

电化学 测定方法

[日] 藤嶋 昭 相澤益男 井上 徹 著

陈 震 姚建年 译

蔡生民 校审

北京大学出版社

电化学测定方法

〔日〕藤嶋 昭 相澤益男 井上 徹 著
陈 震 姚建年 译
蔡生民 校

北京大学出版社

新登字(京)159号

图书在版编目(CIP)数据

电化学测定方法/(日)藤嶋 昭等著;陈震,姚建年译.
北京:北京大学出版社,1995.5

ISBN 7-301-02812-1

I. 电… II. ①藤… ②陈… III. 电化学-测定法 IV. 0646

本书版权持有者藤嶋 昭教授于1994年3月29日与北京大学出版社签约,无偿转让版权,同意本书中文译本由北京大学出版社独家出版。

书 名: 电化学测定方法

著作责任者: 蔡生民

责任编辑: 孙德中

标准书号: ISBN 7-301-02812-1/O·356

出 版 者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区中关村北京大学校内 100871

电 话: 出版部 2502015 发行部 2559712 编辑部 2502032

排 印 者: 北京大学印刷厂

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

850×1168毫米 32开本 14.875印张 387千字

1995年5月第一版 1995年5月第一次印刷

印 数: 0000—3,000册

定 价: 19.95元

序

电化学是物理化学的一个组成部分，与其相关联的学科不仅有无机化学、分析化学、有机化学等；它还广泛地渗透到金属工业、环境科学、能量科学、成像学、电子学、生物学、医学等各个领域。这是因为，电化学反应包括了一切氧化还原反应。尤其是最近，**电化学方法进入了复兴时代，电化学测定方法日益引起广大科学家们的重视。**

大家在中学时代学过水的电解、干电池、铅蓄电池等基础电化学知识。这些知识看起来似乎简单，但是实际上，为了解析各个反应的详细机理而自己动手进行实验时，必须涉及到固-液界面的各种反应；反应过程中的电压和电流的变化以及来自其它方面的许多影响。

有关电化学理论的著作在日本已有十几册。遗憾的是有关**电化学测定方法**的著作除了国外的2、3册外，在日本只有武井武等人编写的古典名著以及电化学协会的讲座合订本。为了弥补这一不足，我们经过3年的努力，精读了近年的有关文献，在不断讨论、不断实验、不断修改的基础上写成此书。本书的特点是，从电化学的基础到日前电化研究的最尖端领域，以测定方法为中心进行论述。它将使读者从一开始就能理论结合实践地学习和从事电化研究。在编写过程中难免出现错误，敬请读者批评指教。

本书由18章组成。1—5章的内容是电流-电位测定基础。6—11章是电位测定、阻抗方法以及有关传感技术等基本测定方法。12—15章是最近颇为人们重视的各种电极表面测定及其分析方法。16—18章编入了3个电化学的新领域：光电化学、生物电化

学和有机电化学。

本书编写过程中,得到许多专家的帮助并听取了不少宝贵的意见,在此特向青柿良一、小山升、中林诚一郎、马场凉诸氏表示感谢,并向我们所参阅过的书刊、论文、综述的作者表示我们的谢意。

最后,向在此书出版中给我们大力支持的技报堂出版社编辑部的横山猛氏及宫村正四郎氏致以衷心的感谢。

藤嶋 昭

相澤益男

井上 徹

1984年10月

写给中国青年学友

我们作为本书的作者怀着十分高兴的心情看到《电化学测定方法》一书经过陈、姚二君的努力终于和中国电化学同行见面了。在这之前，它只是一本电化学测量技术方面的专著，而现在它还将是口中两国人民文化交流的使者。

在近儿年同中国同行的国际交流中，我们高兴地看到了近年来中国电化学事业的进步，许多具有世界先进水平的电化学测量技术正在建立和健全。此外，也已经有了厦门大学，北京大学等高等院校编写或翻译出版的电化学测量方法的专著。我们作为作者也衷心地希望我们的这本书也能以它独特的构思增添中国电化学园地的光彩。

