

# 电化学和电分析化学

[美]F. ANSON 讲授

黄焯曾等 编译

高小霞 杨文治 校

北京大学出版社

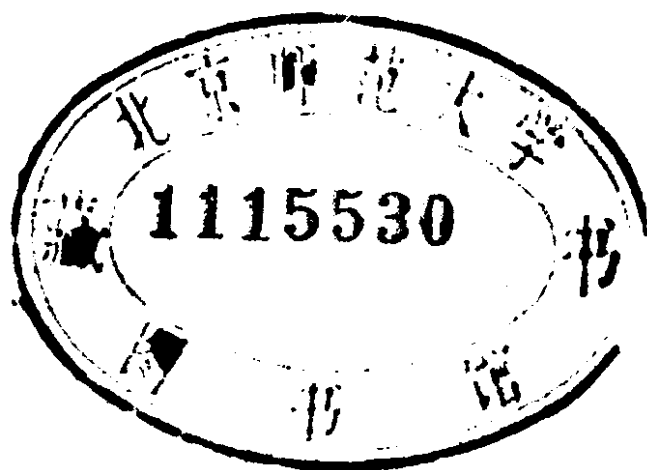
1115530

# 电化学和电分析化学

〔美〕 F. ANSON 讲授

黄慰曾等 编译

高小霞 杨文治 审校



北京大学出版社

## 电 化 学 和 电 分 析 化 学

---

北 京 大 学 出 版 社 出 版  
(北京大学校内)

新 华 书 店 北 京 发 行 所 发 行  
北 京 大 学 印 刷 厂 印 刷

850×1168毫米 32开本 5.75印张 139千字  
1983年3月第一版 1983年3月第一次印刷  
印数 1—16,000册

---

统一书号：13209·63 定价：0.73元

## 译 序

美国加利福尼亚州理工学院安森教授于1981年5月24日至6月4日在北京大学化学系讲学八次。他是美国当前有成就的电化学家和电化学分析家。他友好热情地为我们讲了电学研究的一些实验技术和他们小组的科研工作——修饰电极。讲授内容简明扼要而且逻辑性很强，可见他的电化学理论基础坚实，又善于运用实验技术来验证科研工作的合理性和创造性。我们组织化学系，技物系和杭州大学化学系的几位教师分头将这8讲编译成文汇集成册，并请安森教授写了前言，由北京大学出版社出版，希望这个小册子对我国电化学和电化学分析的科研工作有些参考和促进作用。翻译中力求没有学术性的错误，不失原意，不恰当处还望读者参看各讲引述的文献。

高小霞 杨文治

1981年12月于北京大学

## 前 言

这些趣味相当广泛的讲演题目是这次讲演组织者向我表示愿意优先选择的结果。希望这次讲演提供给从事分析的和对基础电化学感兴趣的电化学家们以有关的资料。还有些已发表的论文抽印本也发给听众以帮助他们学习那些讨论到的题目。

我愿对高小霞教授和她的同事们有效地帮助安排这些讲演和杨文治教授将我随意讲出的英语尽可能地翻译为易懂的中文表示我的感谢!

Fred Anson  
Pasadena, California  
June, 19. 1981

# 目 录

## 第一讲 电化学中循环伏安法的理论和应用

1.1 单扫伏安法	(1)
1.2 循环伏安法	(7)
1. 反应产物的稳定性	(8)
2. 电极反应的可逆性	(11)
3. 电化学-化学偶联反应过程的研究	(16)
4. 活性物质的吸附	(29)
参考文献	(30)

## 第二讲 脉冲极谱及其应用于化学分析的近期发展

1. 引言	(31)
2. 常规脉冲极谱	(34)
3. 微分脉冲极谱	(37)
4. 微分脉冲极谱阳极溶出法	(41)
5. 反扫脉冲极谱	(44)
6. 常规脉冲极谱用于反应物吸附的研究	(45)
参考文献	(51)

## 第三讲 计时电量法——一种定量测定反应物在 电极表面上吸附的方法

1. 反应物在电极表面的吸附现象	(52)
2. 测定电极表面吸附量的经典方法——界面张力法	(55)
3. 交流电桥法	(56)
4. 循环伏安法	(57)
5. 计时电量法	(59)
参考文献	(69)

