



电分析化学

第一章 绪论

- ❖ 电分析化学的定义和分类
- ❖ 电分析化学的特点
- ❖ 电分析化学的发展趋势

一、电分析化学的定义和分类

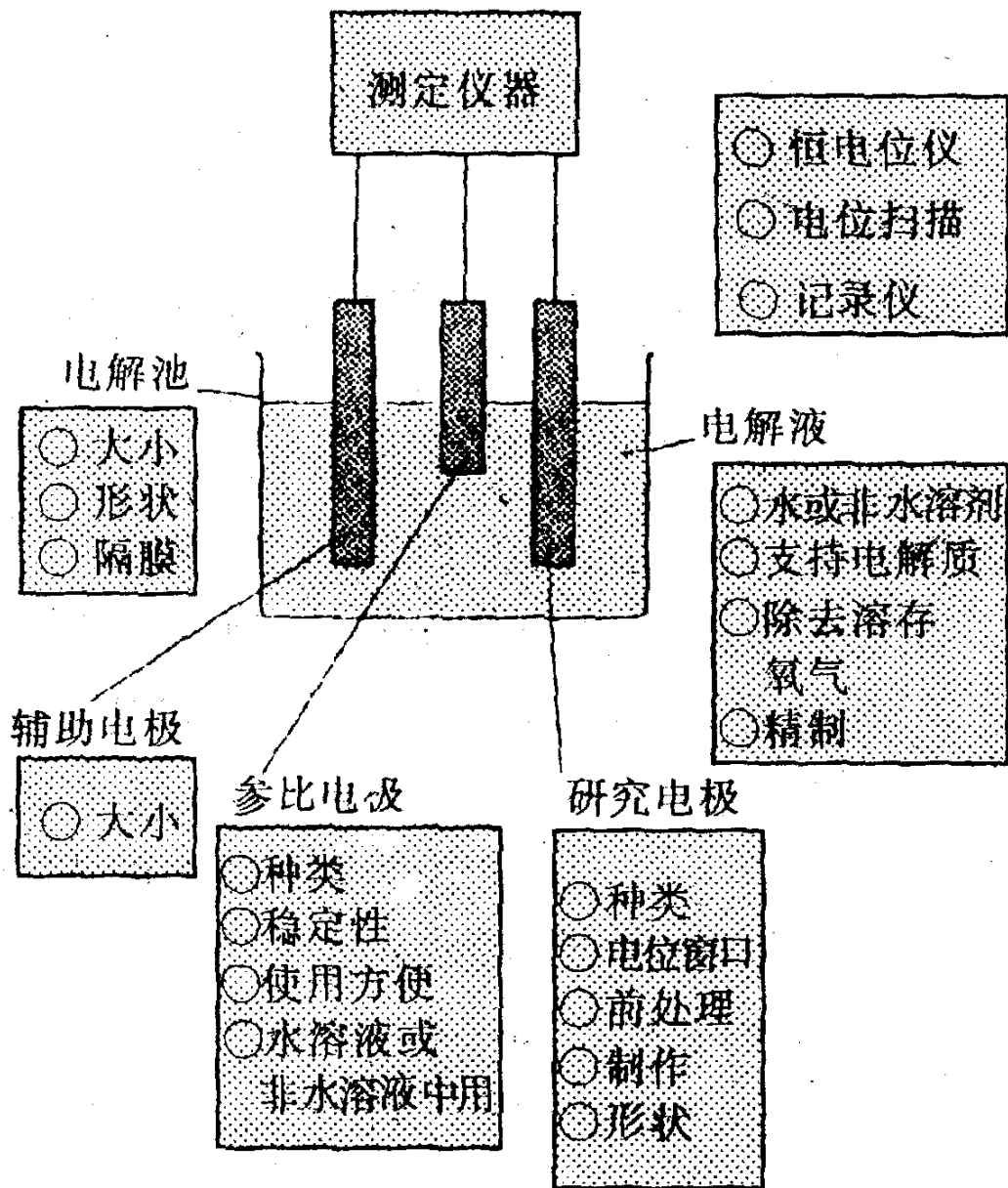
❖ 1、电分析化学的定义

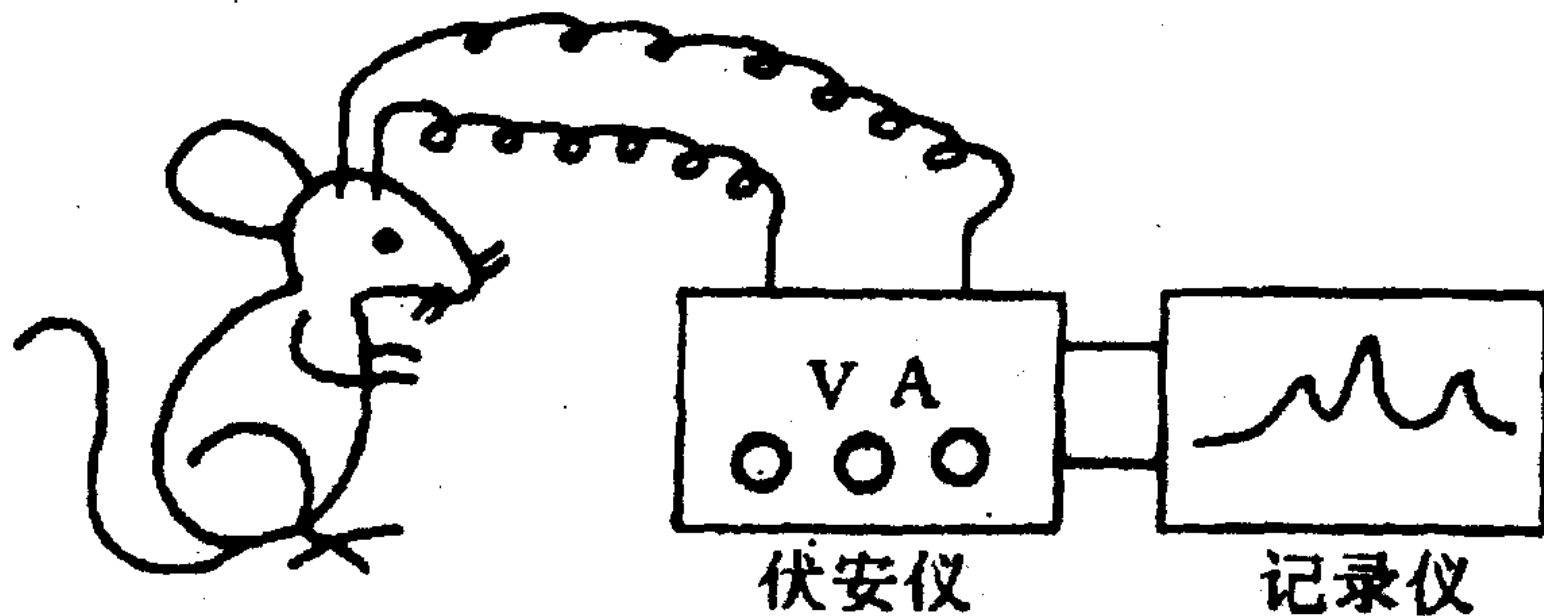
- ❖ 电分析化学是利用物质的电学和电化学性质进行表征和测量的科学，它是电化学和分析化学学科的重要组成部分。



电分析化学是干嘛用的？

❖ 将试液作为电
池的一部分，
通过测量电池
的某种电参量
对其进行表征
和测量





白鼠脑神经递质活体伏安分析示意图

❖ 2、电分析化学的分类

❖ 电分析化学

电导分析法

电位分析法

电流分析法

伏安分析法

IUPAC

第一类：不涉及双电层也不涉及电极反应（电导分析等）

第二类：涉及双电层，不涉及电极反应（表面张力等）

第三类：涉及电极反应（电流法、电位法、伏安法等）

第三类

施加恒定的激发信号。 $i=0$ (直接电位法、电位滴定法); $i \neq 0$ (库仑法及滴定、电流法及滴定、控制电位电解、计时电位法)

施加可变的大振幅激发信号(极谱法、导数极谱法、交流示波极谱、伏安法、循环伏安法)

施加可变的小振幅激发信号(交流极谱、相敏交流极谱、方波极谱、脉冲和示差脉冲极谱)

二、电分析化学特点

- ❖ 灵敏度高。
- ❖ 检测限一般在 $\mu\text{g/mL}$ ，有的方法达到 ng/mL 和 pg/mL 。
- ❖ 选择性好。
- ❖ 有些方法不经分离可直接进行测定。
- ❖ 准确度高
- ❖ 有些方法测定误差可达 0.001% 。
- ❖ 应用范围广。
- ❖ 可测无机物、有机物、生物大分子、既可测电活性物质，也可测非电活性物质。

三、电分析化学的发展趋势

❖ 四个阶段：

❖ 1、初期阶段：方法原理的建立

1801年：W. Cruikshank：发现金属的电解作用和银的定性分析方法；

1834年：M. Faraday：发表“关于电的实验研究”论文，提出法拉第定律： $Q=nFM$ ；

1889年：W. Nernst：提出Nernst方程；

1922年：J. Heyrovsky：创立极谱学；

1925年：志方益三：制作了第一台极谱仪；

1934年：D. Ilkovic：提出扩散电流理论

❖ 2、电分析化学体系的发展与完善

电分析化学成为独立的方法分支的标志是法拉第电解定律、能斯特方程和尤考维其方程三大定量关系的建立。但上世纪50年代前，极谱法的灵敏度、电位法pH测定传导过程都没有解决。

❖3、近代电分析方法

固体电子线路的出现，从仪器上开始突破，克服了充电电流问题（方波极谱，1952年，G. C. Barker提出）。

膜电位理论建立完善（1966年。S. Frant和 J. Ross提出了单晶(LaF_3)作为F离子选择电极。

催化波、溶出法的建立，提高了灵敏度。

❖ 4、现代电分析方法

❖ 时间和空间上体现快、小、大。

化学修饰电极

生物电化学传感器

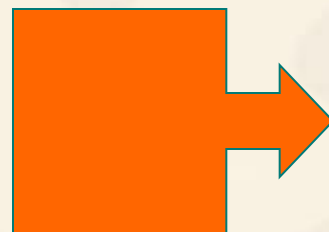
光谱电化学

超微电极和芯片电极

软件开发和使用

发展趋势

❖ 1、与纳米技术相结合



❖ 2、与生物、生命科学相结合

信息科学
生命科学
能源科学
环境科学
材料科学
食品科学

3、电分析仪器

电分析化学交叉学科技术
结合仪器

接口、软件的开发

高灵敏度、高选择性、在
线、原位、高通量、多功
能、集成化、智能化、微
型化、仿生化仪器。

❖ 电化学发展简史

- ❖ Luigi Galvani (1737-1798): 从1786年开始, 进行著名的“animal electricity”实验—解剖青蛙
- ❖ Alessandro Volta (1745-1827):
- ❖ Humphry Davy (1778-1829):
- ❖ Michael Faraday (1791-1867):
- ❖ Grove: 燃料电池(1839)
- ❖ Helmholtz: 双电层(1879)
- ❖ W. Nernst: Nernst 公式1889
- ❖ F. G. Cottrell: Cottrell 公式 1902
- ❖ Tafel: Tafel 公式1905
- ❖ Heyrovsky, Shikata: Polarograph 1922 (1959 Nobel Prize Winner).

J.Butler, M.Volmer: Butler-Volmer 公式1924-1930

P.Delahay, Gerischer, Frumkin, Levich, Baker et al: 1950s to 1960s
发展了各种理论, 研究方法等

R.Marcus: 1950s-1960s, Electron Transfer Theory (Nobel
Prize Winner, 1992)

T.Kuwana: 1960s, 光谱电化学

Gavach, Koryta et al: 1970s 开始研究液/液界面电化学

Miller and Murray: 1975, 化学修饰电极

M.Fleischmann, A.Bewick et al: 1970s to 1980s, in situ 光谱、
波谱电化学

M.Fleischmann, W.Wightman et al: ultramicroelectrodes (UMEs)
1970s - 1980s

A.J.Bard: SECM, 1989

Sagiv et al: 1980s, self-assembled membranes

P.Hansma et al: STM - Electrochemistry, 1980s

Li or Zhang or Wang: ??????

电化学杰出科学家



迈克尔·法拉第 (Michael Faraday, 公元1791~公元1867) 英国物理学家、化学家，也是著名的自学成才的科学家。生于萨里郡纽因顿一个贫苦铁匠家庭。仅上过小学。1831年，他作出了关于力场的关键性突破，永远改变了人类文明。1815年5月回到皇家研究所在戴维指导下进行化学研究。1824年1月当选皇家学会会员，1825年2月任皇家研究所实验室主任，1833—1862任皇家研究所化学教授。1846年荣获伦福德奖章和皇家勋章。1867年8月25日逝世。

❖ 法拉第13岁时便在书店里当学徒。书店的工作使他有幸读到许多科学书籍。开始自学化学和电学，并动手做简单的实验，验证书上的内容。利用业余时间在英国皇家学院听学术报告，受到了自然科学的基础教育。由于他爱好科学研究，专心致志，他在给戴维的信中提出“电解作用，很可能存在某种严格的数量关系”，受到英国化学家戴维的赏识，1813年3月由戴维举荐到皇家研究所任实验室助手。从此踏上了献身科学研究的道路。同年10月戴维到欧洲大陆作科学考察，讲学，法拉第作为他的秘书、助手随同前往。历时一年半，结识了安培、盖·吕萨克等著名学者。沿途法拉第协助戴维做了许多化学实验，这大大丰富了他的科学知识，增长了实验才干，为他后来开展独立的科学研究奠定了基础。最著名的成果：电磁感应定律和电解定律。



能斯特是德国卓越的物理学家、物理化学家和化学史家。是W·奥斯特瓦尔德的学生，热力学第三定律创始人，能斯特灯的创造者。1864年6月25日生于西普鲁士的布里森，1887年毕业于维尔茨堡大学，并获博士学位，在那里，他认识了阿仑尼乌斯，并把他推荐给奥斯特瓦尔德当助手。第二年，他得出了电极电势与溶液浓度的关系式，即能斯特方程。

- ❖ 能斯特自1890年起成为格廷根大学的化学教授，1904年任柏林大学物理化学教授，后来被任命为那里的实验物理研究所所长（1924—1933）。
- ❖ 他先后在格丁根大学和柏林大学任教，他的研究成果很多，主要有：发明了闻名于世的白炽灯（能斯特灯），建议用铂氢电极为零电位电报、能斯特方程、能斯特热定理（即热力学第三定律），低温下固体比热测定等，因而获1920年诺贝尔化学奖。
- ❖ 他把成绩的取得归功于导师奥斯特瓦尔德的培养，因而自己也毫无保留地把知识传给学生，先后有三位诺贝尔物理奖获得者（米利肯1923年，安德森1936年，格拉泽1960年）。师徒五代相传是诺贝尔奖史上空前的。由于纳粹迫害，能斯特于1933年离职，1941年11月18日在德逝世，终年77岁，1951年，他的骨灰移葬格丁根大学。



海洛夫斯基，捷克斯伐克化学家。

1890年12月20日生于布拉格，1967年3月27日卒于同地。1914年获伦

敦大学理学士学位，1918年获该校哲学博士学位。因发明和发展极谱法而获1959年诺贝尔化学奖。

❖ 1926~1954年，任布拉格大学教授。1950年为捷克斯洛伐克科学院创办极谱研究所，并任所长。1952年当选为捷克斯洛伐克科学院院士。1965年被接纳为英国皇家学会外国会员。曾任伦敦极谱学会理事长和国际纯粹与应用物理学联合会副理事长。

1922年海洛夫斯基以发明**极谱法**而闻名于世。1924年与志方益三合作，制造了第一台极谱仪。极谱法具有迅速、灵敏的特点，绝大部分化学元素都可以用此法测定。此法还可以用于有机分析和溶液反应的化学平衡和化学反应速率的研究。1941年海洛夫斯基将极谱仪与示波器联用，提出示波极谱法。著作有《极谱法在实用化学中的应用》和《极谱学》等

主要参考书

- ❖ A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical methods, fundamentals and applications, Wiley, New York, 1980 (2nd Edition, 2001) 电化学方法—原理和应用, 邵元华等译, 2005年5月, 化学工业出版社
- ❖ C. M. A. Brett , A. M. O. Brett, Electrochemistry, Principles, Methods, and Applications, Oxford, 1993
- ❖ Southampton Electrochemistry Group, New Instrumental Methods in Electrochemistry, Ellis Horwood, Chichester, 1985
- ❖ A. M. Bond, Modern polarographic methods in Analytical Chemistry, Dekker, New York, 1980
- ❖ J. Koryta, Principles of Electrochemistry, Wiley, 1987

- ❖ P. Delahay, *New Instrumental methods in Electrochemistry*, 1954
- ❖ R. N. Adams, *Electrochemistry at solid electrodes*, 1969
- ❖ J. O'M. Bockris, A. N. Reddy, *Modern Electrochemistry*, Plenum, New York, 1970
- ❖ Joe Wang, *Analytical Electrochemistry*, 2000
- ❖ 吴浩青, 李永舫, *电化学动力学*, 高等教育出版社, 1998
- ❖ 彭图治, 杨丽菊 编著, *生命科学中的电分析化学*, 1999
- ❖ 查全性, *电极过程动力学导论*, 1976(1987 2nd Edition)
- ❖ 田昭武, *电化学研究方法*, 1984
- ❖ 腾岛 昭 等著, 陈震等译, *电化学测定方法*, 1995
- ❖ 蒲国刚, 袁倬斌, 吴守国编著, *电分析化学*, 1993

Series (丛书)

Electroanalytical Chemistry, ed. A.J.Bard

Modern Aspects of Electrochemistry, eds. J.O'M.Bockris,
B.E.Conway, et al.,

Journals (学术期刊)

Nature, Science,

JACS, Angew. Chem.Int. Ed,

Anal.Chem., J.Phys.Chem.B.,

J.Electroanal.Chem., Electrochimica Acta, J.Electrochem.Society.,

Electroanalysis, Electrochemical and Solid State Letters, J.Applied

Electrochemistry, Electrochemistry Communications, J.Solid State

Electrochemistry

第二章 电化学电池

热力学性质和电极电位

- ❖ 原电池与电解池
- ❖ 电池的电动势与电极电势
- ❖ 电极电势的计算
- ❖ 电极的分类
- ❖ 参比电极
- ❖ 扩散和电迁移
- ❖ 电导和淌度
- ❖ 液接电势
- ❖ 离子选择性电极和生物膜

一、原电池和电解池

电化学池：

anode cathode

原电池 (Galvanic Cell) : 化学能 \Rightarrow 电能 - +

电解池 (Electrolytic Cell) : 电能 \Rightarrow 化学能 + -

一些电化学池既可以作为原电池，也可以作为电解池
例如；汽车用的Lead-acid电池，在放电时是原电池，
反应为：



在充电时为电解池，上述半反应倒过来！

Question : 为什么Lead-acid电池或其它的电池可以充电？

Zn/Zn²⁺(aq), Cu²⁺(aq)/Cu

Hg/Hg₂Cl₂/Cl⁻(aq), Zn²⁺(aq)/Zn

Ag/AgCl/TBACl(aq)/TBATPB(o)//LiCl(aq)/

AgCl/Ag

根据IUPAC的规定，左边的半反应是氧化反应
(**anode**, 阳极)，右边的半反应是还原反应
(**cathode**, 阴极)

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{right}} - E_{\text{left}}$$

Potential: 电位， 电势

但在物理学中，“位”与“势”的概念是不同的。

空间

某点的电位，是将单位正电荷从无穷远处(或以无任何力作用的无穷远的真空为参考点)移到该点所做的功，它具有绝对的意义。电势则是空间两点的电势差(或电势降)，如金属和其离子溶液所形成的电极电势，实际上是金属和溶液两相之间电位差的一种衡量，又是该电极电势与标准电极电势差的一种衡量。

二、电池的电动势和电极电势

1、电化学热力学基础

1.1、可逆性

化学可逆性



热力学可逆性

当外加一个无限小的反向驱动力时，就可使一个过程反向进行，该过程即为热力学可逆的。

化学不可逆电池不可能具有热力学意义的可逆行为；一个化学可逆的电池不一定以趋于热力学可逆性的方式工作。

实际可逆性

由于所有的实际过程都是以一定的速率进行的，它们不具有严格的热力学可逆性。然而，实际上一个过程可能以这样的方式进行，即在要求的精度内，热力学公式仍然适用。

1. 2、自由能和电池的电动势(electromotive force)

$$\Delta G^0 = -nFE^0$$

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S = nF \left[T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_P - E \right]$$

$$RT \ln K = -\Delta G^0 = nFE^0$$

自由能的变化与电池净反应方向有关，应该有正负号。我们可以通过改变反应的方向来改变其正负号。另一方面，电池电势的一个无限小的变化就可使反应反向，因此 E 基本恒定且与(可逆的)转化的方向无关。现在遇到一个难题，即我们需要把一个方向敏感的量(ΔG)与一个方向不敏感的可观测量(E)联系起来。这种需要是引起目前电化学中所存在的符号引用惯例混乱的全部根源。

另外，负和正号的确切含意对于自由能和电势而言是不同的。对于自由能，负号和正号分别是体系失去和得到能量，这样的惯例可追溯到早期的热力学。对于电势，负号和正号表示负电荷的过剩和缺乏，是由 Benjamin Franklin 早在发现电子之前所提出来的静电学惯例。在许多科学讨论中，这种差别并不重要，因为热力学相对静电学的前后关系是清楚的。但是当人们需要同时应用热力学和静电学的概念去考虑电化学池时，明确区分这两种惯例是必要的。

当对电化学体系的热力学性质感兴趣时，可以引入一个所谓的电池反应电动势 (emf) 的热力学概念来克服这一困难。这个量被赋予反应 (而非实体池)，因此它有方向的概念。书面上我们也将一个给定的化学反应和一个图示的电池关联起来。

2、 界面电势差

2.1 相电势物理学

考虑两个更重要的问题：(1)可以认为在某一相中电势是均匀的吗？(2)如果这样，它的值由什么来决定？

导电相有某些重要的特性。这样的相为均有可移动电荷载体的相，如金属、半导体或电解质溶液。当没有电流通过导电相时，就没有电荷载体的净运动，因此相内所有点的电场均须为零。否则，电荷载体必定要在电场的作用下运动来抵消此电场。在这些条件下，相内任意两点之间的电势差也必然为零；这样，整个相是一个等电势体(equipotential volume)。我们用 ϕ 来表示它的电势， ϕ 被称为该相的内电势(inner potential)(或伽伐尼电势，Galvani potential)。相间化学相互作用所产生的电势差某种程度上源于电荷分离。

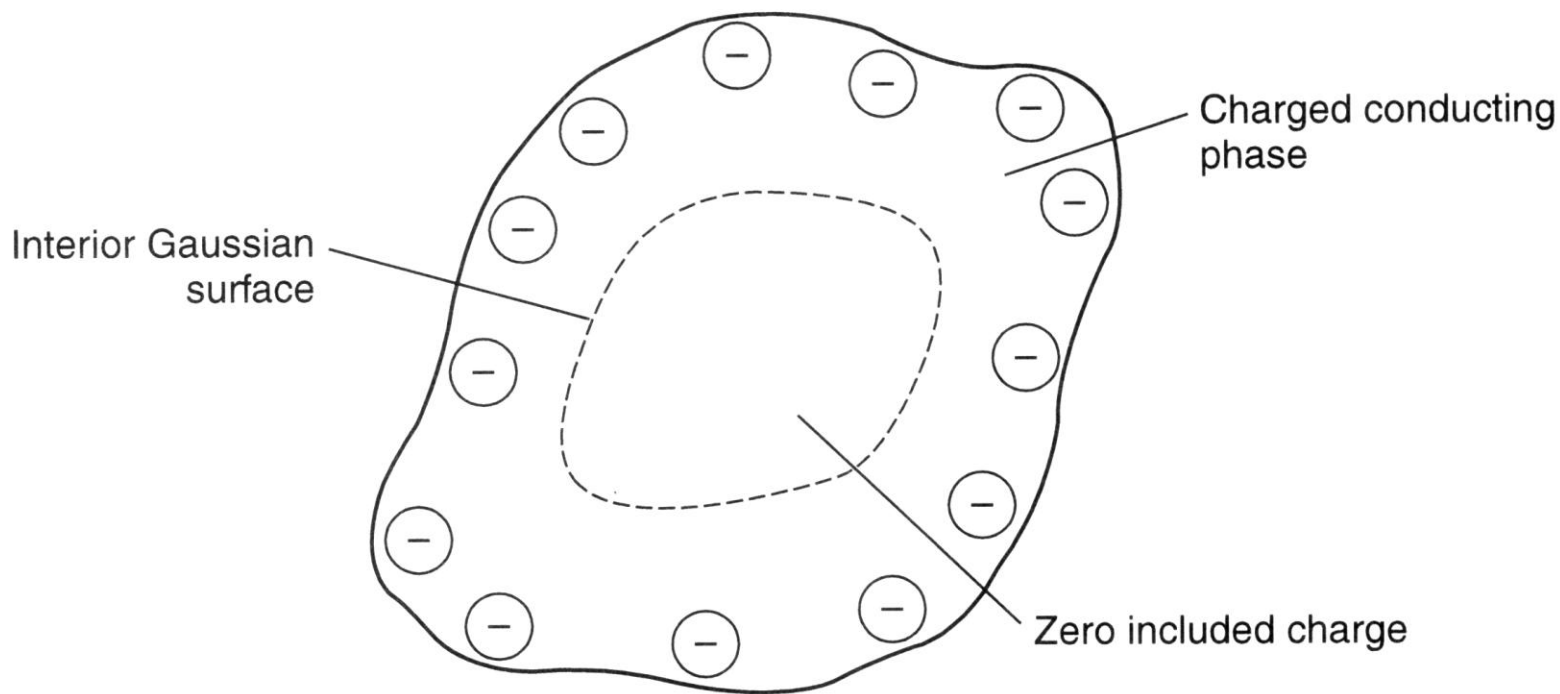


图 2.1 含有一个高斯封闭体的三维导电相的截面图。本图说明过剩电荷分布于相表面。

我们必然得出过剩电荷实际上分布在导电相表面的结论

- ❖ 相电势相关的概念：
- ❖ 导电相电势的变化可由改变相表面或周边电荷分布来达到。
- ❖ 如果相的过剩电荷发生变化，其电荷载体将进行调整以使全部过剩电荷分布在整个相边界上。
- ❖ 在无电流通过的情况下，电荷的表面分布将使相内电场强度为零。
- ❖ 相内有一恒定的电势 ϕ 。

2.2 导电相之间的相互作用

两个导体，例如一个金属和一个电解质溶液放在一起相互接触，两相之间的库仑相互作用使情况变得更加复杂。使一相带电来改变其电势也必然会改变邻相的电势。

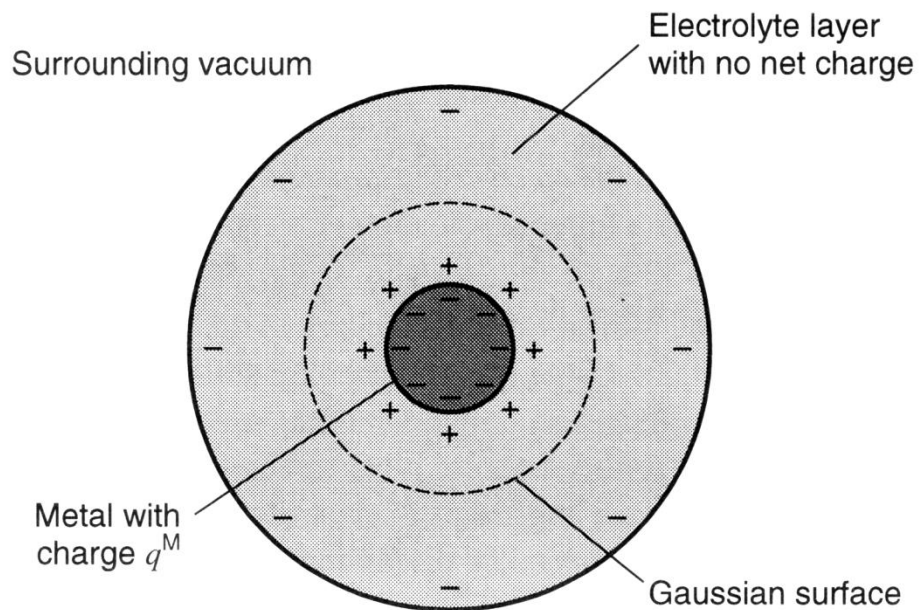


图 2.2 金属球与它周围的电解质溶液层之间相互作用的截面图。Gauss 封闭体是一个包含金属相和部分电解质溶液的球体。

$$q^S = -q^M$$

$\phi^M - \phi^S$ 的差值，称为界面电势差(interfacial potential difference)，与界面上的电荷不平衡性和界面的物理尺寸有关。即，它依赖于界面电荷密度(C/cm^2)。

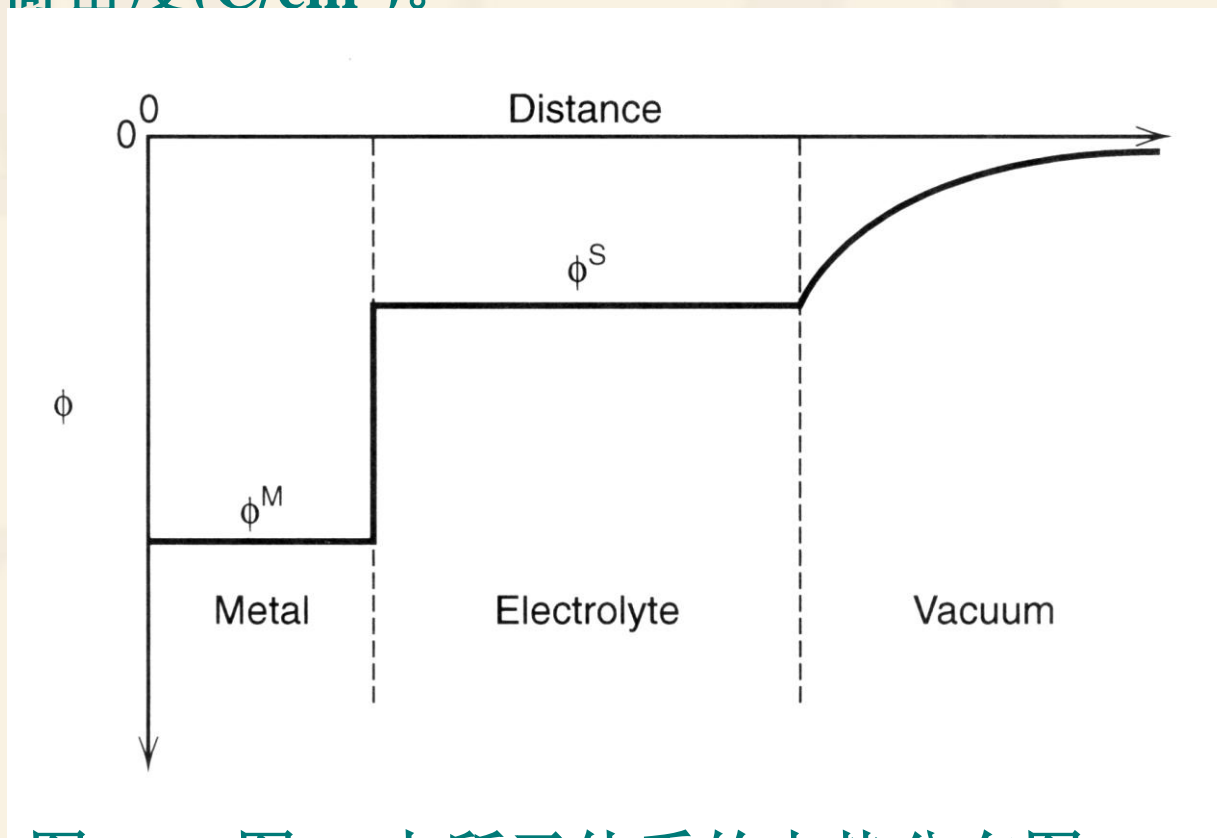


图 2.3 图2.2中所示体系的电势分布图，
距离为距金属球中心的径向距离

界面电势 (绝对电势及绝对电势差)

内电势 (Galvani, ϕ), 外电势 (Volta, ψ) 和表面电势 (χ)

外电势 (Volta, ψ): 将单位正电荷从无穷远处的真空中移到物体近旁距表面约 10^{-4}cm 处作的功。(是可测的)

金属和电解质溶液界面外电势之差, 叫做Volta电势:

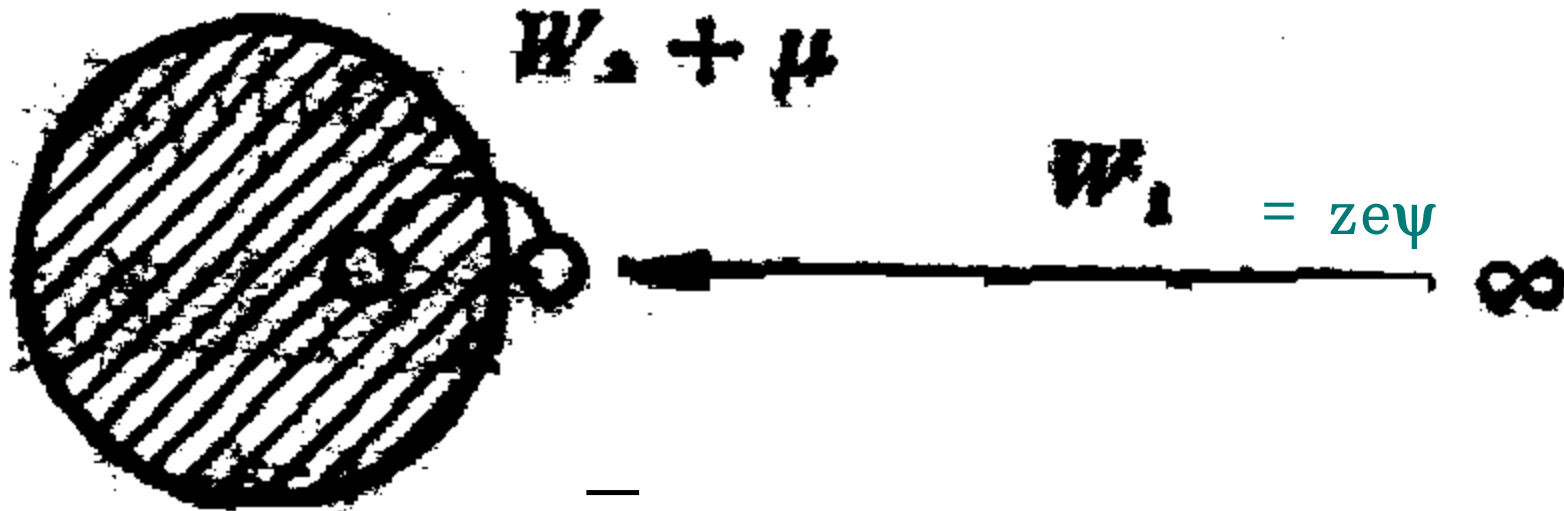
$$\Delta\psi = \psi_{\text{电极}} - \psi_{\text{溶液}}$$

表面电势 (χ): 将单位正电荷从物体表面附近的一点移到物体相内所做的电功称之为表面电势 (涉及到化学作用, 是不可测的)。

$$\phi = \psi + \chi$$

Question: 理解“相对电势”与“绝对电势”的区别!

$$\Delta\phi = \Delta\psi + \Delta\chi$$



$$\mu = ze\psi + ze\chi + \mu = ze\phi + \mu \text{ (电化学势)}$$

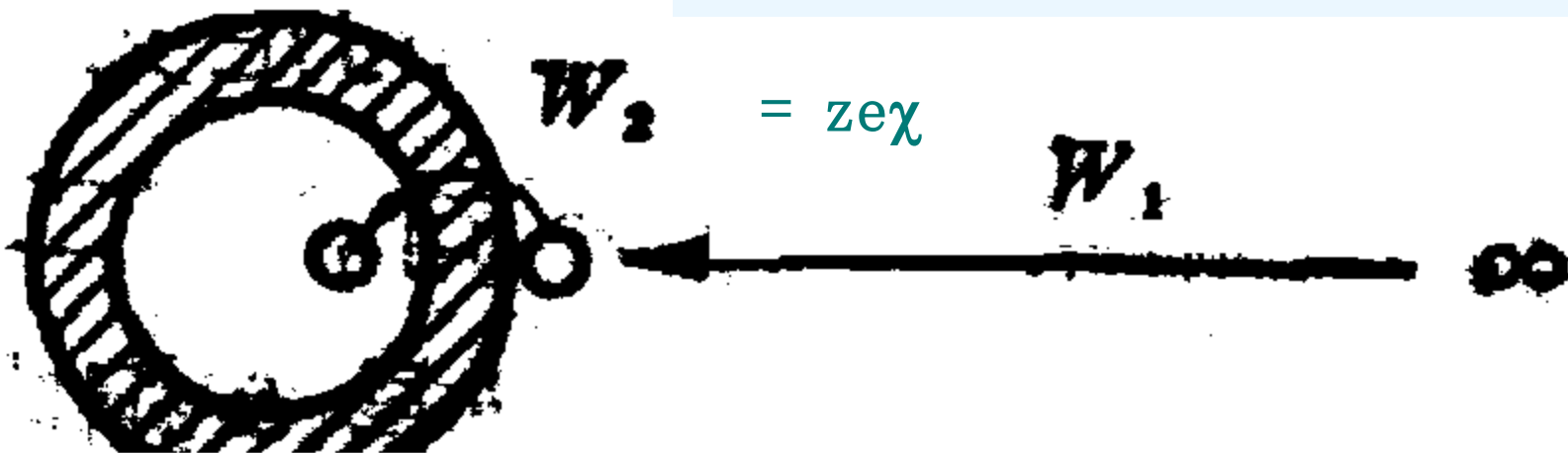


图2.4 内、外和表面电势的关系

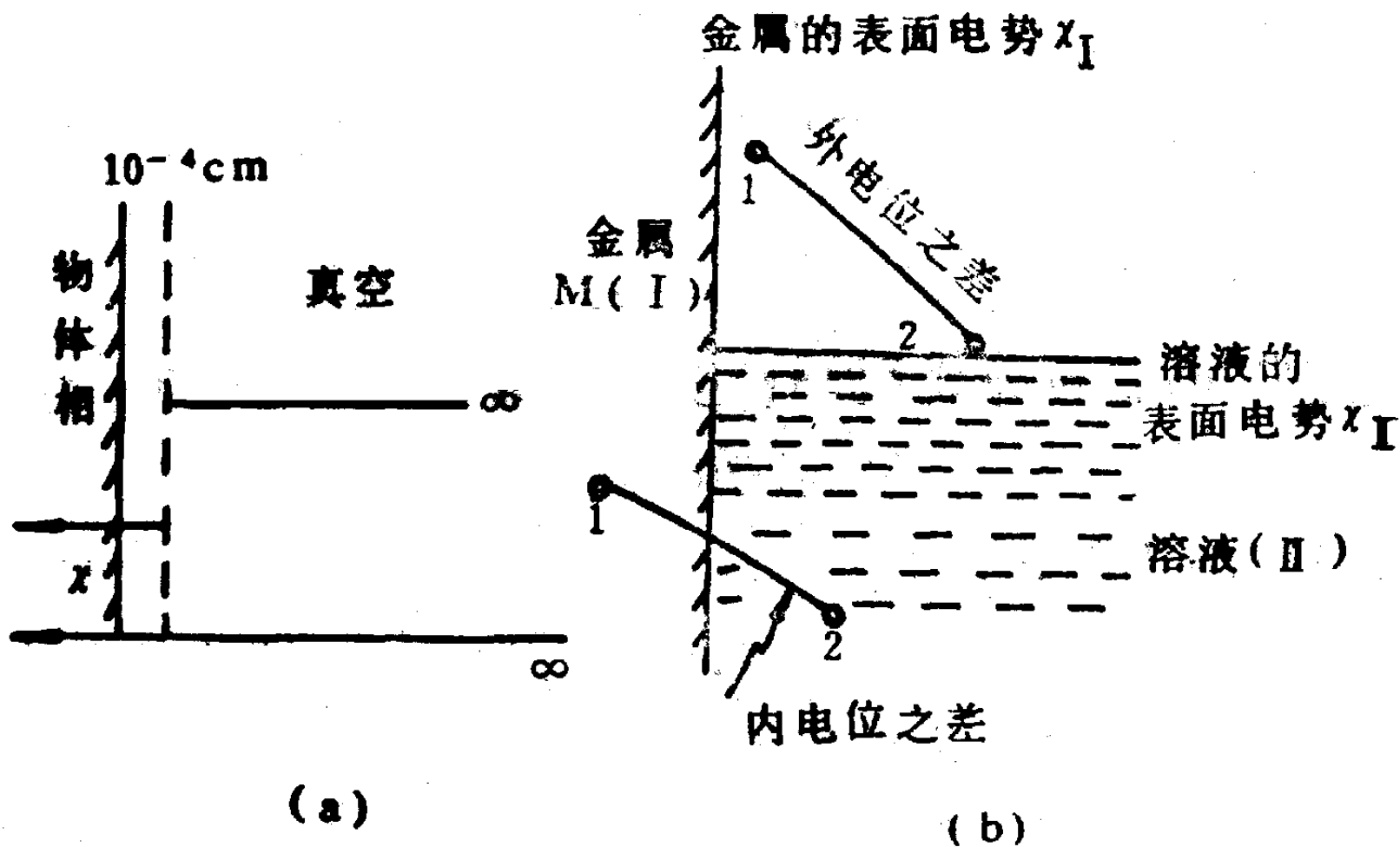
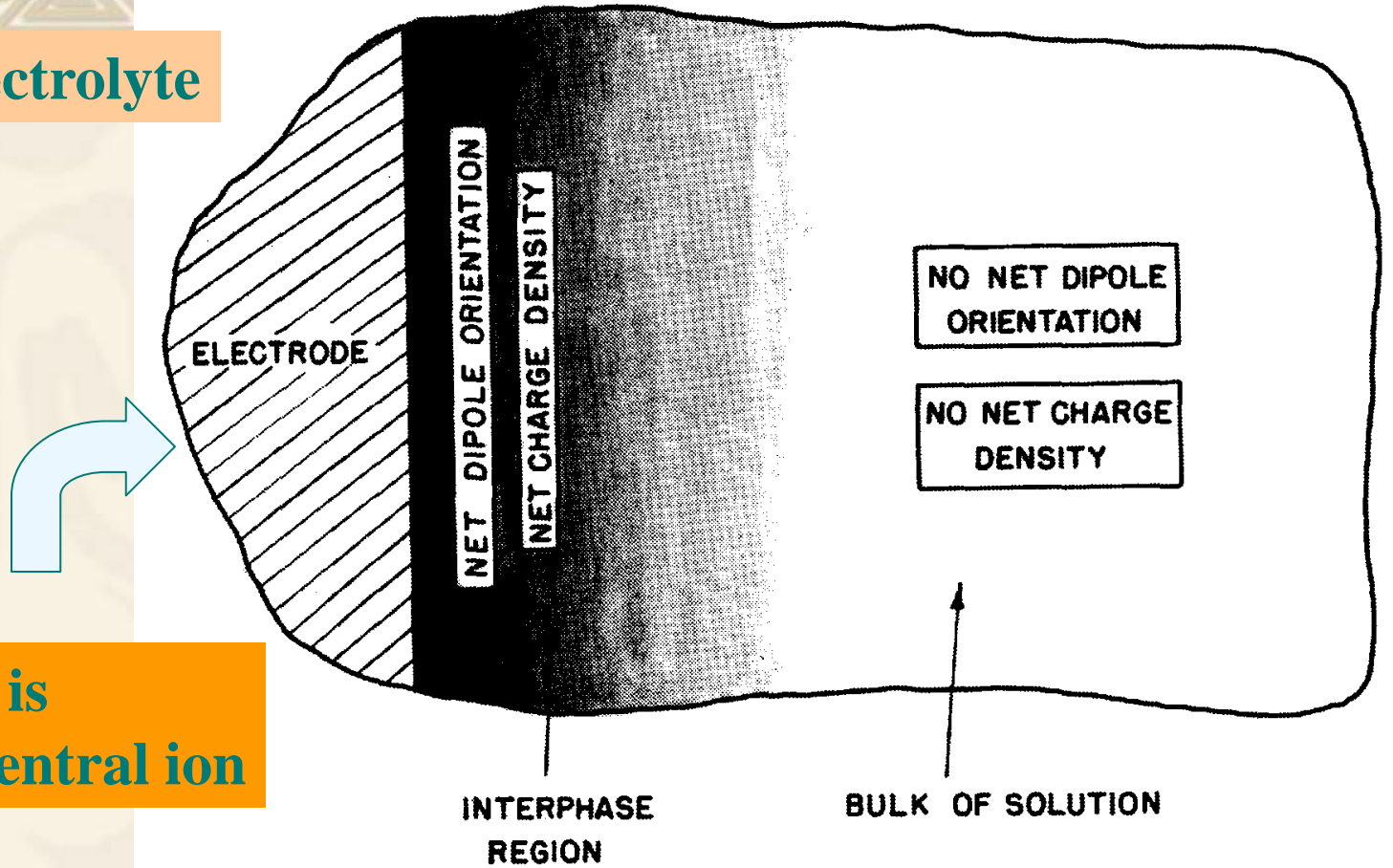