我们在写这本书时，充分考虑到它的主要读者是刚刚从事并立志献身于电化学事业的青年。他（她）们思想敏捷，充满朝气，但又急需启蒙。因此，我们采用了与青年学友就电化学测量技术问题谈心的方式，用尽量通俗的语言将近代电化学测量技术的最新成就介绍给他（她）们，力求做到深入浅出，通俗易懂，系统全面。因此出版后深受日本青年同行朋友的欢迎。在九年时间内6次印刷。我们希望，通过这本书我们也将成为中国青年的学友。

这本书能与中国读者见面得力于陈、姚二君的努力。我们作为作者向他们的工作表示感谢，作为他们的导师我们还为他们在翻译中那种执着钻研，认真求实的精神所感动。我们对中国电化学的将来充满着热切的期望。

该书能与中国读者见面，还得力于北京大学蔡生民教授的帮助，得力于蔡教授对中国电化学事业的关心和对中国青年朋友的支持。作者在此向蔡生民教授以及北京大学出版社的诸位表示深深的敬意。

最后，我们衷心地祝愿中国的电化学事业日益繁荣昌盛。

作者代表：藤 嶋 颯

1994年7月26日

于日本东京大学

译 序

日文版《电化学测定方法》一书出版后,在短短的几年时间内已7次印刷,是一本深受日本广大大学有关专业研究生和电化学工作者欢迎的教科书。

该书的特点是简明扼要,方便实用。因此与其说它是一本系统全面的教科书,不如说是一本内容充实的电化学学者实用手册。该书的作者藤嶋教授曾以本多-藤嶋效应而获得日本朝日奖、日本电化化学学术奖,有着丰富的电化化学教学与实践的经验,多有著述。相澤教授也曾以生物电化化学方面的研究成果而获得日本电化化学进步奖;井上副教授是光电化化学反应机理研究方面的专家。三位作者以其渊博的学识和独特的构思对全书进行了精心编排,删减了繁杂的数学推导,然而对电化化学公式在实际应用中的数学处理及应用条件却介绍得井井有条,一丝不苟。书的1-11章主要介绍基础电化化学测量技术,12-18章主要介绍近代仪器在电化化学测量中的应用。全书结构由浅入深,文字简捷,图文并茂,真可说是初学者的良师益友。

该书的1-11章由姚建年翻译,12-18章由陈震翻译。李经建副教授以及纪拥军、金晓庆等同学通读了书稿,并提出了许多宝贵的修改意见。全书由陈震整理后,经蔡生民教授校审定稿。译者在翻译的过程中除了得到作者藤嶋、相澤二位教授的亲切指导与鼓励外,京都大学的竹原善一郎教授、小久见善八教授以及美国阿拉巴马大学的B. H. Loo教授也分别提供了许多宝贵的意见。东京大学藤嶋研究室与京都大学竹原研究室的日本朋友在该书的翻译过程中给了译者许多支持与方便。北京大学的孙德中编审、李经

建副教授和王宗秀老师在该书的编审、出版过程中做了大量的工作，译者在此谨表深深的谢意。译者衷心地希望该书能作为沟通中日两国电化学工作者友谊的桥梁，为不断增进两国的电化事业作出贡献。

原著中一些化学术语(如当量)、单位(如 M,N, cal)以及图与表中的物理量符号与单位的表示方法仍保留不变，敬请读者原谅。此外，限于译者的学术水平和日语水平，翻译中差错之处在所难免，欢迎读者批评指正。

本书由国家教育委员会留学回国人员工作资助费资助出版。

蔡生民
陈震
姚建年

1994年4月

目 录

第 1 章 电化学入门	1
1.1 水的电解	1
1.2 氢气和氧气的产生	3
1.3 电极的名称	4
1.4 法拉第定律	5
1.5 从双电极体系到三电极体系	6
第 2 章 基础电化学过程	10
2.1 平衡体系电化学	10
1. 氧化还原电位	10
2. 能斯特方程式	13
2.2 金属离子的还原反应	16
1. 电化学反应速度	16
2. 还原反应伏安法	18
2.3 金属的溶解和腐蚀反应	20
1. 金属的阳极溶解	20
2. 腐蚀的起因	21
2.4 有机化合物的氧化还原	24
1. 有机化合物的电极反应	24
2. 有机物电解反应与伏安法	24
3. 恒电位电解和恒电流电解	26
2.5 电池: 电化学能量变换	29
1. 电池的原理	29
2. 电池的输出特性	33
3. 电池的种类和实用化电池	34
2.6 电解质溶液的电化学	35