## 第四讲 分子和离子在电极上吸附的模式

4.1 影响电极表面吸附的因素	(71)
-----------------	------

4.2 电极表面吸附的类型.....	(72)
1. 第 I 类型 .....	(72)
2. 第 II 类型 .....	(74)
3. 第 III 类型 .....	(76)
4. 第 IV 类型 .....	(80)
5. 第 V 类型 .....	(84)
参考文献 .....	(86)

### 第五讲 修饰电极

5.1 修饰电极的来由.....	(87)
5.2 电极修饰的方案.....	(89)
1. 电极修饰前的准备.....	(89)
2. 通过化学反应的修饰 .....	(90)
3. 通过共价键的修饰.....	(100)
参考文献 .....	(105)

### 第六讲 电极表面的分子接着——单层和多层

1. Ru <sup>III</sup> (edta) 和 PVP 涂层电极的络合 .....	(107)
2. Ru <sup>II</sup> (edta) 和 PVP 涂层电极的络合 .....	(109)
3. 涂层电极表面的几种接着情况 .....	(112)
4. 稀溶液中涂层电极接着金属络合物的能力 .....	(114)
5. 浓溶液中涂层电极的接着情况和 支持电解质浓度的影响 .....	(116)
6. 涂层电极的制备方法——一步法和两步法 .....	(118)
7. 一步法和两步法制备的电极的电化学响应情况 .....	(119)
8. pH 对氧化-还原中心电学活性的影响 .....	(124)
9. 电子在涂层电极表面的有效扩散系数 .....	(126)
参考文献 .....	(129)

### 第七讲 电极动力学和涂层电极的催化作用

1. 聚电解质涂层电极 .....	(130)
2. 涂层电极的催化作用 .....	(132)
3. 涂层电极上 Ir(IV) 氧化 Fe(II) 的反应速率常数的 测定 .....	(135)

4. 涂层电极上 Ru (II) 还原 Fe (III) 的反应速率常数的测定 .....	(140)
5. Ir (III/IV) 的氧化还原电子自我交换速率常数的测定 .....	(144)
6. Fe (II/III) 的氧化还原电子自我交换速率常数的测定 .....	(148)
7. 催化剂涂层电极与反应物溶液间的动力学行为的分析 .....	(149)
参考文献 .....	(152)

## 第八讲 氧的还原电极反应

8.1 燃料电池和氧电极 .....	(153)
8.2 钌-碳键的金属氧化物催化剂 .....	(155)
1. 钌催化剂 .....	(155)
2. 环盘电极实验 .....	(157)
3. 机理推测 .....	(161)
8.3 双重催化剂 .....	(161)
1. $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}, \text{Ru}^{2+}/\text{Ru}^{3+}$ 啡喃咪啉催化剂 .....	(162)
2. 理想的双重催化剂的设想 .....	(164)
3. 有两个键合链与不同金属组成的卟啉化合物 .....	(165)
4. 双重催化剂的机理研究 .....	(169)
参考文献 .....	(173)



# 第一讲 电化学中循环伏安法的理论和应用

目前在世界各国及美国，电化学是一个很活跃的领域。因此也是一个值得引人注目的研究课题，在这次的一系列报告中要介绍一些新的电化学方法和电极过程的研究。

这一讲和随后的两讲介绍几种电化学技术——伏安法和循环伏安法——及其应用。

了解循环伏安法是有好处的，因为在以后一些报告中我们要经常用它来研究电极过程。在此之前，先对单扫伏安法作一简单的介绍。

首先要说明的一点是，这里考虑所使用的电池均为三电极体系，即工作电极，对电极和参考电极。参考电极的电极电势值是稳定的。在报告中所讲的电势一般均指相对于参考电极的工作电极的电极电势。

## 1.1 单扫伏安法

单扫伏安法中，电势随时间线性变化的关系如图1.1。单扫伏安法又叫作线性扫描伏安法。其电势与时间关系为：

$$E = E_i - \nu t \quad (1)$$

式中  $\nu$  为扫描速率(伏/秒)， $E_i$  为起始电势(伏)， $t$  为扫描时间(秒)。

若电池中有一种电活性物质，则其电流响应如图1.2所示。在开始扫描至电极上发生电化学反应的电势以前，电流没有明显的变化，扫描至发生电化学反应电势后，电流开始上升，上升至极大点后电流下降。其伏安曲线如图1.2呈峰形。在单扫伏安法