图2.5 (a) 物质相的内电势、外电势和表面电势
 (b) 电极与溶液间的内电势差和外电势差

Electrode/electrolyte



An electrode is like a giant central ion

Double layer

图2.6 A schematic diagram to illustrate that, in the interphase region (indicated by shading), there generally is net dipole orientation and net, or excess, charge density

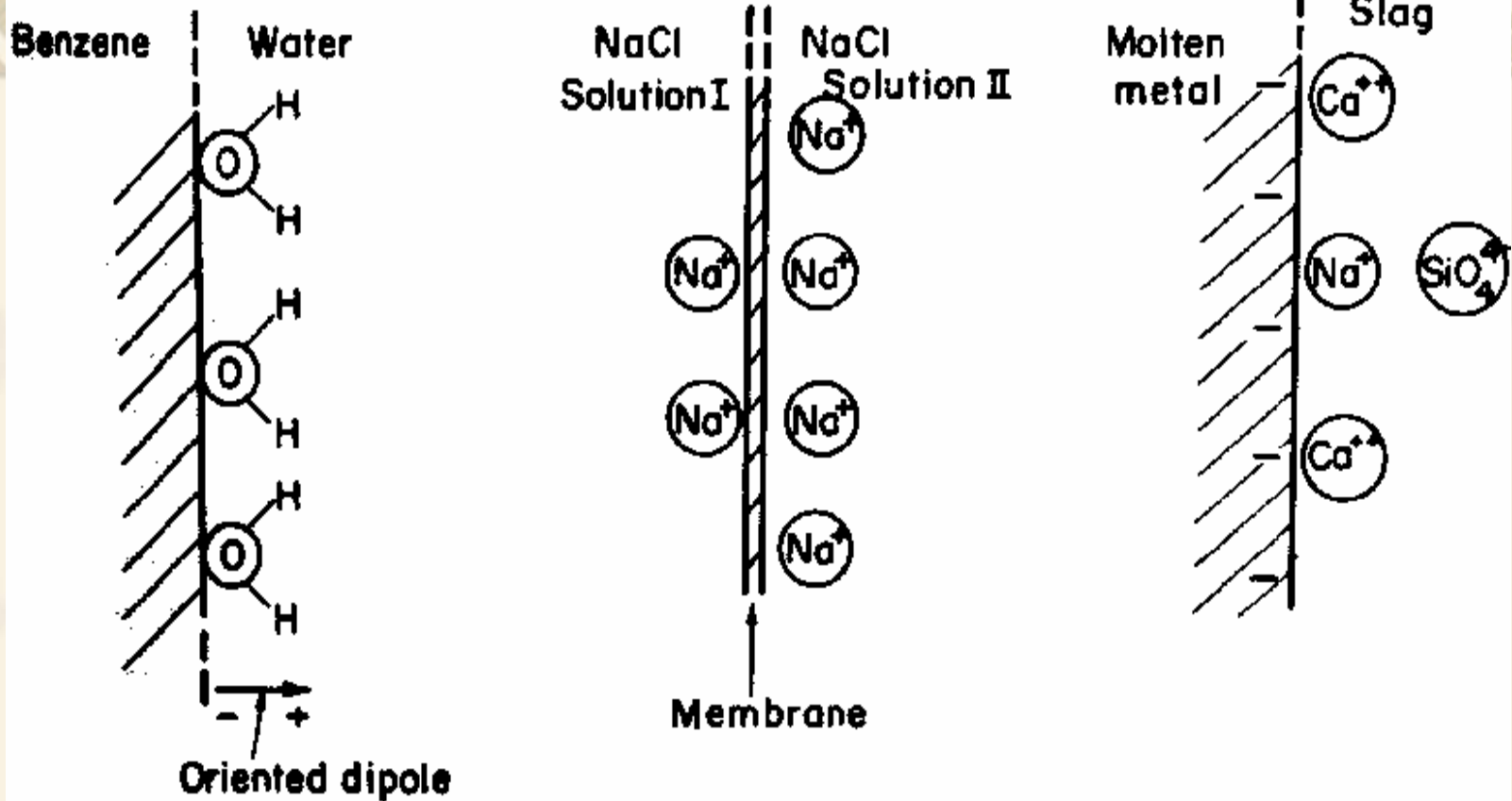
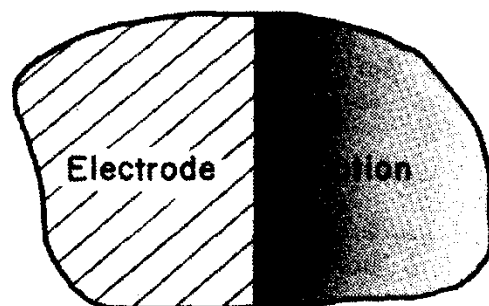


图2.7 Some examples of electrified interfaces.

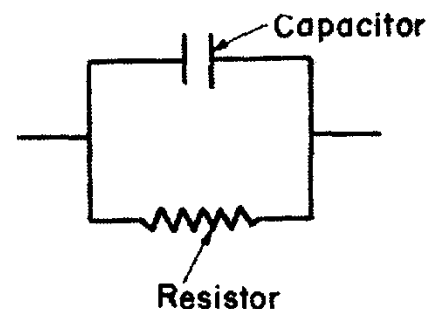
Double layers are characteristic of all phase boundaries

1V, 1nm, the field strength (gradient of potential) is enormous - it is of the order 10^7 V/cm. The effect of this enormous field at the electrodeelectrolyte interface is, in a sense, the essence of electrochemistry!

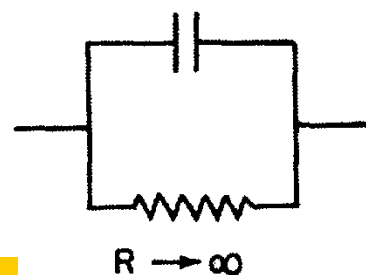
(a) The electrified interface



Its equivalent circuit



(b) Equivalent circuit of ideally polarizable interface



Equivalent circuit of ideally non-polarizable interface

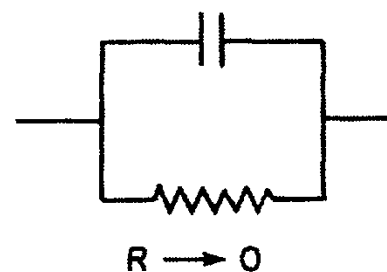


图2.8

(a) The equivalent circuit for an electrified interface is a capacitor and resistor connected in parallel. (b) In the equivalent circuit for an ideally polarizable interface, the resistance tends to infinity, and, for a nonpolarizable interface, the resistance tends to zero.

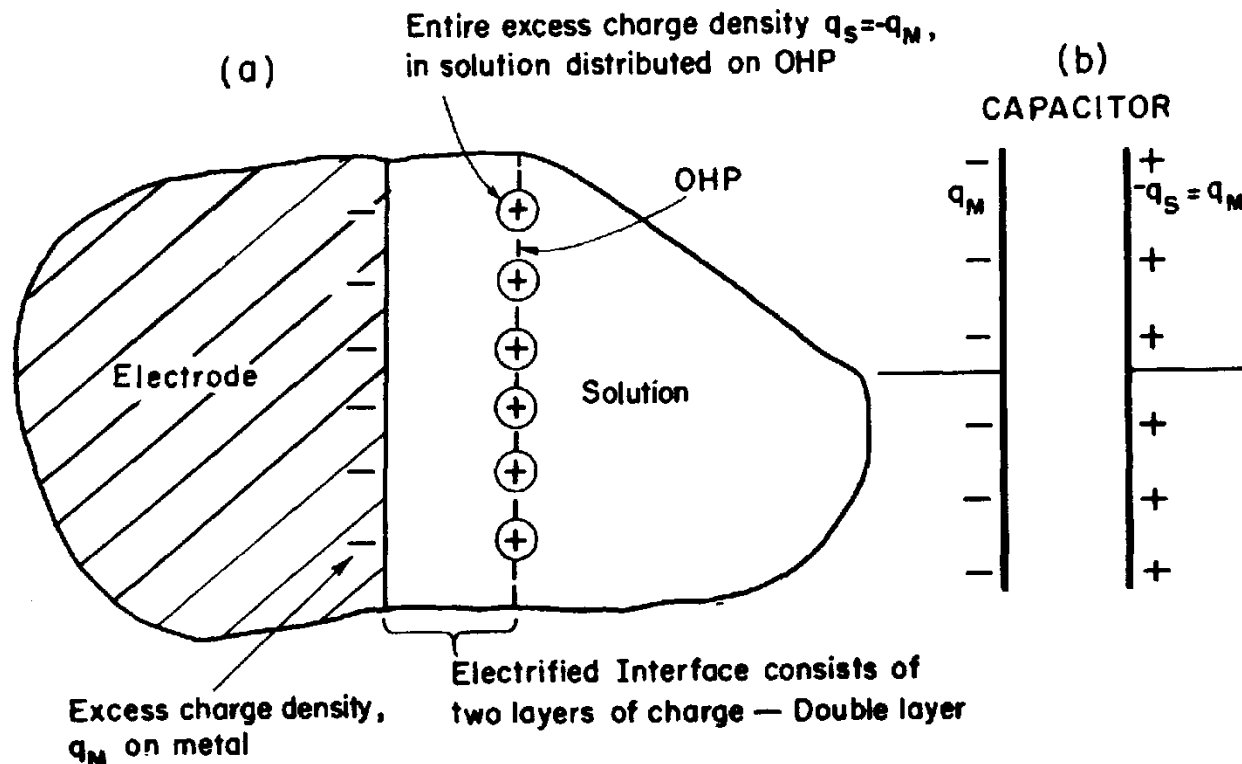
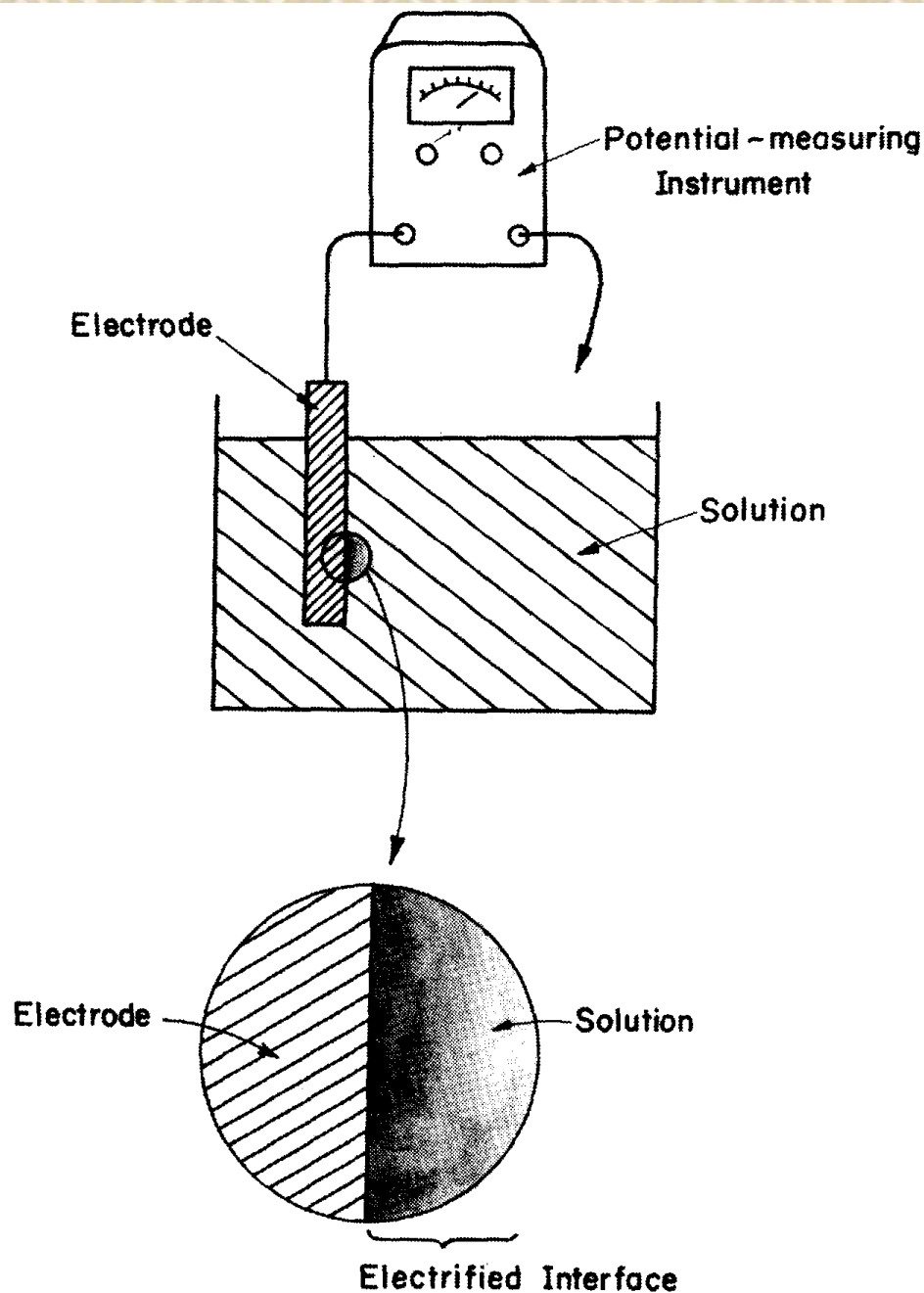
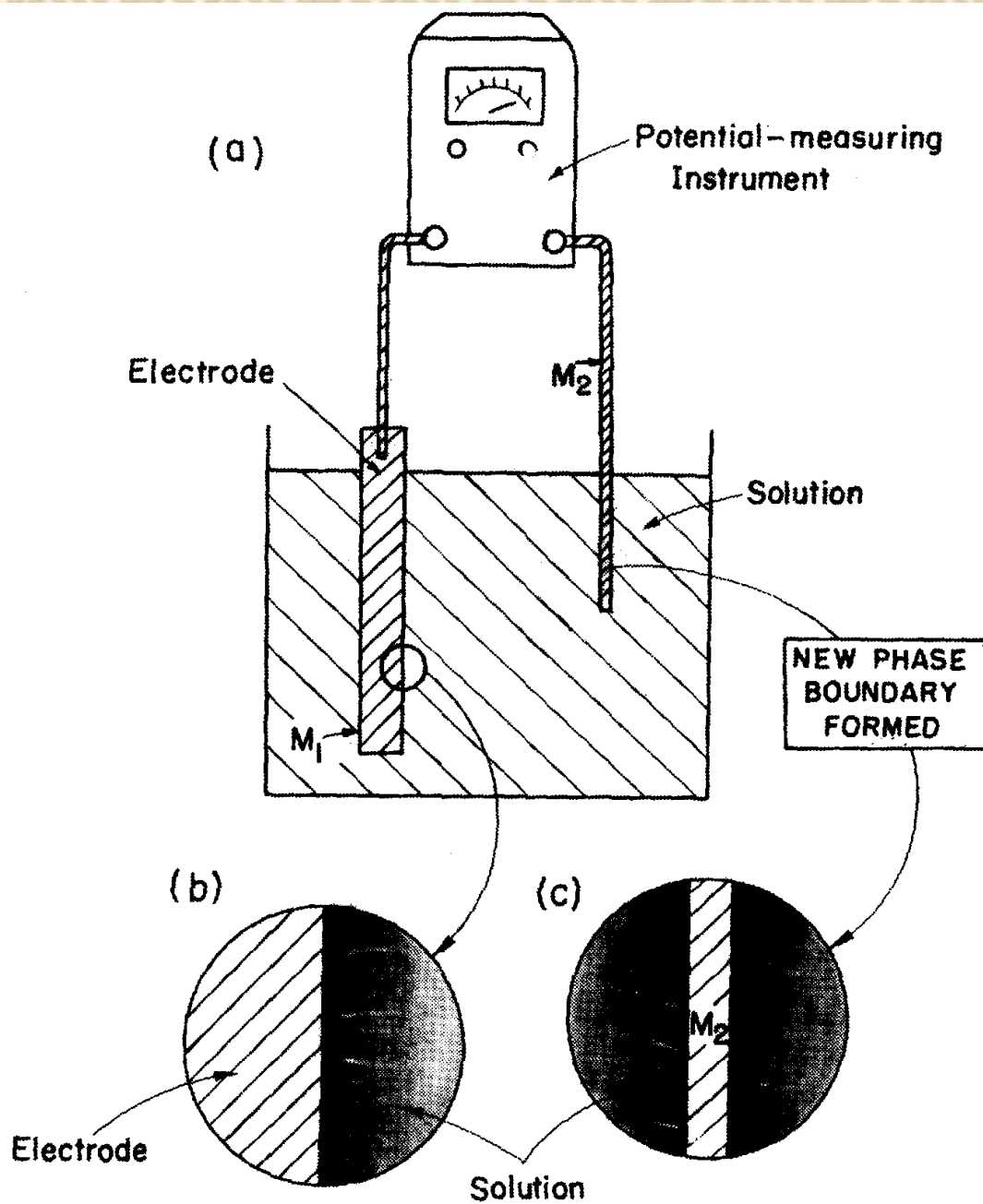


图2.9 (a) A *double layer*, a simple hypothetical type of electrified interface in which a layer of ions on the OHP constitutes the entire excess charge q_S in the solution. The solvation sheaths of these ions and the first row of water molecules on the electrode are not shown in the diagram. (b) The electrical equivalent of such a double layer is a parallel-plate condenser.

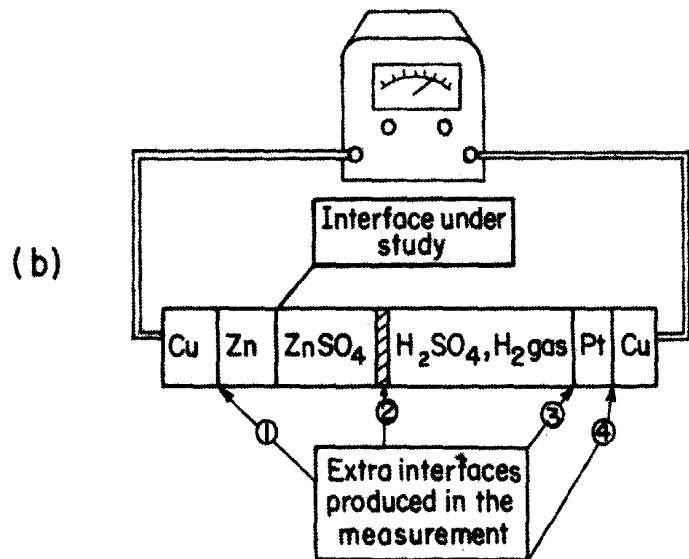
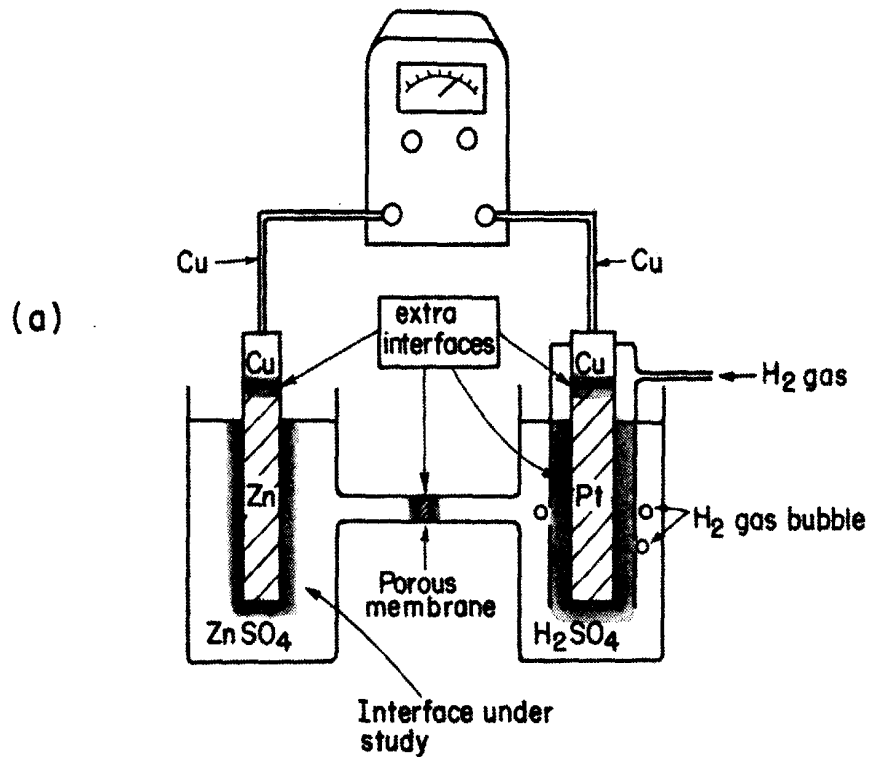
在金属表面和靠近金属表面的薄层溶液中，各带符号相反、数量相同的过剩电荷，就形成了双电层。



To measure the potential difference across a metal-solution electrified interface (see exploded view), one terminal of the potential-measuring instrument is connected to the metal electrode. What is to be done with the second terminal?



All one can measure, in practice, is the potential difference across a system of interfaces, or cell, not the potential difference across one electrode-electrolyte interface.



The absolute potential difference across a single electrified interface cannot be measured!

It is not necessary to know exact value of it but the difference of absolute potential difference is important for electrochemists!

如果我们保持电池中所有其它的接界的界面电势不变，那么任何 E 的变化都必须归结为锌和电解质溶液之间的界面 $\Delta\phi$ 的变化。保持其它的接界的界面电势差恒定并不是一件难事，金属/金属接界在没有特殊的情况下，其界面电势差在恒温时恒定，至于银/电解质溶液界面，若参与半反应的物质的活度一定，其界面电势差也保持恒定。当我们领悟了这个概念，则所有有关半反应的基本原理和如何选择参比电极就会变得更加明确。

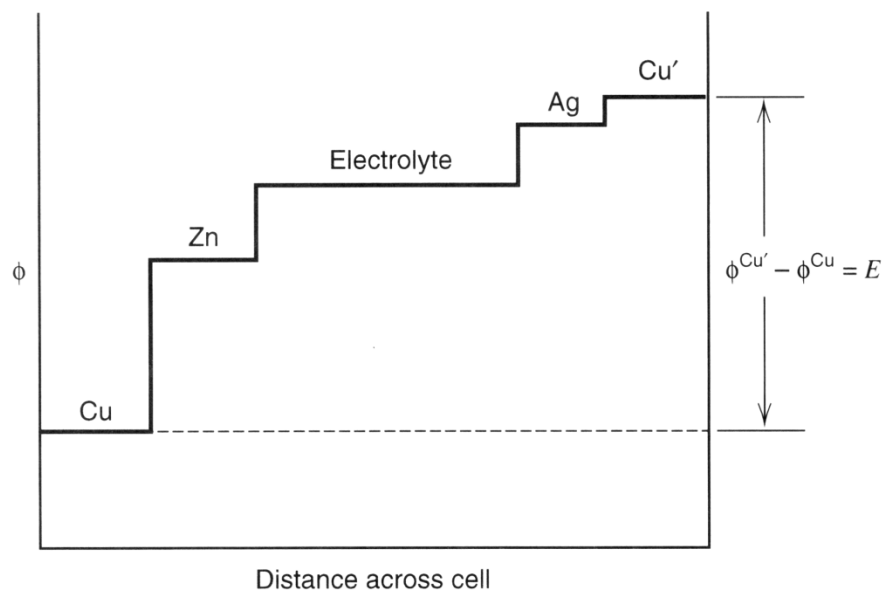


图2.10 平衡时整个电池的电势分布图

3、 电池电动势和电极电势

- **电池电动势**： 将电位差计接在电池的两个电极之间而直接测得的电势值习惯上称之为电池的电动势
- **电极电势**： 当采用相对电势法时， 系用一定的参比电极与研究电极组成电池， 这一电池的电动势称为相对于给定参比电极而确定的研究电极电势。（金属和溶液相接触的内电位差即为金属电极和溶液间的电极电势）
- 所谓“**电极/溶液**”之间的绝对电势不但无法直接测量， 在处理电极过程动力学问题时也不需要用到它！
- 在计算电池电动势时， 也完全可以采用相对电极电势来代替绝对电极电势！

三、电极电势的计算

$$\Delta\phi_{\text{eq}} = \Delta\phi_{\text{eq}}^{\circ} + RT/(zF)\ln a_{\text{M}^{z+}} = E = E^{\circ} + RT/(zF)\ln a_{\text{M}^{z+}}$$

Nernst 公式(方程)



$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} = E^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_{\text{O}}}{C_{\text{R}}}$$

$E^{0'}$ 称为形式电势

$$a = \gamma C$$

四、电极的分类

一般来说，电极可以分为如下四类：

1、一个金属电极与它的水溶液中的离子相接触， e. g. Cu/Cu^{2+}

$$E = E_0 + RT/(F) \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

一个非金属与它的离子相接触， e. g. H_2/H^+ 或 Cl_2/Cl^- 在一个惰性导电物质表面上

$$E = E_0 + RT/(F) \ln P\text{H}_2^{1/2}/a_{\text{H}^+}$$

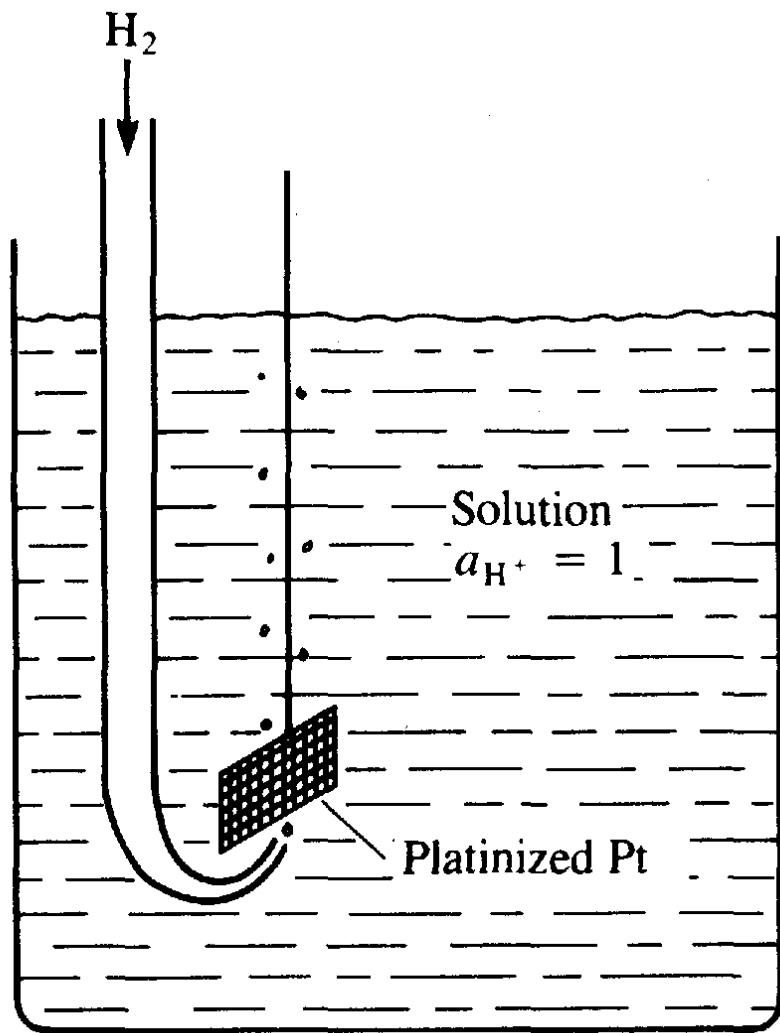
2、一个金属电极与一个水溶液中的阴离子相接触， 此阴离子可与金属电极的离子形成难溶物。 e. g. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$ 甘汞电极

3、惰性电极， Pt, Au, C, Hg etc

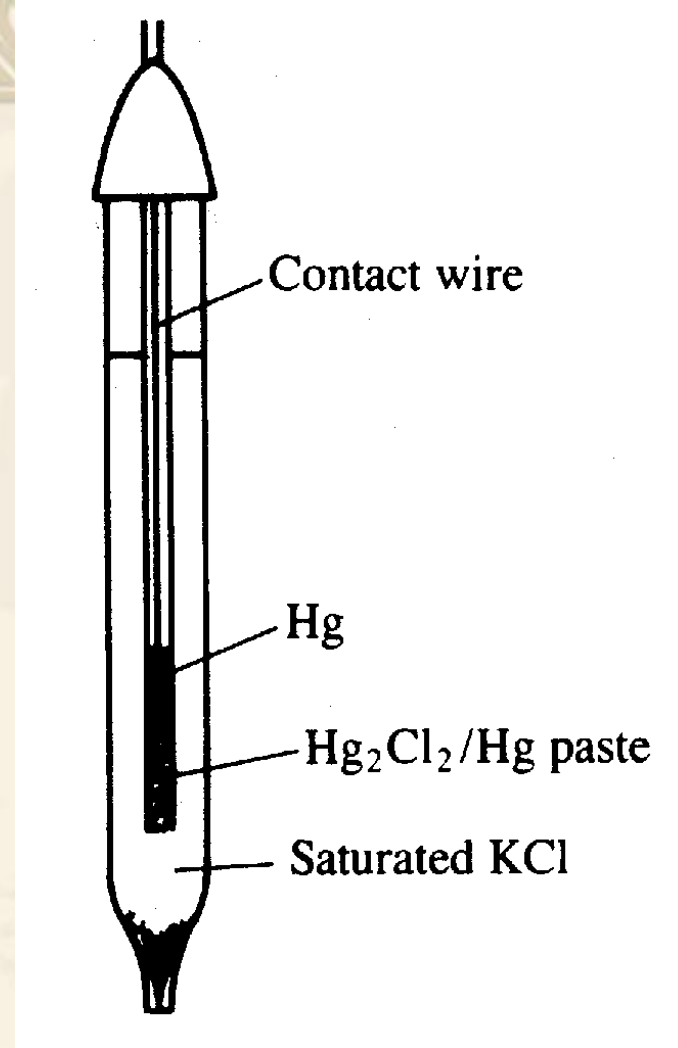
4、上述不能包括的电极， 例如：化学修饰电极等

五、参比电极

- ❖ 顾名思义，参比电极是给出一个固定的值，其它的电极电势的测量以此为基础。一个好的参比电极应该不受温度、时间和通过小电流而变化，应遵守 Nernst 方程！
- ❖ Type 1: the hydrogen electrode
- ❖ Type 2: the calomel electrode (甘汞电极)
- ❖ Type 3: glass electrode, ion-selective electrodes
- ❖ 各种参比电极的制备和盐桥的制备 (电化学测定方法, 腾岛昭等著, 陈震等译, 1995, P87-99)



The hydrogen electrode



The saturated calomel electrode

图2.11 氢电极和饱和甘汞电极

•通常根据实验要求选择参比电极。例如，对于如下的体系

$\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$ (饱和水溶液)

与SCE相比该电极具有较小的温度系数，并且可制作得更加紧凑。当实验体系中不允许氯化物存在时，可采用硫酸亚汞电极：

$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ (饱和水溶液)

•对于非水溶剂，会涉及到水溶液参比电极漏水的问题，因此采用如下体系的电极会更合适。

Ag/Ag^+ (0.01 M, 在乙腈中)

•因为对于非水溶剂，选择一个对测试溶液没有污染的参比电极很困难，所以常采用准参比电极(quasireference electrode, QRE)。它通常是一根银丝或铂丝，若在实验中本体溶液组分基本上保持不变，尽管此金属丝的电势未知，但在一系列的测量中并不变化。在报告相对于QRE的电势之前，必须采用一个真正的参比电极对准参比电极的实际电势进行校正。

$E^0(\text{Zn}^{2+}/\text{Zn})$	-0.763	-1.00	3.7	-3.7
NHE	0	-0.242	4.5	-4.5
SCE	0.242	0	4.7	-4.7
$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})$	0.77	0.53	5.3	-5.3
	<i>E vs. NHE</i> (volts)	<i>E vs. SCE</i> (volts)	<i>E vs. vacuum</i> (volts)	E_F (Fermi energy) (eV)

图 2.12 NHE、SCE和“绝对”电势标度之间的关系。绝对标度的电势是指将单位正试验电荷从体系外真空中某点移到电极导电相内所需要做的电功。右方是每个所标明的电势对应的Fermi能级。Fermi能级是指电极上电子的电化学势。

六、扩散和电迁移

❖ 扩散是由浓度梯度引起的，迁移是由电场作用引起的

❖ Fick第一定律：
$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x}$$

❖ 存在电场情况下：

$$J_i = -D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} - z_i C_i F / (RT) E$$
$$E = -\frac{\partial \phi}{\partial x}$$

- ❖ 与电场力相反，存在三种力
- ❖ 摩擦力
- ❖ 不对称效应
- ❖ 电泳效应
- ❖ 不同的阳离子和阴离子运动速度不同产生了不同的液接电势

七、电导和淌度

- ❖ 当电流通过一个电化学池时，溶液中的电流是通过离子运动来传导的。
- ❖ 由溶液中正、负离子所运载的电流分数称为它们的迁移数 (Transference number)。如果以 t^+ 表示正离子的迁移数， t^- 表示负离子的迁移数，则
- ❖
$$t^+ + t^- = 1$$
- ❖ 淌度 u_i 是单位电场强度下离子运动的极限速度，量纲通常为 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ 。

$\lambda_i = z_i u_i F$ (u_i 是离子淌度)(λ_i 是一种离子的摩尔导电率)

$$\Lambda = \sum \lambda_i$$

$$\lambda_i = z_i^2 F^2 D_i / RT \quad \text{Nernst-Einstein relation}$$

$$D_i = k_B T / (6\pi \eta r) \quad \text{Stokes-Einstein relation}$$

$$t_i = \lambda_i / \Lambda \quad \text{transport number}$$

八、液接电势

- ❖ Liquid junction potentials are the result of difference cation and anion mobilities under the influence of an electric field.
- ❖ Liquid junction potential can be classified into three types:
- ❖ Two solutions of the same electrolyte but with different concentrations
- ❖ Two solutions of the same concentration of one of the ions, but the other ion differs
- ❖ Other cases.

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{Nernst}} + E_j$$

- ❖ 减小液接电势的主要方法是应用盐桥。

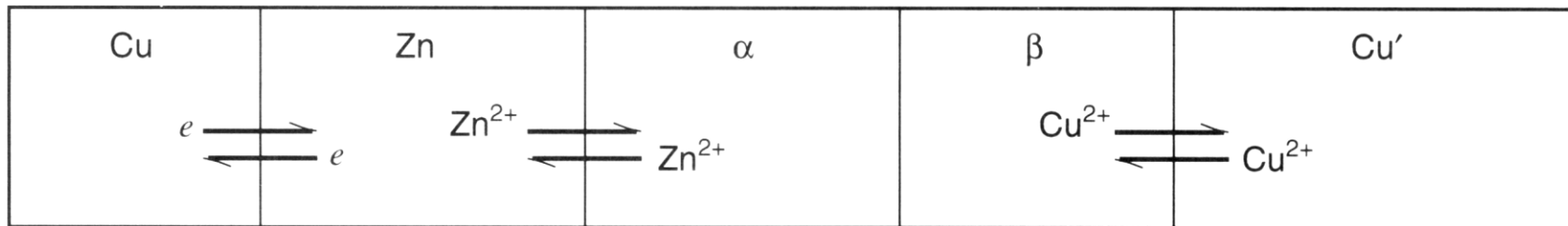
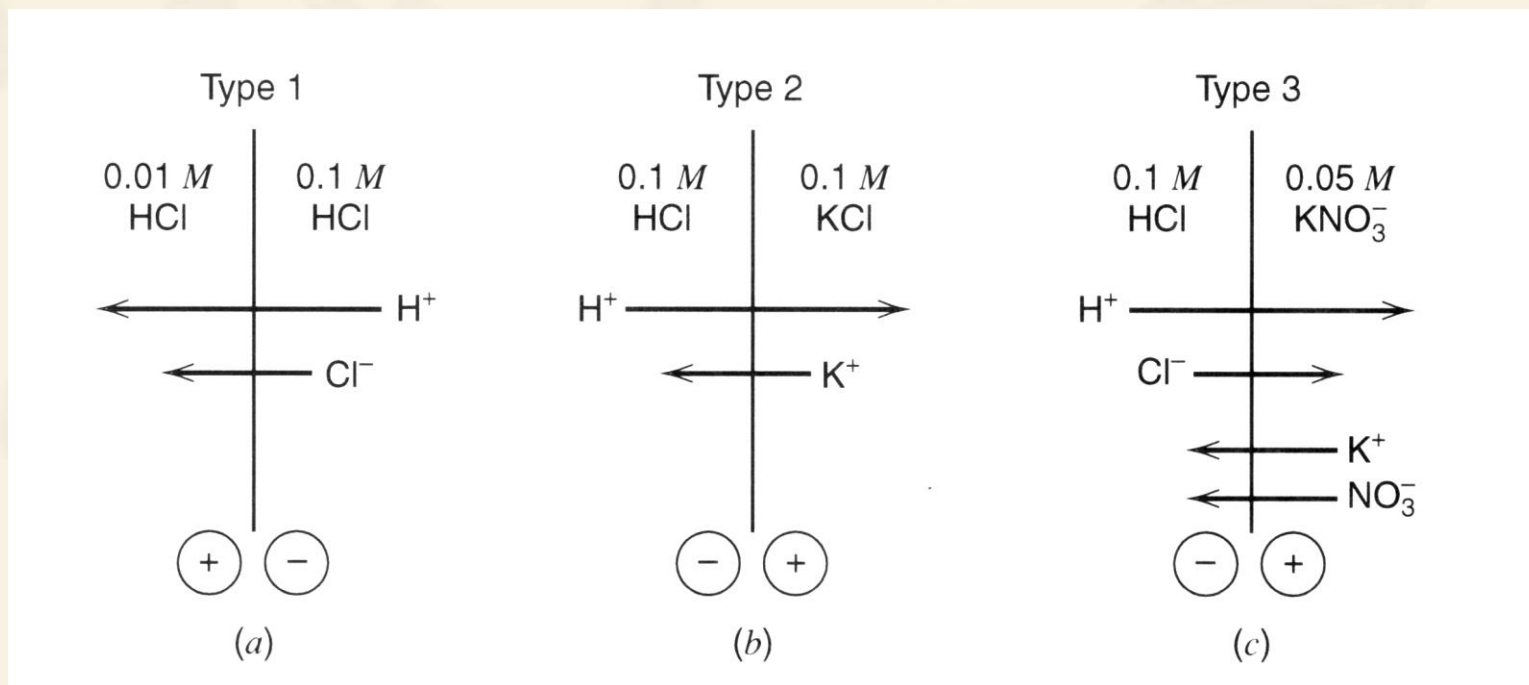


图2.13 对于图2.10所示的一些特定的电荷载体，可以建立平衡，但在两种电解质相 α 和 β 的接触处，平衡没有建立。



九、离子选择性电极和生物膜

- ❖ 离子选择性电极 (Ion-Selective Electrodes) 是一种能在多种离子存在下, 用电势法测量溶液中给定离子活度的分析测量工具。
- ❖ 是电化学传感器的基础。
- ❖ $E = E_0 \pm 2.303RT / (z_i F) \lg a_i$
- ❖ Nikolsky - Eisenman 方程
- ❖ $E = K \pm 2.303RT / (z_i F) \lg [a_i + \sum K_{ij}^{\text{pot}} a_j^{z_i/z_j}]$

K_{ij}^{pot} 称为电势法选择性系数

电势型传感器 (potentiometric sensor)

电势型传感器也称为离子选择性电极 (Ion selective electrode, ISE)。

1、选择性界面

假设可以在两电解质溶液相之间产生一个界面，仅一种离子可穿过，一个选择性的可透过膜可能作为一个分离器来完成此目的。描述两相中离子平衡的公式是能斯特 (Nernst) 公式：

$$E_m = -\frac{RT}{z_i F} \ln \frac{a_i^\beta}{a_i^\alpha}$$

这里离子 i 是可透过的离子。

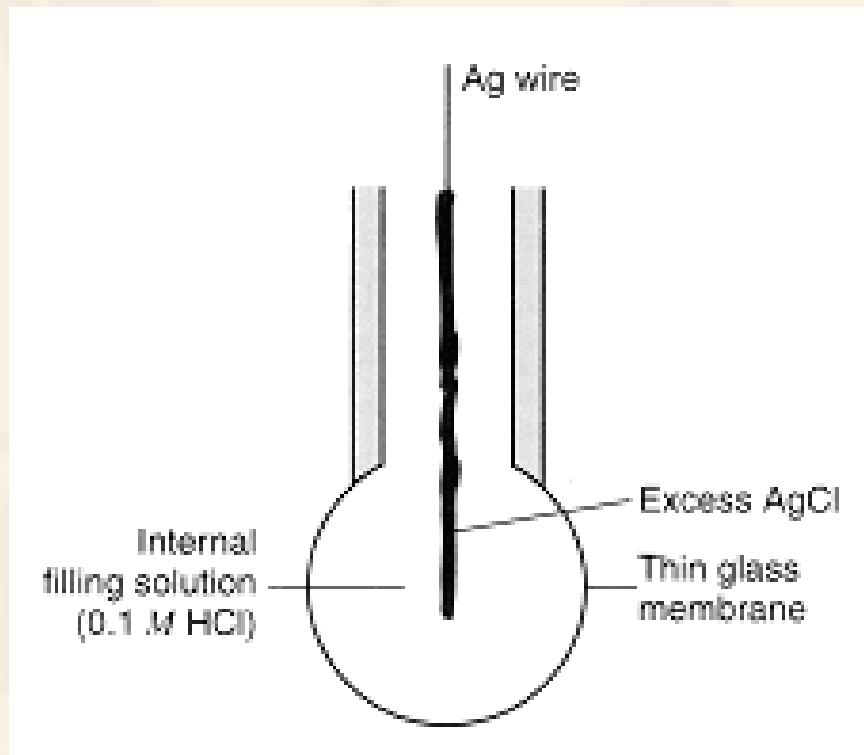
如果物质*i*活度在一相中保持恒定，则两相间的电势差(常称为膜电势， membrane potential, E_m)与另一相中离子活度的关系符合Nernst形式。