1. 电子导体和离子导体	35
2. 电解质溶液的电导率	36
3. 电解质溶液电导率的测定	40
2.7 界面电化学	41
1. 电泳	41
2. 双电层和ζ电位	43
3. 电渗透	45
4. 其它界面电动现象	45
第3章 电化学测定装置	47
3.1 前言	47
1. 电化学测定方法的特征	49
2. 电化学测定方法的优点	50
3.2 伏安法	51
3.3 恒电位仪	51
1. 恒电位仪的基本构造	52
2. 恒电位仪的种类和市售产品	54
3.4 电位扫描仪、电位程序设定仪	55
3.5 记录仪	57
3.6 实际操作步骤	57
3.7 恒电流仪	59
3.8 电位计	60
3.9 零电阻电流计	61
3.10 库仑计	61
第4章 电化学测定体系的组成	63
4.1 研究电极的电位窗口	63
1. 水的稳定区域	64
2. 氢过电位和氧过电位	65
3. 金属的溶解电位和 pH-电位图	67

4.	决定电位窗口的因素	73
5.	电位窗口	74
4.2	典型的研究电极的特性	76
1.	铂电极	76
2.	金电极	77
3.	碳电极	77
4.	汞电极	78
5.	其它金属电极	81
6.	特殊电极	81
4.3	研究电极的大小和形状	81
1.	圆柱状电极	82
2.	铂板电极	83
3.	铂线电极	83
4.	箔电极	83
5.	圆盘电极	83
4.4	电极的前处理和电极表面积	84
1.	电极的前处理	84
2.	电极的表面积	84
3.	铂电极表面积的求法	86
4.5	辅助电极及其作用	86
4.6	参比电极	87
1.	参比电极的种类及其作用	87
2.	氢电极	88
3.	甘汞电极 (calomel electrode)	90
4.	银-氯化银电极	94
5.	硫酸亚汞电极和氧化汞电极	95
6.	参比电极之间的电位比较	96
7.	用于非水溶液的参比电极	96

4.7	电 解 液	99
1.	水溶液电解液及其支持电解质	99
2.	水溶液的 pH 值	101
3.	非水溶剂、有机溶剂的性质	103
4.	有机溶剂的精制法	106
5.	使用真空系统进行溶剂的精制和非水电解的例子	110
6.	有机溶剂体系中的支持电解质	112
7.	混合溶剂	116
4.8	电 解 池	116
1.	电解池的种类	117
2.	电解池中电极等的配置	118
3.	隔膜	118
4.	搅拌	119
5.	溶解氧的去除	119
6.	温度的控制	122
7.	屏蔽法	122
第 5 章	电 流 - 电 位 曲 线 的 测 定	124
5.1	前 言	124
5.2	用电流表示反应速度	124
5.3	支配电极反应速度的因素	125
5.4	电荷迁移速度和物质的传输速度	127
5.5	反应速度常数	128
5.6	物质传输的类型	129
5.7	电荷快速迁移时的电流 - 电位曲线	132
5.8	电荷迁移速度不太大时的电流 - 电位曲线	136
5.9	电流 - 电位曲线的测定	141
1.	稳态下电荷快速迁移反应(可逆)	142
2.	稳态下电荷迁移反应(非可逆)	145