中峰电流  $i_p$  和峰电势  $E_p$  是人们最感兴趣的两个参数。峰电流值应相对于背景电流来测量。

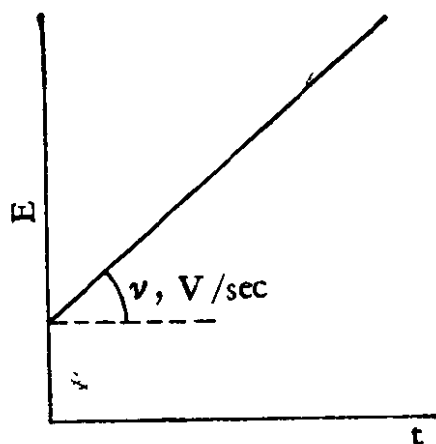


图 1.1 单扫伏安法中电势-时间关系

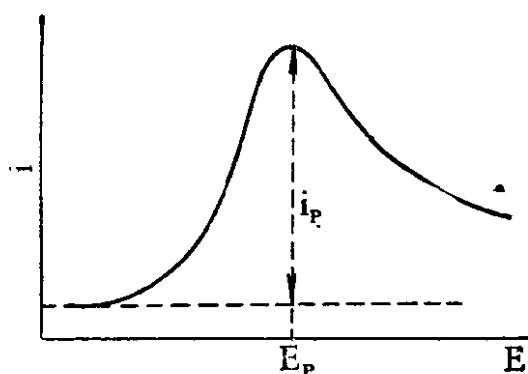


图 1.2 单扫伏安图

在假定电极过程符合 Nernst 方程，即可逆电极反应条件下，英国人 Randles 和捷克人 Sevcik 导出了峰电流方程，称为 Randles-Sevcik 方程，在 25°C 时可表示如下

$$i_p = 269n^{3/2} A D^{1/2} \nu^{1/2} C^b \quad (2)$$

式中  $A$  为电极面积(厘米<sup>2</sup>)， $D$  为扩散系数(厘米<sup>2</sup>/秒)， $\nu$  为扫描速率(伏/秒)， $C^b$  为电活性物质浓度(M)， $i_p$  为峰电流(安培)。由式(2)可见峰电流与电活性物质的扩散系数，体浓度以及扫描速率等因素有关。

由 Nernst 方程他们还导出了峰电势的表示式，在 25°C 时为

$$E_p = E_{Ox/Red}^0 - \frac{0.029}{n} \left[ 1 + \lg \frac{D_{Ox}}{D_{Red}} \right] \text{ (伏)} \quad (3)$$

式(3)指出，峰电势与标准氧化-还原电势之差和电活性物的氧化形扩散系数对还原形扩散系数之比有关。

由式(2)可见峰电流与电活性物的体浓度成正比，故式(2)的一个重要应用是分析测定反应物的浓度。

单扫伏安法测定的灵敏度由式(2)可获得大致的印象。若

$n=1$ ,  $A=0.01$  厘米<sup>2</sup>,  $D=10^{-5}$  厘米<sup>2</sup>/秒,  $\nu=1$  伏/秒和  $C^b=10^{-3}M$ , 按式 (2) 计算得到峰电流  $i_p=8.5 \times 10^{-8}$  安培 = 8.5 微安。这样小的浓度下能得到这么大的峰电流, 说明是一种比较灵敏的测定方法。

单扫伏安法分析应用的一个例子是四甲基联苯胺的测定。在 pH=2 的 Britton-Robinson 缓冲溶液中, 在铂丝电极上约 +0.5 伏时四甲基联苯胺可被氧化, 其伏安曲线如图 1.3。