这种思想是离子选择性电极的本质。采用这些装置进行测量本质上是测量膜电势，其本身包括电解质溶液相之间的液接界电势。任何一个单一体系的性质在很大程度上取决于感兴趣的离子在膜部分电荷转移中占主导地位的程度。我们在下面将看到真实装置是相当复杂的，电荷通过膜迁移的选择性很难达到，且实际上不需要。

已经研究过许多离子选择性界面，一些不同类型的电极已被商品化。我们将通过它们中的几种来考察导入选择性的基本策略。玻璃膜是我们讨论的出发点，因为它提供了一个相当完整的考察基本概念和实际装置中常见的复杂问题的平台。

2、玻璃电极

在20世纪早期人们已经认识到玻璃/电解质溶液界面的离子选择性行为，从那时起，玻璃电极已被应用于pH值和碱金属离子活度的测量。



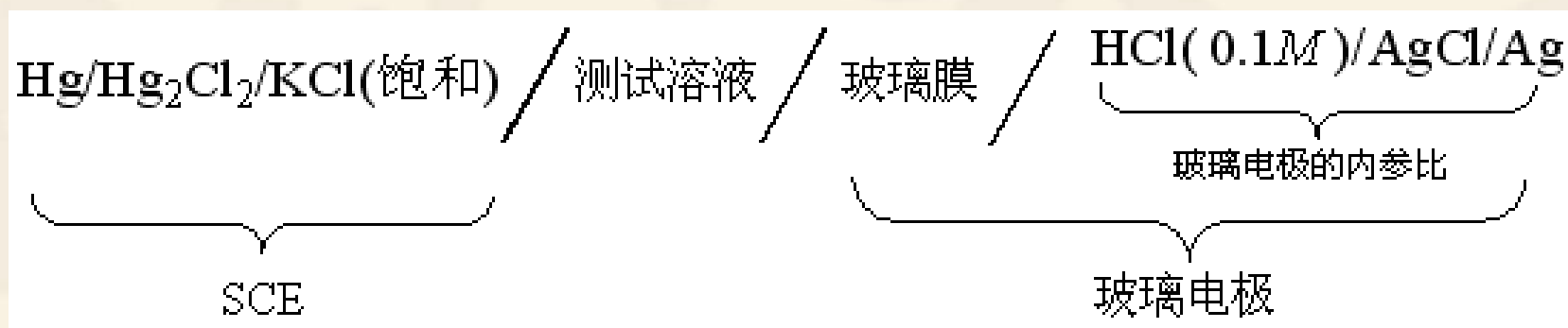
内充溶液

Ag/AgCl

薄玻璃膜

图2.14 典型的玻璃电极示意图

进行测量时，薄膜整个浸在被测试溶液中，记录相对于一个如SCE(饱和甘汞电极)的参比电极的电极电势。电池结构如下：



被测试溶液的性质在两个方面影响电池的总电势差。一是SCE电极和被测试溶液之间的液接界问题。希望此电势差很小并且恒定。另一个则来自于被测试溶液对玻璃膜电势差的影响。既然电池中其它的界面均有恒定的组成，电池电势的变化可全部归结为玻璃膜和被测试溶液之间的液接界变化。如果此界面仅对单个物质*i*有选择性，电池电势是：

$$E = \text{常数} + \frac{RT}{z_i F} \ln a_i^{\text{soln}}$$

式中常数项是其它的界面上电势差的总和。此项可通过“标准化”电极而得到，即用已知*i*活度的标准溶液取代电池中被测试溶液，从而测量*E*值。

现在商品化的玻璃电极将玻璃电极和参比电极组装在一起。

Tips: 测量pH值的通用步骤如下：（1）将玻璃电极浸泡在水溶液中；（2）采用两个标准pH溶液（pH值已知）进行校对，两者的选择应该是使被测溶液pH值落在期间。

实际上，玻璃相的行为是相当复杂的。膜的本体厚度大约为 $50\ \mu\text{m}$ ，它是干燥的玻璃，通过内部存在的阳离子专一地进行电荷转移。通常，玻璃内部存在的阳离子为碱金属离子，如 Na^+ 或 Li^+ 。溶液中的氢离子对该区域的导电并不做出贡献。与溶液相接触的膜的表面与本体不同，因为玻璃的硅酸盐结构是水合的。

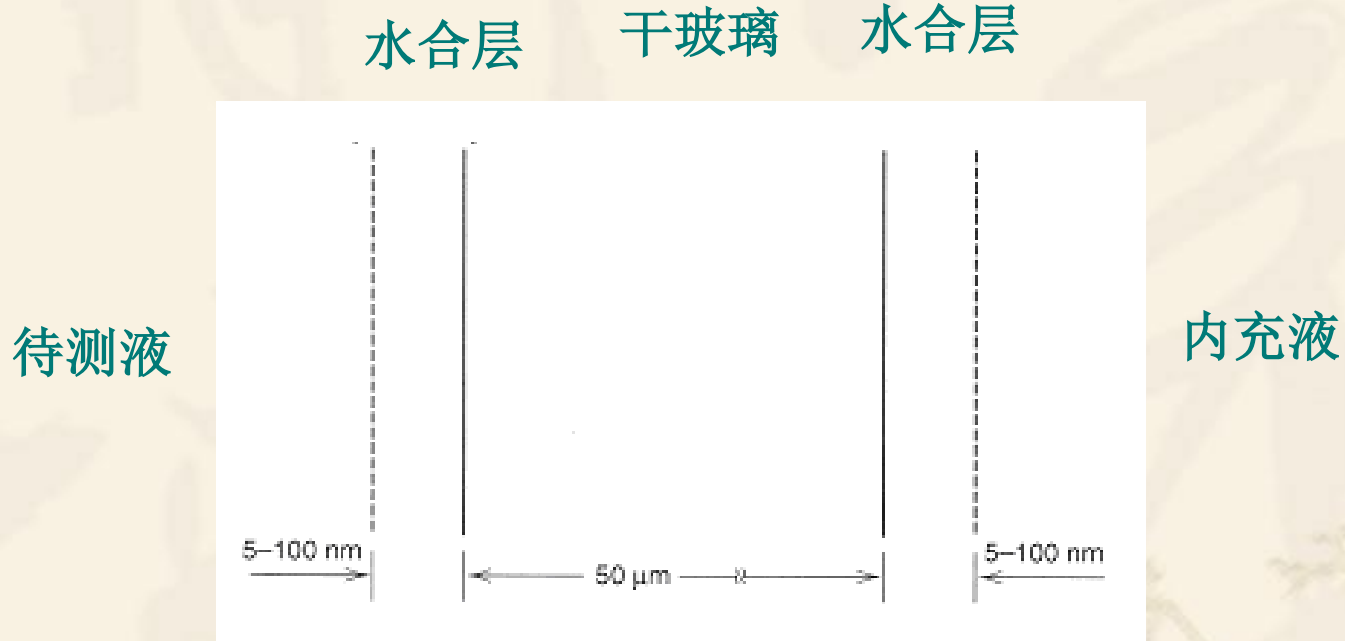


图2.15 玻璃膜的剖面图

水合层很薄，仅在该水合层中发生的玻璃和邻近溶液之间的相互作用。膜电势的出现是因为硅酸盐网络对特定阳离子有亲和力，它们被吸附在此结构上(可能在固定的阴离子位点)。这种作用产生电荷分离从而改变界面电势差。此电势差反过来将改变吸附和脱附的速率。显然，玻璃膜与一个选择性可透过膜那样的简化思想相悖。事实上，对于最感兴趣的一些离子，如质子，它可能根本没有穿透玻璃膜。那么，这种离子迁移数在整个膜中就并非是1，准确地讲在特定区域内可能为零。我们仍能理解所观察到的选择性响应吗？如果所感兴趣的离子主导了膜界面区域的电荷转移，答案是肯定的。

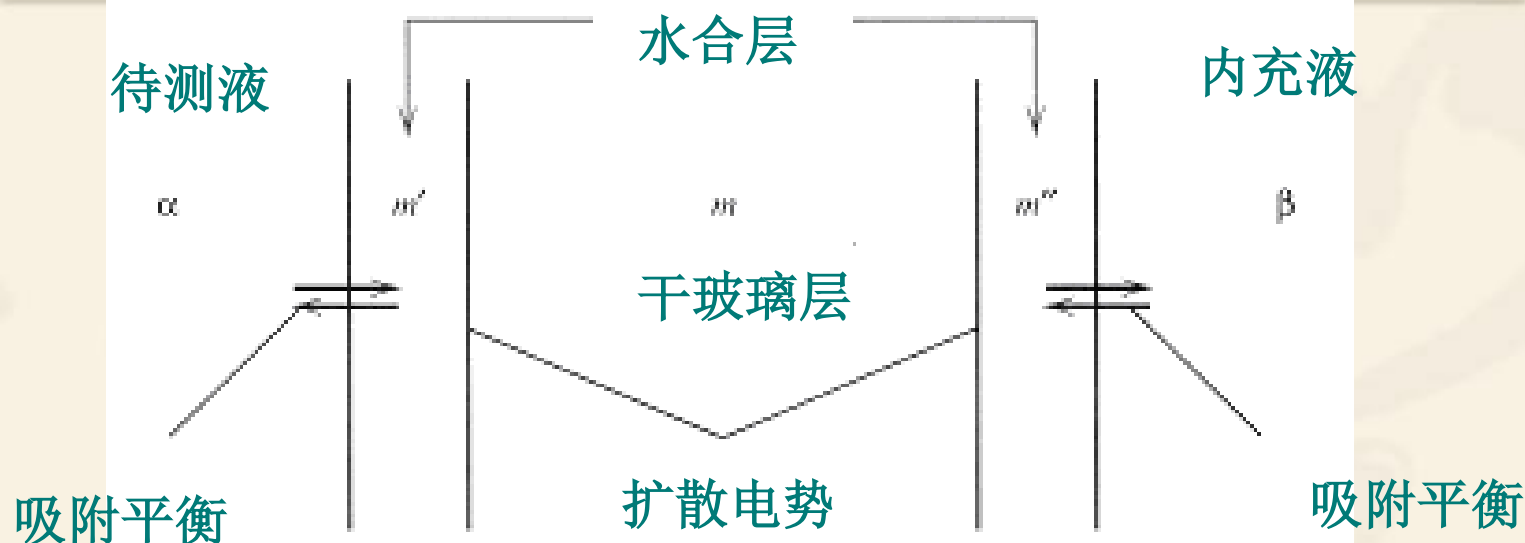


图2.16 研究玻璃隔膜膜电势的模型

对于上图所示的一个关于玻璃膜的模型，玻璃将被认为由三部分组成。在界面区域 m' 和 m'' 与溶液中成分很快达到平衡，这样每一个吸附的阳离子有一个活度，它反映了邻近溶液中对应的活度。玻璃的本身由 m 代表，我们假设传导由单个物质进行，为了讨论的方便，假设为 Na^+ 。因此整个体系由五个相组成，穿过膜的总的电势差是由本体区域的四部分液接界构成：

$$E_m = (\phi^\beta - \phi^{m''}) + (\phi^{m''} - \phi^m) + (\phi^m - \phi^{m'}) + (\phi^{m'} - \phi^\alpha)$$

第一项和最后一项是由该界面上选择性电荷交换平衡所产生的界面电势差。这种情况被称为Donnan平衡(Donnan equilibrium)。第二和三项是玻璃膜内的液接界电势。在特定的文献中，它们称为扩散电势(diffusion potential)。

通过一系列的推导(详细推导见“电化学方法—原理和应用”第二版，邵元华等译，p53-55)，可得到如下公式：

$$E = \text{常数} + \frac{RT}{F} \ln(a_{\text{H}^+}^\alpha + k_{\text{H}^+,\text{Na}^+}^{\text{pot}} a_{\text{Na}^+}^\alpha)$$

$k_{\text{H}^+,\text{Na}^+}^{\text{pot}}$

称为电势法选择性系数此表达式告诉我们，电池的电势与测试溶液中的Na⁺和H⁺的活度有关，对这些离子的选择性定义为。如果比小的多，那么此膜本质上将仅对H⁺有具有选择性响应。在此条件下，在α和m'相之间的电荷交换由H⁺主导。

在仅考虑 Na^+ 和 H^+ 作为活性物质的情况下，我们已系统地阐明了此问题。玻璃膜也对其它的离子有响应，如 Li^+ ， K^+ ， Ag^+ 和 NH_4^+ 。相关的响应可以通过相应的电势法选择性系数来表述，玻璃组分对此有较大的影响。基于不同组分的玻璃的不同类型的电极已商品化。它们广义上可分为：(a) 具有选择性顺序为 $\text{H}^+ \gg \text{Na}^+ > \text{K}^+$ 、 Rb^+ 、 $\text{Cs}^+ \gg \text{Ca}^{2+}$ 的pH电极，(b) 具有选择性顺序为 $\text{Ag}^+ > \text{H}^+ > \text{Na}^+ \gg \text{K}^+$ 、 $\text{Li}^+ \gg \text{Ca}^{2+}$ 的钠离子选择性电极，(c) 具有较窄选择性范围，选择性顺序为 $\text{H}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{NH}_4^+$ ， $\text{Li}^+ \gg \text{Ca}^{2+}$ 的通用阳离子选择性电极。

更加通用的公式称为**Nikolsky - Eisenman** 方程：

$$E = \text{常数} \pm \frac{2.303RT}{z_i F} \lg \left[a_i + \sum_j K_{i,j}^{pot} a_j^{z_i/z_j} \right]$$

表 2.4.1 典型的商品化离子选择性电极

物种	类型 ^a	浓度范围(M)	pH 范围	干扰
铵离子(NH ₄ ⁺)	L	10 ⁻¹ -10 ⁻⁶	5 - 8	K ⁺ , Na ⁺ , Mg ²⁺
钡离子(Ba ²⁺)	L	10 ⁻¹ -10 ⁻⁵	5 - 9	K ⁺ , Na ⁺ , Ca ²⁺
溴离子(Br ⁻)	S	1-10 ⁻⁵	2 - 12	I ⁻ , S ²⁻ , CN ⁻
镉离子(Cd ²⁺)	S	10 ⁻¹ -10 ⁻⁷	3 - 7	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Cu ²⁺ , Pb ²⁺ , Fe ³⁺
钙离子(Ca ²⁺)	L	1-10 ⁻⁷	4 - 9	Ba ²⁺ , Mg ²⁺ , K ⁺ , Pb ²⁺
氯离子(Cl ⁻)	S	1-5x10 ⁻⁵	2 - 11	I ⁻ , S ²⁻ , CN ⁻ , Br ⁻
铜离子(Cu ²⁺)	S	10 ⁻¹ -10 ⁻⁷	0 - 7	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻
氰离子(CN ⁻)	S	10 ⁻² -10 ⁻⁶	10 - 14	S ²⁻
氟离子(F ⁻)	S	1-10 ⁻⁷	5 - 8	OH ⁻
碘离子(I ⁻)	S	1-10 ⁻⁷	3 - 12	S ²⁻
铅离子(Pb ²⁺)	S	10 ⁻¹ -10 ⁻⁶	0 - 9	Ag ⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻ , Cd ²⁺ , Cu ²⁺ , Fe ³⁺
硝酸根(NO ₃ ⁻)	L	1-5x10 ⁻⁶	3 - 10	Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₂ ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻
亚硝酸根(NO ₂ ⁻)	L	1-10 ⁻⁶	3 - 10	Cl ⁻ , Br ⁻ , NO ₃ ⁻ , F ⁻ , SO ₄ ²⁻
钾离子(K ⁺)	L	1-10 ⁻⁶	4 - 9	Na ⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺
银离子(Ag ⁺)	S	1-10 ⁻⁷	2 - 9	S ²⁻ , Hg ²⁺
钠离子(Na ⁺)	G	饱和 - 10 ⁻⁶	9 - 12	Li ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺
硫离子(S ²⁻)	S	1-10 ⁻⁷	12 - 14	Ag ⁺ , Hg ²⁺

^aG = 玻璃; L = 液膜; S = 固态。典型的温度范围对于液膜电极为 0-50⁰C, 对于固态电极为 0-80⁰C。

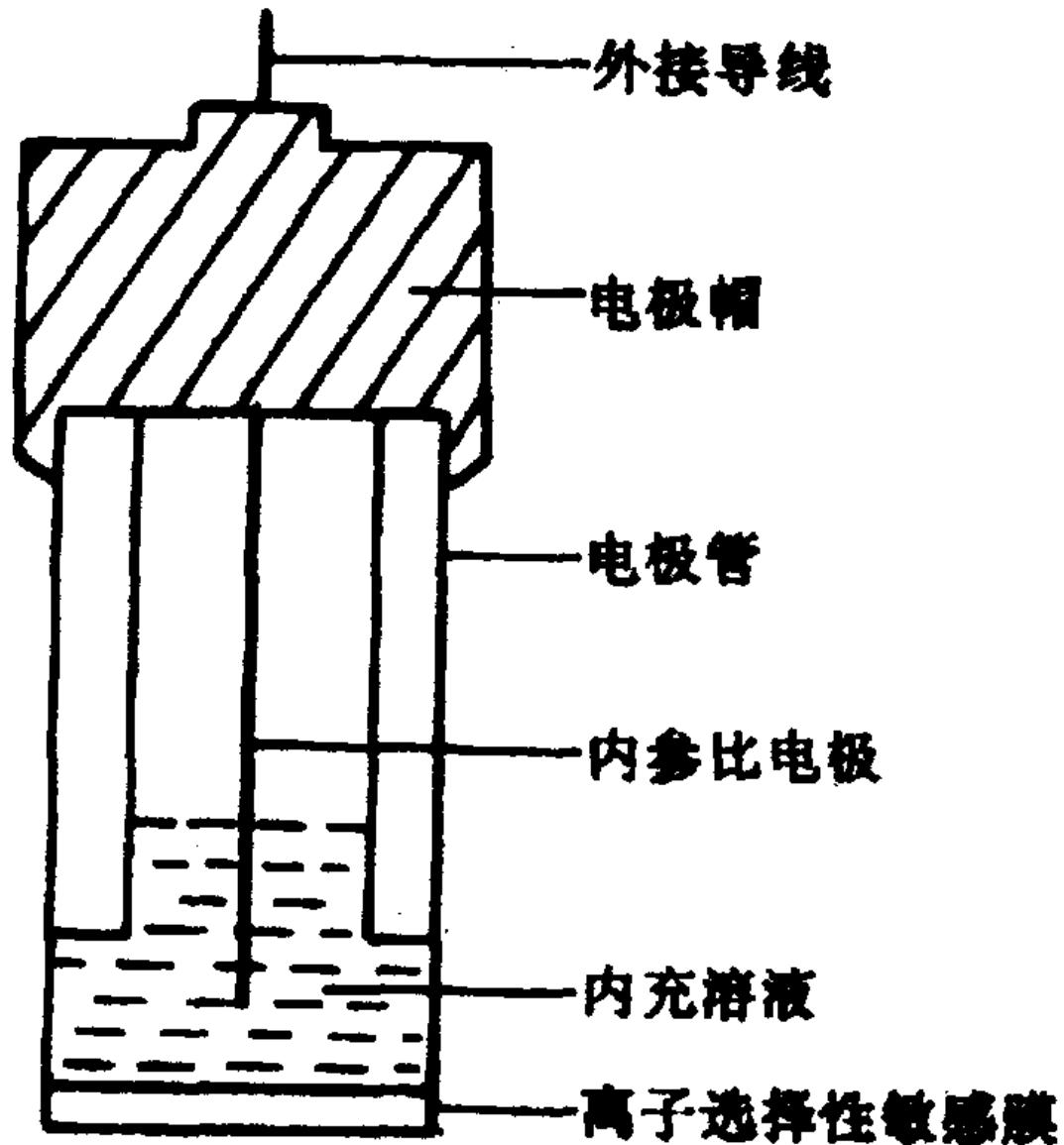


图2.14 离子选择性电极结构示意图

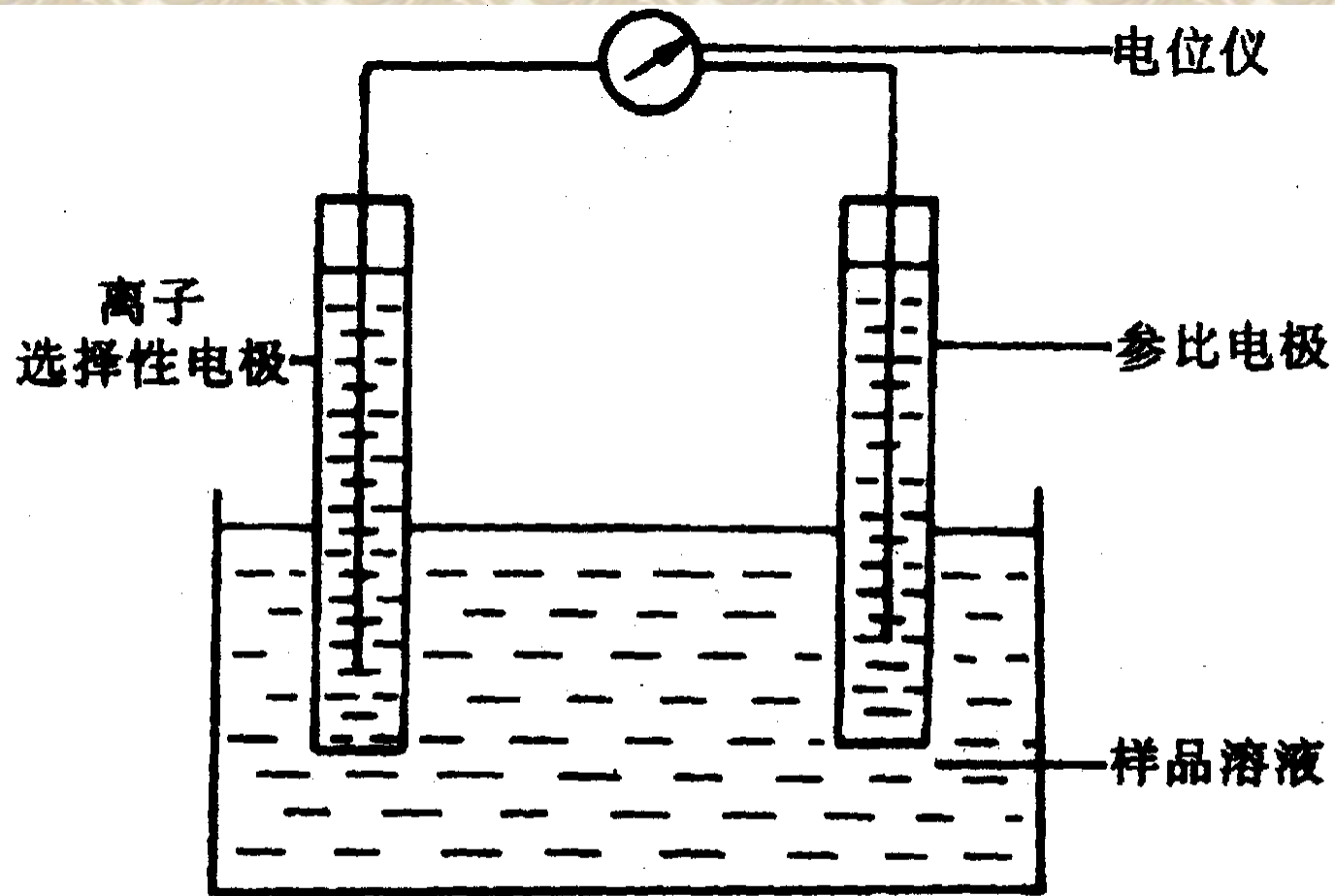


图2.15 离子选择性电极的测量电路和样品池装置

生物传感器的生物元件、换能器及检测方式

生物元件	换能器	检测方式
酶	固体电极	电流
细菌、微生物	离子选择性电极	电位
动物、植物组织	气敏电极	光度
抗原	场效应晶体管	热量
抗体	光电管、光电倍增管	质量
	热敏电阻	
	压电晶体	

第三章 电极反应动力学

- ❖ 电极/电解质溶液界面
- ❖ 电极上电子转移反应机理
- ❖ 电化学反应理论
- ❖ 电流-过电位方程
- ❖ Marcus理论
- ❖ 电极反应动力学

一、电极/电解质溶液界面

各种电化学反应，不论发生在工业电解槽、化学电源或实验室中的各种研究电化学池中，都有一个共同之处，它们都是在电极和溶液之间很薄的界面层内进行的。

这里我们目的是研究各种可以阐明双电层结构的实验方法，以及重要结构模型及其在电极动力学方面的应用。

电解质双电层和空间电荷区域(space-charge region)

半导体电极

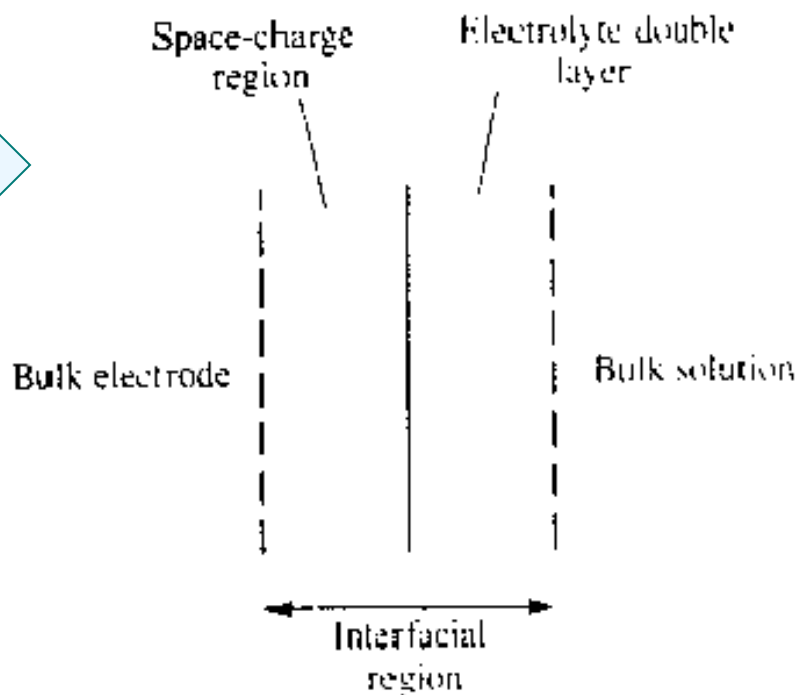
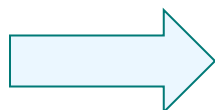


图3.1 Schematic illustration of the electrode--solution interface.

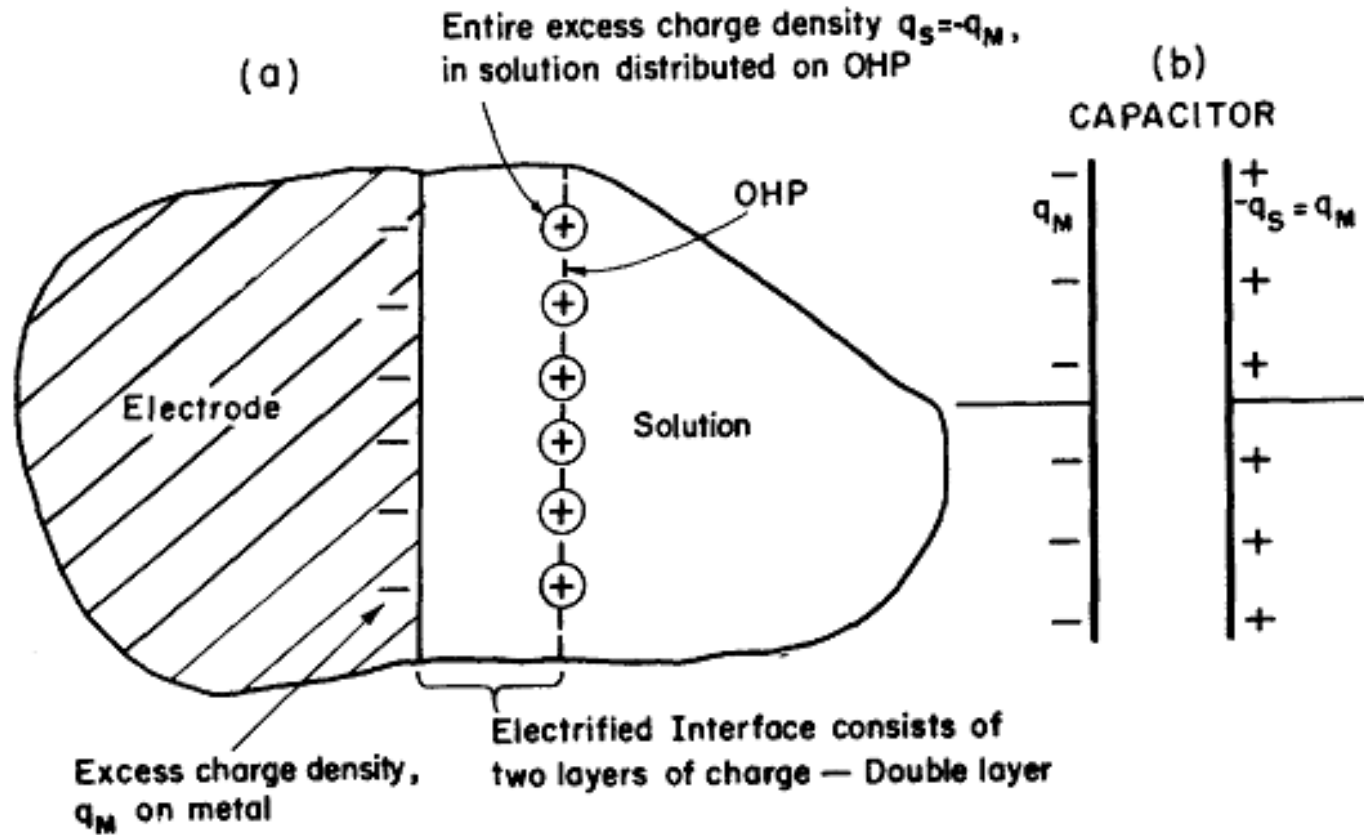


图3.2 (a) A *double layer*, a simple hypothetical type of electrified interface in which a layer of ions on the OHP constitutes the entire excess charge q_S in the solution. The solvation sheaths of these ions and the first row of water molecules on the electrode are not shown in the diagram. (b) The electrical equivalent of such a double layer is a parallel-plate condenser.

在金属表面和靠近金属表面的薄层溶液中，各带符号相反、数量相同的过剩电荷，就形成了双电层。

理想极化电极(The Ideal Polarized Electrode, IPE):

在一定的电势区间, 没有带电粒子从一相(电解质)转移到另一相(电极)进行放电, 电极电势的改变正好等于外加电势的变化。

例如: Hg电极在除氧的KCl 溶液中(+0.25 V - -2.1V)

金电极表面修饰单层硫醇。

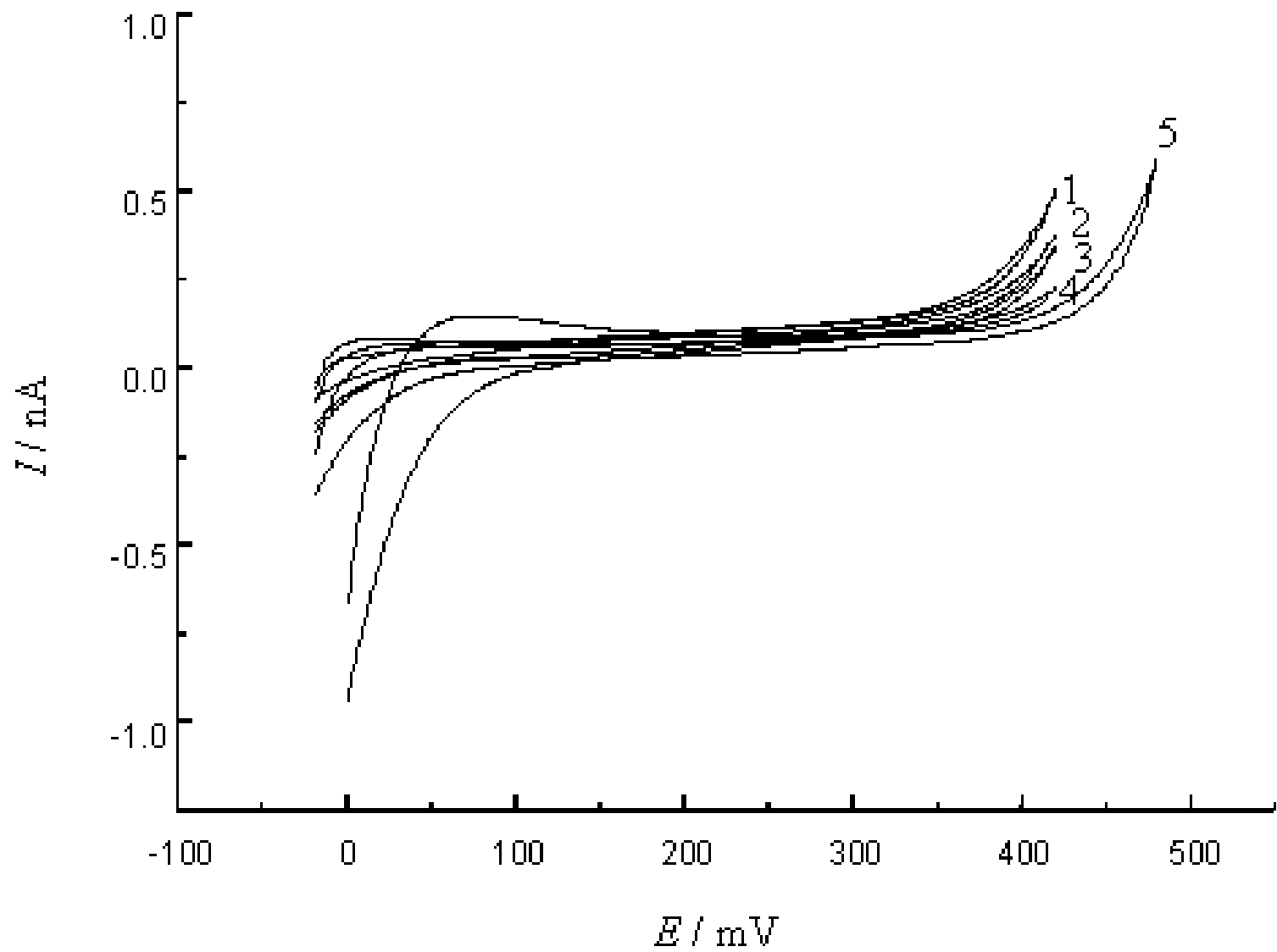
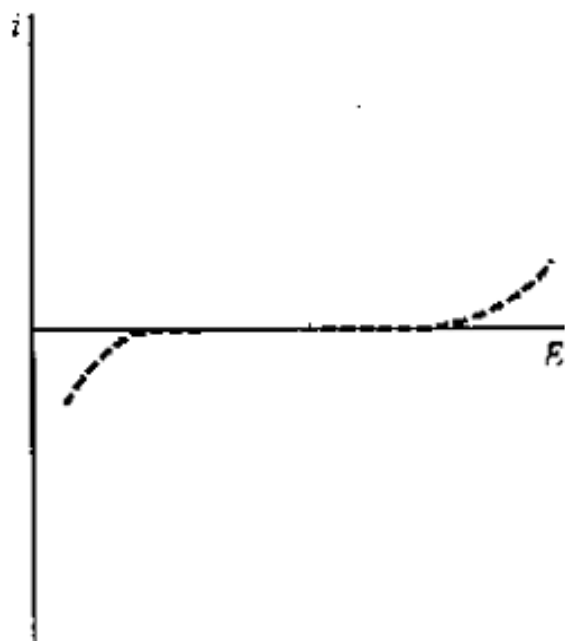
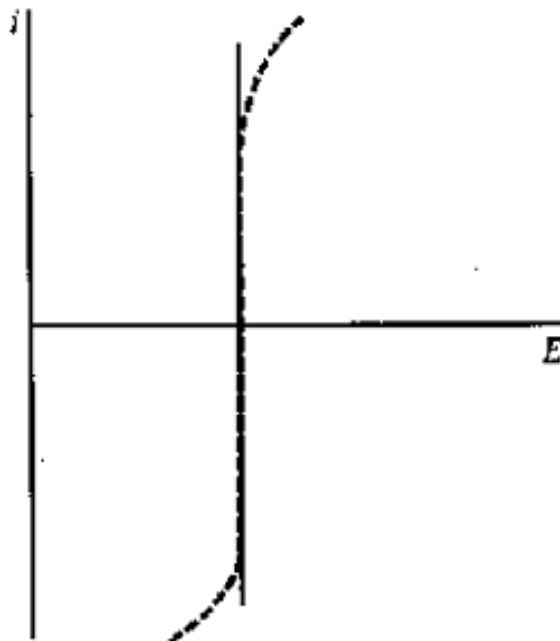


图3.3 水/1,2-二氯乙烷界面的电势窗



(a) Ideal polarizable electrode



(b) Ideal nonpolarizable electrode

图3.4 Current-potential curves for ideal (a) polarizable and (b) nonpolarizable electrodes. Dashed lines show behavior of actual electrodes that approach the ideal behavior over limited ranges of current or potential.

A. Ideal polarizable electrode - working electrode

B. Ideal nonpolarizable electrode - reference electrode

1、 电极/电解质双电层热力学

宏观可测量的参数表面张力、电荷密度、电容和电毛细管曲线

1.1 Gibbs吸附等温式

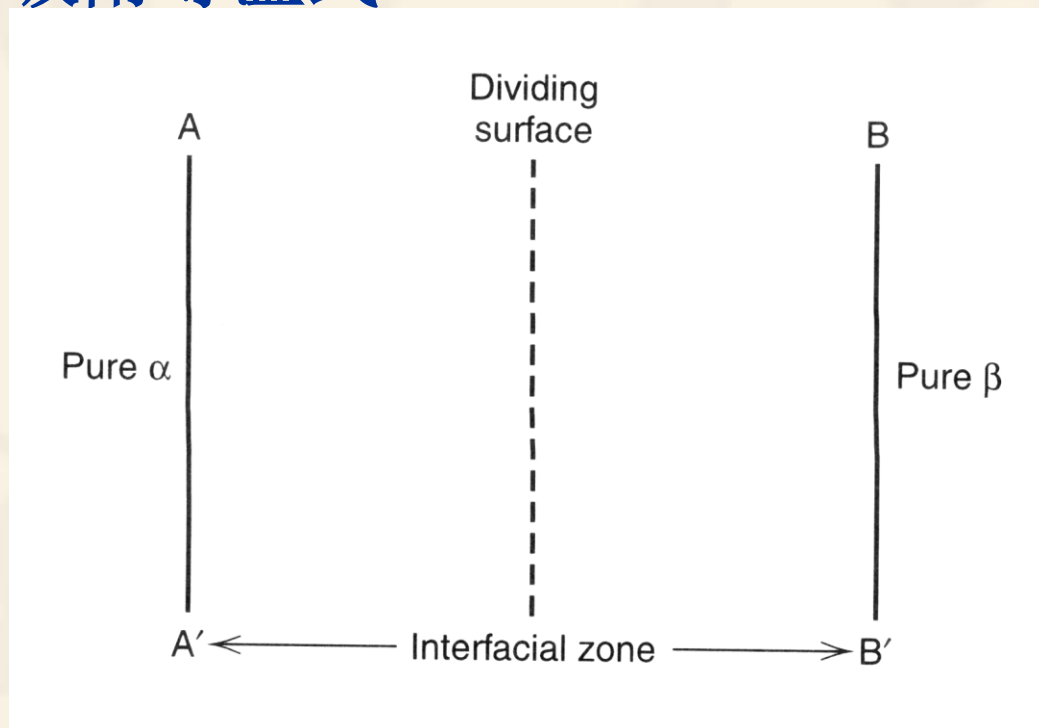


图3.5 分开 α 和 β 两相的界面区示意图

现在将真实的界面区与假想的参考界面区进行比较。定义参考体系的原因，是由于界面的性质由组分浓度的过剩和贫乏所决定，即所关心的是一个差值，即真实界面区中各种物质的量与假定界面的存在不干扰纯 α 相和纯 β 相时应有的量之间的差值。这种差值称为表面过剩量(surface excess)。例如，某物质，如钾离子或电子，表面过剩摩尔数应该是

$$n_i^\sigma = n_i^S - n_i^R$$

$$Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\bar{\mu}_i = 0$$

通常，单位表面过剩的提法更方便些；所以我们引入表面过剩浓度

$$\Gamma_i = n_i^\sigma / A \quad -d\gamma = \sum_i \Gamma_i d\bar{\mu}_i$$

该式即Gibbs吸附等温式。它暗示表面张力的测量对阐明界面结构起着重要作用。

1.2、电毛细方程

现在让我们来讨论一个汞表面与KCl溶液接触的特定化学体系。汞电势的控制相对于一个与实验溶液无液接界的参比电极，同时假设水相含有界面活性的中性物质M。例如，这个电池可以是Cu'/Ag/AgCl/K⁺, Cl⁻, M/Hg/Ni/Cu 我们将重点讨论汞电极与水溶液之间的界面。该实验体系电毛细方程的最终表述为：

$$-d\gamma = \sigma^M dE_- + \Gamma_{K^+(H_2O)} d\mu_{KCl} + \Gamma_{M(H_2O)} d\mu_M$$

其它体系应该具有包含其它组分项的类似方程式。关于电毛细方程更普遍的表述可参阅专门的文献。

上述方程式是涉及重要实验参数的一个关系式；即每个量都是可控制和可测量的，这是用实验方法研究双电层结构的关键。

1.3 表面过剩与电参数的实验测定

电毛细现象和滴汞电极

把上式称为电毛细方程的原因并不是很清楚。这个名称是历史上人为赋予的，它系由早期应用该方程式解释汞/电解液界面上表面张力测量演变而来。

最早进行这种测量的是Lippmann，为此目的，他发明了一种叫做毛细静电计的装置。

这些仪器能给出电毛细曲线(electrocapillary curve)，也就是简单的表面张力相对于电势作图。

电毛细测量方法：是由Lippmann提出的，主要基于表面张力和重力的平衡： $2\pi r_c \gamma \cos\theta = \pi r_c^2 \rho_{\text{Hg}} h g$

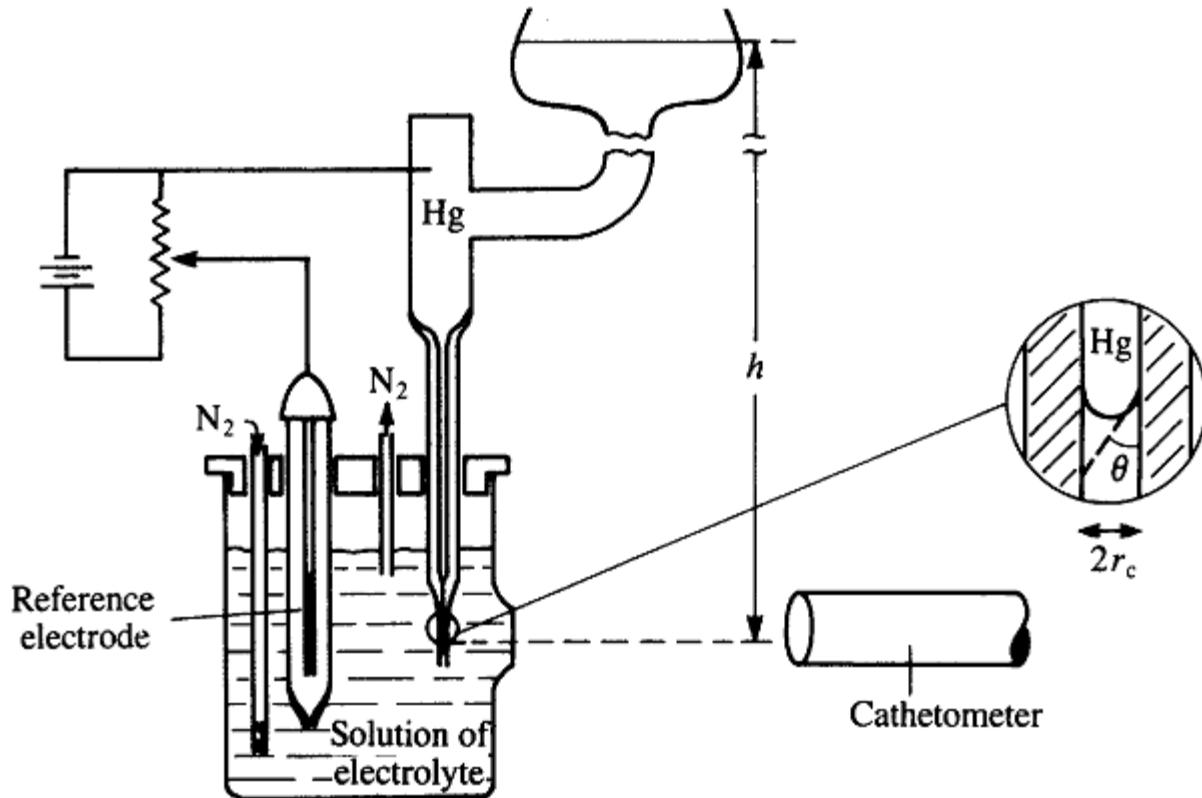


图3.5 The experimental arrangement for measurement of surface tension of mercury by Lippmann's method.

