |
| 10.8.1 | 交流(AC)极谱法 | 185 |
| 10.8.2 | 交流(AC)伏安法 | 188 |
| 第11章 | 电化学测量仪器的基本原理 | 189 |
| 11.1 | 运算放大器 | 189 |
| 11.2 | 由运算放大器构成的典型电路 | 190 |
| 11.2.1 | 电流跟随器 | 191 |
| 11.2.2 | 反比例放大器 | 191 |
| 11.2.3 | 反相加法器 | 192 |
| 11.2.4 | 电流积分器 | 192 |
| 11.2.5 | 电压跟随器 | 193 |
| 11.3 | 恒电势仪 | 193 |
| 11.3.1 | 反相加法式恒电势仪 | 193 |
| 11.3.2 | 具有溶液欧姆压降补偿功能的反相加法式恒电势仪 | 194 |
| 11.4 | 计算机控制的电化学综合测试系统 | 196 |
| 第12章 | 电化学扫描探针显微技术 | 197 |
| 12.1 | 电化学扫描探针显微技术概述 | 197 |
| 12.2 | 电化学扫描隧道显微镜 | 198 |
| 12.2.1 | STM的工作原理 | 198 |
| 12.2.2 | ECSTM装置 | 200 |
| 12.2.3 | ECSTM的应用 | 200 |
| 12.3 | 电化学原子力显微镜 | 205 |
| 12.3.1 | ECAFM的原理与技术 | 205 |
| 12.3.2 | ECAFM的应用 | 207 |
| 12.4 | 扫描电化学显微镜 | 210 |
| 12.4.1 | SECM的工作原理 | 211 |
| 12.4.2 | 探针的制备 | 212 |
| 12.4.3 | 探针的质量 | 212 |
| 12.4.4 | 测量模式 | 212 |
| 12.4.5 | SECM的应用 | 213 |
| 第13章 | 光谱电化学技术及其它联用表征技术 | 217 |
| 13.1 | 光谱电化学技术概述 | 217 |
| 13.1.1 | 光谱电化学的创建和发展 | 217 |
| 13.1.2 | 光谱电化学技术的分类 | 217 |
| 13.1.3 | 光透电极和光谱电解池 | 218 |
| 13.2 | 紫外可见光谱电化学技术 | 219 |
| 13.2.1 | 透射法 | 219 |
| 13.2.2 | 反射法 | 220 |

| | | |
|-------------------------------|---|------------|
| 13.2.3 | 光声和光热能谱 (photoacoustic and photothermal spectroscopy) | 221 |
| 13.2.4 | 二次谐波光谱 (second harmonic spectroscopy) | 222 |
| 13.2.5 | 紫外可见光谱电化学技术的优点 | 223 |
| 13.3 | 红外光谱电化学技术 | 223 |
| 13.3.1 | 电化学调制红外反射光谱法 (electrochemically modulated infrared spectroscopy, EMIRS) | 223 |
| 13.3.2 | 差减归一化界面傅里叶变换红外光谱法 | 224 |
| 13.3.3 | 红外反射吸收光谱法 | 225 |
| 13.4 | 拉曼光谱电化学技术 | 225 |
| 13.4.1 | 拉曼散射 | 225 |
| 13.4.2 | 表面增强拉曼光谱 | 226 |
| 13.4.3 | 共振拉曼光谱 (resonance Raman spectroscopy, RRS) | 227 |
| 13.5 | 电子和离子能谱 | 228 |
| 13.5.1 | X射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS) | 228 |
| 13.5.2 | 俄歇电子能谱 (Auger electron spectroscopy, AES) | 229 |
| 13.5.3 | 低能电子衍射 | 230 |
| 13.5.4 | 高分辨电子能量损失谱 (high resolution electron energy loss spectroscopy, HREELS) | 231 |
| 13.5.5 | 质谱 (mass spectroscopy, MS) | 231 |
| 13.6 | 电子自旋共振 | 232 |
| 13.6.1 | 基本原理 | 232 |
| 13.6.2 | 电解池 | 233 |
| 13.6.3 | 应用 | 233 |
| 13.7 | 电化学石英晶体微天平 | 233 |
| 13.7.1 | 基本原理与仪器 | 234 |
| 13.7.2 | 应用 | 235 |
| 13.8 | 电化学噪声 | 235 |
| 13.8.1 | 电化学噪声分析原理 | 235 |
| 13.8.2 | 电化学噪声测量技术 | 236 |
| 13.8.3 | 应用 | 237 |
| 附录 25°C 下常用电极反应的标准电极电势 | | 238 |