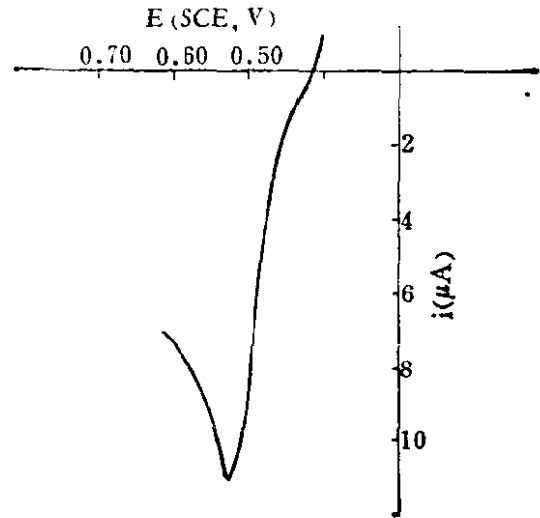


图 1.3 四甲基联苯胺阳极氧化伏安图  
pH = 2, 浓度为  $1.2 \times 10^{-4} M$

表 1 中列出了四甲基联苯胺的浓度由  $4 \times 10^{-5} M$  至  $4 \times 10^{-4} M$  范围内, 浓度与峰电流以及峰电流对浓度比值的数据, 显然峰电流与四甲基联苯胺浓度之间是线性关系。由表 1 还可看出方法的重现性, 在这样低浓度水平, 使用这一简单的技术所获得的结果是令人满意的。

表 1 四甲基联苯胺的校准数据

浓度 $M$	$i_p \mu A$	$10^{-4} i_p / C (\mu A / M)$
$4.0 \times 10^{-5}$	3.6	9.00
$8.0 \times 10^{-5}$	7.6	9.50
$1.2 \times 10^{-4}$	11.1	9.25
$1.6 \times 10^{-4}$	14.2	8.87
$2.0 \times 10^{-4}$	17.4	8.70
$3.2 \times 10^{-4}$	26.7	8.34
$4.0 \times 10^{-4}$	32.7	8.18
	平均	8.83
	偏差 %	4.2

在一般条件下单扫伏安法的测定下限约为  $10^{-5}M$ , 而式(2)只指出  $i_p \propto C^b$ , 并未指明测定的下限, 那么什么因素决定了测定下限呢? 式(2)正确地反映了由电活性物质所产生的法拉第电流与浓度的关系。但除此之外还有式(2)所没有反映的其他因素对流过电池的电流作出贡献。

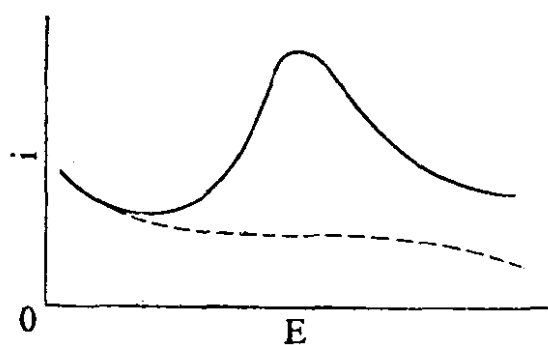


图 1.4 双层充电电流 (虚线)

当电势线性地增加时, 产生背景电流, 背景电流主要是由充电电流引起的。每一个电极-溶液界面相当于一个电容器, 当电势改变时, 就要向电容器充电, 也就有电流通过线路, 即为充电电流。图1.4虚线就是充电电流曲线。电极-溶液界面间的电容称为电双层电容。

电双层的微分电容定义如下

$$C_{dl} = \frac{dq^m}{dE} \quad (4)$$

式中  $q^m$  为电极上电荷密度。一般汞、铂等金属电极双层电容的大小约在  $20-80\mu F/cm^2$ 。由电极上电量随时间的改变以及电势随时间的改变可得出充电电流  $i_c$  的关系式为

$$\frac{i_c}{A} = \frac{dq^m}{dt} = \frac{dq^m}{dE} \frac{dE}{dt} = C_{dl}\nu \quad (5)$$

由式(2)和(5)可得到充电电流对峰电流之比为

$$\frac{i_c}{i_p} = \frac{C_{dl}\nu}{269n^{3/2}D^{1/2}C^b\nu^{1/2}} \quad (6)$$

式(6)指出了  $i_c/i_p$  和扫描速率  $\nu$  的关系。分子上为  $\nu$ , 分母中为  $\nu^{1/2}$ , 由于这一差别, 若  $C^b$  不变, 当  $\nu$  越来越大时, 对  $i_c$  的影响也越来越显著。若固定  $\nu$ , 则  $C^b$  越小,  $\nu$  对  $i_c$  的影响也越

大。表 2 中的数据清楚的说明了这些关系。

表 2 单扫伏安法中充电电流对法拉第峰电流之比

$n = 1, C_d i \approx 25 \mu\text{F}/\text{cm}^2, D = 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$