大家更熟悉的用于同一目的的装置是滴汞电极(DME)。滴汞电极实际上是Heyrovský为测量表面张力而发明的。当然，它的应用已远远超过了当初的设想。下图是一个典型装置的示意图。汞滴寿命终端时重量为 gmt_{\max} ， m 是汞从毛细管中流过的物质流速， g 是重力加速度， t_{\max} 是汞滴的寿命。这种

力与作用于半径为 r_c 毛细管周边的表面张力 γ 平衡，因而

$$t_{\max} = \frac{2\pi r_c \gamma}{mg}$$

显而易见，汞滴落下时间 t_{\max} 正好与 γ 成正比；因此 t_{\max} 对电势作图具有和真实电毛细曲线相同的形状，只需纵坐标乘以一个恒定的因子，这个因子可以

单独考虑。有时也把这类图形称为电毛细曲线。

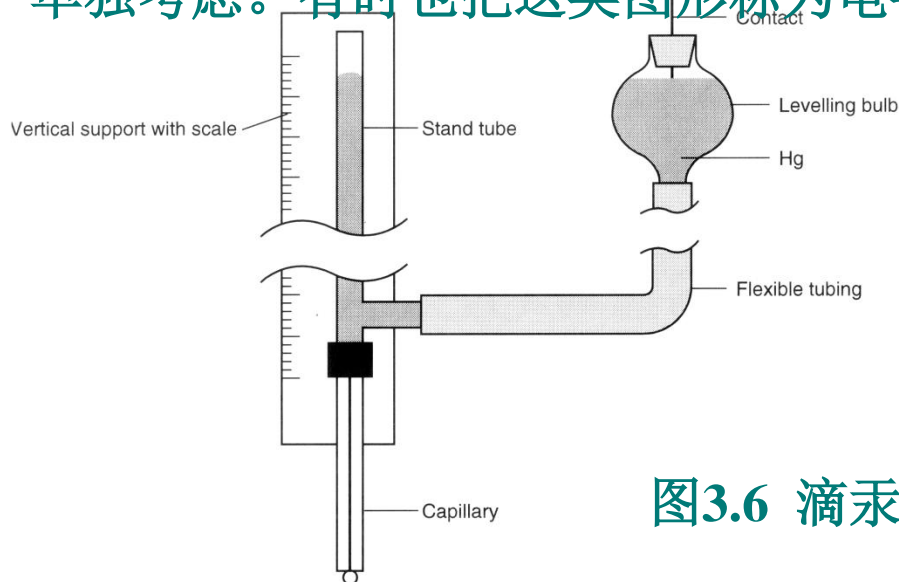


图3.6 滴汞电极

表面张力 $\gamma = \partial G / \partial A$ (surface tension). The surface tension is a measure of the energy required to produce a unit area of new surface.

Lippmann 公式: $\gamma / \Delta E = -q_M = q_S$

$-q_M / A = q_{S/A} / A = -\sigma_M = \sigma_S$ 电荷密度

双电层的电容：在所加电势和因物种在界面整齐排列而引起的电荷之间的正比常数。界面电容表征界面在一定电势扰动下相应的电荷的储存能力。

$$q = C V$$

微分电容 C_d (the differential capacity): $C_d = \left(\frac{\partial \sigma^M}{\partial E} \right)$

积分电容 C_i (the integral capacity): $C_i = q_M / (E - E_{PZC})$

测量双电层电容的主要方法：(1) Impedance Technique (阻抗技术) 适应于各种电极；(2) 电毛细管测量方法，此方法仅适应于液体电极。



DME – Dropping mercury electrode – Polarography – Heyrovsky

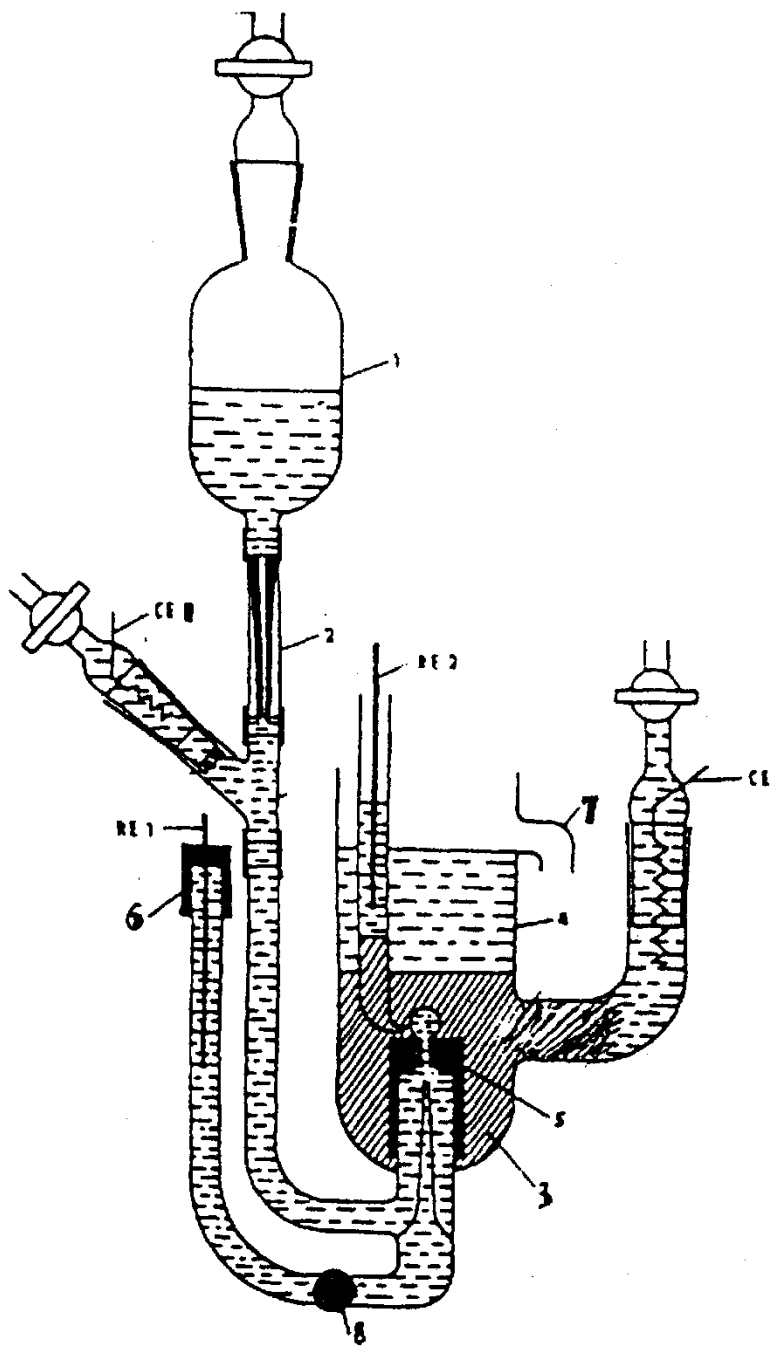
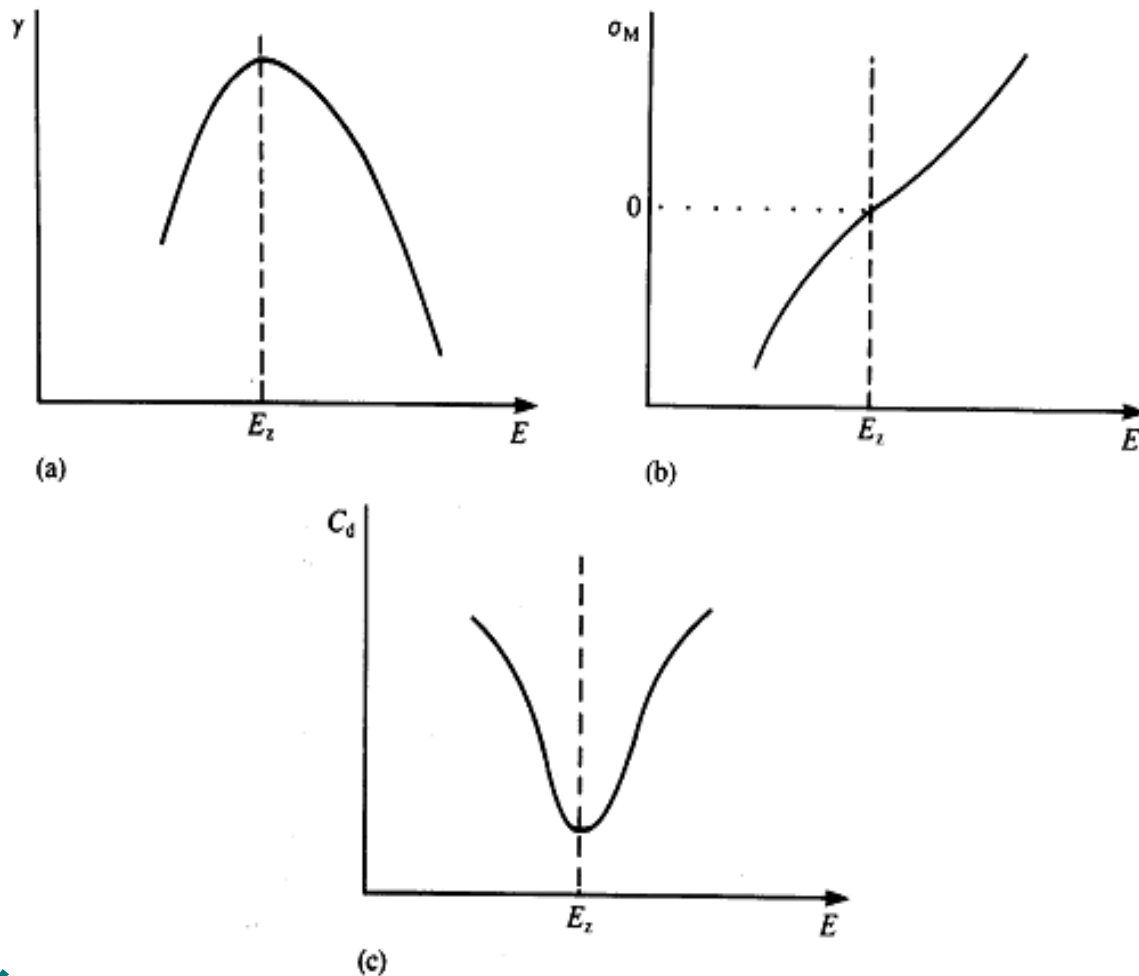
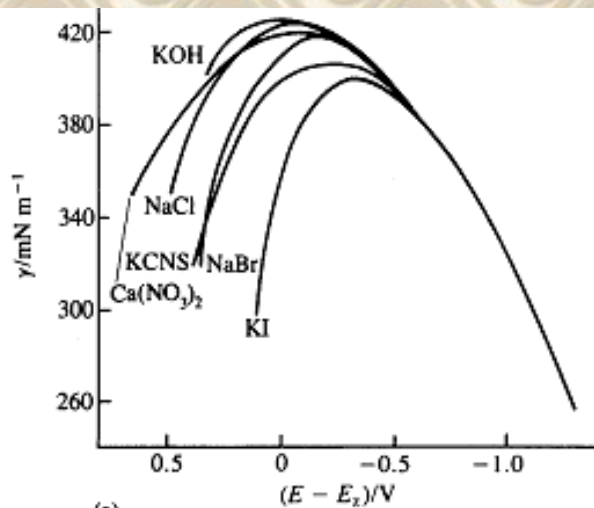


图3.7 应用于液/液界面电化学研究的升水电极

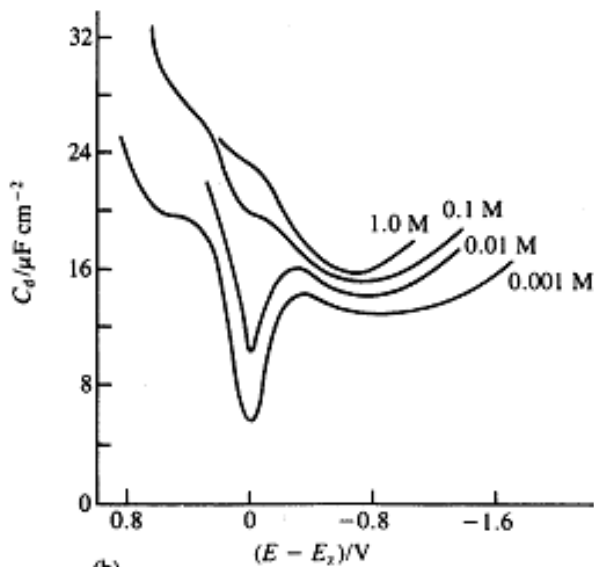


以表面张力 γ vs. E
 作图所得的曲线
 称之为电毛细管曲
 线(electrocapillary
 curve)。

图3.8 Schematic plots of the double layer region. (a) Electrocapillary curve (surface tension, γ , vs. potential); (b) Charge density on the electrode, σ_M , vs. potential; (c) Differential capacity, C_d , vs. potential. Curve (b) is obtained by differentiating curve (a), and (c) by differentiation of (b), E_z is the point of zero charge.



(a)



(b)

图3.9 (a) Electrocapillary curves for mercury in contact with various electrolytes (E_z is the value for sodium fluoride); (b) Variation of the differential capacity of sodium fluoride at mercury with potential.

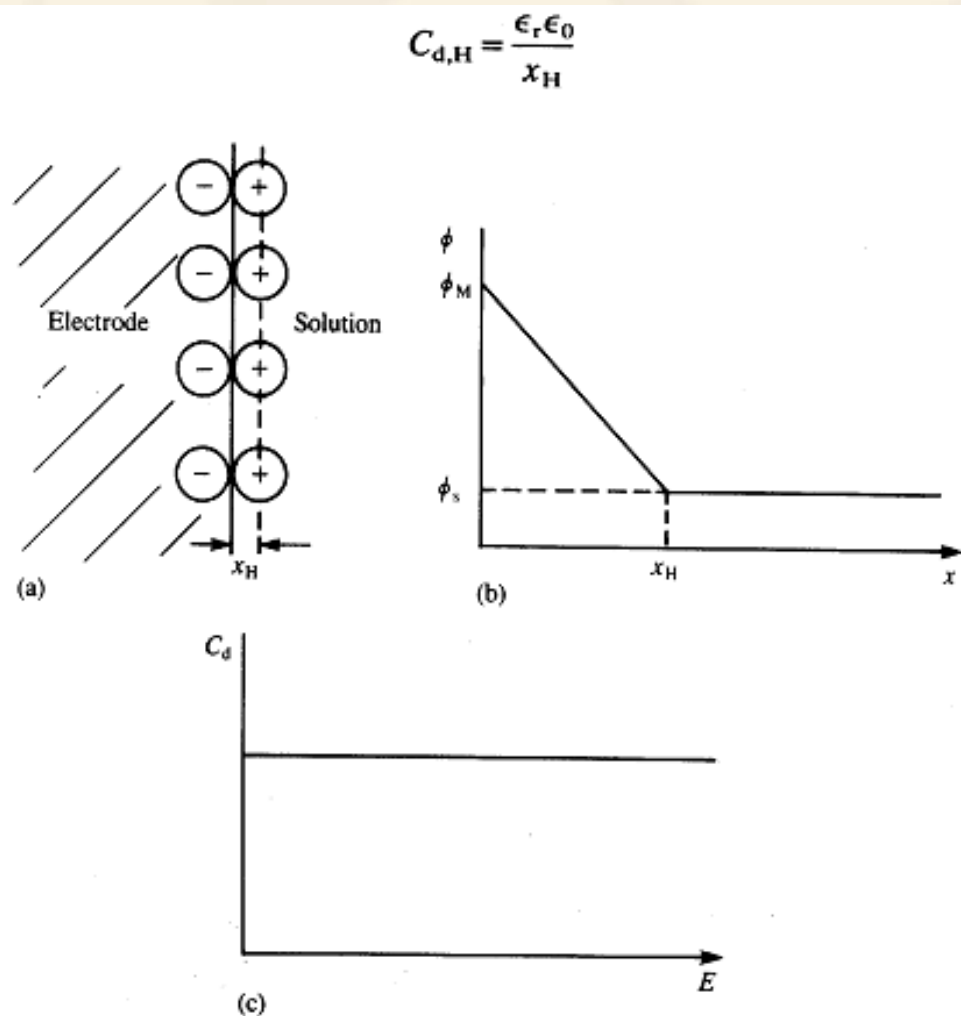
零电荷电势(potential of zero charge, E_{PZC}): 表面电荷为零的电极电势(也称作金属的零点电势)。

Question: 能否利用零电荷电势来解决绝对电极电势的问题?

答案: 查先生P64

2、双电层结构的理论模型

2.1、平行板电容器模型 (Helmholtz Model, 1879)



此模型的两个主要缺点是：只考虑了静电作用没有考虑电解质浓度的影响；忽略了第一层(吸附物质)外物质和电极之间的相互作用。可以解释当溶液中支持电解质高浓度，特别是在电势差较大的情况。

图3.10 The Helmholtz model of the double layer. (a) Rigid arrangement of ions; (b) Variation of the electrostatic potential, ϕ , with distance x , from the electrode; (c) Variation of C_d with applied potential.

2.2、Gouy-Chapman Model (1910-1913) (Diffuse double layer model)

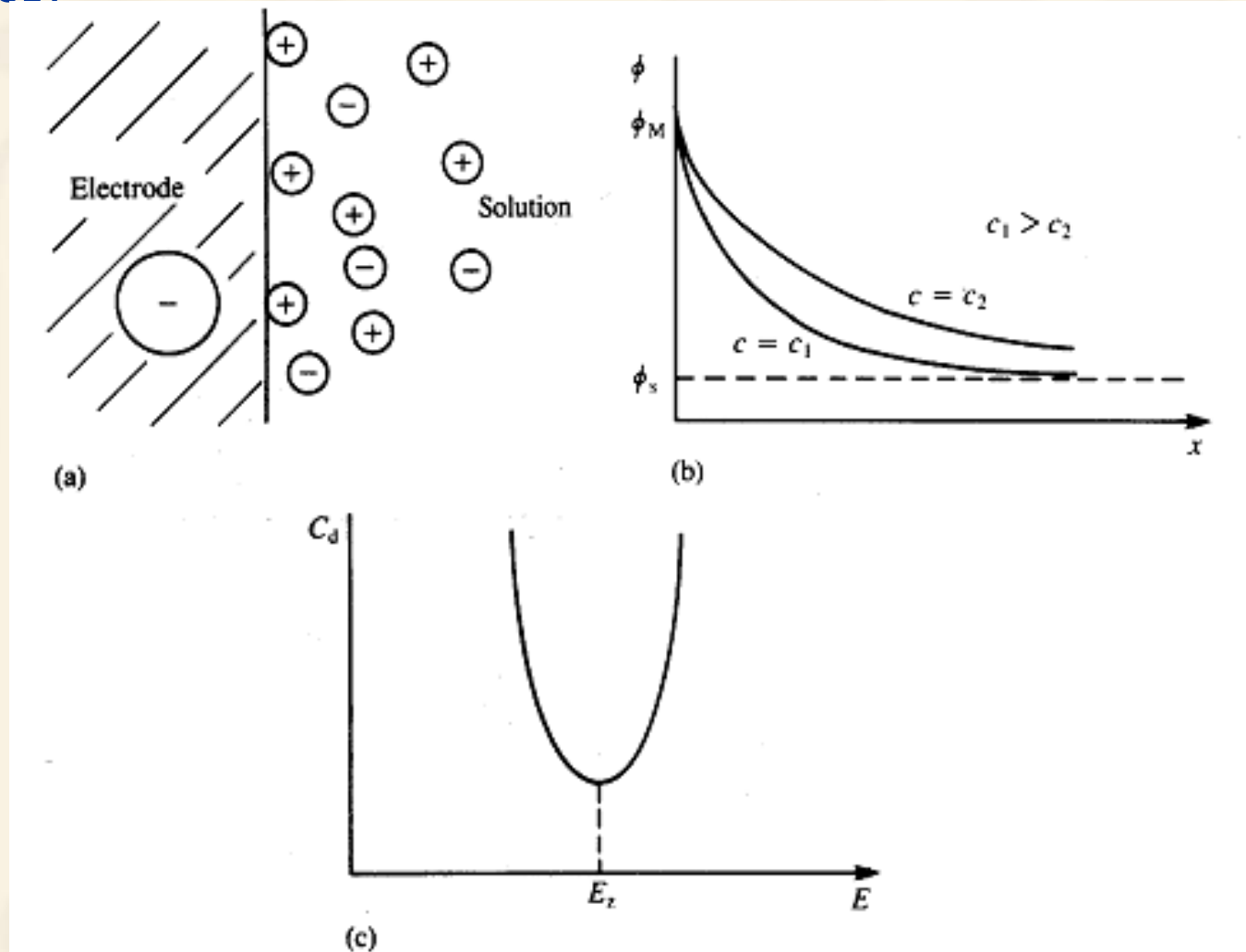
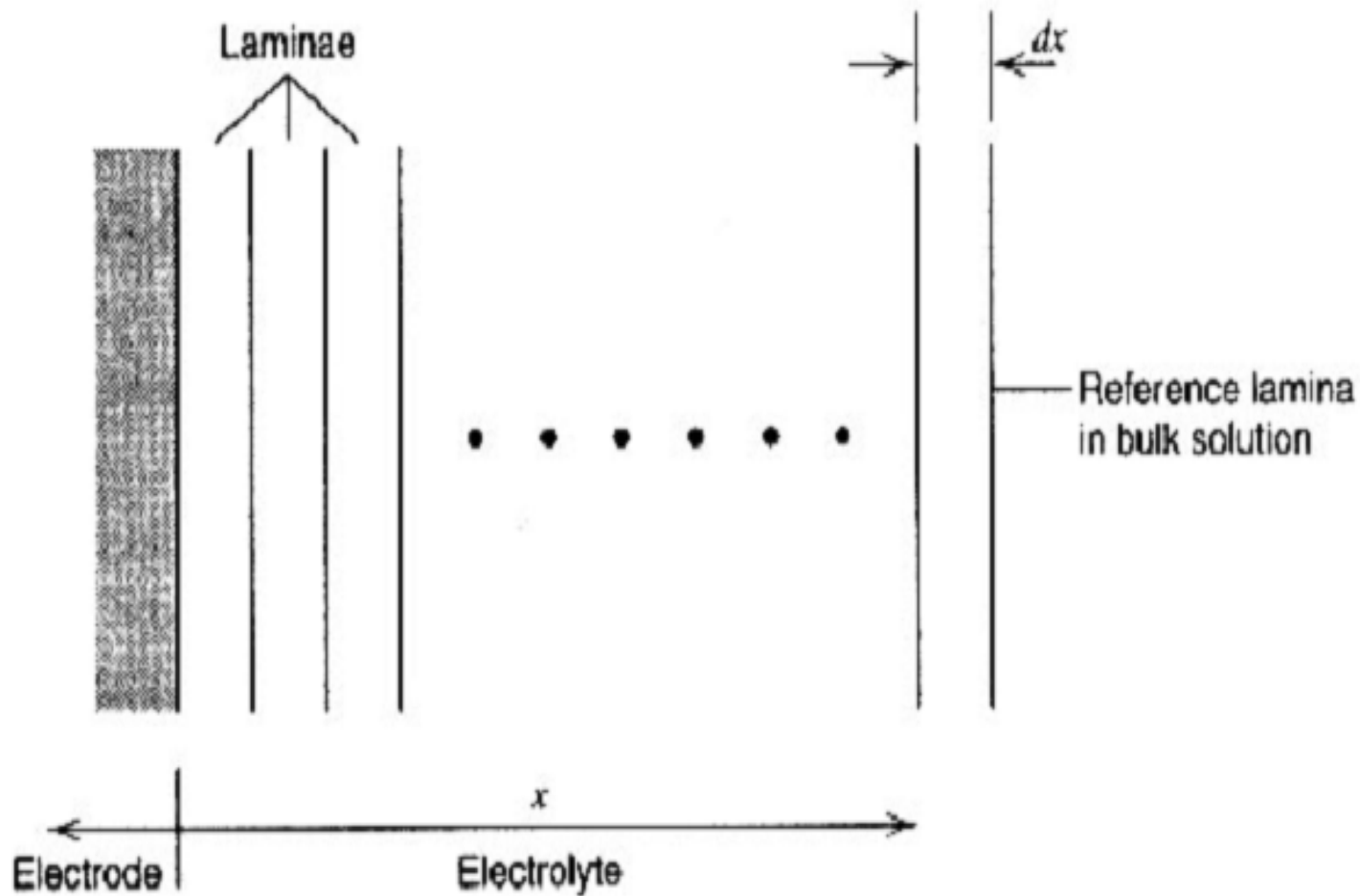


图3.11 The Gouy-Chapman model of the double layer. (a) Arrangement of the ions in a diffuse way; (b) Variation of the electrostatic potential, ϕ , with distance, x , from the electrode, showing effect of ion concentration, c . (c) Variation of C_d with potential, showing the minimum at the point of zero charge E_z .



View of the solution near the electrode surface as a series of laminae.

物质在电极附近的分布遵守 Boltzmann 定律:

$$n_i = n_i^0 \exp \left[\frac{-z_i e \phi_{\Delta}}{k_B T} \right]$$

$$\phi_{\Delta} = \phi - \phi_s$$

离电极距离为 x 处的电荷密度为:

$$\begin{aligned} \rho(x) &= \sum_i n_i z_i e \\ &= \sum_i n_i^0 z_i e \exp \left[\frac{-z_i e \phi_{\Delta}}{k_B T} \right] \end{aligned}$$

Possion 方程为: $\frac{\partial^2 \phi_{\Delta}(x)}{\partial x^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon_r \epsilon_0}$

Possion-Boltzmann 方程为:

$$\frac{\partial^2 \phi_{\Delta}(x)}{\partial x^2} = -\frac{e}{\epsilon_r \epsilon_0} \sum_i n_i^0 z_i \exp \left(\frac{-z_i e \phi_{\Delta}}{k_B T} \right)$$

对于 $z:z$ 电解质:

$$\frac{\partial \phi_{\Delta}}{\partial x} = \left(\frac{8k_B T n_i^0}{\epsilon_r \epsilon_0} \right)^{1/2} \sinh \left(\frac{ze \phi_{\Delta}}{2k_B T} \right)$$

$$\left[\frac{\tanh (ze \phi_{\Delta} / 4k_B T)}{\tanh (ze \phi_{\Delta,0} / 4k_B T)} \right] = \exp [-x/x_{DL}]$$

扩散层的厚度为:

$$x_{DL} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2n_i^0 z^2 e^2} \right)^{1/2}$$

扩散层的电荷密度为:

$$\begin{aligned} \sigma_M &= \epsilon_r \epsilon_0 \left(\frac{\partial \phi_{\Delta}}{\partial x} \right)_{x=0} \\ &= (8k_B T \epsilon_r \epsilon_0 n_i^0)^{1/2} \sinh \left(\frac{ze \phi_{\Delta,0}}{2k_B T} \right) \end{aligned}$$

微分后为:

$$C_{d,GC} = \frac{\partial \sigma_M}{\partial \phi_{\Delta,0}} = \left(\frac{2z^2 e^2 \epsilon_r \epsilon_0 n_i^0}{k_B T} \right)^{1/2} \cosh \left(\frac{ze \phi_{\Delta,0}}{2k_B T} \right)$$

扩散层的厚度为：

$$x_{\text{DL}} = \left(\frac{\epsilon_r \epsilon_0 k_B T}{2n_i^0 z^2 e^2} \right)^{1/2}$$

扩散层的电荷密度为：

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{M}} &= \epsilon_r \epsilon_0 \left(\frac{\partial \phi_{\Delta}}{\partial x} \right)_{x=0} \\ &= (8kT\epsilon_r \epsilon_0 n_i^0)^{1/2} \sinh \left(\frac{ze\phi_{\Delta,0}}{2k_B T} \right) \end{aligned}$$

此模型的缺点是：把离子作为点电荷，没有体积，可以无限制地靠近电极（即紧密层不存在）。可以解释当溶液支持电解质浓度低，电势差不是很大时的实验情况。

分散层的特征厚度

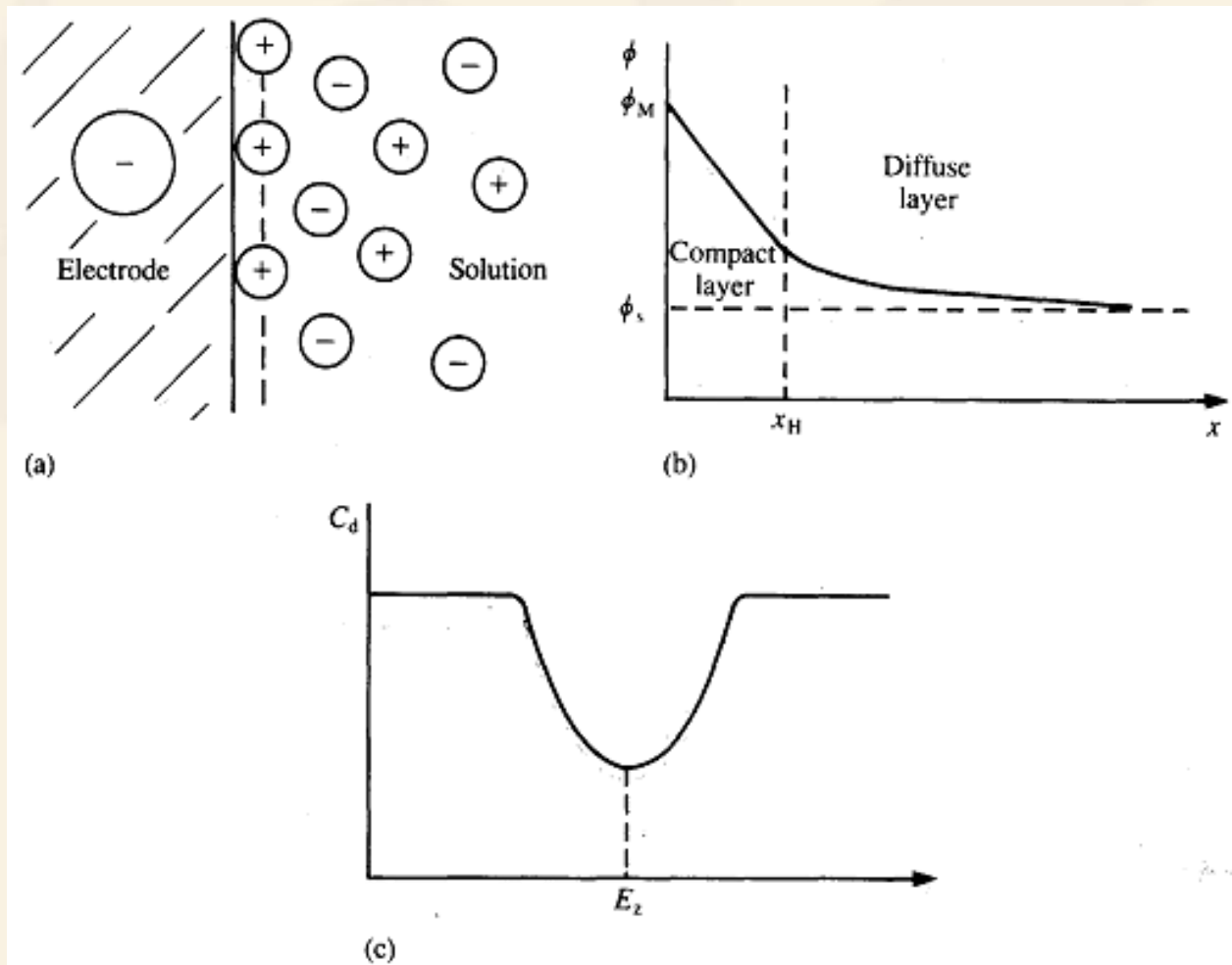
$C^*(M)^b$	$1/\kappa(\text{\AA})$
1	3.0
10^{-1}	9.6
10^{-2}	30.4
10^{-3}	96.2
10^{-4}	304

^aFor a 1:1 electrolyte at 25°C in water.

^b $C^* = n^0/N_A$ where N_A is Avogadro's number.

2.3、Stern Model (1924)

Stern 模型是结合了 Helmholtz 和 Gouy-Chapmann 模型而得到的



紧密层(compact layer)

分散层(diffuse layer)

图3.13 The Stern model of the double layer. (a) Arrangement of the ions in a compact and a diffuse layer; (b) Variation of the electrostatic potential, ϕ , with distance, x , from the electrode; (c) Variation of C_d with potential.

In mathematical terms this is equivalent to two capacitors in series, with capacities C_H representing the rigid compact layer and C_{GC} representing the diffuse layer. The smaller of the two capacities determines the observed behaviour:

$$\begin{aligned} \frac{1}{C_d} &= \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \\ &= \frac{x_H}{\epsilon_r \epsilon_0} + \frac{1}{(2\epsilon_r \epsilon_0 z^2 e^2 n_i^0 / k_B T)^{1/2} \cosh(ze\phi_{\Delta,0}/2k_B T)} \end{aligned}$$

图3.13 c shows the variation of the total capacity with potential. There are two extreme cases:

- close to E_z , $C_H \gg C_{GC}$ and so $C_d \sim C_{GC}$
- far from E_z , $C_H \ll C_{GC}$ and $C_d \sim C_H$

which satisfies the assumptions of the model.

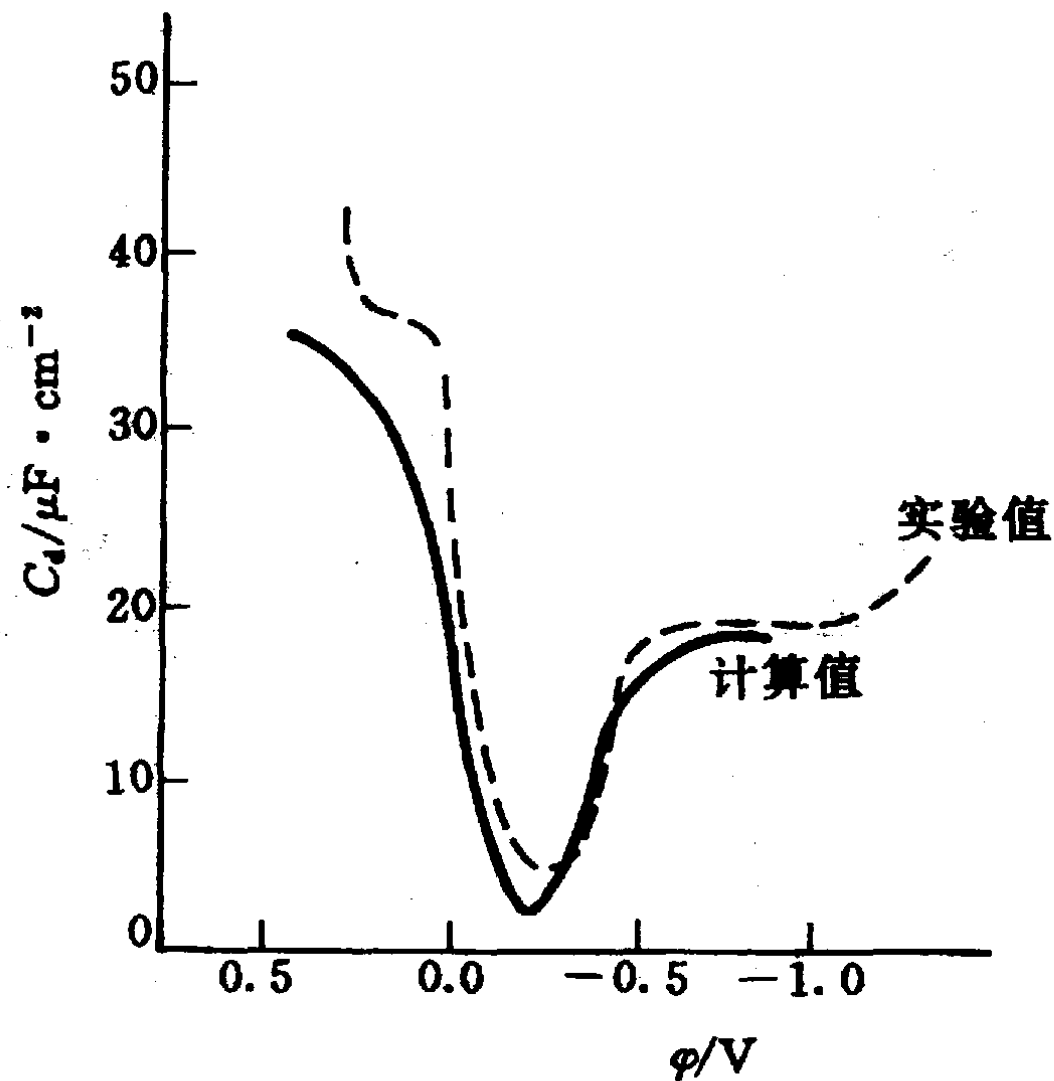


图3.14 在 $0.0001 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ HCl 溶液中,按 Stern 模型计算的双电层电容与实验值的比较

2.4、Grahame Model (1947)

在此模型中，Grahame 另外考虑了特性吸附问题

考虑了离子特性
吸附。

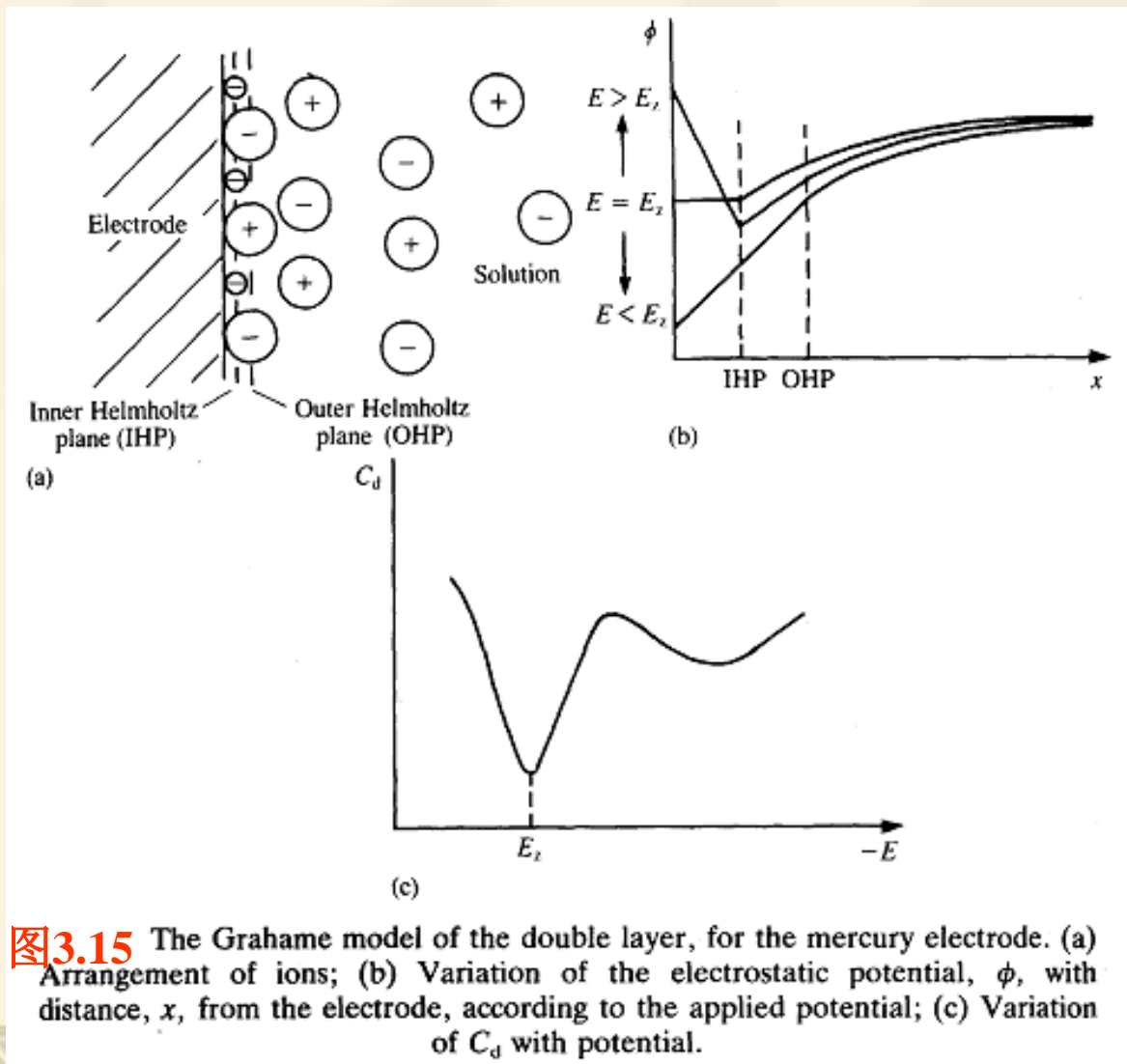


图3.15 The Grahame model of the double layer, for the mercury electrode. (a) Arrangement of ions; (b) Variation of the electrostatic potential, ϕ , with distance, x , from the electrode, according to the applied potential; (c) Variation of C_d with potential.