| | |
|-------------|------------|
| 参考文献 | 239 |
|-------------|------------|

第 1 章 电化学测量概述

1.1 电化学测量方法及其发展历史

电极是一种特殊的多相化学体系。这种多相化学体系不仅在自然界中广泛存在，如金属的腐蚀过程，而且人们还在大量的生产实践活动中广泛地应用这种多相化学体系，如电合成、电冶金、电镀、电池和燃料电池、电分析传感器、微纳米器件的构建等，以解决人们关注的能源、交通、材料、环保、生命奥秘等重大问题。对于这些不同领域中形形色色的电极体系的了解，包括对电极界面的结构、界面上的电荷和电势分布，以及在这些界面上进行的电化学过程规律的了解，是非常重要的，而这也正是电化学测量所要完成的任务。从广义的角度来讲，进行电化学测量的目的可能是获取体系的一般性信息，如进行溶液中痕量金属离子或有机物的浓度分析，测定一个反应的热力学数据；也可能是获取体系的特定电化学性质，以便对实际应用的电化学系统进行改进和完善。

进行电化学测量必须遵循一定的规则和方法，人们在长期的研究工作中，积累了丰富的电化学测量规律、手段和技术，形成了指导电化学领域研究的一整套方法论 (methodology)。一般而言，电极体系的热力学和动力学的性能，既可方便地通过电极电势和极化电流反映出来，又很容易受外加电势或电流的影响而改变。电化学测量主要是通过在不同的测试条件下，对电极电势和电流分别进行控制和测量，并对其相互关系进行分析而实现的。对一些重要的测试条件的控制和变化，形成了不同的电化学测量方法。例如，控制单向极化持续时间的不同，可进行稳态法测量或暂态法测量；控制电极电势按照不同的波形规律变化，可进行电势阶跃、线性电势扫描、脉冲电势扫描等测量；使用宏观静止电极、旋转圆盘电极或超微电极，可明显改变电化学测量体系的动力学规律，获取不同的测量信息。

对应于出现的时间顺序，电化学测量方法可大致分为三类。第一类是电化学热力学性质的测量方法，基于 Nernst 方程、电势-pH 图、法拉第定律等热力学规律进行；第二类是单纯依靠电极电势、极化电流的控制和测量进行的动力学性质的测量方法，研究电极过程的反应机理，测定电极过程的动力学参数；第三类是在电极电势、极化电流的控制和测量的同时，结合光谱波谱技术、扫描探针显微技术，引入光学信号等其它参量的测量，研究体系电化学性质的测量方法。本书主要介绍后两类测量方法。

在电化学测量方法的发展历程中，一些重要测量方法的出现对于电化学科学的发展起到了巨大的推动作用，并且仍然在被广泛使用。例如，早期建立的稳态极化曲线的测量方法，20 世纪 50 年代 Gerischer 等人创建的各种快速暂态测量方法。20 世纪 60 年代以后出现的线性电势扫描方法和电化学阻抗谱方法现在已经成为了电化学实验室中的标准测试手段；近十几年来，扫描电化学显微镜和现场光谱电化学方法对电化学研究的影响也越来越显著。

随着科技的进步，电化学测量仪器也获得了飞跃性的发展，有力地促进了电化学各领域的发展。从早期的高压大电阻的恒电流测量电路，到以恒电势仪为核心组成的模拟仪器电

路，再到计算机控制的电化学综合测试系统，仪器功能、可实现的测量方法的种类更加丰富，控制和测量精度大大提高，操作更加方便快捷，实验数据的输出管理和分析处理能力更加强大。