$C^b, M$	$\nu, \text{V}/\text{sec}$	$i_p, \mu\text{A}/\text{cm}^2$	$i_c/i_p$
$10^{-3}$	0.1	269	.009
	1	850	.029
	10	2687	.092
	100	8500	.29
$10^{-5}$	0.1	2.7	.9
	1	8.5	2.9
	10	26.9	9.2
	100	85.0	29

由表 2 中的数据可以看出，在比较大的浓度如  $10^{-3}M$  下，扫描速率不高时如 0.1 伏/秒，比值  $i_c/i_p$  很小， $i_c$  不起什么作用，完全可以忽略不计。而当扫描速率高达 100 伏/秒时， $i_c$  的影响开始比较明显，若在这一扫描速率下，浓度降低至  $10^{-5}M$  时，则  $i_c$  的影响十分显著。显然在这种情况下式 (2) 不能应用。这也就是达到了分析测定中的下限。

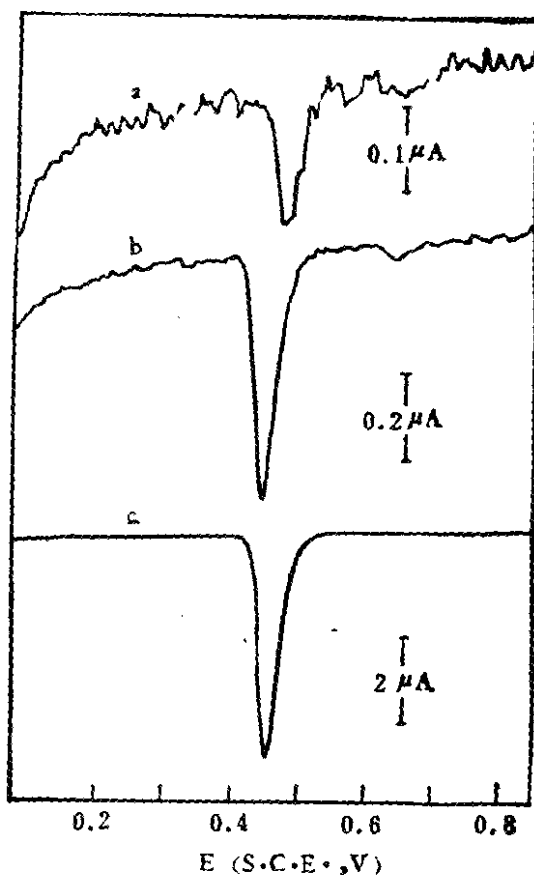


图 1.5 阳极溶出测定铅伏安图  
 a. 空白电积 20 分;  
 b.  $5 \times 10^{-9} M \text{Pb}^{2+}$ , 电积 10 分;  
 c.  $2 \times 10^{-7} M \text{Pb}^{2+}$ , 电积 7 分;  
 底液:  $0.1 M \text{KNO}_3$   
 $+ 2 \times 10^{-5} M \text{Hg}^{2+}$ ,  
 扫描速率: 3 伏/分,  
 搅拌速率: 2000 转/分。

为了提高方法的灵敏度，采用阳极溶出的方法。如首先将溶液中待测的铅离子阴极沉积于汞电极中加以富集，然后再用单扫伏安法将铅由汞齐中阳极溶出。图1.5中的b是  $5 \times 10^{-9} M$  铅离子溶液的溶出伏安图。这样稀的浓度，用一般单扫伏安法已无法测定，用阳极溶出就可以得到比较好的伏安曲线。