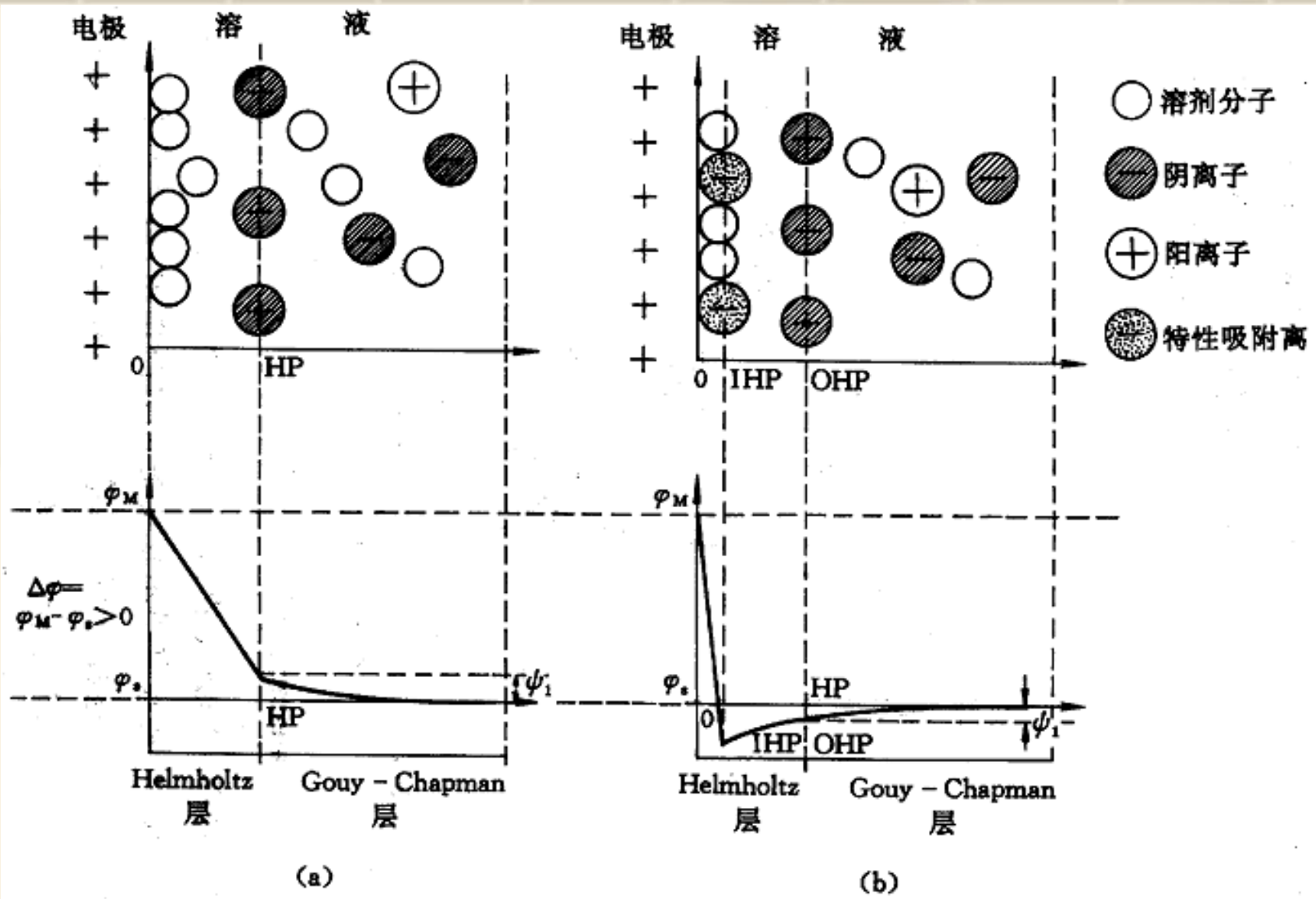


图3.16 Grahame 双电层模型

(a) 无特性吸附时 ψ_1 为正值的示意图 (b) 有特性吸附时 ψ_1 为负值的示意图

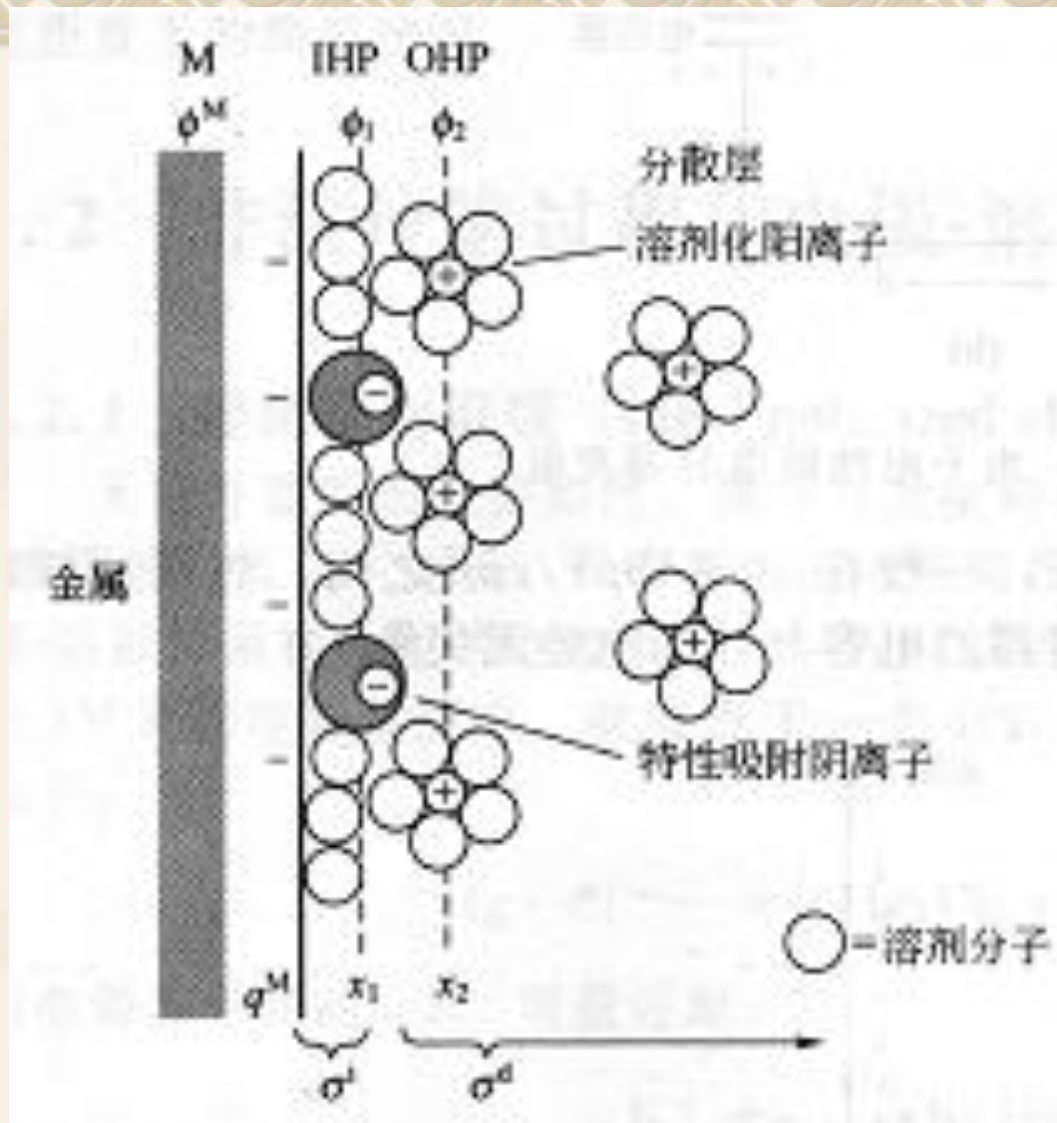


图3.17 在阴离子特性吸附条件下所提出的双电层模型

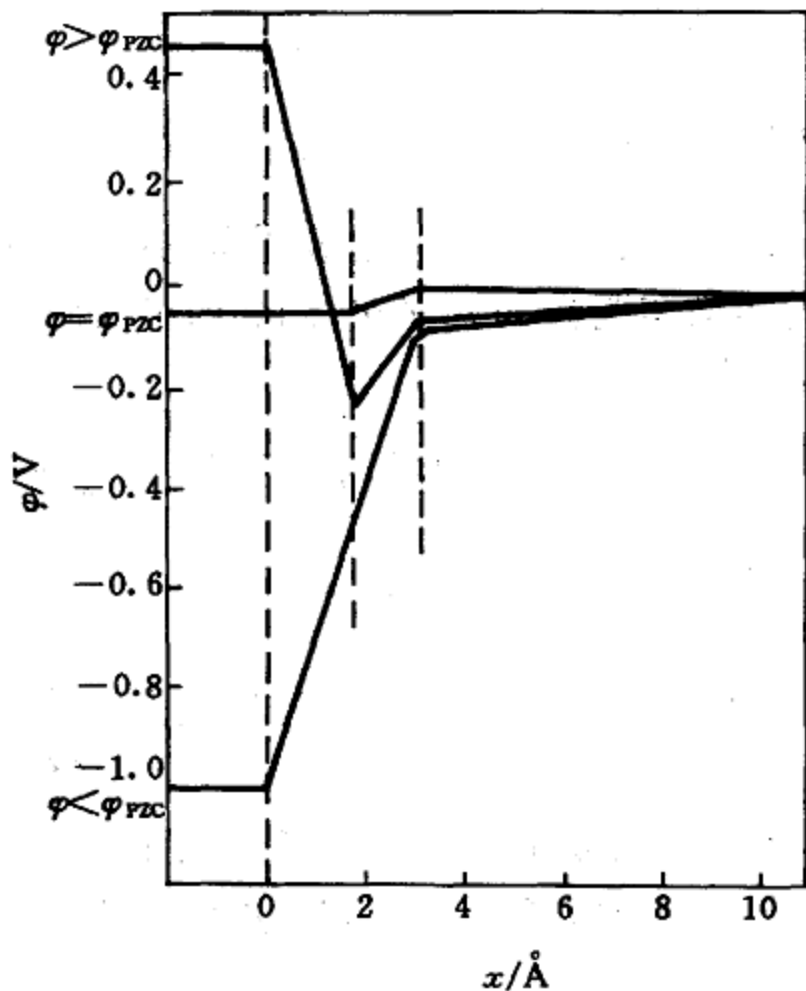


图3.18 汞/ $\text{NaCl}(0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1})$ 界面双电层电位分布图

**Helmholtz 内层
(IHP, inner
Helmholtz plane)
和 Helmholtz 外
层(OHP, outer
Helmholtz plane)**

从此图可得到一个具体的双电层大小的概念：双电层中的紧密层厚度大约是 3\AA ，分散层约 8\AA ，整个双电层约 11\AA 或稍大于 11\AA 。这虽是汞/溶液界面情况其它电极的双电层尺寸也大致如此。

此外还有Bockris, Devanathan和Muller Mode (1963) (此模型考虑了溶剂分子的影响)以及"Chemical Models"等。

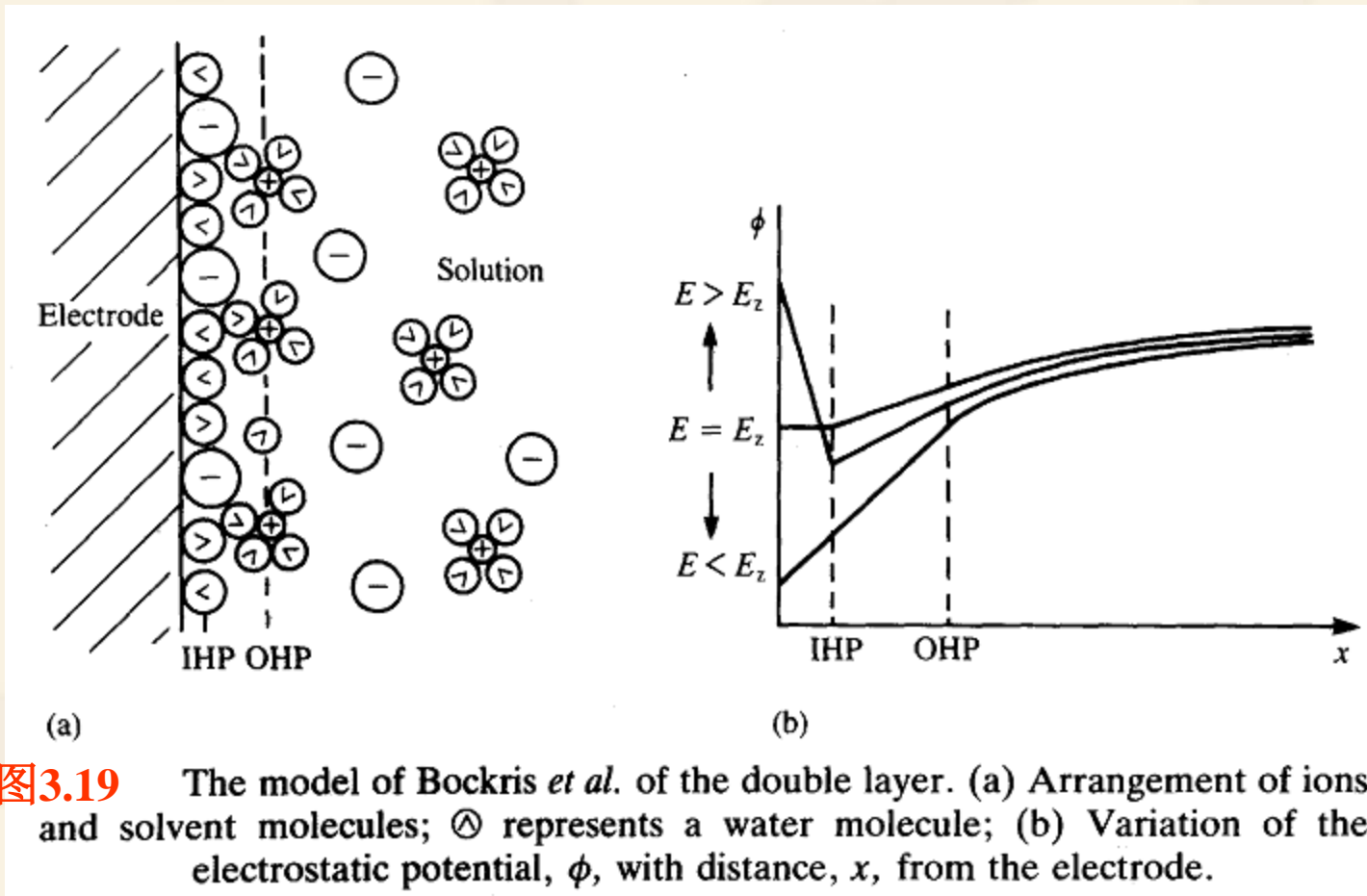


图3.19 The model of Bockris *et al.* of the double layer. (a) Arrangement of ions and solvent molecules; $\textcircled{\Delta}$ represents a water molecule; (b) Variation of the electrostatic potential, ϕ , with distance, x , from the electrode.

The Electrode/Electrolyte Interface - A Status Report, JPC, 1993, 97, p7147-7173, A.J. Bard et al

2.5、特性吸附

即使电场不存在也能发生的吸附- 特性吸附。

特性吸附使零电荷电势 (E_{PZC}) 发生移动。

负离子使之负移，正离子使之正移。为什么？

为什么表面活性剂能够使微分电容在 E_{PZC} 处变化很大？

答案：见吴浩青，李永舫《电化学动力学》p24—26.

吸附等温线 (isotherm)：(1) Langmuir；(2) Temkin；(3) Frumkin.

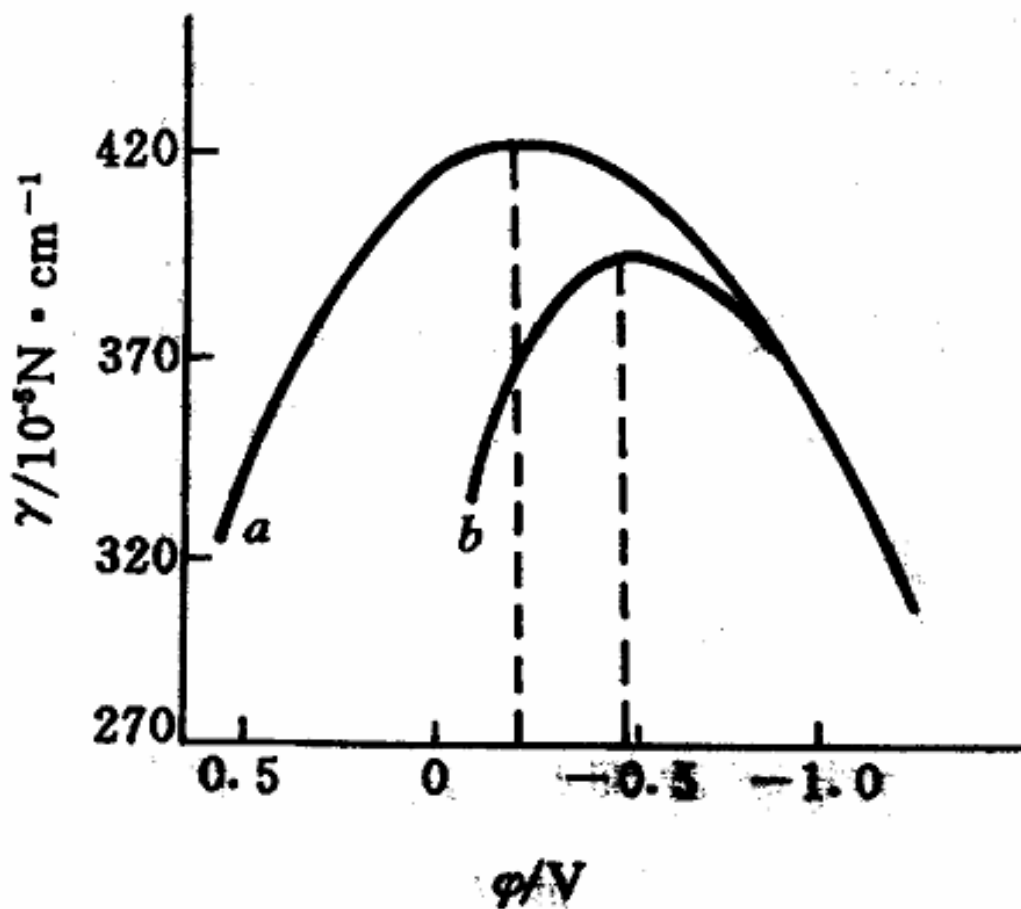
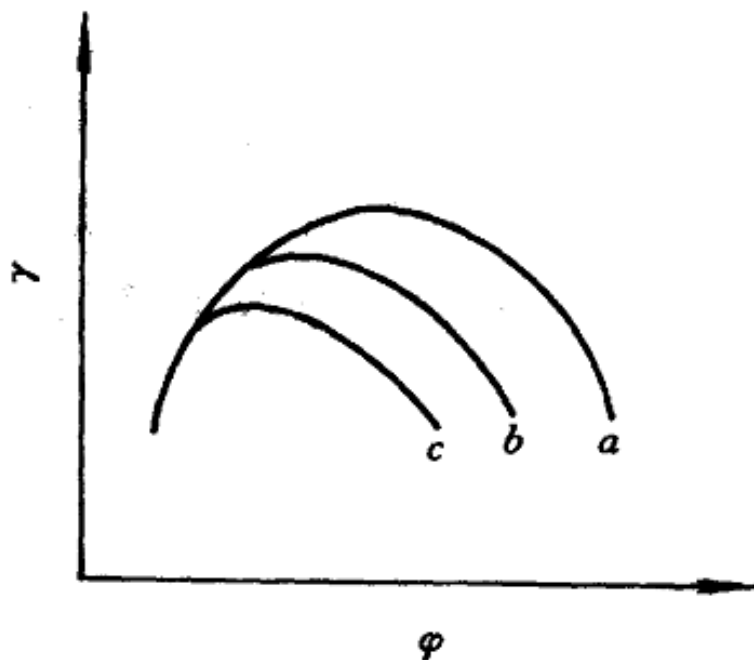


图3.20 特性吸附对电毛细曲线的影响

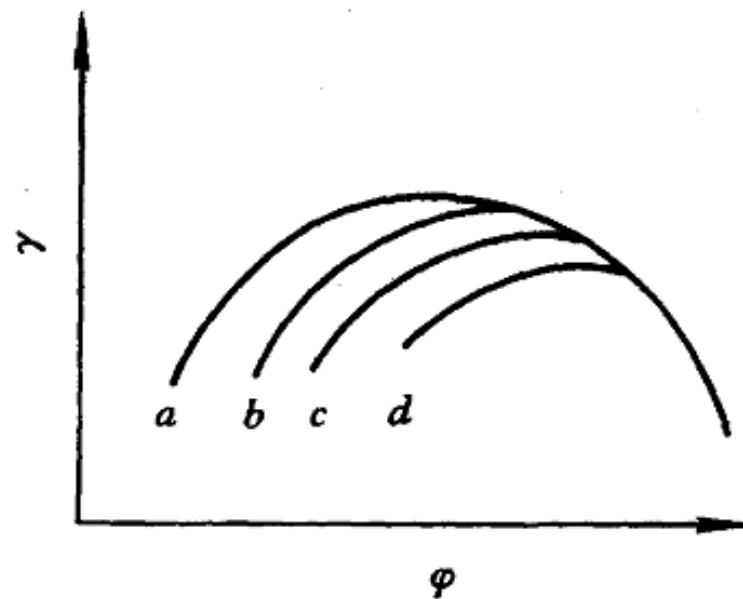
a—无特性吸附(在 Na_2SO_4 溶液中);

b— I^- 特性吸附(在 KI 溶液中)



阳离子特性吸附对电毛细曲线的影响

$a-K^+$; $b-Tl^+$; $c-(C_3H_7)_4N^+$

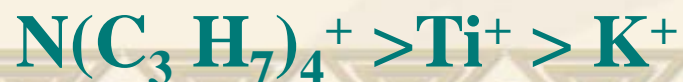


阴离子特性吸附对电毛细曲线的影响

$a-NO_3^-$; $b-Br^-$; $c-I^-$; $d-S^{2-}$

图3.21 阴、阳离子吸附对于电毛细曲线的影响

阳离子的活性顺序是：



阴离子的活性顺序是：



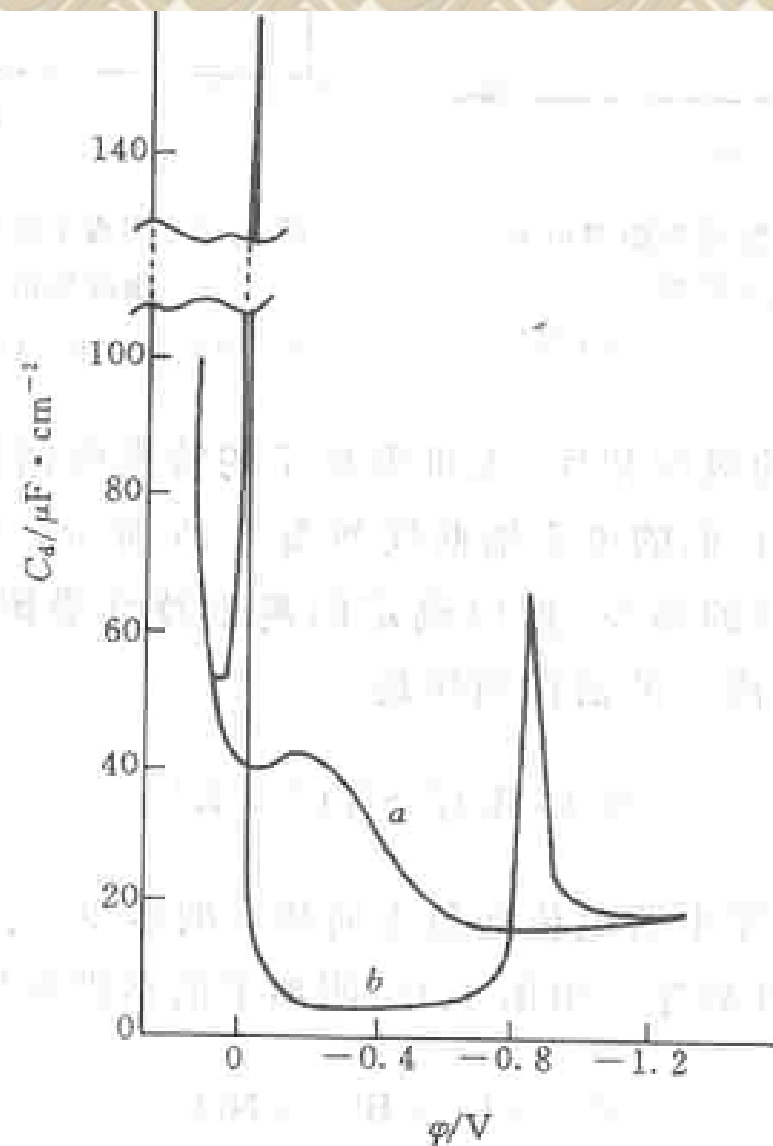


图3.22 表面活性剂对汞电极微分电容的影响
a— $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{SO}_4$ 溶液; *b*—加入表面活性剂 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{OH}$ 后

吸附等温线 (isotherm): (1) Langmuir; (2) Temkin; (3) Frumkin

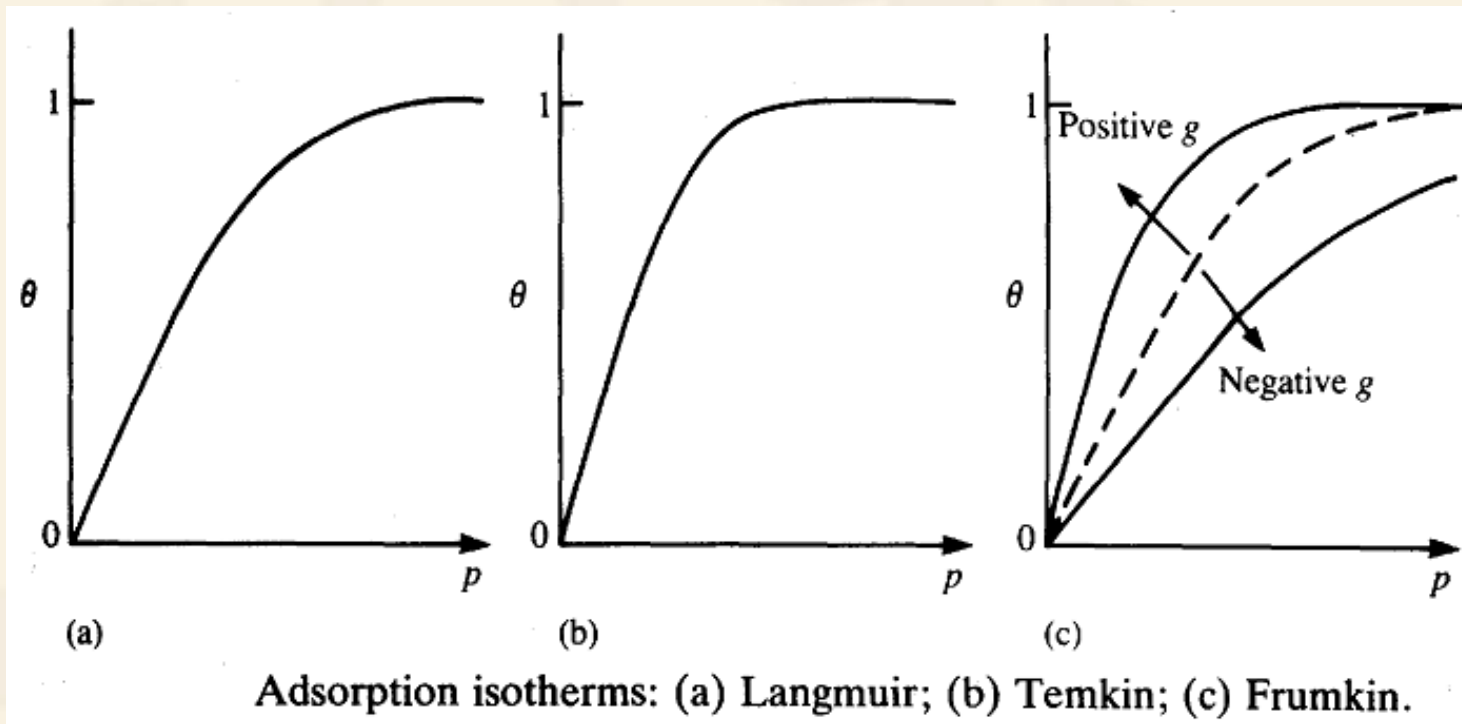


图3.23 各种吸附等温线

吸附等温线 (isotherm):

Langmuir isotherm:

Langmuir 假设: (a) 吸附在电极表面的分子彼此没有相互作用;

(b) 表面吸附是均匀的; (c) 在高浓度时电极表面达到饱和浓度

(单分子层), 用 Γ_s 代表。 $\theta = \Gamma_i / \Gamma_s$ (覆盖度)。

$$\beta_i \alpha_{i\infty} = \theta / (1 - \theta) = \Gamma_i / (\Gamma_s - \Gamma_i)$$

Esin-Markov coefficient, β

Temkin isotherm:

主要考虑到吸附能是覆盖度有关。

$$\Gamma_i = RT/(2g)\ln(\beta_i \alpha_{i\infty})$$

g 是一个与吸附物质之间相互作用能有关的参数。

Frumkin isotherm:

$$\Gamma_i = RT/(2g)\ln(\beta_i \alpha_{i\infty})\ln[(\Gamma_s - \Gamma_i)/\Gamma_i]$$

g 是正值时表示吸附物质之间是吸引作用， g 是负值时表示吸附物质之间是排斥作用。

常用的研究物质在电极表面吸附的电化学方法有循环伏安法和电势双阶跃法

循环伏安法

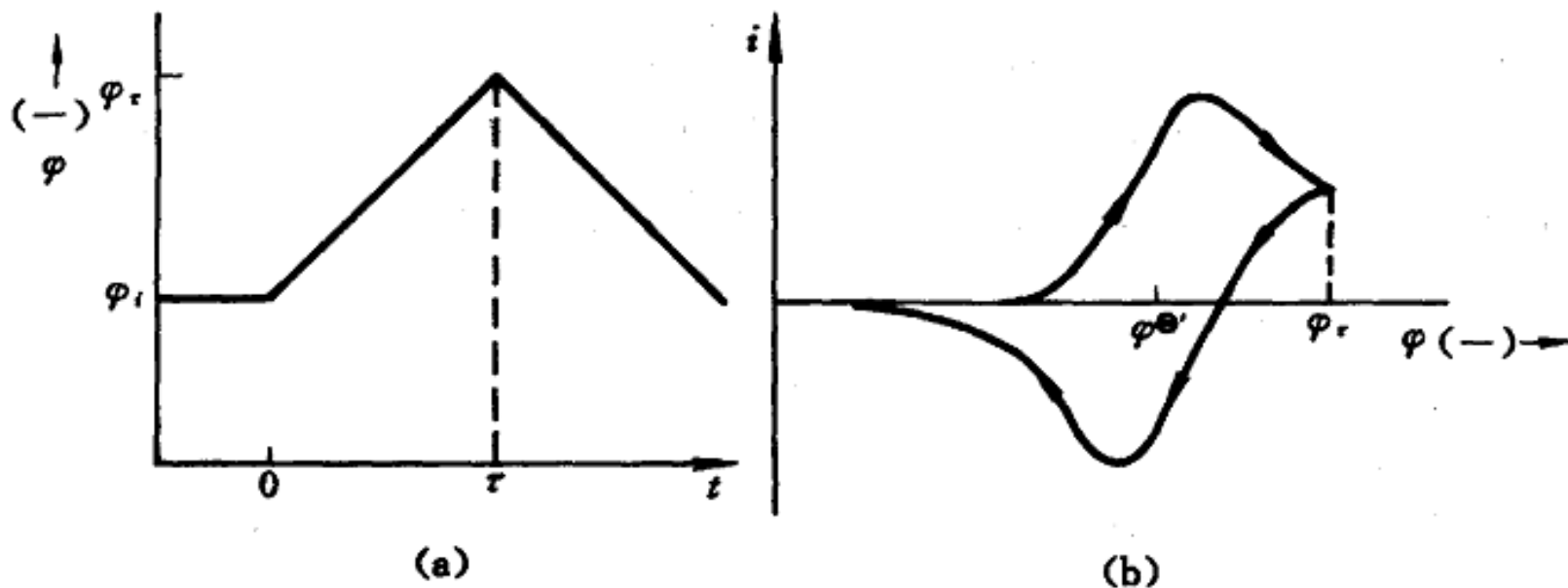


图3.24 循环伏安法的控制电位信号(a)和电流响应(b)

吸附物质的循环循环伏安图

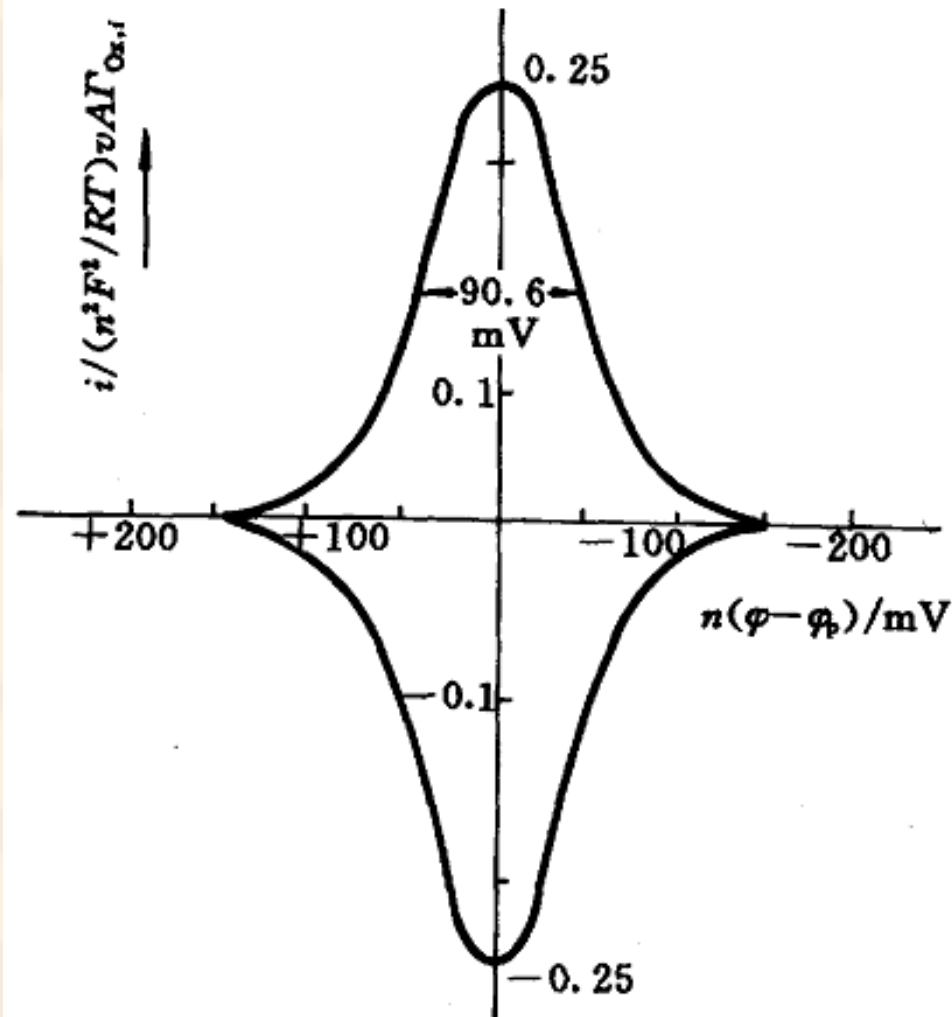


图3.25 电极上吸附物质可逆反应的循环伏安图

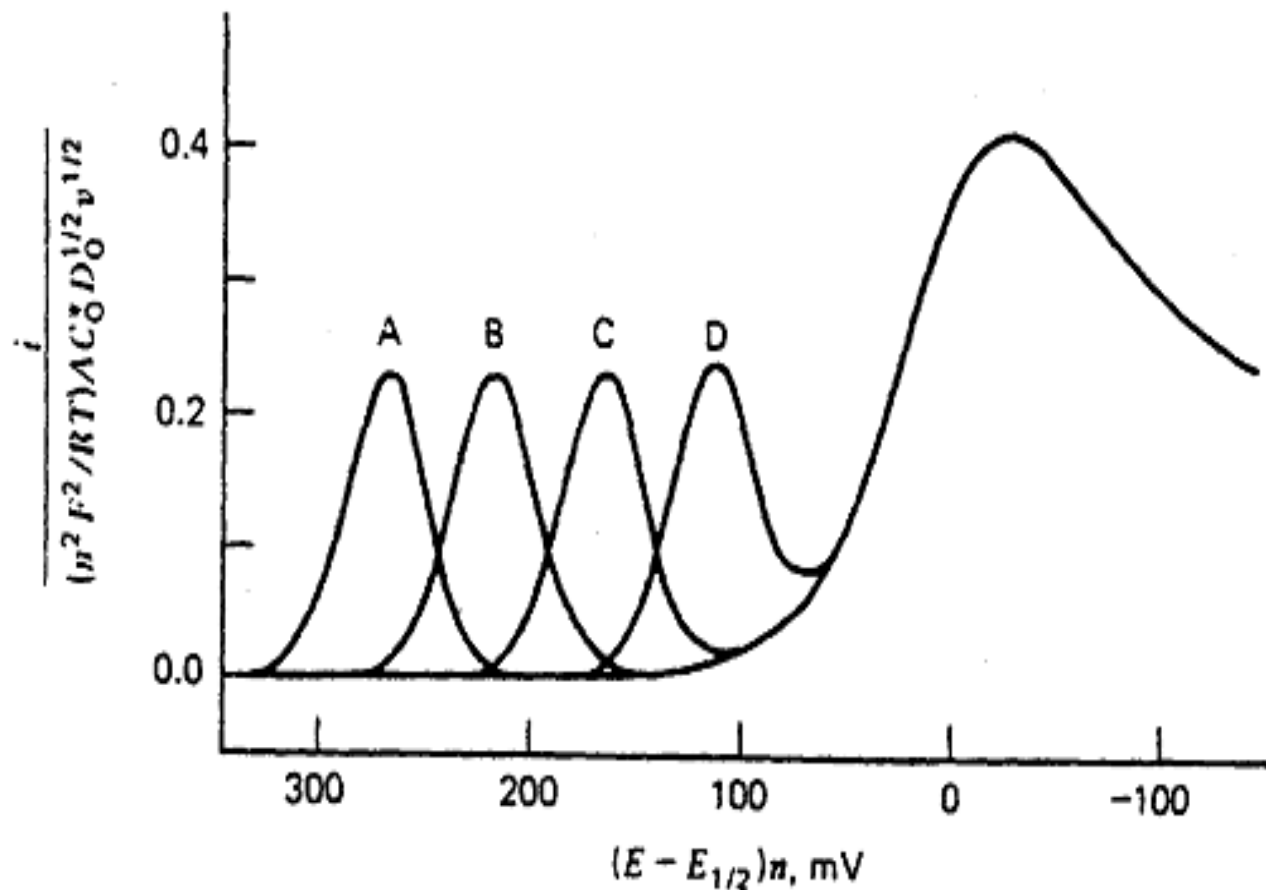


图3.26

Variation of linear scan voltammograms for reduction where product is strongly adsorbed. Calculated for $C_O^*(\pi D_O)^{1/2}/4\Gamma_{R,s} (nFv/RT)^{1/2} = 1$, $\sigma_R F/RT = 0.05 \text{ mV}^{-1}$, and $4\Gamma_{R,s}\beta_R^0 (nFv/RT)^{1/2}/(\pi D_R)^{1/2}$ values of: curve A, 2.5×10^6 ; curve B, 2.5×10^5 ; curve C, 2.5×10^4 ; curve D, 2.5×10^3 .

R.H.Wopschall and I.Shain,
Anal.Chem.,39, 1514(1967)

Why do we view adsorbed neutral species as being intimately bound to the electrode surface, rather than being collected in the diffuse layer?