3. 电位扫描法	146
5.10 循环伏安法	147
1. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的循环伏安法	147
2. 可逆体系, 顺时针方向扫描时的理论方程式	149
3. 可逆体系循环伏安法的理论和处理方法	154
4. 多重循环	155
5. 非可逆体系的电位扫描法和循环伏安法	156
6. 准可逆体系的循环伏安法	159
7. 反应级数不同的可逆体系的循环伏安法	161
8. 各自独立的反应的共存	161
9. 连续反应	162
10. 含化学反应的电极反应	163
11. 循环伏安法测定步骤	163
5.11 旋转圆盘电极 (RDE)	165
第 6 章 电位分析: 电位与化学反应	170
6.1 电位分析: 测定电位以研究化学反应	170
1. 电位滴定与电位分析法	170
2. 研究酸、碱反应	173
3. 求出溶度积 K_s	175
4. 用于络合物稳定性的研究	177
5. 研究无机离子的反应	179
6.2 计时电位分析: 用于追踪化学反应	180
第 7 章 电量分析: 从电量研究化学反应	185
7.1 恒电位电量分析: 用以解释反应	185
7.2 库仑滴定法: 滴定方法简单	189
第 8 章 极谱分析: 可用于进行微量测定	192
8.1 极谱分析的原理和实际应用	192
1. 测定体系和测定方法	193

2. 原理和解析	195
8.2 新的极谱分析	197
1. 交流极谱分析	198
2. 瞬间 (tast) 极谱分析	199
3. 脉冲极谱分析和微分脉冲极谱分析	200
8.3 可测至千微克的溶出伏安法	201
第 9 章 阻抗测定: 界面研究方法	204
9.1 界面电现象: 阻抗	204
1. 交流阻抗的分析	205
9.2 阻抗测定与测定装置	210
1. 桥式阻抗测定仪(阻抗电桥)	211
2. 阻抗计	212
3. 电化学体系中固液界面阻抗的直接测定	213
9.3 用阻抗测定研究电极界面	214
第 10 章 电导分析	218
10.1 电导分析: 用于电导率的测定	218
1. 中和滴定中的应用	218
2. 沉淀滴定中的应用	219
3. 氧化还原滴定中的应用	219
10.2 溶液的介电常数	220
1. 阻抗和介电常数	220
2. 测定方法	221
第 11 章 化学传感器: 设定的测试方法	222
11.1 离子传感器	223
1. 原理和构造	223
2. 测定体系	224
3. 离子传感器在分析方面的应用	225
4. 离子传感器的种类	226

11.2	气体传感器	226
11.3	氧传感器	228
1.	原理和构造	228
2.	氧传感器的形状和测定体系	229
3.	溶解氧的测定	230
4.	固体电解质氧传感器	232
5.	氧传感器的实际应用	232
11.4	过氧化氢传感器	233
1.	原理和构造	233
2.	测定	234
11.5	生物传感器	234
11.6	酶传感器	235
1.	原理和构造	235
2.	测定	236
3.	酶传感器的种类和应用	237
第 12 章	旋转环·盘电极法: 用以研究电极 反应过程	239
12.1	RRDE 法的原理	240
1.	电解质的传输	240
2.	俘获率 N	241
3.	电流-电位曲线	244
4.	传输时间	246
12.2	测定系统	247
1.	环·盘电极	247
2.	电解池	248
3.	电极旋转的控制装置	248
4.	设定电流、电位的装置	249
5.	记录仪	249

6. 其它	249
12.3 测定方法	250
1. 俘获率的测定	250
2. $i_D - E_R$ 、 $i_R - E_R$ 曲线的测定	251
3. $i_D - E_D$ 、 $i_R - E_D$ 曲线的测定	251
4. $i_D - \omega$ 、 $i_R - \omega$ 特性的测定	251
12.4 测定结果的解析	252
1. 可简单明白地求得竞争反应的比例	252
2. 解析电极反应	254
12.5 应用实例	257
1. 无机化合物的电极反应	257
2. 有机物的电极反应	258
3. 金属或合金的电极反应	258
4. 半导体的电极反应	259
5. 定性定量分析中的应用	260
6. 光化学反应中的应用	260
7. 生物学中的应用	260
8. 医学、牙科学中的应用	260
9. 与光谱分析方法联用	261
第 13 章 追踪过渡现象：快速反应的测定	263
13.1 快速变化：阶跃法	264
1. 恒电位阶跃法	264
2. 恒电流阶跃法	269
13.2 瞬间变化：脉冲法	273
1. 恒电流单脉冲法	274
2. 恒电流双脉冲法	275
3. 恒电量脉冲法	277