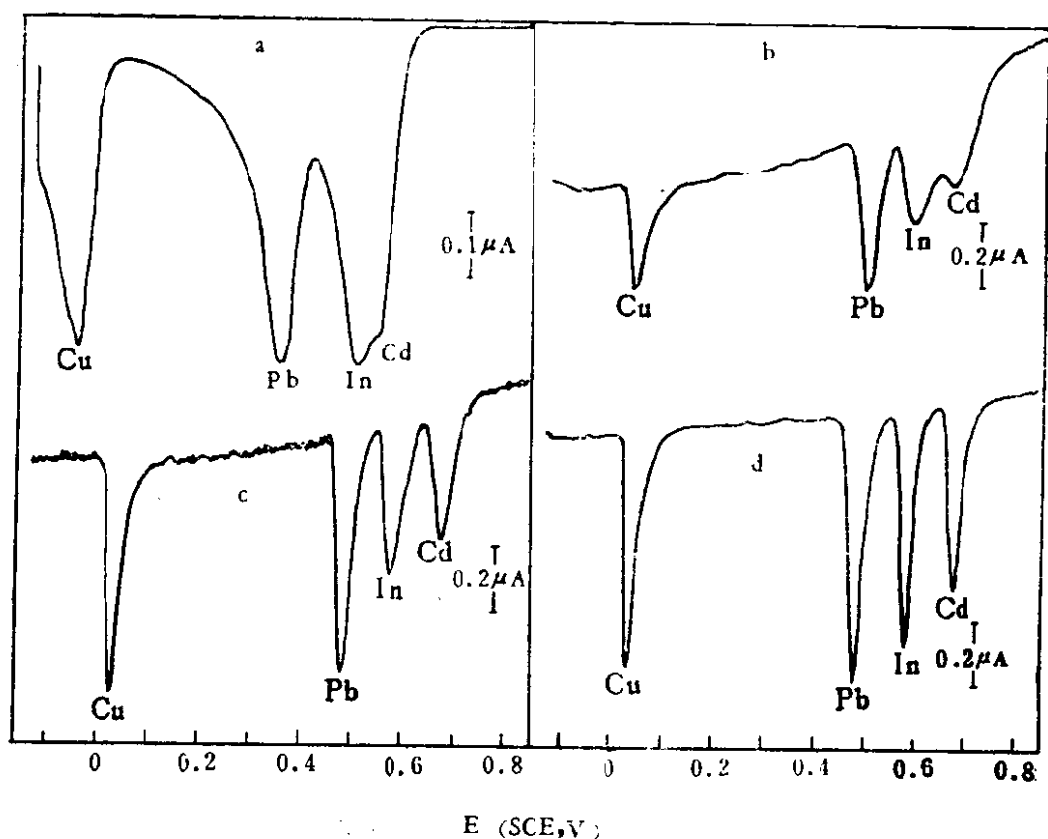


图 1.6 电极材料及处理情况对溶出伏安图的影响

a. 悬汞，30分电积； b. 热解石墨电极，5分电积；

c. 未抛光玻碳电极，5分电积； d. 抛光玻碳电极，5分电积。

在  $0.1 M KNO_3$  底液中， $Cd^{2+}$ ， $In^{3+}$ ， $Pb^{2+}$ ， $Cu^{2+}$  均为  $2 \times 10^{-7} M$ ，

$\nu = 3$  伏/分，转速 2000 转/分，在 b、d 中含有  $2 \times 10^{-5} M Hg^{2+}$ 。

图1.6是阳极溶出法的另一个例子，不在这里详细介绍了。强调指出的是阳极溶出法主要是先将稀浓度溶液中的物质电积富集于汞中，再进行伏安溶出。这样可大大提高测定的灵敏度。目前这种技术已应用于许多分析测定中。

怎样用单扫伏安法作为一种鉴定的方法呢？下面介绍一个例子。

假定电活性物质向电极界面的传质是线性扩散的形式，则式(2)指出， $i_p$  与  $\nu^{1/2}$  呈线性关系，如图 1.7 中的 A。如果电活性反应物能自动吸附于电极表面，在这种情形中， $i_p$  与  $\nu^{1/2}$  的关系就不再是式(2)所予示的线性关系。 $i_p$  比公式所予示的值要高，如图 1.7 中的 B。因为只有在反应物吸附的情形中， $i_p$  高于按式(2)所予示的  $i_p-\nu^{1/2}$  线性关系的值，所以据此可以判断是否有反应物的吸附发生。