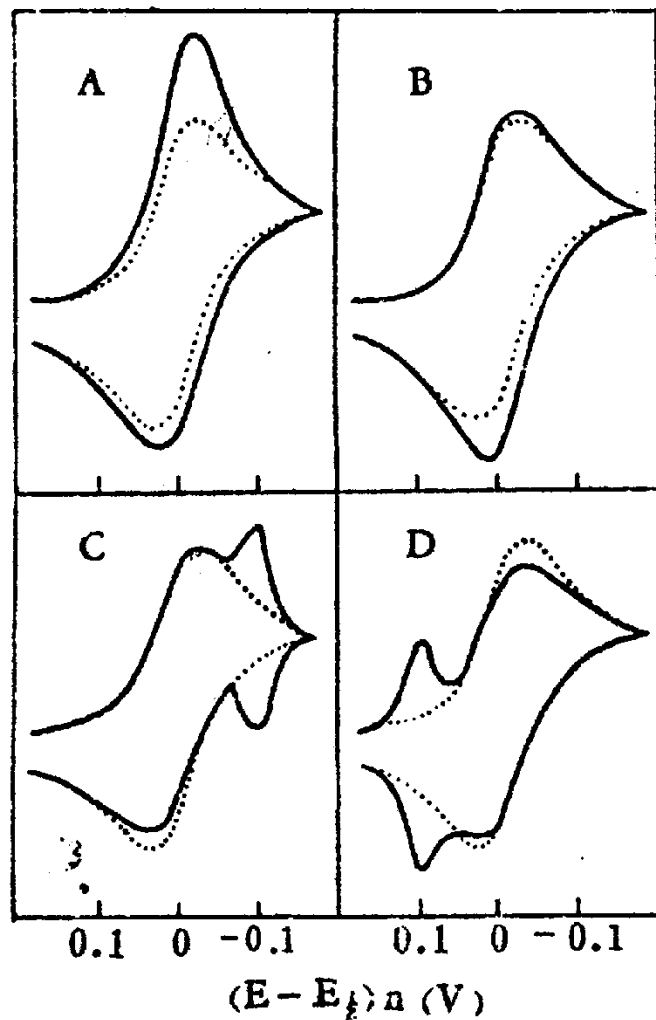


图3.27 电极反应中反应物或产物吸附的循环伏安图

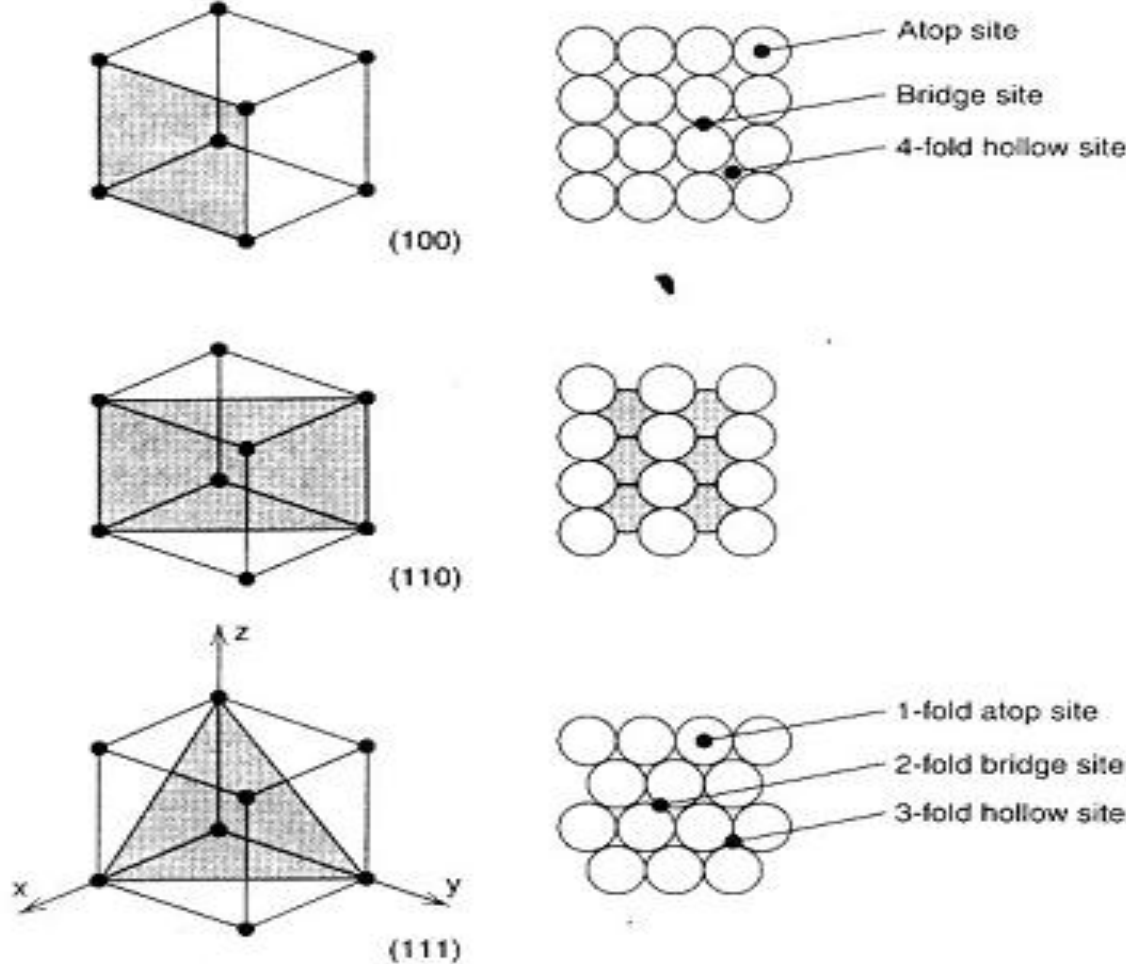
- A. 反应物弱吸附, B. 产物弱吸附,
C. 反应物强吸附, D. 产物强吸附。

固体电极上的研究

测量固体/电解液体系的零电荷电势并非简单的事，因为很难得到电极表面的重现性。

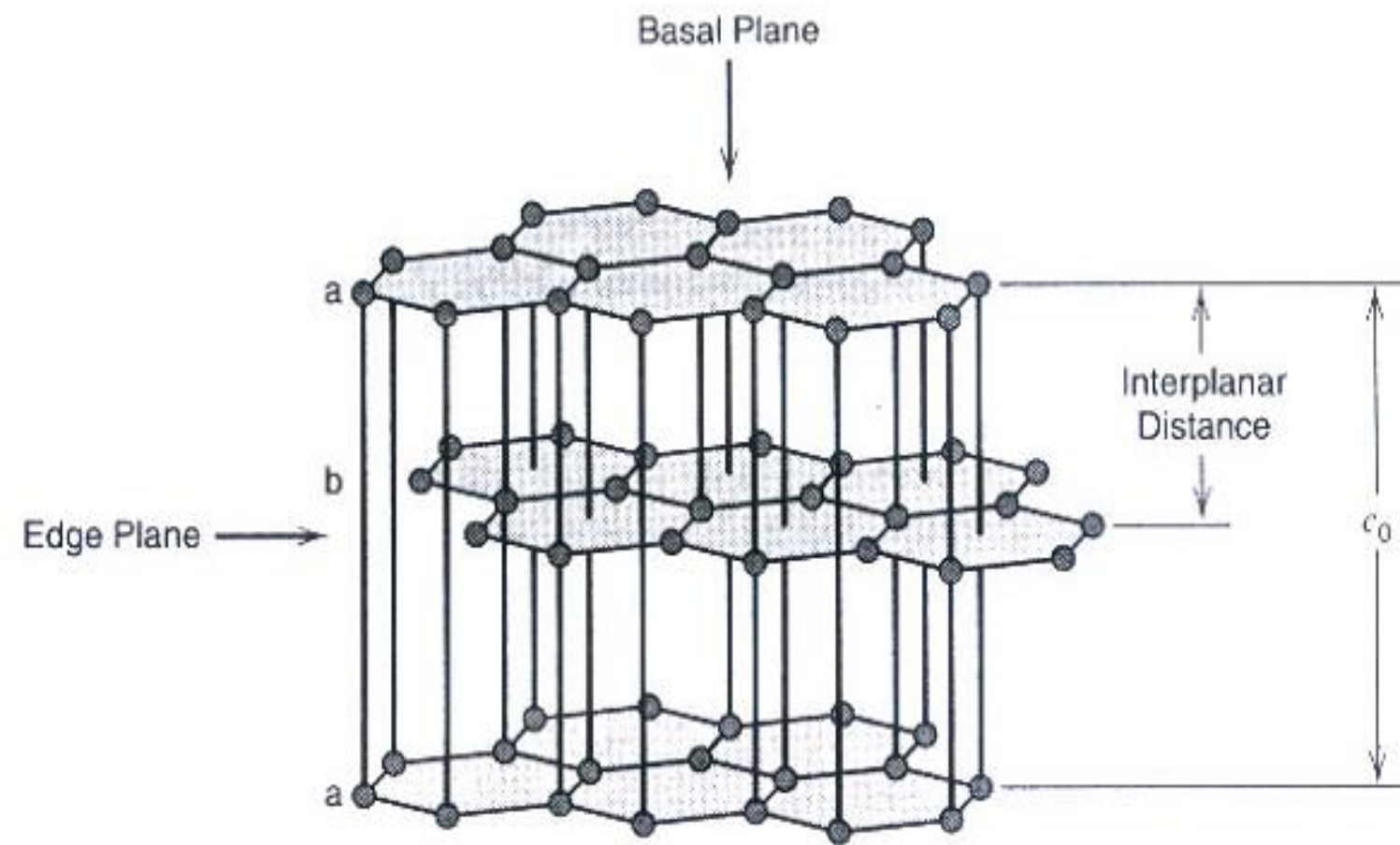


Well-Defined Single-Crystal Electrode
Surface

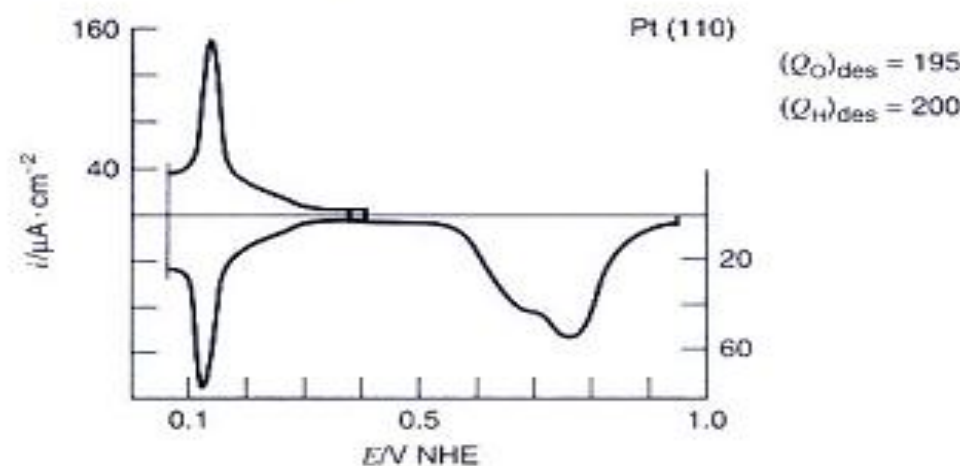
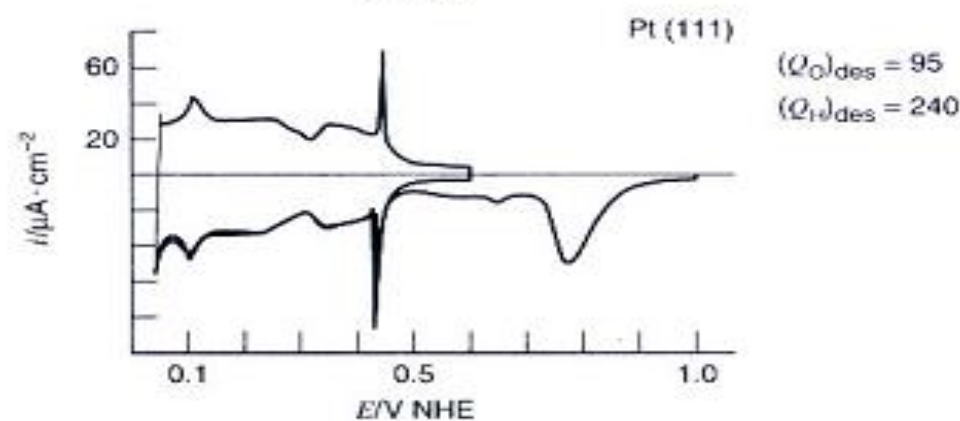
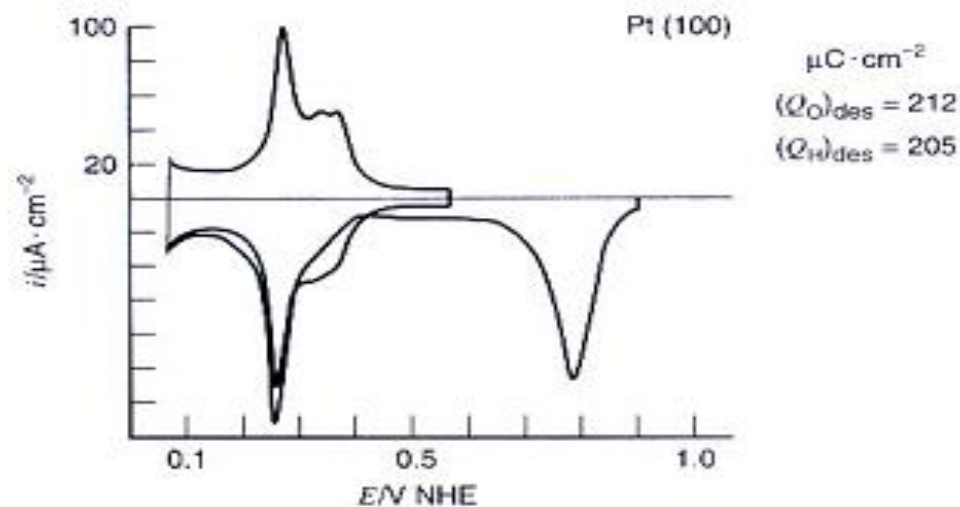


Face-centered cubic (FCC) structure

The atomic structure of the low-Miller-index surfaces, that is, the (100), (110), and (111) faces, of a face-centered cubic crystal obtained by cutting along the planes shown on the left. The *Miller indices* are obtained by noting the intersection of the plane of interest with the principal axes (x , y , z) shown in the lower left diagram. The Miller indices (hkl) are the smallest integers h , k , and l such that $h:k:l = (1/p):(1/q):(1/r)$, where p , q , and r are the coordinates of the intersections with the x , y , and z axes, respectively. For example, if a plane intersects the axes at $x = 2$, $y = 2$, $z = 2$, then $h:k:l = (1/2):(1/2):(1/2) = 1:1:1$, so this is the (111) plane. The atomic arrangements for the indicated planes are shown on the right. The shaded atoms in the (110) face are in the plane below the unshaded (surface) atoms. The names used for the different sites on the surfaces are also indicated.

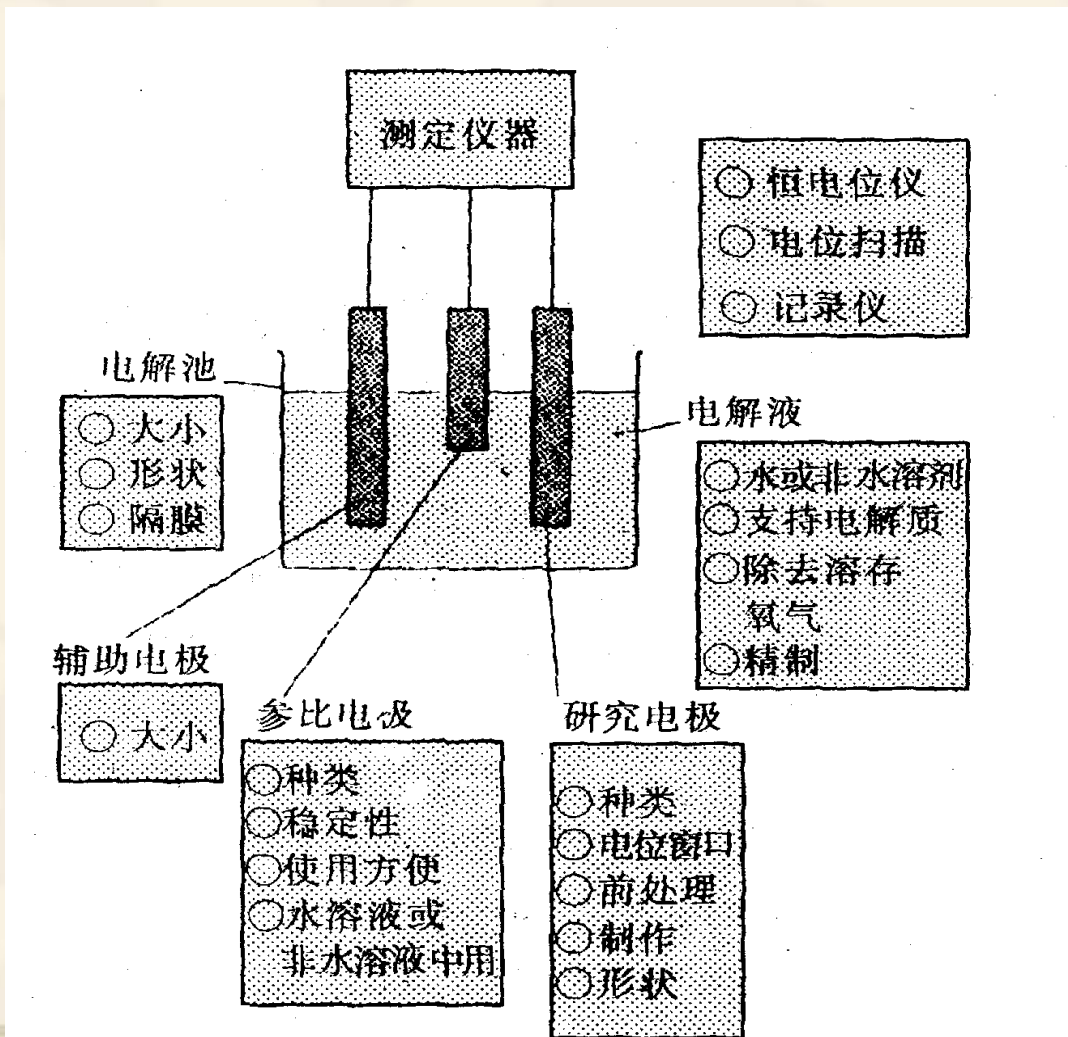


Structure of highly oriented pyrolytic graphite. The interplanar distance between the a and b layers is 3.35 \AA . Note that the unit cell distance, c_0 , is 6.70 \AA , because of the $abab \dots$ stacking arrangement. [Adapted from A. J. Bard, "Integrated Chemical Systems," Wiley, New York, 1994, p. 132, with permission.]



First cyclic voltammograms of flame treated platinum of different orientations in 0.5 M H₂SO₄ at 50 mV/s. Positive potentials are plotted to the right, and anodic currents up. Compare these to the voltammogram of a polycrystalline electrode, Figure 13.6.1. Q_{H} and Q_{O} represent the areas under the hydrogen and oxygen desorption peaks, respectively. [Reprinted with permission from J. Clavilier in "Electrochemical Surface Science: Molecular Phenomena at Electrode Surfaces," M. Soriaga, Ed., ACS Books, Washington, D.C., 1988, p. 205. Copyright 1988, American Chemical Society.]

3、电化学测量体系的组成



在电化学测量中，人们最感兴趣的是研究电极表面上所发生的反应！

根据研究电极的功能可以分为如下两类：

(1)以研讨研究电极本身的电化学特性为目的的研究电极。如电池用的锌负极，和光照后具有活性的半导体电极等。

(2)以研究溶解于溶液中的化学物质，或者是从外部导入的某气体的电化学特性为目的的研究电极，即提供电化学反应场所的电极，也叫惰性电极(*inert electrode*)-是以铂、金和碳电极为代表的，在测定电势区域内能稳定工作的电极。

它们应具有如下的性质：

- A. 所研究的电化学反应不会因电极自身所发生的反应而受影响，并且能在较大的电势区域中进行测定。
- B. 所使用的金属电极不会与溶剂或支持电解质反应而使其分解。
- C. 电极表面均匀。根据需要，有时还要求具有较大的表面积。
- D. 电极本身不易溶解或者生成氧化膜。
- E. 能够通过简单的方法进行表面净化。
- F. 电解合成时，金属电极表面具有催化作用。

典型的研究电极的特性

1. 铂电极
2. 金电极
3. 碳电极(石墨、碳糊、玻璃碳)
4. 汞电极

电极的预处理

电极的预处理在电化学研究中非常重要，研究电极表面是否干净是电化学实验中最重要的问题之一！

以铂电极为例，电极的预处理可按如下程序进行：

(1) 用小号砂纸将表面磨平滑

(2) 用氧化铝研磨液磨成镜面

(3) 用各种酸或洗液进行清洗

(4) 用水冲洗干净

(5) 用测定用的溶液进行冲洗。

(电化学测定方法， 腾岛 昭 等著， 陈震等译，
1995， p63-87)

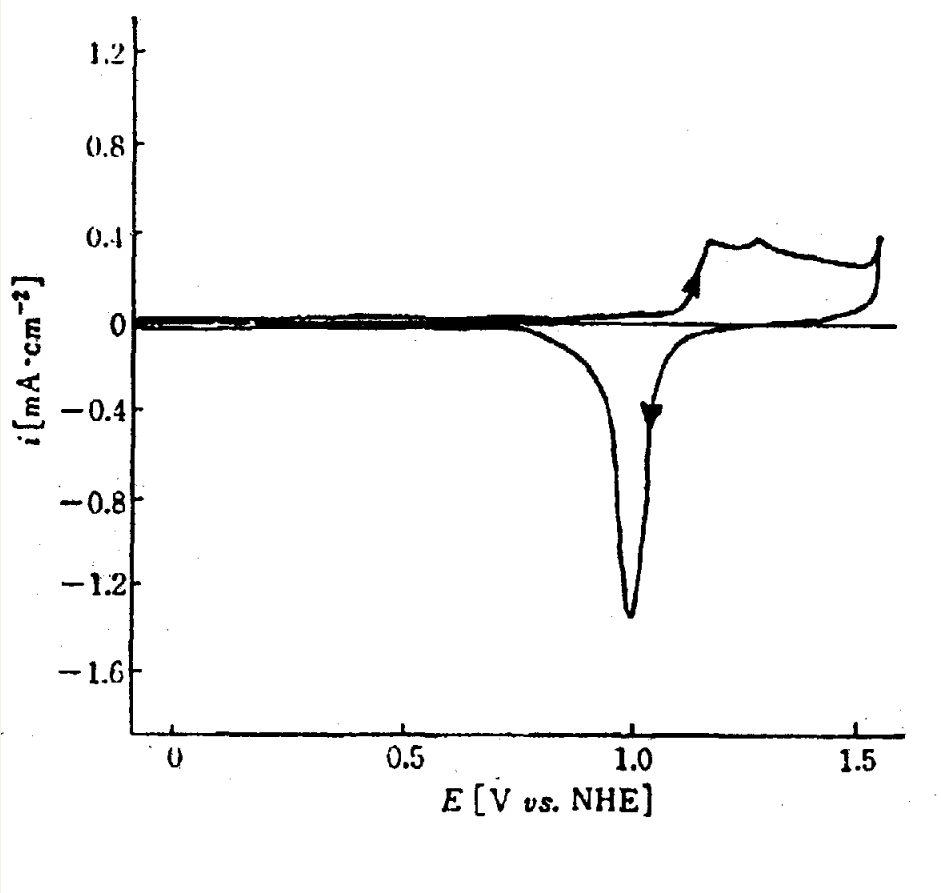


图3.31 1M H₂SO₄ 中Au电极的
电流-电势曲线

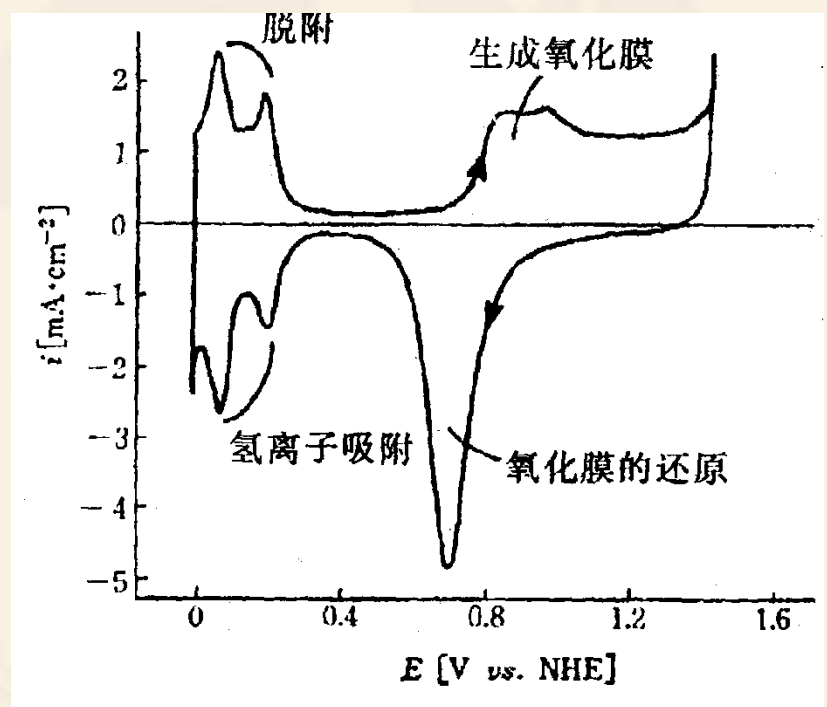
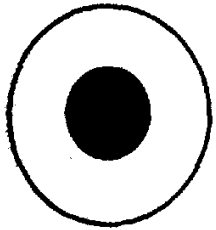


图3.32 0.5M H₂SO₄ 中
Pt电极的电流-电势曲线

研究电极的大小和形状



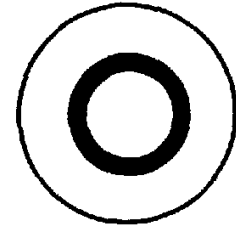
Disk



Sphere



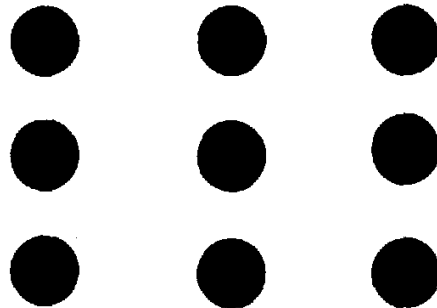
Wire



Ring



Band



Array



Interdigitated Array

水溶液和非水溶液作为电解液

水常用

离子液体：

离子液体 (ionic liquids, ILs) 现在多用作室温离子液体 (room temperature ionic liquids,

RTILs) 的简称，它是一类离子化合物，熔点较低，一般认为在室温附近或者水的沸点以下。

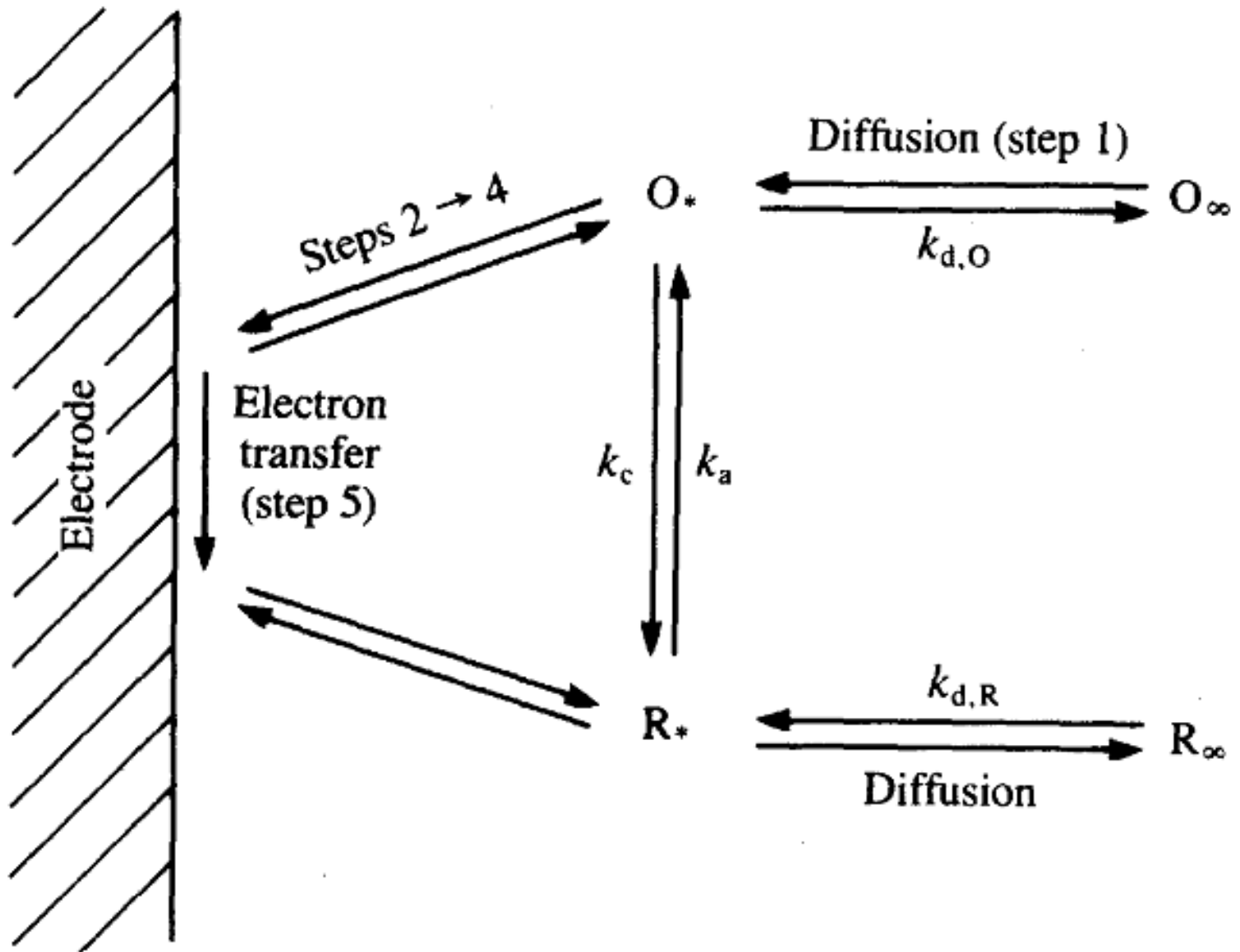
在结构上，一般有一个大的有机阳离子，比如季铵离子、季磷离子、N-取代的吡啶阳离子、N,N'-二取代的咪唑阳离子；阴离子可以是 Cl^- 、 AlCl_4^- 、

BF_4^- 、 PF_6^- 、 CF_3SO_3^- 、 $[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]^-$ 等。

二、电极上电子转移反应机理

- ❖ 机理通常包括如下几个步骤：
- ❖ **A. Diffusion of the species to where the reaction occurs**
- ❖ **B. Rearrangement of the ionic atmosphere(10^{-8} s)**
- ❖ **C. Reorientation of the solvent dipoles(10^{-11} s)**
- ❖ **D. Alteration in the distances between the central ion and the ligands(10^{-14} s)**
- ❖ **E. Electron transfer (10^{-16} s)**
- ❖ **F. Relaxation in the reverse sense**

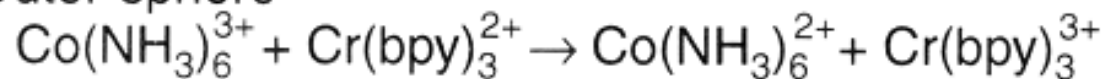
Frank-Condon 原理： 电子只能在具有几乎相等电子能级的二粒子之间“有效”地跃迁。



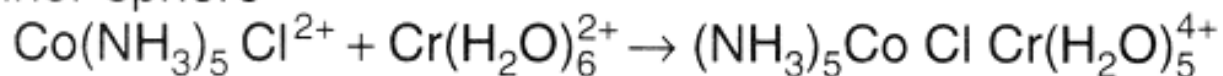
Scheme of electron transfer at an electrode.

Homogenous Electron Transfer

Outer-sphere

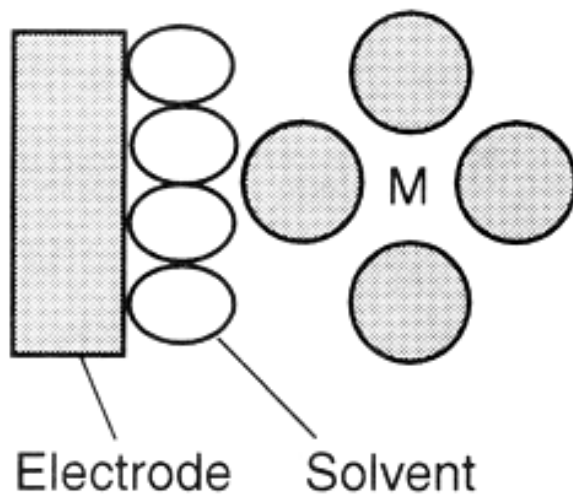


Inner-sphere

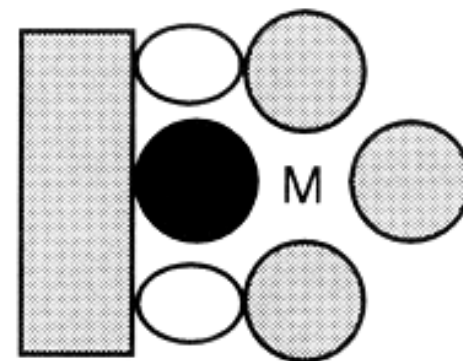


Heterogeneous Electron Transfer

Outer-sphere



Inner-sphere



外层和内层电子转移反应示意图

区分在电极上的内层（inner-sphere）和外层（outer-sphere）电子转移反应是有用的。这些术语是借用描述络合物电子转移反应所采用的术语。“外层”表示在两个物质之间的反应，在活化络合物中保持其初始的络合层[“电子转移从一个初始键体系到另外一个”]。相反地，“内层”反应是发生在一个活化络合物中，其离子共享一个络合剂[“电子转移在一个初始键体系中”]。同样在一个外层电极反应(outer-sphere reaction)中，反应物和产物与电极表面没有很强的相互作用，它们通常在距电极至少一个溶剂层。

一个典型的例子是异相还原 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+}$ ，在电极表面的反应物本质上与在本体中的一样。

在一个内层电极反应中，反应物，中间体或产物与电极有较强的相互作用，即，象这样的反应在电极反应中的物质具有特定吸附。在水中还原氧和在Pt上氧化氢是内层反应。另外一类内层反应具有特定吸附阴离子作为一个金属离子的络合桥梁。显然外层反应没有内层反应那么依赖于电极材料。

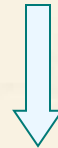
电极反应动力学理论介绍思路



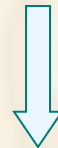
均相反应动力学



常规或宏观处理方法



微观理论-Marcus Theory

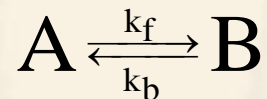


电化学反应的能级表示

三、电化学反应的理论

均相动力学概述

1. 动态平衡:



$$v_{\text{net}} = k_f C_A - k_b C_B$$

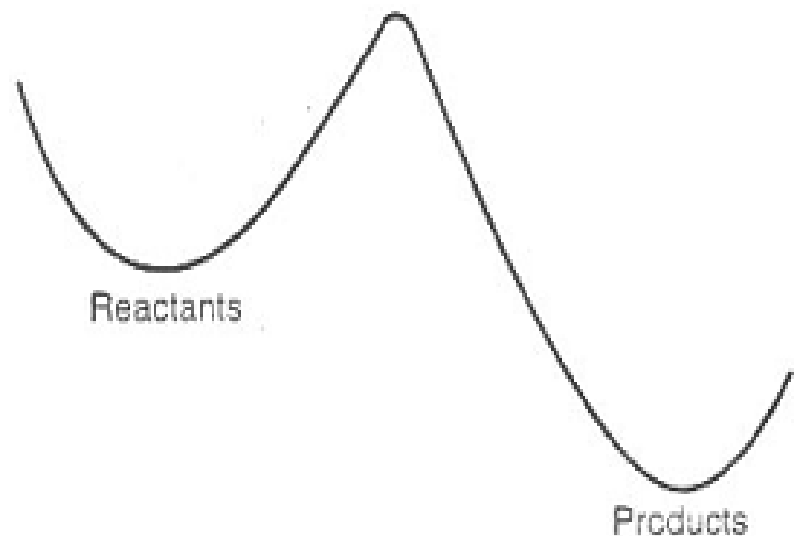
2. Arrhenius 公式和势能面

$$k = A' e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

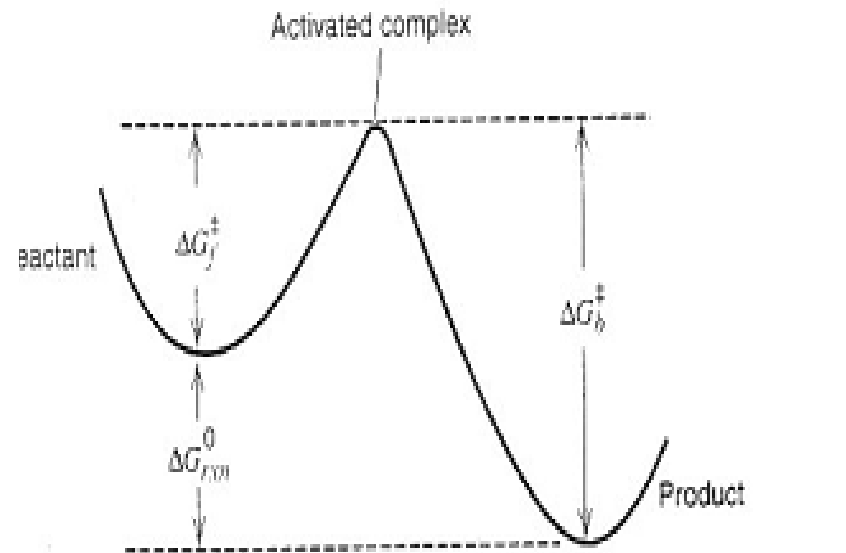
3. 过渡态理论

$$k = \kappa \frac{kT}{h} e^{-\Delta G^\ddagger / RT}$$

Potential energy



Reaction coordinate



Reaction coordinate

Simple presentation of potential energy changes during a reaction

Free energy changes during a reaction. The activated complex (or transition state) is the configuration of maximum free energy

1、 电化学反应的电流 -电势方程

对于如下反应式，当反应处于平衡状态时，其电极电势遵守Nernst 方程



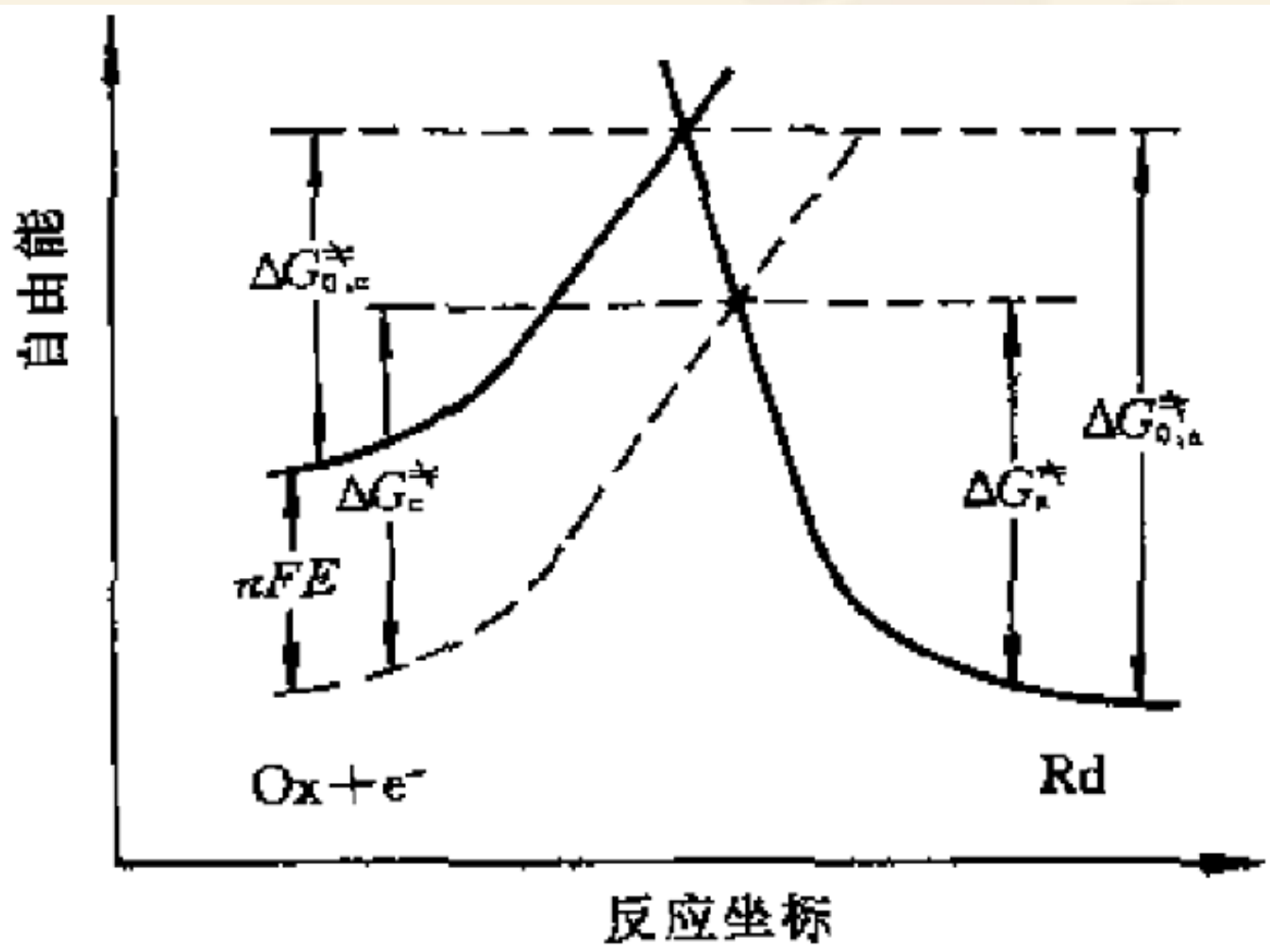
$$E = E^{0'} + RT/(nF) \ln C_{\text{Ox}}^b / C_{\text{Rd}}^b$$

$$v_f = k_f C_{\text{Ox}}(0,t) = i_c / (nFA)$$

$$v_b = k_b C_{\text{Rd}}(0,t) = i_a / (nFA)$$

$$i = i_c - i_a = nFA [k_f C_{\text{Ox}}(0,t) - k_b C_{\text{Rd}}(0,t)]$$

应注意到电极反应所采用的均为表面浓度，而不是本体浓度！



电化学反应活化能随电极电势变化的示意图

$$\Delta G_a^* = \Delta G_{0,a}^* - (1-\alpha)nFE = \Delta G_{0,a}^* - \beta nFE$$

$$\Delta G_c^* = \Delta G_{0,c}^* + \alpha nFE$$

Arrhenius 公式:

$$k_f = A_f \exp(-\Delta G_c^*/RT)$$

$$= A_f \exp(-\Delta G_{0,c}^*/RT) \exp(-\alpha nFE/RT)$$

$$k_b = A_b \exp(-\Delta G_a^*/RT)$$

$$= A_b \exp(-\Delta G_{0,a}^*/RT) \exp[(1-\alpha)nFE/RT]$$

$$\alpha + \beta = 1$$

α 和 β 分别表示电极电势对阴极和阳极反应活化能的影响程度,称为阴极反应和阳极反应的“传递系数”或电子转移系数

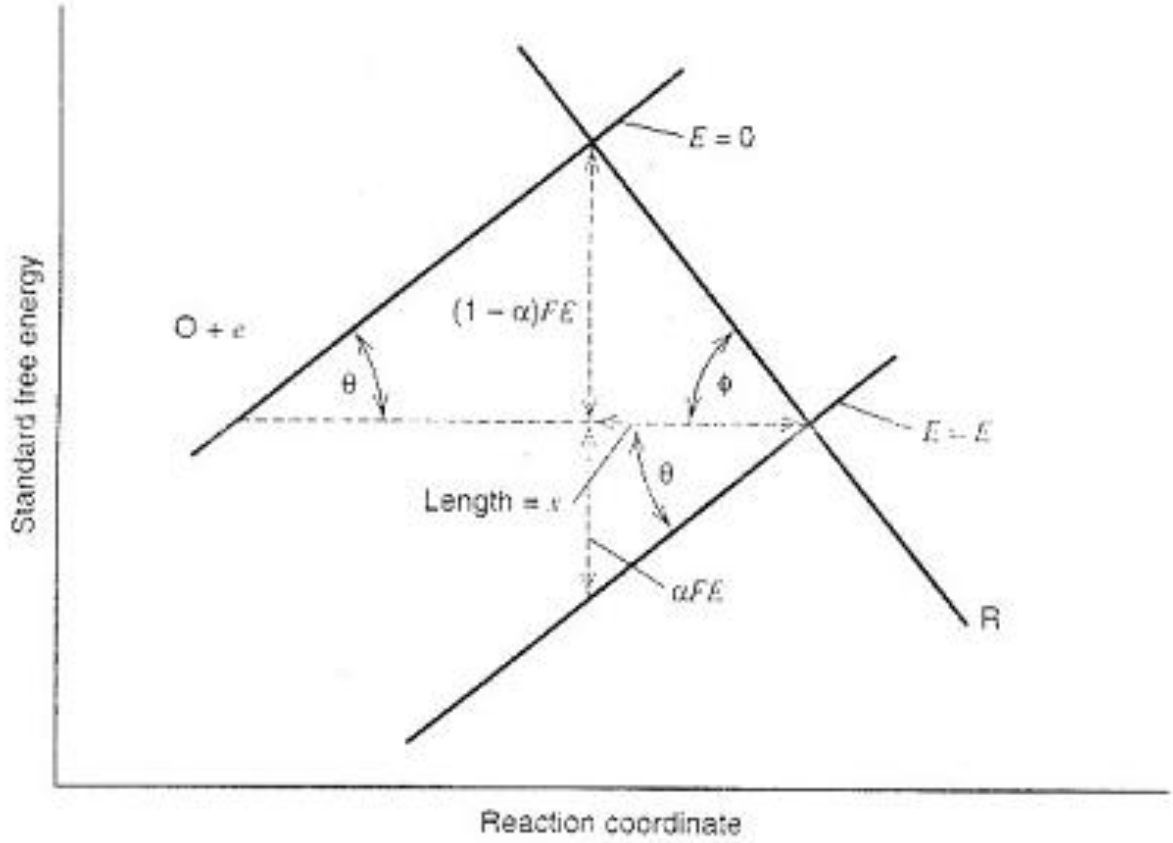
转移系数， α 是能垒的对称性的度量。这种想法可通过考察如下图所示的交叉区域的几何图而加强。如果曲线在区域是线性的，其角度可定义为 θ 和 ϕ

$$\tan \theta = \alpha FE/x$$

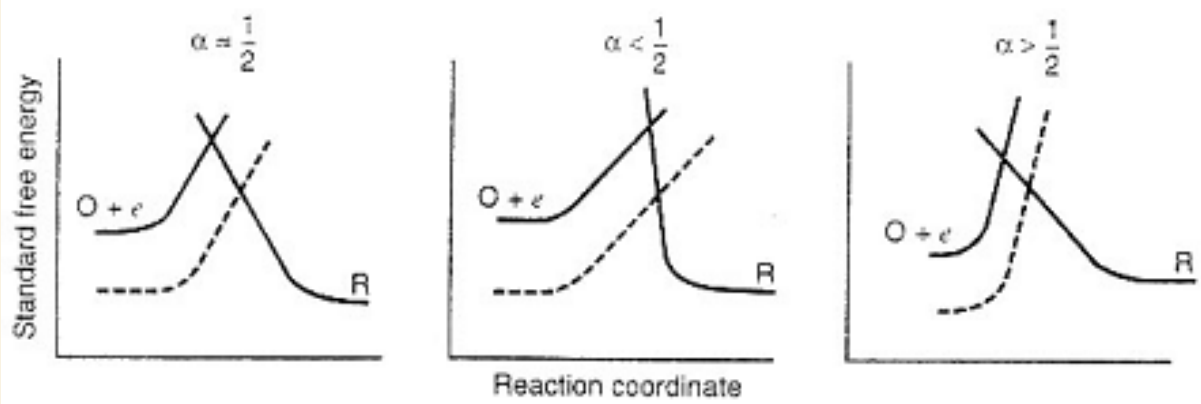
$$\tan \phi = (1 - \alpha) FE/x$$

$$\alpha = \frac{\tan \theta}{\tan \phi + \tan \theta}$$

如果交叉处是对称的， $\phi = \theta$ ，和 $\alpha = 1/2$ 。对于如图4.7所示的其它情况， $0 \leq \alpha < 1/2$ ，或 $1/2 < \alpha \leq 1$ 。在大多数体系中， α 值在0.3到0.7之间，在没有确切的测量中通常将之近似为0.5。