新结构、新材料电极的采用也赋予了电化学测量更强大的实验研究能力，拓宽了电化学方法的应用领域，加深了对电极过程动力学规律、电极界面结构更深层次的认识。例如，超微电极、超微阵列电极、纳米阵列电极具有更高的扩散传质能力，更快的响应速率，更高的定量分析灵敏度和更低的检测限，实现高度空间分辨的能力。单晶电极和电化学扫描探针显微技术相结合，可获得伴随电化学反应的微观，甚至是原子、分子级分辨的变化的显微图像，认识电化学反应的微观机理。高定向热解石墨电极、碳纳米管电极和硼掺杂金刚石电极等碳电极，或者具有高度的电催化活性，或者具有更宽的电势窗范围，更经久耐用，成为电化学测量中极具潜力的电极材料。

现代计算技术，包括曲线拟合、数值模拟技术，极大地增强了分析处理复杂电极过程的能力，可方便快捷地得到大量有用的电化学信息。

1.2 电化学测量的基本原则

我们知道，电极过程是一个复杂的过程，往往是由大量串行或并行的电极基本过程（或称单元步骤）组成。最简单的电极过程通常包括以下四个基本过程：

- ① 电荷传递过程（charge transfer process），简称为传荷过程，也称为电化学步骤；
- ② 扩散传质过程（diffusion process 或 mass transfer process），主要是指反应物和产物在电极界面静止液层中的扩散过程；
- ③ 电极界面双电层的充电过程（charging process of electric double layer），也称为非法拉第过程（non-faradaic process）；
- ④ 电荷的电迁移过程（migration process），主要是溶液中离子的电迁移过程，也称为离子导电过程。

另外，还可能有电极表面的吸脱附过程、电结晶过程、伴随电化学反应的均相化学反应过程等。

这些电极基本过程在整个电极过程中的地位随具体条件而变化，而整个电极过程总是表现出占据主导地位的电极基本过程的特征。

在进行电化学测量时，往往要研究某一个电极基本过程，测量某一个基本过程中的参量，比如说我们最经常测量的是传荷过程中的一些动力学参量，如交换电流密度、塔菲尔斜率、传递系数等。

因此，要进行电化学测量，研究某一个基本过程，就必须控制实验条件，突出主要矛盾，使该过程在电极总过程中占据主导地位，降低或消除其它基本过程的影响，通过研究总的电极过程研究这一基本过程。这就是进行电化学测量的基本原则。

例如，要测量双电层电容，就必须突出双电层的充电过程，而降低其它过程的地位。可以采用小幅度恒电势阶跃极化，极化时间非常短，这样消除扩散过程的影响。选择适当的溶液和电势范围，使电极处于理想极化状态，从而消除传荷过程的影响。溶液中加入支持电解质，消除离子导电过程的影响。使得双电层充电过程占据主导地位，这样就可测出该过程的参数——双电层电容。

再比如，为了测量溶液的电阻或电导，必须创造条件使离子导电过程占据主导地位，采用的办法是把电导池的铂电极镀上铂黑，以增大电极面积，从而加快电荷传递过程的速率和加大双电层电容，同时提高交流电频率，使传荷、传质、双电层充电过程都退居次要地位。相反，如果要测量的是传荷过程的速率，那么必须创造条件使离子导电过程退居次要地位，采取的办法是使用 Luggin 毛细管以及加入支持电解质。

再比如，各种暂态测量方法的共同特点在于缩短单向极化持续时间，使扩散传质过程的重要性退居于传荷过程的重要性之下，以便测量电荷传递速率，使测量的上限提高上千倍，标准反应速率常数从 $10^{-2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 提高到 $10 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$ 。同样，旋转圆盘电极和超微电极的使用也具有提高扩散传质速率的作用，使扩散传质过程的重要性退居于传荷过程的重要性之下，以便研究电荷传递过程。