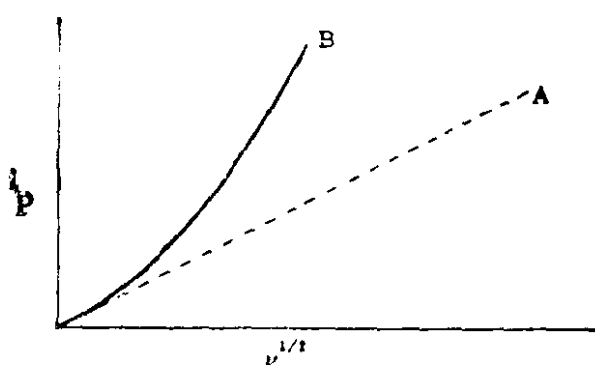


图 1.7 反应物强吸附的检出  
A——无反应物吸附，B——反应物吸附。

## 1.2 循环伏安法

所谓循环伏安法就是 Rand-les-Sevčik 的电势扫描到头后，再回过头来扫描到原来的起始电势值。其电势与扫描时间关系如图 1.8。

目前文献中有许多关于循环伏安法实验方面的报导，由这些实验可以得到很多有关的信息。

循环伏安法的电流响应如图 1.9，有两个峰电流，应注意的是峰电流的值不应从零电流线测量，而应从背景电流测量。两个峰电流值、两个峰电流的比值以及两个峰电势的值是循环伏安法中最为重要的参数。

对于符合 Nernst 方程的电极反应，在 25℃ 时

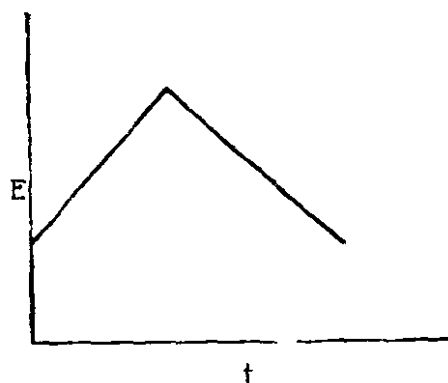


图 1.8 循环伏安法中  
电势-时间关系

$$\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = \frac{57 \sim 63}{n} \text{ (mV)}$$

即阳极峰电势 ( $E_{pa}$ ) 与阴极峰电势 ( $E_{pc}$ ) 之差为  $\frac{57}{n}$  至  $\frac{63}{n}$  mV 之间, 确切的值与扫描过阴极峰电势之后多少毫伏再回扫有关。一般在过阴极峰电势之后有足够的毫伏数之后再回扫,  $\Delta E_p$  值为  $58/n$  mV。

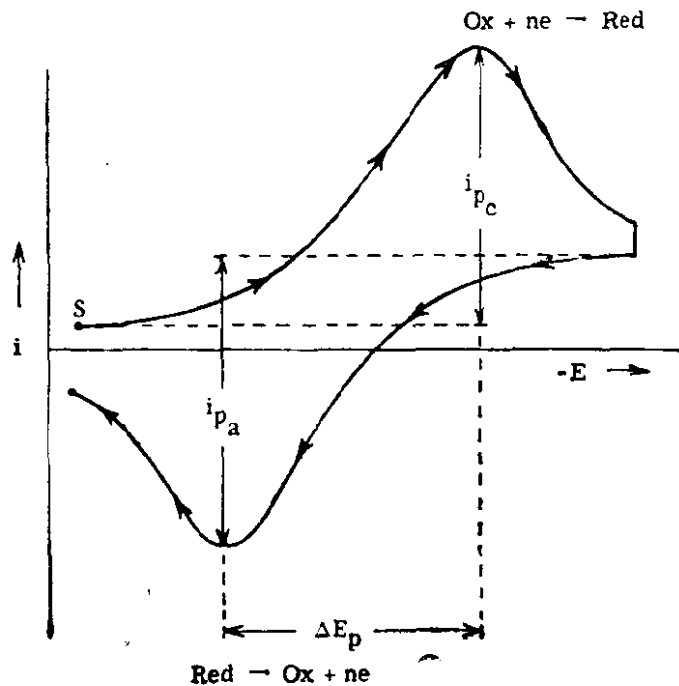


图 1.9 循环伏安图

峰电势与标准电极电势的关系为

$$E_{Ox/Red}^0 = \frac{E_{pa} + E_{pc}}{2} + \frac{0.029}{n} \lg \frac{D_{Ox}}{D_{Red}} \quad (7)$$

(7) 式指出, 标准电极电势等于两峰电势之和除以 2 再加上一个小的数值。由于  $\frac{D_{Ox}}{D_{Red}}$  接近于 1, 这一项很小。所以只要反应符合 Nernst 方程, 反应产物是稳定的,  $i_{pa} = i_{pc}$ , 则循环伏安法是一个方便的测量标准电极电势的方法。