传递系数与自由能曲线相交角的关系



传递系数作为反应能垒对称性的标志。虚线显示对于O+e随着电势变正，能量曲线的移动。

当 $E=0$ 时,

$$k_f^0 = A_f \exp(-\Delta G_{0,c}^{\ominus}/RT), \quad k_b^0 = A_b \exp(-\Delta G_{0,a}^{\ominus}/RT)$$

设 $f = F/RT$

$$k_f = k_f^0 \exp(-\alpha n f E) \quad k_b = k_b^0 \exp[(1-\alpha) n f E]$$

一个特别情况, 即电化学反应处在平衡状态, 并且溶液中

$$C_{Ox}^b = C_{Rd}^b \quad k_f = k_b$$

标准速率常数 (k^0): 当电极处在热力学标准电势时的
反应速率常数

$$k^0 = k_f^0 \exp(-\alpha n f E) = k_b^0 \exp[(1-\alpha) n f E]$$

$$k_f = k^0 \exp[-\alpha n f (E - E^{\ominus'})]$$

$$k_b = k^0 \exp[(1-\alpha) n f (E - E^{\ominus'})]$$

电流 – 电势方程:

(电化学反应的基本方程)

$$i = nFAk^0 \{ C_{Ox}(0,t) \exp[-\alpha n f (E - E^{0'})] - C_{Rd}(0,t) \exp[(1 - \alpha) n f (E - E^{0'})] \}$$

2 标准速率常数和交换电流

$k^0 = (k_f^0)^{1-\alpha} (k_b^0)^\alpha$ (k^0 的量纲是厘米/秒, cm/s, 与速度相同)

交换电流(i_0): 在电极反应处于平衡状态下的阴极电流或阳极电流

$$i_0 = nFA k^0 C_{Ox}(0,t) \exp[-\alpha n f(E - E^{0'})]$$
$$= nFA k^0 C_{Rd}(0,t) \exp[(1-\alpha) n f(E - E^{0'})]$$

$$i_0 = nFA k^0 (C_{Ox}^b)^{1-\alpha} (C_{Rd}^b)^\alpha$$

$$\text{当 } C_{Ox}^b = C_{Rd}^b = C$$

$$i_0 = nFA k^0 C$$

一些电化学反应的标准速率常数

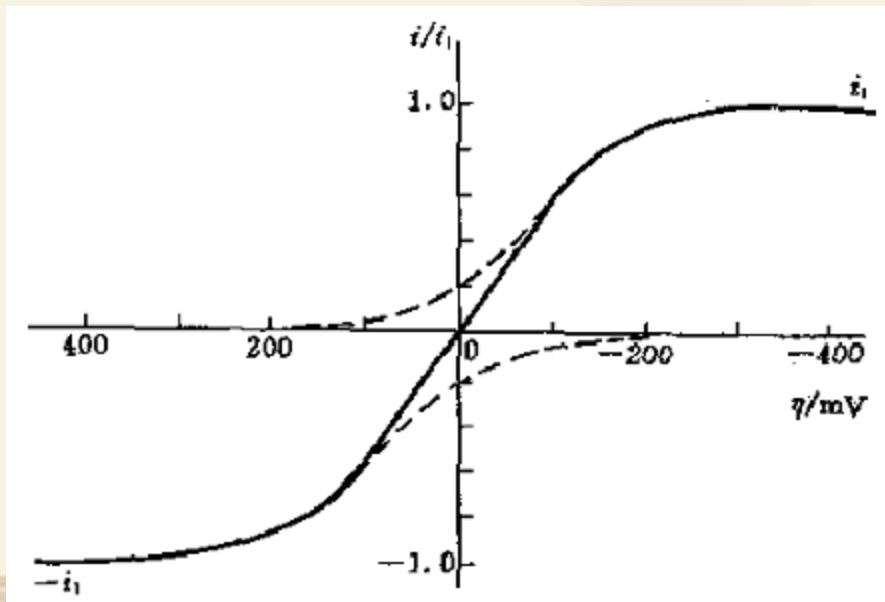
电极反应	支持电解质	电极	$k^{\ominus}/\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Bi}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$	Hg	3.0×10^{-4}
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cd}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KNO}_3$	Hg	1.0
$\text{Ce}^{4+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ce}^{3+}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	Pt	3.7×10^{-4}
$\text{Cr}^{2+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cr}^{2+}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$	Hg	1.0×10^{-5}
$\text{Cs}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Cs}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}$	Hg	2.0×10^{-1}
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{SO}_4$	Pt	5.3×10^{-3}
$\text{Hg}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Hg}$	$0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$	Hg	3.5×10^{-1}
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Ni}$	$2.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Ca}(\text{ClO}_4)_2$	Hg	1.6×10^{-7}
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Pb}$	$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$	Hg	2.0
$\text{Tl}^{+} + \text{e}^{-} \longrightarrow \text{Tl}$	$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HClO}_4$	Hg	1.8
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Zn}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KCl}$	Hg	6.0×10^{-3}
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Zn}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KI}$	Hg	7.0×10^{-2}
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \longrightarrow \text{Zn}$	$1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{KSCN}$	Hg	1.7×10^{-2}

四、电流-过电势方程

1、过电势(η): $\eta = E - e\varphi$ (过电位, 超电势)

电流 - 过电势方程

$$i = i_0 \left\{ \frac{C_{Ox}(0,t)}{C_{Ox}^b} \exp[-\alpha n f \eta] - \frac{C_{Red}(0,t)}{C_{Red}^b} \exp[(1-\alpha) n f \eta] \right\}$$



电流—过电势曲线

2、Butler - Volmer 方程

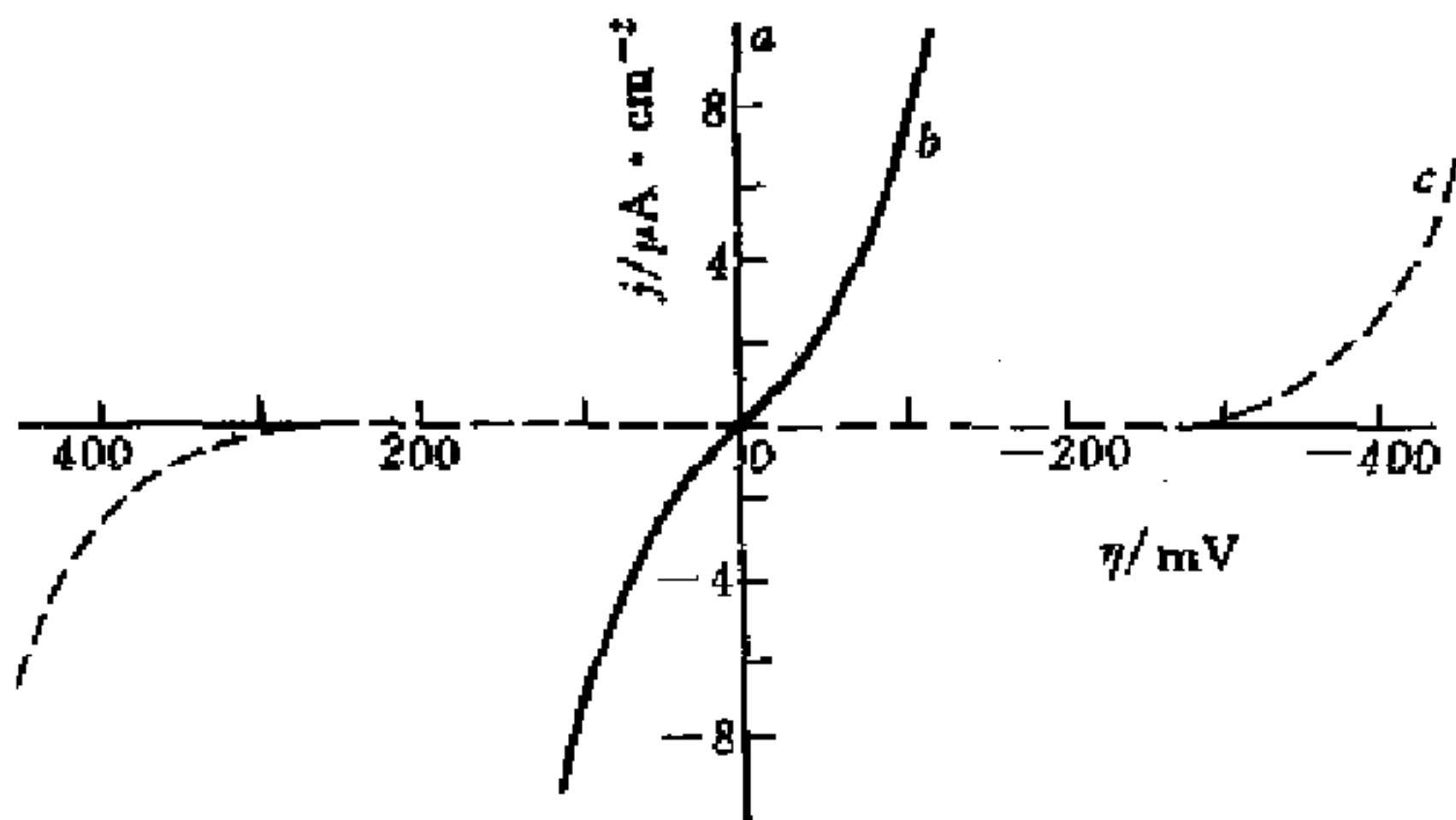
如果在电化学反应过程中对溶液进行充分搅拌，或者是电极反应电流很小，离子扩散过程比电极/溶液界面的电荷迁移过程快得多，使得反应物在电极表面的浓度和溶液本体中的浓度基本相同，即：

$$C_{Ox}(0, t) = C_{Ox}^b \qquad C_{Rd}(0, t) = C_{Rd}^b$$

电流 - 过电势方程可简化为：

$$i = i_0 \{ \exp[-\alpha n f \eta] - \exp[(1-\alpha) n f \eta] \}$$

此公式称之为 Butler - Volmer 方程 (BV方程)

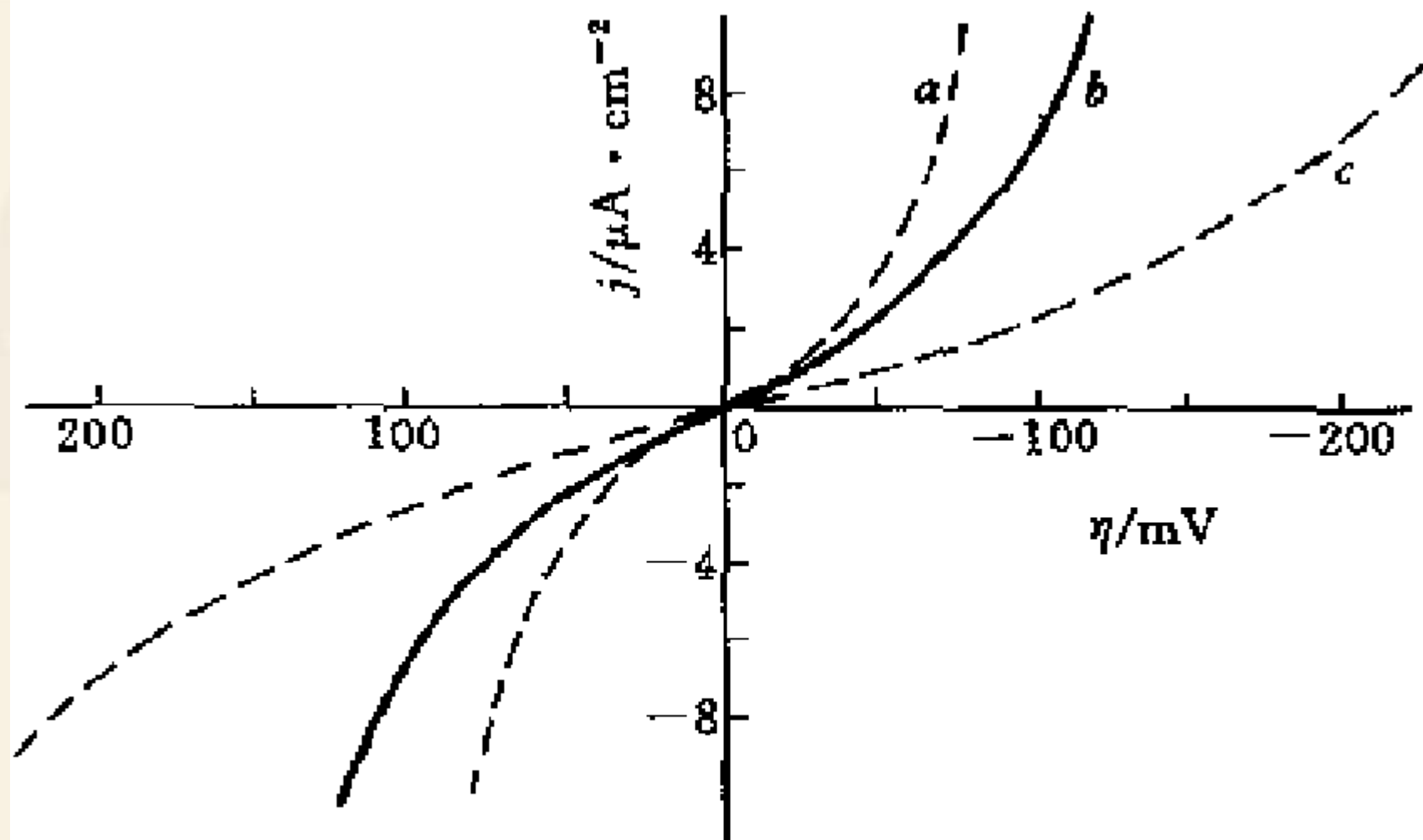


交换电流密度对 $j = \eta$ 曲线的影响

$$a - j_0 = 10^{-8} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$b - j_0 = 10^{-6} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$

$$c - j_0 = 10^{-4} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$$



传递系数对 $j - \eta$ 曲线的影响

$a - \alpha = 0.75$ $b - \alpha = 0.5$ $c - \alpha = 0.25$

3、 Tafel 公式

1905年, Tafel 提出了一个表示过电势和电化学反应电流的经验公式

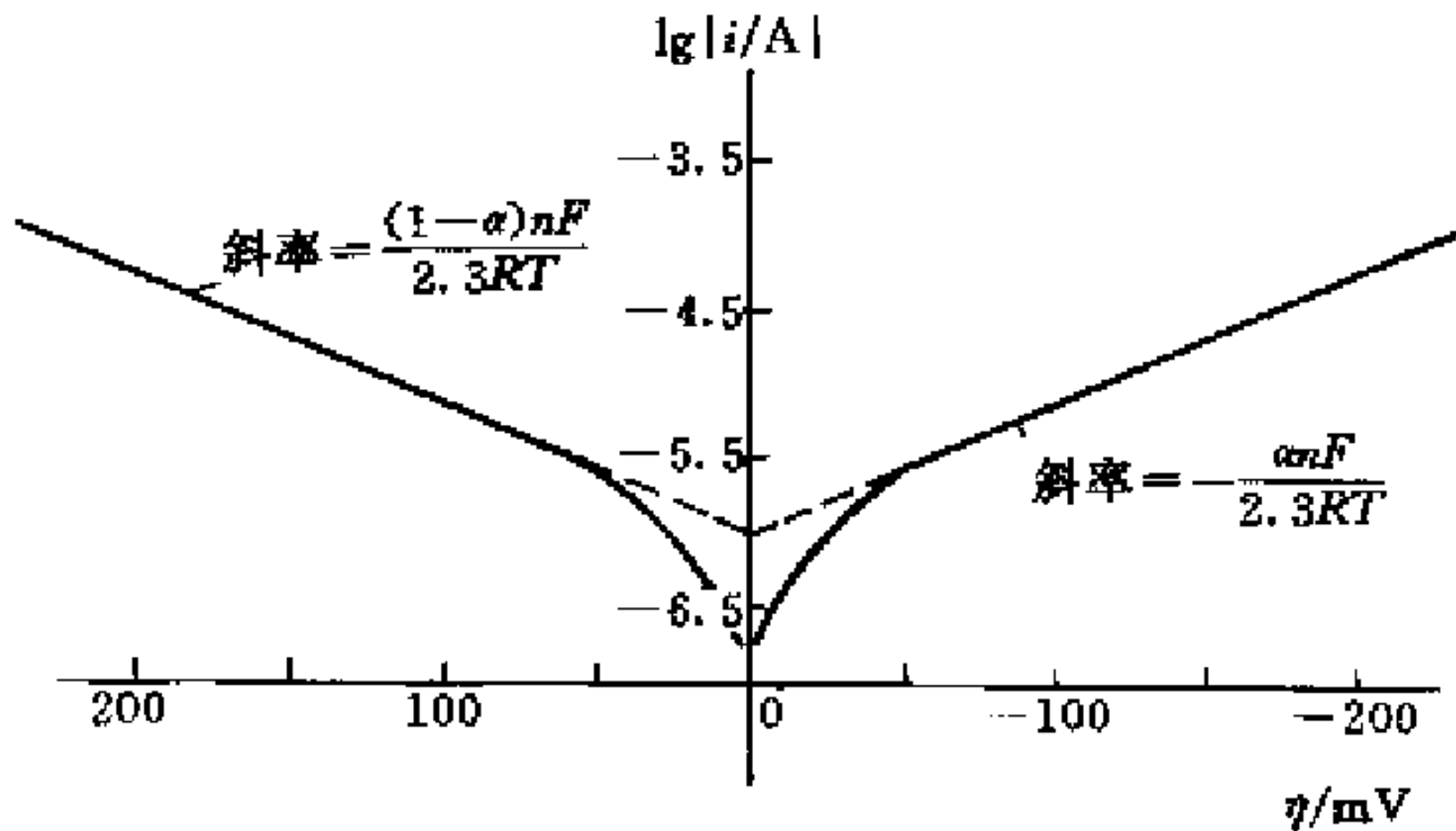
$$\eta = a + b \lg i$$

它是电极过程不可逆(或准可逆)的一种表现。

在25° C时,

$$|\eta| > 0.118/n \text{ V}$$

$$\eta = \frac{2.3RT}{\alpha F} \lg i_0 - \frac{2.3RT}{\alpha F} \lg i$$

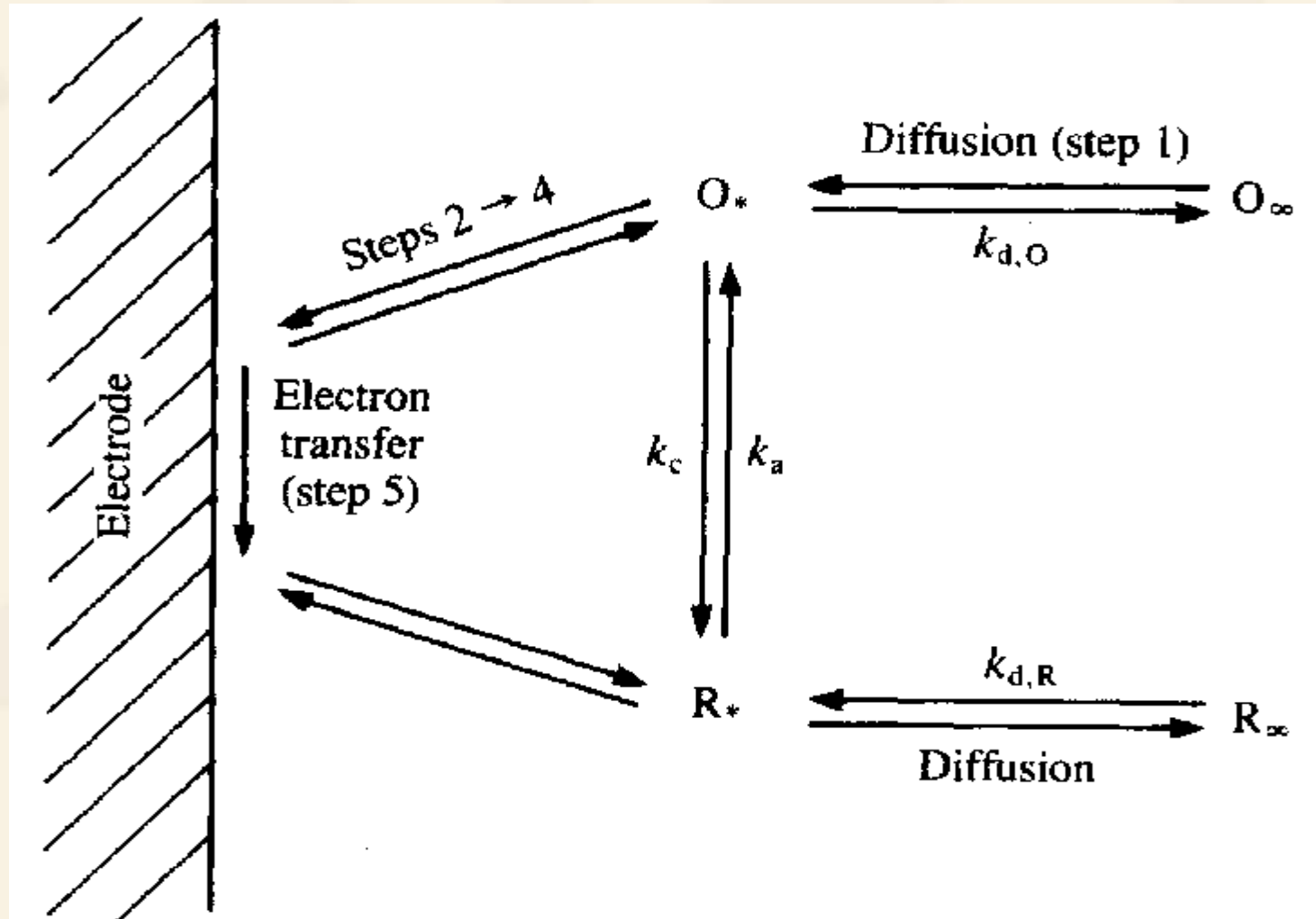


理论计算的 Tafel 图

(取 $n = 1, \alpha = 0.5, T = 298K, j_0 = 10^{-6} A \cdot cm^{-2}$)

4、快速电极反应

符合Nernst 公式，可逆电极反应。 k_0 和 i_0 大！



Scheme of electron transfer at an electrode.

五、Marcus 理论

R. Marcus: 1992年化学Nobel Prize winner

参考文献:

1. 化学通报, 1993, 8, P3-8
2. 查先生, p159-164
3. Bard, 2001, P115

1. 电化学反应步骤的过渡态和活化能的物理实质究竟是什么?
2. 电极材料的选择对活化能和反应速率有什么影响?

在电极过程动力学发展过程中，对上述问题的研究曾先后有过两类处理方法：

1. 量子力学方法：30年代Gurney, Polanyi及Butler等

2. Marcus 和 Levich等：50年代，主要研究除电子转移外涉及其它质点转移或重新组合的“Redox”反应。他们主要考虑溶剂化程度波动这一因素的影响，引用Born的连续介质中电子能级分布的概念，对这类最简单的电子交换反应的机理作出比较直观的解释。

电化学反应动力学

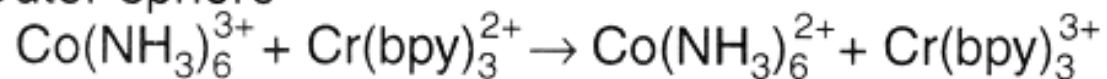
- 问题：
1. 电极的电子结构对电化学反应有什么影响？
 2. 电化学反应速率和电极电位有什么关系？
 3. 电子周围环境（溶剂化）对于电极反应的影响？



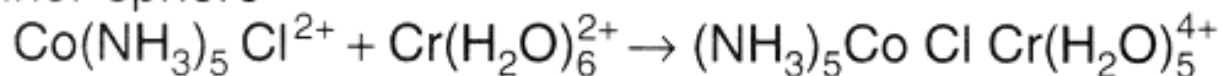
(异相氧化还原反应)

Homogenous Electron Transfer

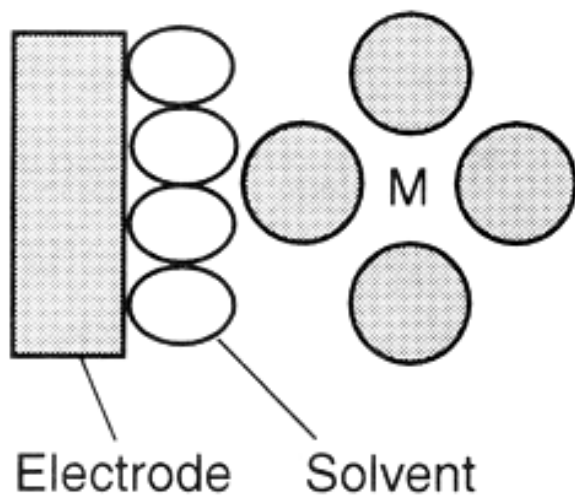
Outer-sphere



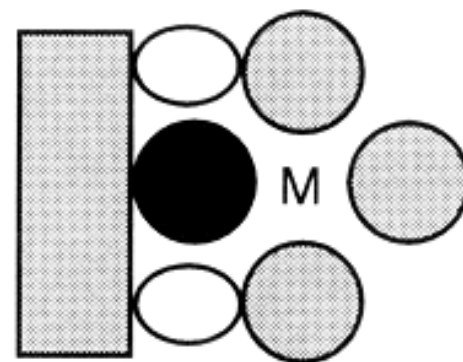
Inner-sphere



Outer-sphere

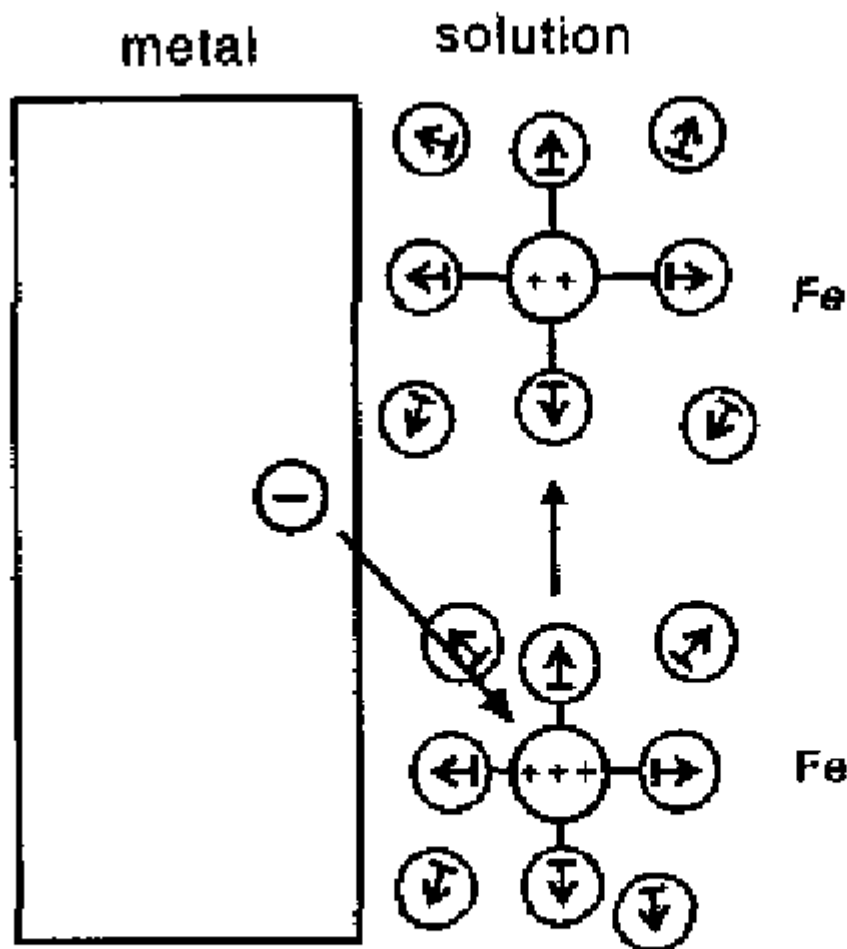


Inner-sphere



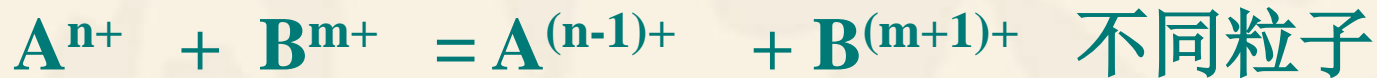
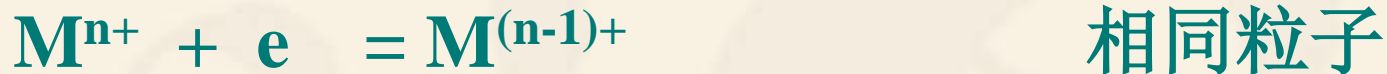
外层和内层电子转移反应示意图

电极也可
作为一种
粒子 →



Reorganization of inner and outer sphere during an electron-transfer reaction.

1、电子转移反应与Frank - Condon 原理



电极反应或溶液中的均相氧化还原反应和光谱学中电子光谱（电子吸收光谱、荧光和磷光光谱）的发生过程有一共同点，即都涉及电子迁移（转移）。Frank-Condon原理早已是电子光谱的理论基础之一。在电子转移反应理论的发展过程中，正是Libby(1952年)将Frank-Condon原理引入溶液相氧化还原反应的研究导致了后来Marcus理论的出现。

Frank-Condon 原理基本内容：由于原子和电子的质量悬殊，因而它们改变位置所需要的时间尺度有数量级的差别。例如，分子内电子在不同能级间跃迁的时间尺度约为 10^{-16}s ，而离子与其配体间键长改变的时间尺度约为 10^{-14}s 。因而，在分子吸收光子引起电子跃迁的瞬间，分子中原子的位置来不及改变。同样地，当电子由激发态回落到电子基态并发射光子时，分子中原子的位置也来不及改变。应用这一原理能够很好解释电子-振动光谱中谱峰出现的位置和相对强度。

Libby 首先考察 isotopic exchange electron transfer reactions 和 Self-exchange reactions 的实验数据，发现不同价态的小阳离子之间的交换反应速度要比大的络离子之间的交换反应慢的多，并将产生这种差别的原因归结为溶剂化结构的不同。在 Libby 的理论中，提出了新生成的产物因为中心离子与所处的微环境不协调而处在高能态的新观点，但没有提出转移至高能态所需能量的来源，因此这一理论存在能量不守恒的缺点。

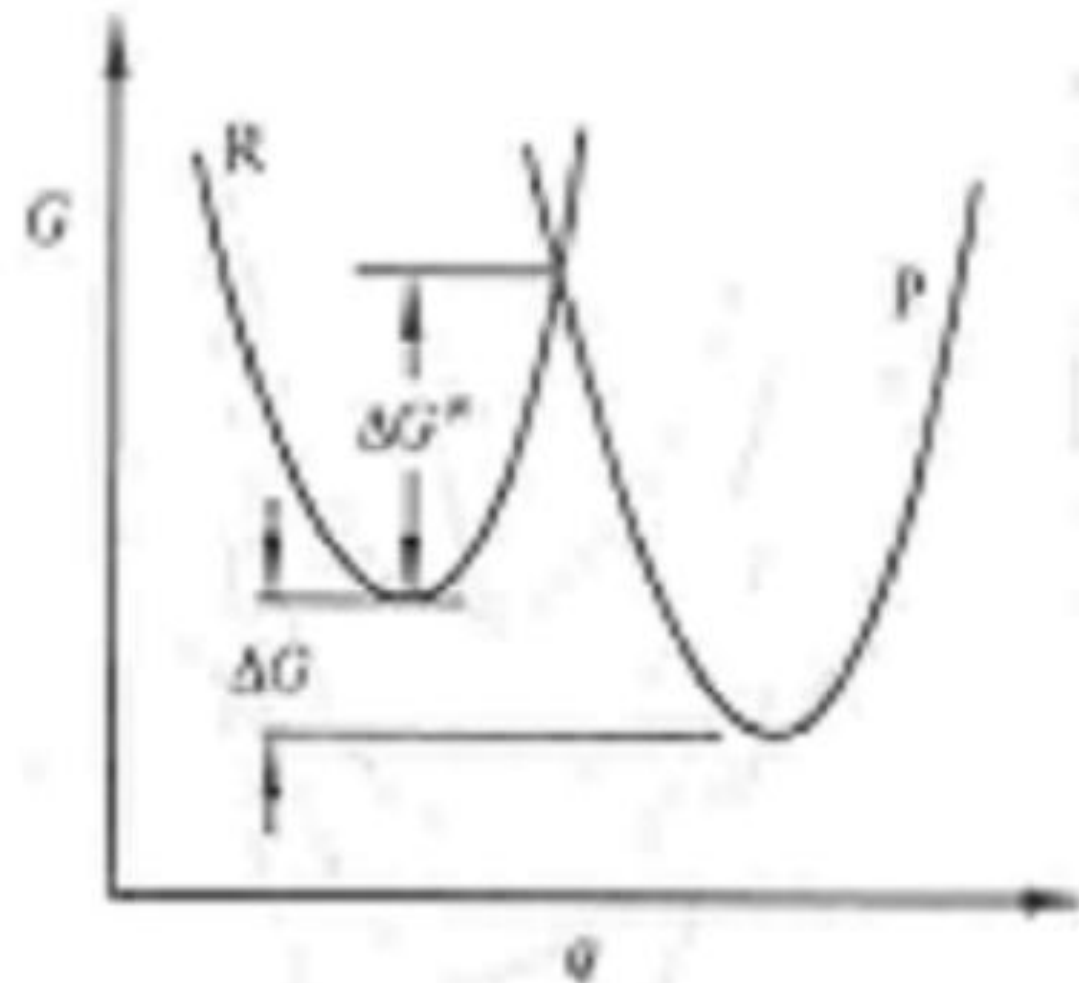
•等能级电子迁移原则和均相氧化还原反应的活化能

同时满足Frank-Condon原理和能量守恒定律，氧化还原反应中电子只能在等能级间进行，而在电子转移之前反应体系的结构必须作某种改组以使涉及的电子能级相等。

反应体系的结构由最概然的状态转化到能满足电子等能级迁移的过程即反应的活化过程，这一过程所需要的能即活化能。

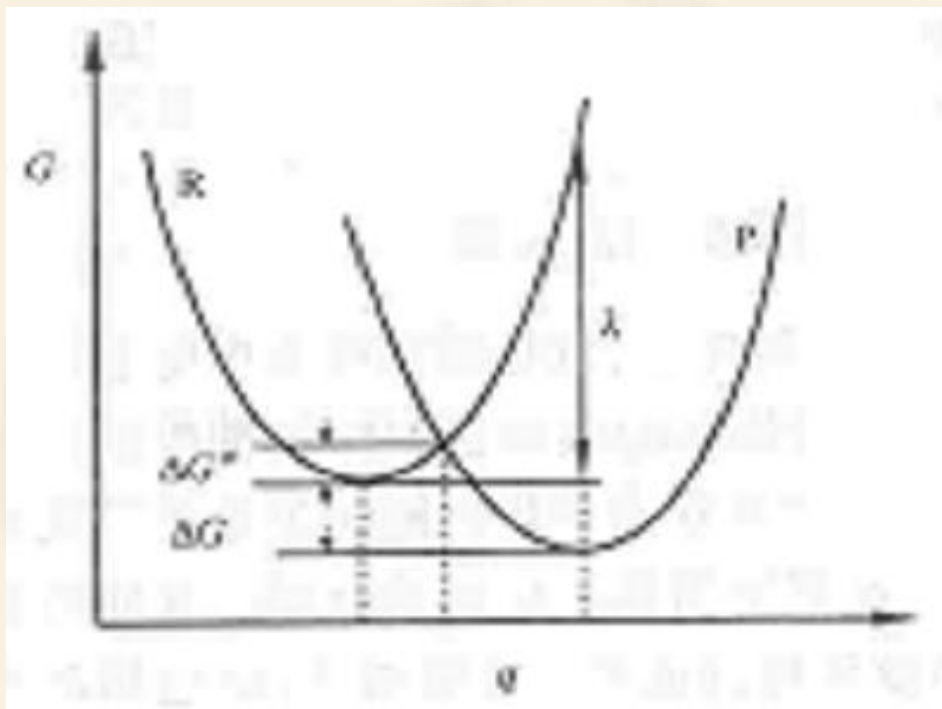
此处所称结构改组系指得失电子的中心离子所处的微环境的改组。由于反应体系的这种结构改组涉及许多个原子，需要采用多维坐标空间来描述体系的能量变化。

Marcus采用统计力学，推导出一维的统一反应坐标 q (global Reaction coordinate)，用来取代多维反应坐标，再经近似处理得到可用二维空间表示的体系的自由能与反应坐标的关系曲线。由于对许多反应粒子而言微环境的改组主要是中心离子周围溶剂化层的改组， q 坐标有时被称为“溶剂化坐标”。



对此图需要特别说明两点：一是图中纵坐标不用势能 U (对溶液相反应， U 与焓 H 近似相同)，而用自由能 G ，这是因为必须考虑反应过程中熵的变化；二是假设曲线 R 和 P 都是抛物线，而且形状相同。曲线的抛物线性质是Marcus对 q 的定义和对相关公式作近似处理的结果。

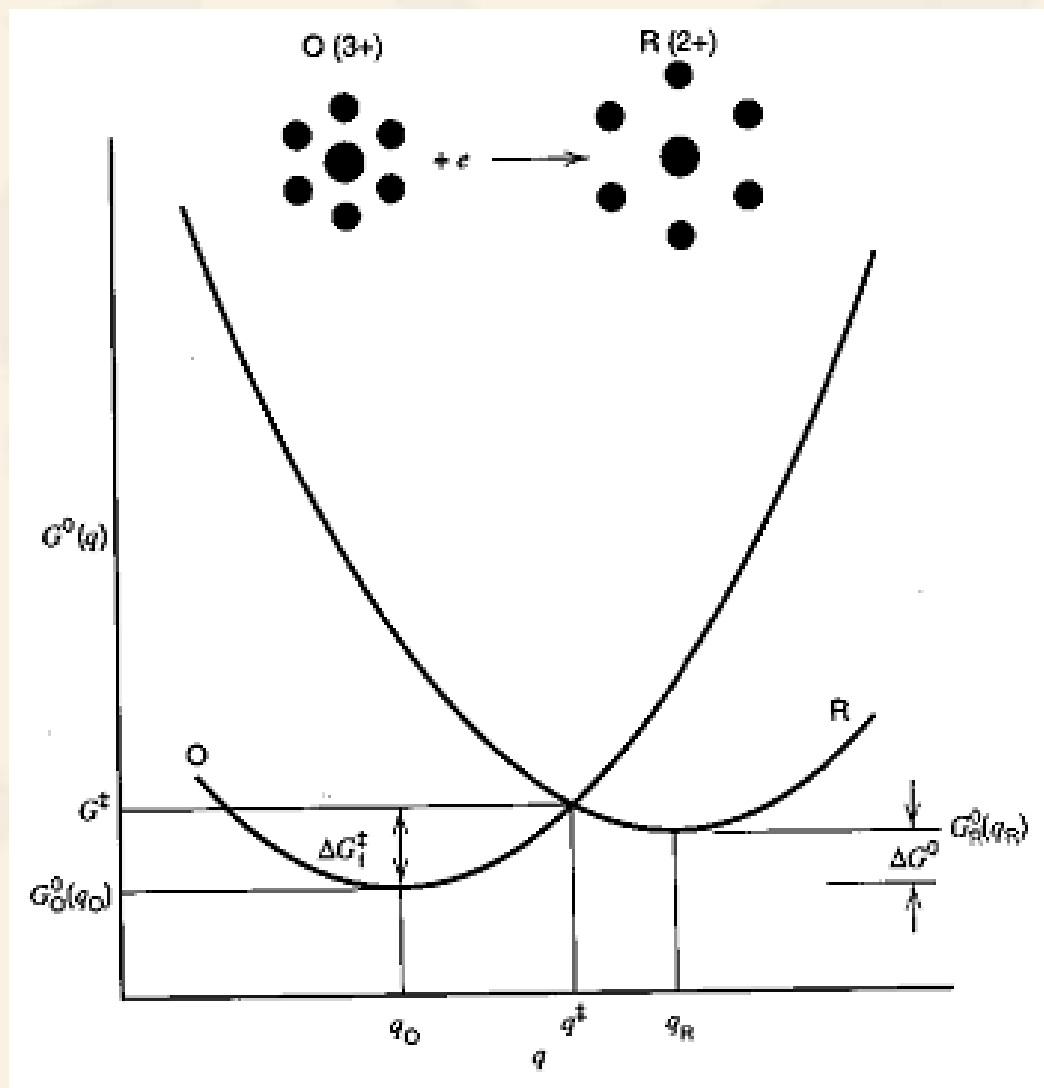
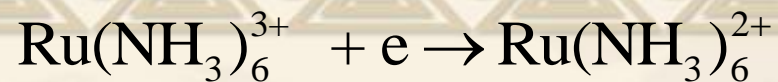
在统一反应坐标上反应物和产物的自由能变化