在电分析中，使用方波极谱法和差分脉冲极谱法可以压低双电层充电过程的地位，降低背景电流，从而使分析检测限得到上千倍的降低（从 $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ）。

1.3 电化学测量的主要步骤

进行电化学测量包含三个主要步骤：实验条件的控制、实验结果的测量和实验结果的解析。

实验条件的控制必须根据测量的目的来确定，具体的控制条件包括对电化学系统的设计及极化条件的选择和安排。一方面，可以针对测量目的设计电化学系统。例如采用大面积的辅助电极或采用 Luggin 毛细管，使所研究的电极占据突出的地位；又如，采用超微电极或旋转圆盘电极等，以控制扩散传质过程；还可以选择支持电解质或改变反应物浓度等。另一方面，可以针对测量目的控制极化的程度和单向极化持续的时间。例如，缩短单向极化持续的时间可使扩散过程退居到可忽略的地位，从而研究传荷过程；在极化程度的选择上，可做如下几种安排。

① 采用大幅度的极化条件。不论传荷过程进行的快慢，即不论电极的可逆性如何，原则上只要施加足够大的极化，就可使反应物的表面浓度下降至零，电极处于极限扩散状态，传荷过程动力学不再影响电流，电流与控制的电极电势无关，仅决定于扩散传质的速率。

② 采用小幅度的极化条件，同时采用短的单向极化持续时间，消除浓差极化的影响，电流-电势关系可简化为线性关系，即

$$-\eta = \frac{RT}{nF} \frac{i}{i^{\ominus}}$$

③ 采用较大幅度的极化条件，浓差极化不可忽略。对于很快的传荷速率，即电极处于可逆状态，电流-电势关系转化为 Nernst 方程

$$E = E^{\ominus'} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{\text{O}}(0,t)}{C_{\text{R}}(0,t)}$$

对于非常慢的传荷过程速率，即电极处于完全不可逆状态，施加较大的极化时，正向反应的速率远远大于逆向反应，逆向反应的电流可以忽略，净的反应电流就等于正向反应的电流。

对于传荷速率并非很快也非很慢的情况，即电极处于准可逆状态时，正向、逆向反应的

速率都必须考虑，电流-电势关系符合 Butler-Volmer 公式

$$i = nFAk^{\ominus} \left\{ C_{\text{O}}(0, t) \exp \left[-\frac{\alpha n F}{RT} (E - E^{\ominus'}) \right] - C_{\text{R}}(0, t) \exp \left[\frac{\beta n F}{RT} (E - E^{\ominus'}) \right] \right\}$$

实验结果的测量包括电极电势、极化电流、电量、阻抗、频率、非电信号（如光学信号）等物理量的测量。测量要保证足够的精度和足够快的测量速度，现代测量仪器，如电化学综合测试系统可方便、准确地完成测量工作。

实验结果的解析是电化学测量的重要步骤。每一种电化学测量方法都有各自特定的数据处理方法，经过适当的解析才能从实验结果中得到感兴趣的信息，尤其是当电极过程的动力学规律同时受几种基本过程的影响时。

实验结果的解析可采用极限简化法、方程解析法或曲线拟合法。这三种实验结果的解析方法都必须建立在理论推导出来的电极过程的物理模型和数学模型（数学方程）的基础上。极限简化法应用某些极限条件，对物理模型或数学模型进行简化，得到电极过程的相关信息；方程解析法直接应用数学方程，配合作图等方法对实验结果进行解析。例如，利用呈线性关系的物理量作图得到直线，由直线的斜率和截距，计算相关电化学参数。或者，由某些特征的曲线参量，经计算得到电化学参数或判断反应的机理。曲线拟合法通过调整物理模型或数学模型中的待定电化学参数，使得该模型的理论曲线可以最佳地逼近实验测量的结果。曲线拟合的过程可以通过计算机程序来方便地进行，有一些专用于某种电化学测量方法的商业化程序可以使用，如电化学阻抗谱的拟合程序和循环伏安曲线的拟合程序。