### 1. 反应产物的稳定性

循环伏安法还是一种很方便的定性方法, 对于一个新的体



系，在两三分钟内即可得到很多信息。

一个例子是四苯基卟啉(TPP)，溶于碳酸乙酰(MC)中，可得到如图1.10的两个响应。一个响应是TPP被还原后负离子再被氧化；另一个响应是正离子被氧化后再还原。存在两种响应信号的事实说明反应得到的阴离子和阳离子都是稳定的，否则不会从循环伏安曲线得到两个峰。

由四个铁，四个五茂环和四个一氧化碳组成结构如图1.11所示典型的金属有机化合物 $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4)\text{-Fe}(\text{CO})]_4$ ，将它溶于乙腈中，作循环伏安图得到三组峰如图1.12，这说明有三个电子越迁过程，而且三个过程的产物都是稳定的。

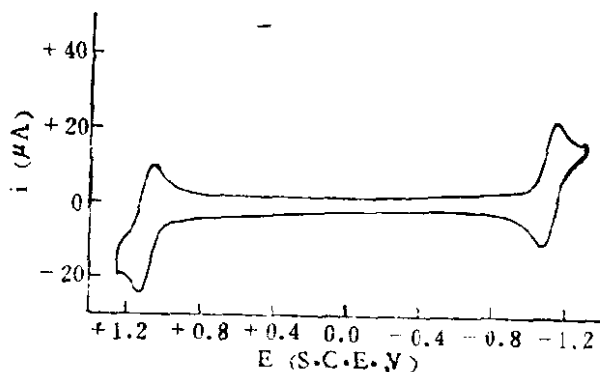


图 1.10 铂电极上 TPP 循环伏安图  
MC 溶液中含 1 mM TPP 和 0.2 M TBAP,  
 $\nu = 100 \text{ mV/sec}$ 。

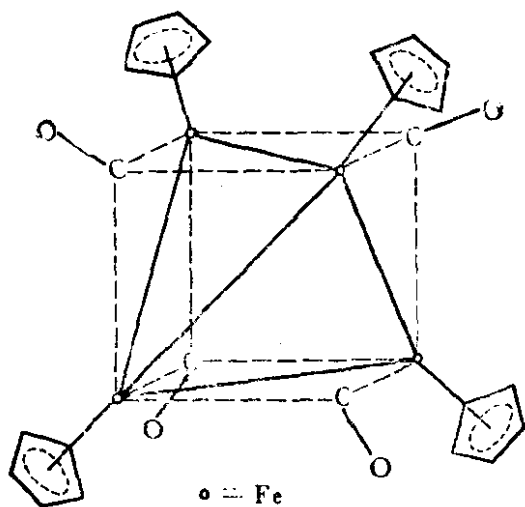


图 1.11  $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{-Fe}(\text{CO}))_4]$

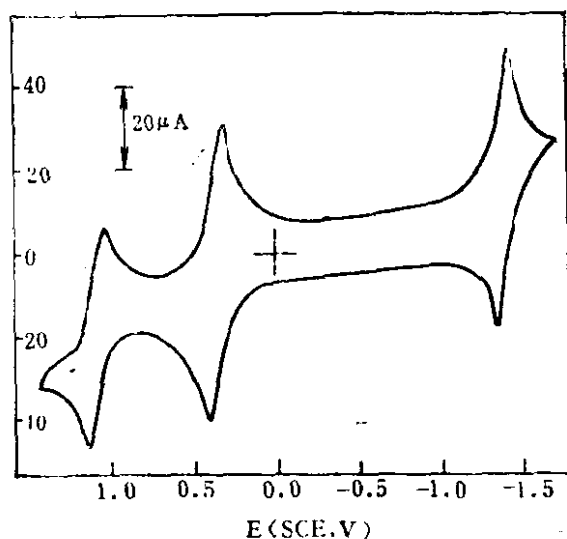


图 1.12 在 0.1 M 乙腈溶液中,  $10^{-3} \text{ M}$   
 $[(\eta\text{-C}_5\text{H}_4\text{-Fe}(\text{CO}))_4](\text{PF}_4)_4$  在铂球电极上的循环伏安图  
 $\nu = 100 \text{ mV/sec}$ 。

其他一些方法往往很难将过程的中间状态反映出来并加以鉴