反应自由能 ΔG ，反应活化自由能 ΔG^\ddagger 和与改组能 λ 之间的关系

$$\Delta G^\ddagger = (\lambda + \Delta G)^2 / 4\lambda$$

λ 是当反应物（R）的微环境由对反应物最合适的状态（R的G为最小值）变为对产物最合适的状态（P的G为最小值）时涉及的自由能的变化，常称为“改组能”。



对于上述的电子转移反应，
标准自由能 G^0 与反应坐标 q 的关系

Eyring 方程: $k = \kappa Z \exp(-\Delta G^\# / RT)$

K - 反应速率常数

κ - 传递系数, 对于绝热电子转移反应等于1

Z - 碰撞频率, 在25^o C溶液中的双分子反应, 一般取 Z 为
 $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ S}^{-1}$

Marcus 理论认为: $\Delta G^\# = \Delta G_c^\# + \Delta G_i^\# + \Delta G_0^\#$

$\Delta G_c^\#$ - 过渡态中反应物间静电相互作用的活化能

$\Delta G_i^\#$ - 过渡态核构型内配位层变形的自由能变化

$\Delta G_0^\#$ - 溶剂重组和由反应物型过渡态到产物型过渡态变化的活化自由能

$$\Delta G^\ddagger = z_1 z_2 e^2 / D r_{12} + ((\lambda_i + \lambda_0) / 4) (1 + \Delta G^{0'} / (\lambda_i + \lambda_0))^2$$

如果反应物之一是中性物质，上式可简化为

$$\Delta G^\ddagger = (\lambda / 4) (1 + \Delta G^{0'}) / (\lambda)^2$$

r_{12} - 过渡态反应物核间距离

D - 溶剂净介电常数

λ_I - 内层重组能

λ_0 - 溶剂和离子层重组能

$\Delta G^{0'}$ - 相对于所有介质中电子转移步骤的自由能变化

ΔG^0 - 过渡态电子转移的标准自由能变化

$$\ln k = \ln A - (\lambda + \Delta G^0)^2 / (4\lambda RT)$$

对于 $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{3+} + e \rightarrow \text{Ru}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ 还原反应的活化自由能:

$$\Delta G_f^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left[1 + \frac{\Delta G^0}{\lambda} \right]^2$$

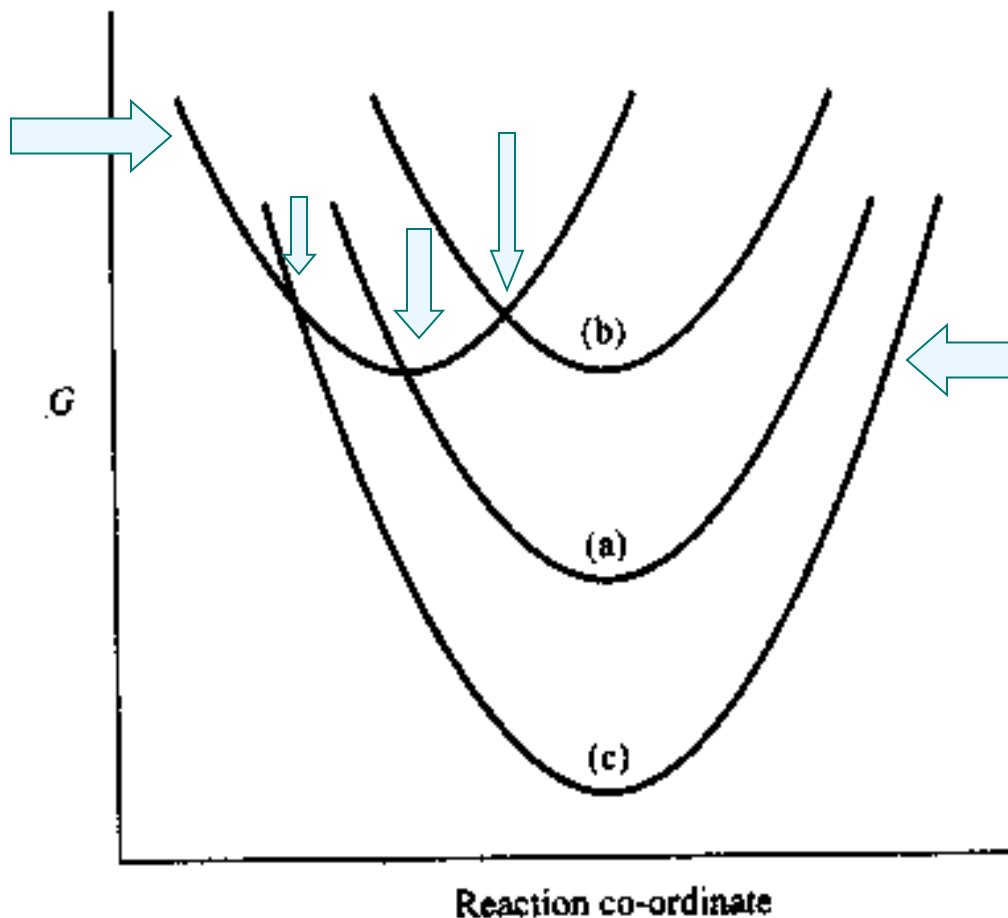
或者对于一个电极反应:

$$\Delta G_f^\ddagger = \frac{\lambda}{4} \left[1 + \frac{F(E - E^0)}{\lambda} \right]^2$$

λ 重组能(reorganization energy),代表将反应物和溶剂的核构型转变为产物核构型所需要的能量。

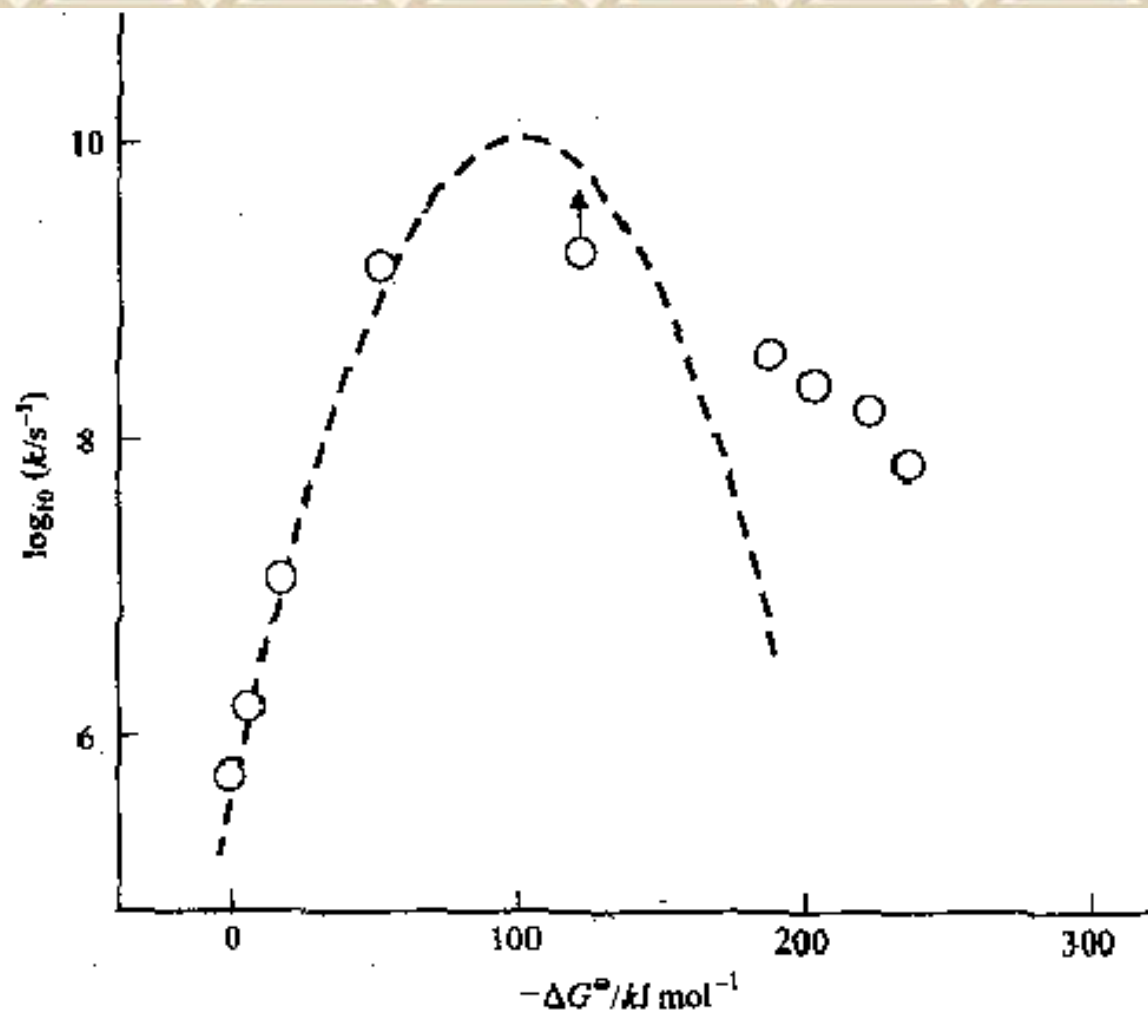
$$\lambda = \lambda_i + \lambda_o$$

反应物



产物

Plots of the Gibbs energy, G , of the reactants plus solvent environment (l.h.curve) and (r.h.curves) of products plus solvent environment for three distinct cases: (a) ΔG^0 appreciably negative, barrier height 0; (b) $\Delta G^0 = 0$, finite barrier height, and (c) ΔG^0 very negative, but a similar finite barrier height



Plot of $\log_{10}(k/s^{-1})$ for the intramolecular exchange of a series of radical ions against $-\Delta G^{\circ}$. The dotted curve is calculated from equation (5.37a). (Data from Miller, J. R., T. Calcaterra and G. L. Closs, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, **106**, 3047-9.)

从Marcus理论可得到的预测

从原理上讲，通过计算前置指数项和 λ 值，有可能估算一个电极反应的速率常数，这在实际中很少这样做。此理论更大的价值是它提供的化学和物理洞察力，这来自于它可以预测和将电子转移反应通用化的能力。

(1) 预测 α 值

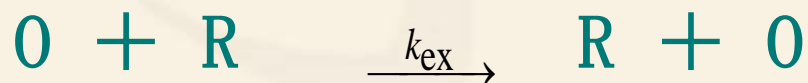
$$\alpha = \frac{1}{F} \frac{\partial G_f^\ddagger}{\partial E} = \frac{1}{2} + \frac{F(E - E^0)}{2\lambda}$$

$$\alpha = \frac{1}{2} + \frac{F(E - E^0) - (w_O - w_R)^2}{2\lambda}$$

(2) Marcus理论也能够对于相同反应物的均相和异相

反应的速率常数之间的关系作出预测

考虑下列的自-交换反应的速率常数



与相关的电极反应， $O + e \rightarrow R$ 的 k^0 相比较

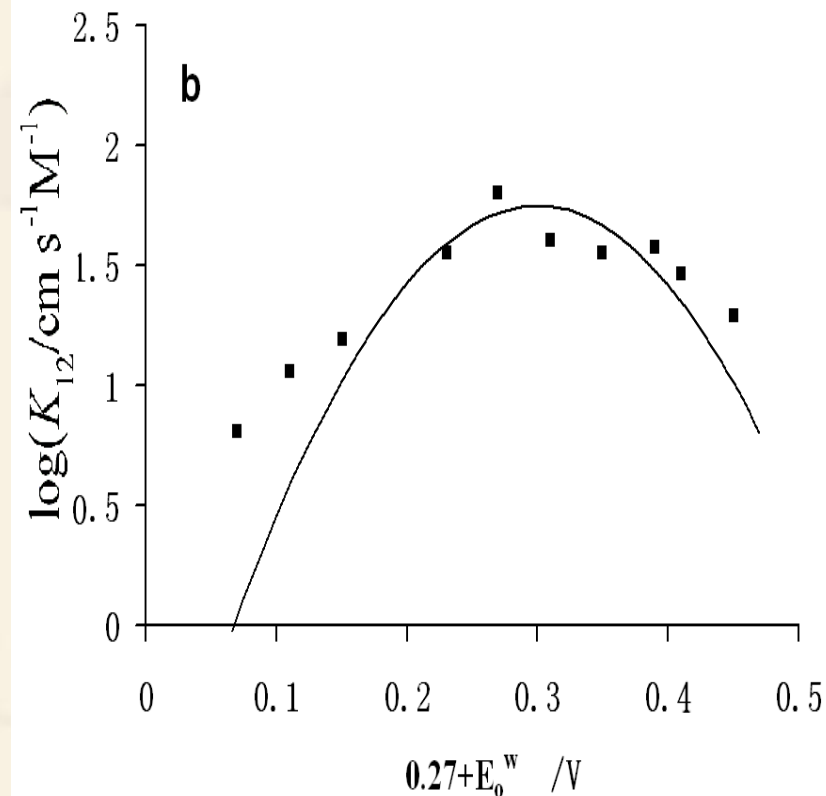
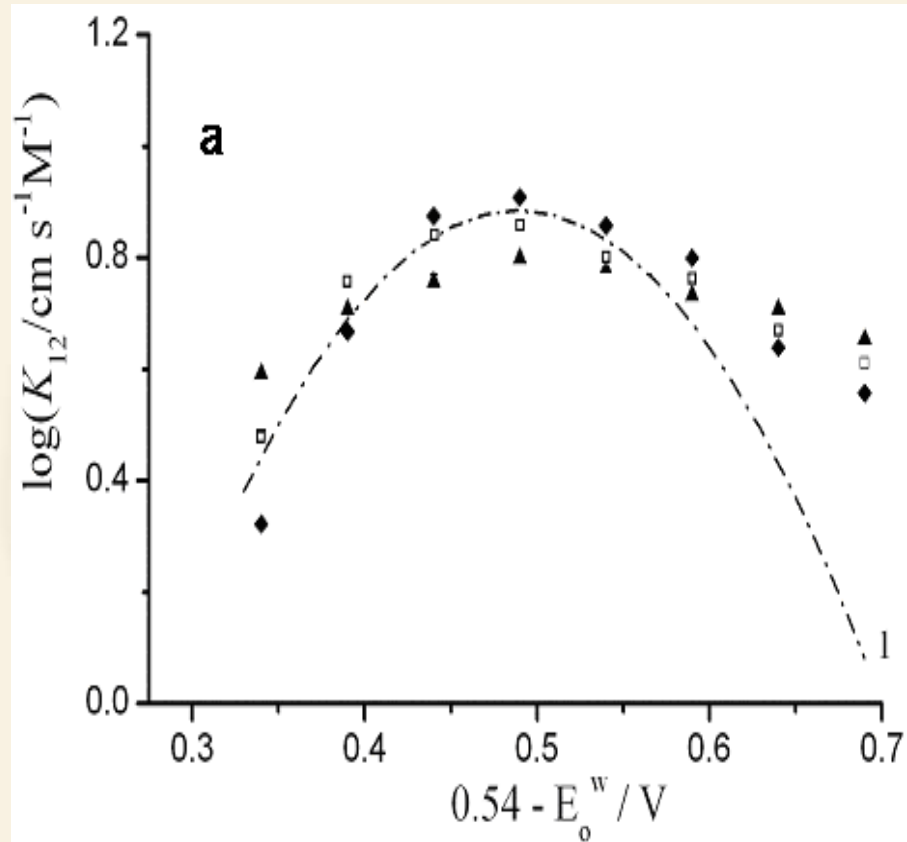
$$(k_{\text{ex}}/A_{\text{ex}})^{1/2} = k^0/A_{e1}$$

(3) 从此理论所得到的一个特别有趣的预测是对于均相电子转移反应存在一个“翻转区”

(inverted region)

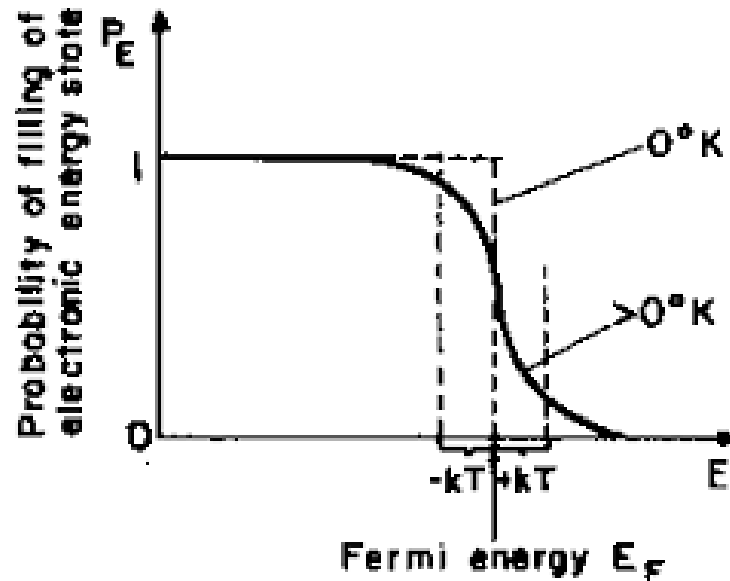
对于在一个金属电极上所发生的电极反应翻转区的影响将不能重现

$$\Delta G^\ddagger = (\lambda - F\eta)^2 / 4\lambda$$



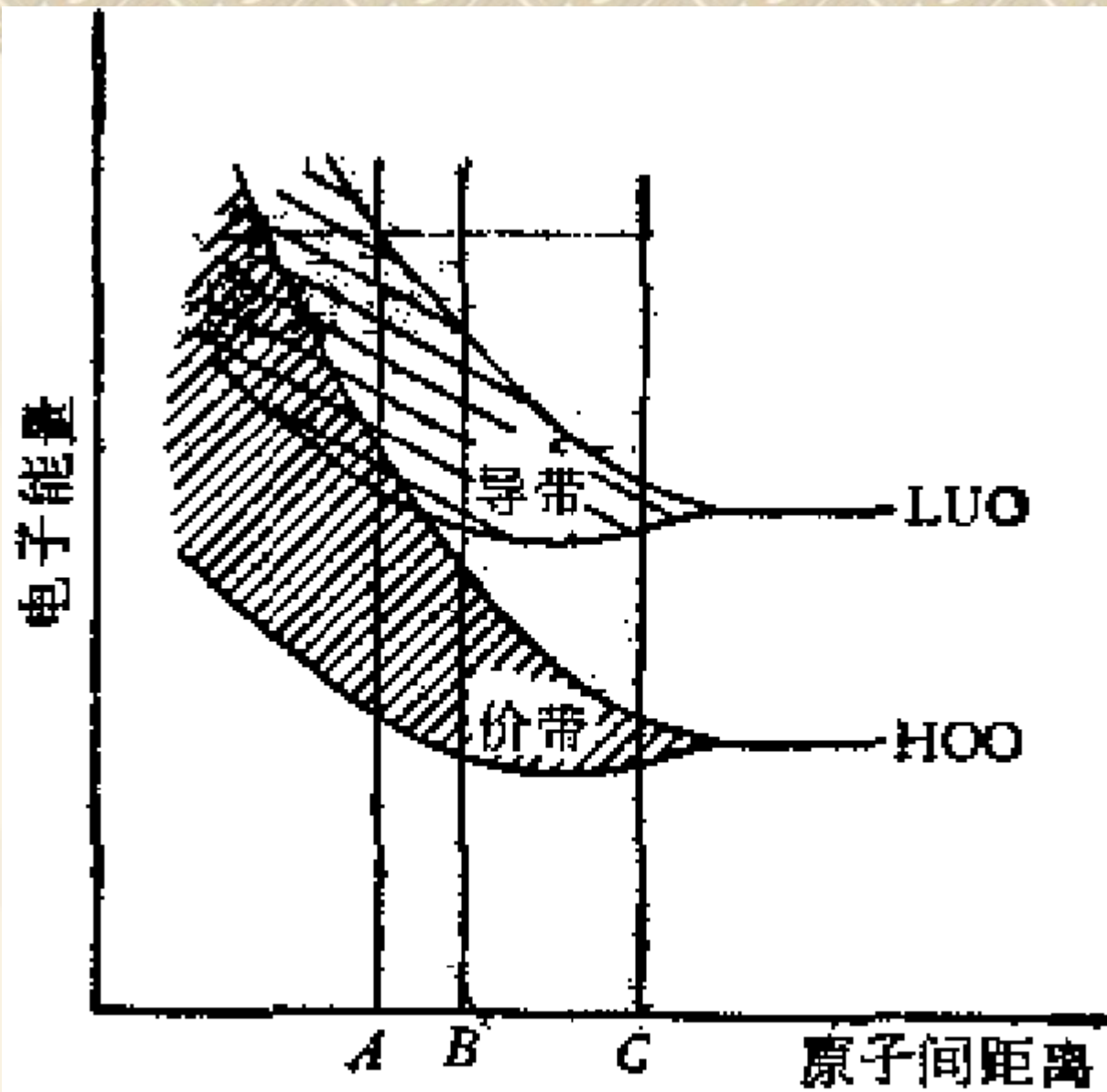
(a) The Tafel plots for the system of ZnPor/Fe(CN)₆⁴⁻ at different concentrations of organic electrolyte and the Marcus theoretical curve (1), the concentrations are (▲)10mM, (□)50mM, (◆)100mM, respectively. (b) The Tafel plot for the system of TCNQ/Fe(CN)₆³⁻.

2、电化学反应的能级表示Fermi能级

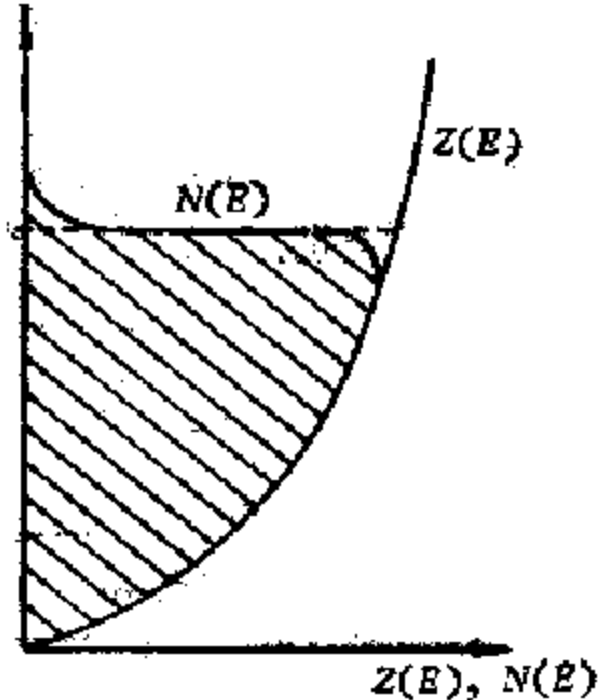


There is a rather sharp transition in the probability of finding an electron in an energy level at 0°K from 1 to 0 around a value of energy known as Fermi energy.

Another way of looking at the Fermi energy is to consider a situation of $T > 0^\circ\text{K}$ and to set $E = E_F$ in Eq. (8.143). Then, $e^{E-E_F/kT} = 1$, and $P_{E=E_F} = \frac{1}{2}$. In other words, the Fermi energy is the energy level which is half populated by electrons at $T > 0^\circ\text{K}$.



原子间距离减小引起的能级分裂



金属电极中的电子能级密度分布和被电子占据的情况

电极中电子在各能级上的分布服从 **Fermi - Dirac** 分布率，在能量为 E 的能级上电子的充满程度为：

$$F(E) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right) + 1}$$

其中 E_F 表示某一特定能级——Fermi 能级——上电子的能量

在 $(E_F - E) \gg kT$ 的低能级上， $F(E) = 1$ ，即完全充满。在 $E = E_F$ 的 Fermi 能级上， $F(E) = 0.5$

根据统计力学，一种物质的Fermi能级就是电子在这种物质中的化学位。

溶液中虽然没有电子，但存在可以给出电子的还原剂以及可以接受电子的氧化剂，并且其氧化还原电位的高低表示该氧化还原电对可接受或给出电子的能量的相对大小，因此氧化还原电位也可以看作是电子的化学位的一种量度。由于氧化还原电位都是相当于某一参比电极而测量的，金属和半导体的Fermi能级则是相当于真空的，要使溶液的电子能级能够与金属或半导体的Fermi能级相比较，就必须将氧化还原电势与电子在真空中的能级联系起来。相对真空的电极电势称为绝对电极电势，即

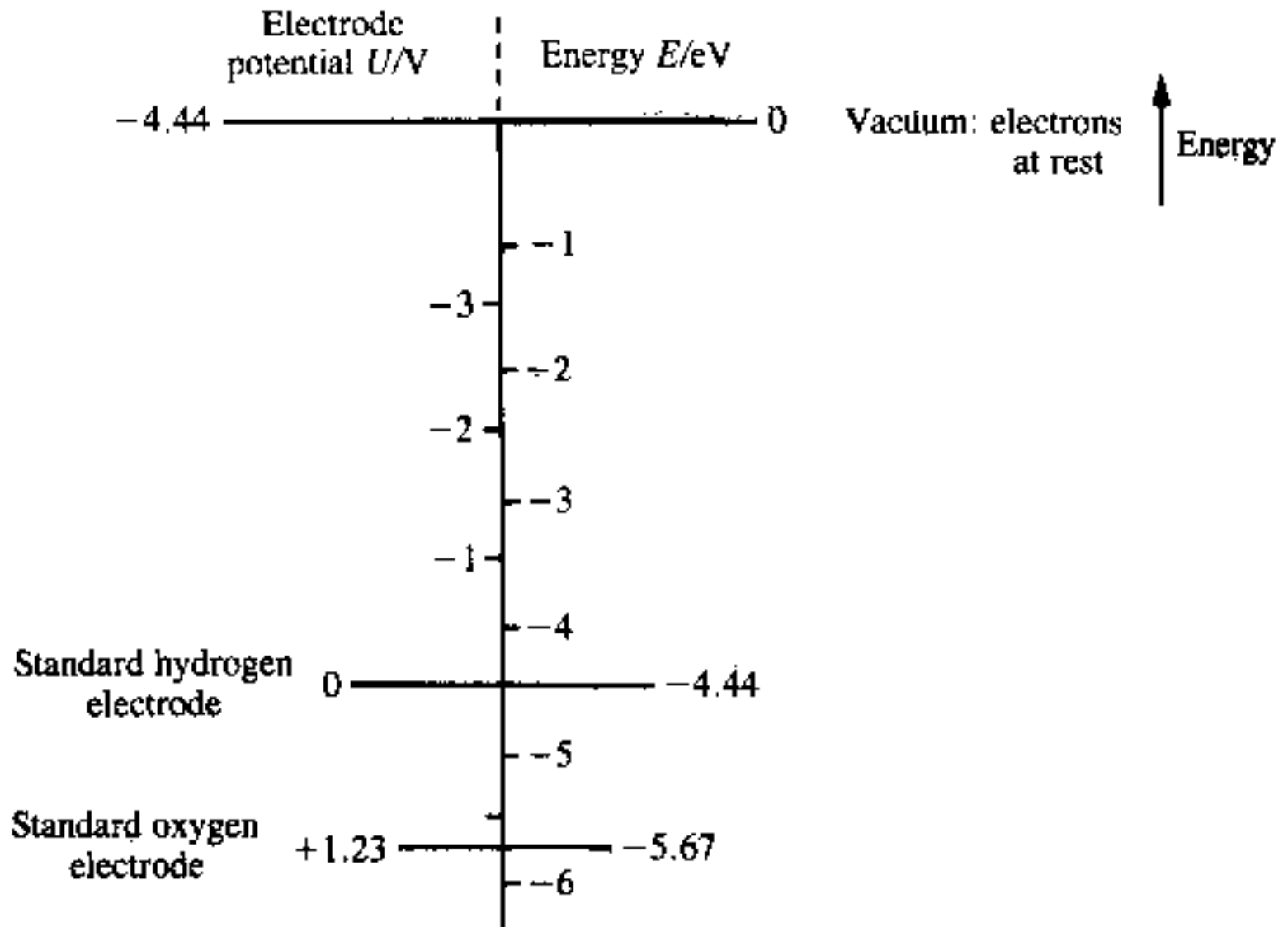
$$E_{\text{abs}} = E_{\text{red}} (\text{vs. NHE}) + E_{\text{NHE}} (\text{vs. vacuum})$$

一般地取

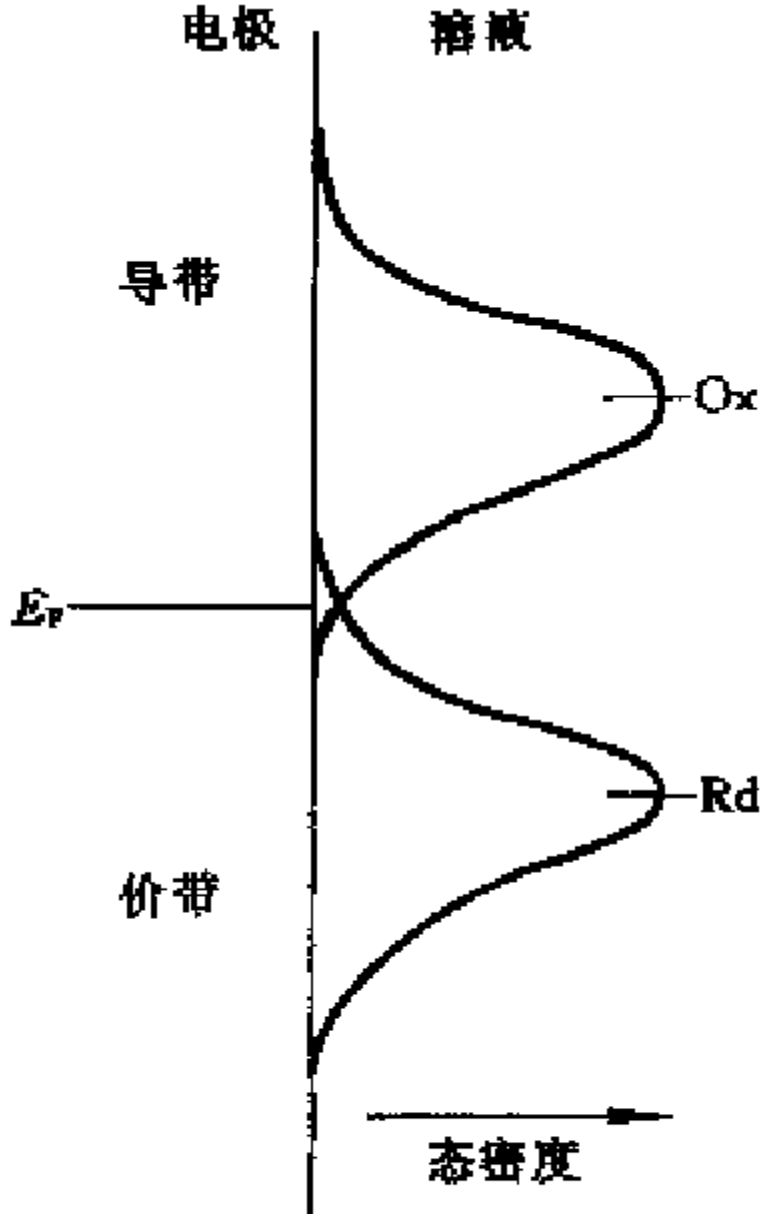
$$E_{\text{NHE}} (\text{vs. vacuum}) = 4.44 \text{ V}$$

这样，溶液中的Fermi能级为

$$E_{\text{F}} = -e[E_{\text{red}} (\text{vs. NHE}) + 4.44]eV$$



The relation between electrode potentials, their corresponding energies, and vacuum.

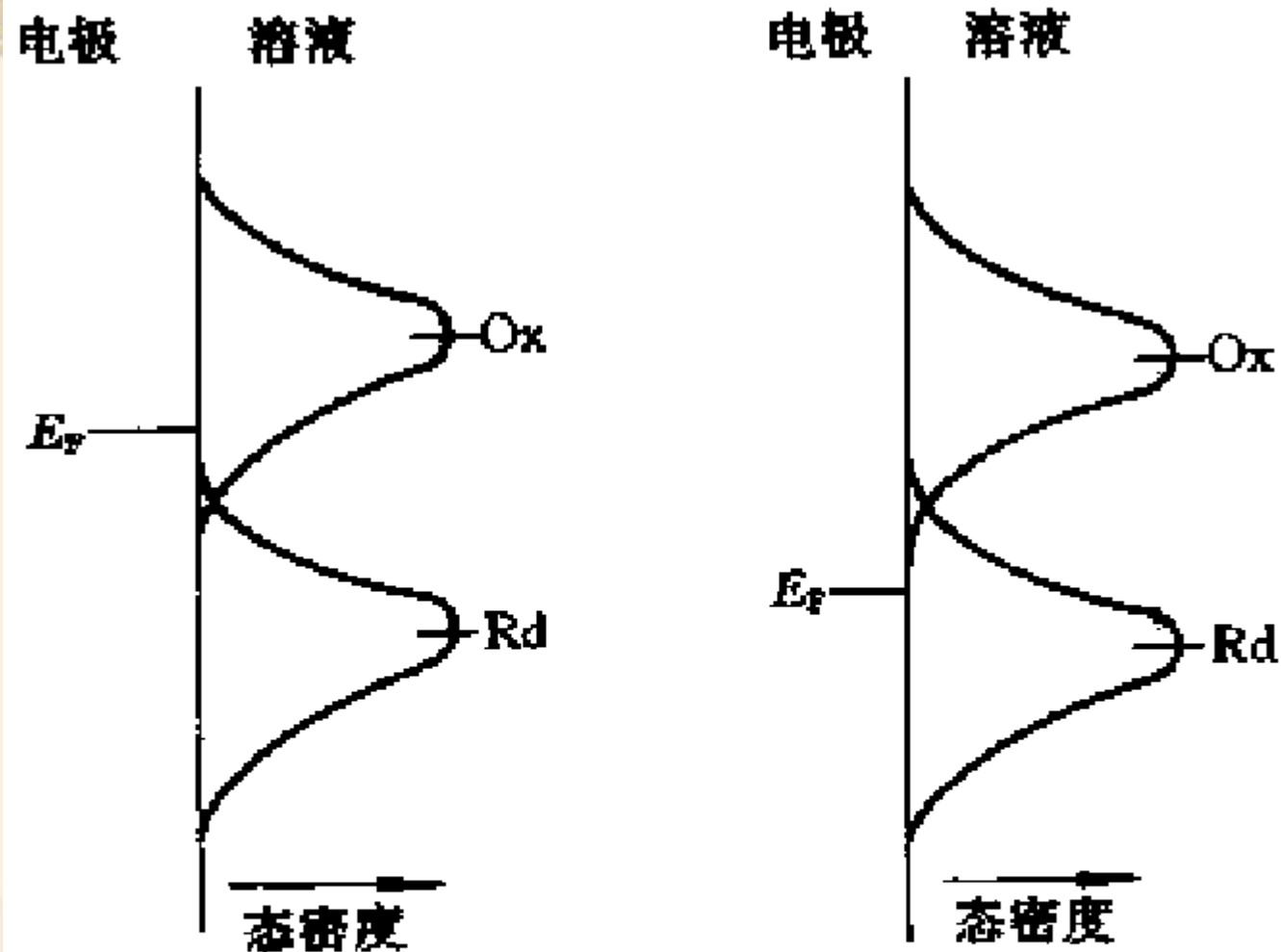


电极/电解液界面电子转移的能量示意

E_F (Fermi level): the highest occupied electronic level in the electrode. Electrons are always transferred to and from this level.

由于溶剂化程度的波动，溶液里O和R中的电子能级也会在 E_O^0 和 E_R^0 附近波动。Gerischer提出用下列函数来表示E附近的电子能级分布：

$$W_i(E) = (4\pi W_s \kappa T)^{-1/2} \exp[-(E - E_i^0)^2 / 4\pi W_s \kappa T]$$



(a)

(b)

改变电极电位对电子转移的能量的影响

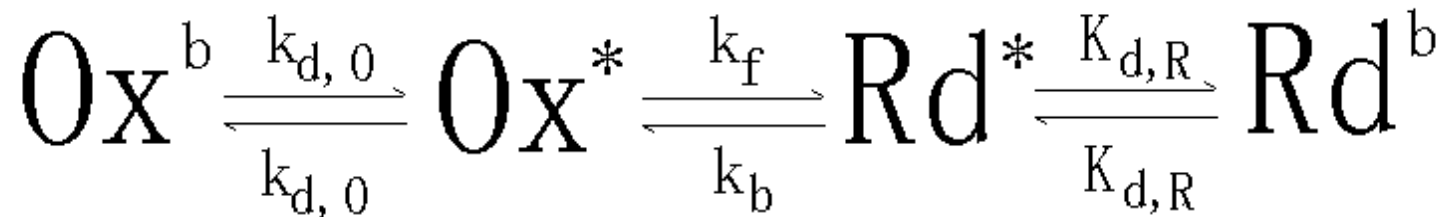
(a) 阴极极化; (b) 阳极极化

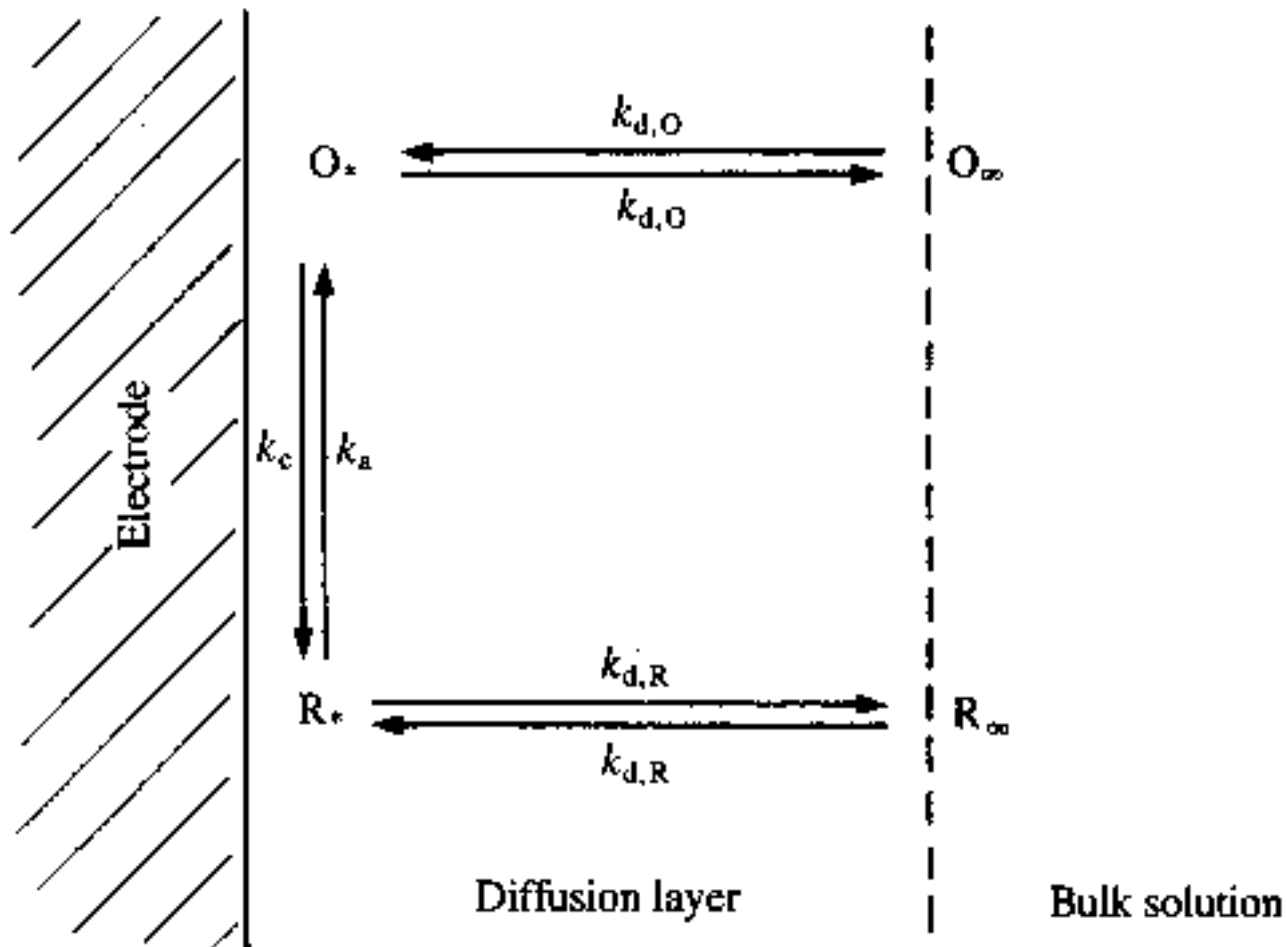
六、电极反应动力学

1、通用的电极过程：动力学和传质



物质传递系数 (k_d): 描述在扩散层内的扩散速率 ($k_d = D/\delta = D/d$)





Simplified scheme for an oxidation-reduction reaction on an electrode surface

$$k_f = k^0 \exp[-\alpha n f (E - E^0)]$$

$$k_b = k^0 \exp[(1-\alpha) n f (E - E^0)]$$

$$k_d = D/\delta = D/d$$

对于稳态，即， $\partial c/\partial t = 0$

$$\begin{aligned} \text{电活性物质的流量 } J &= -k_f [\text{O}]^s + k_b [\text{R}]^s \\ &= k_{d,\text{O}} ([\text{O}]^s - [\text{O}]^b) = k_{d,\text{R}} ([\text{R}]^b - [\text{R}]^s) \end{aligned}$$

扩散控制的极限阴极(阳极)电流密度 $j_{L,c}$ ($j_{L,a}$):

$$j_{L,c} / nF = -k_{d,\text{O}} [\text{O}]^b ; j_{L,a} / nF = k_{d,\text{R}} [\text{R}]^b$$

假设 $p = k_{d,o} / k_{d,R} = (D_O/D_R)^s$

这里 $s=1/2$ (dropping or stationary electrode);

$s=2/3$ (hydrodynamic electrodes);

$s=1$ (microelectrodes)

$$j = (k_f j_{L,c} + p k_b j_{L,a}) / (k_{d,O} + k_f + p k_b)$$

我们这里考虑两种极限情况:

(1) 在溶液中仅有 O

$$-1/j = 1/(nFk_f[O]^b) + 1/(nFk_{d,O}[O]^b)$$

Kinetics **Transport**

(2) 在溶液中仅有R

$$1/j = 1/(nFk_f[\text{R}]^b) + 1/(nFk_{d,O}[\text{R}]^b)$$

Kinetics Transport

$k^0 \gg k_d$ reversible system (可逆体系)

$k^0 \ll k_d$ irreversible system (不可逆体系)

2、可逆反应

$$k^0 \gg k_d$$

$$E = E^{o'} + RT/(nF) \ln[O]^S/[R]^S$$

假设电极是 **uniformly accessible electrode** ($I = Aj = nFAJ$)

$$E = E^{o'} + RT/(nF) \ln\{(I_{L,c} - I)k_{d,R}/[(I - I_{L,a})k_{d,R}]\}$$

$$= E_{1/2} + RT/(nF) \ln(I_{L,c} - I)/(I - I_{L,a})$$

这里 $E_{1/2} = E^{o'} + RT/(nF) \ln k_{d,R} / k_{d,R}$

$E_{1/2}$ 称半波电势(half-wave potential), 相应于电流等于 $(I_{L,c} + I_{L,a})/2$ 的电势

如果定义 $\xi = (E - E_{1/2})nF/(RT)$

$$I = I_{L,a}/(1+e^{-\xi}) + I_{L,c}/(1+e^{\xi})$$

假设 $D_O = D_R$, 平衡电势(电流等于0) $E_{eq} = E^{o'} + RT/(nF)$

$$\ln[O]^b/[R]^b$$

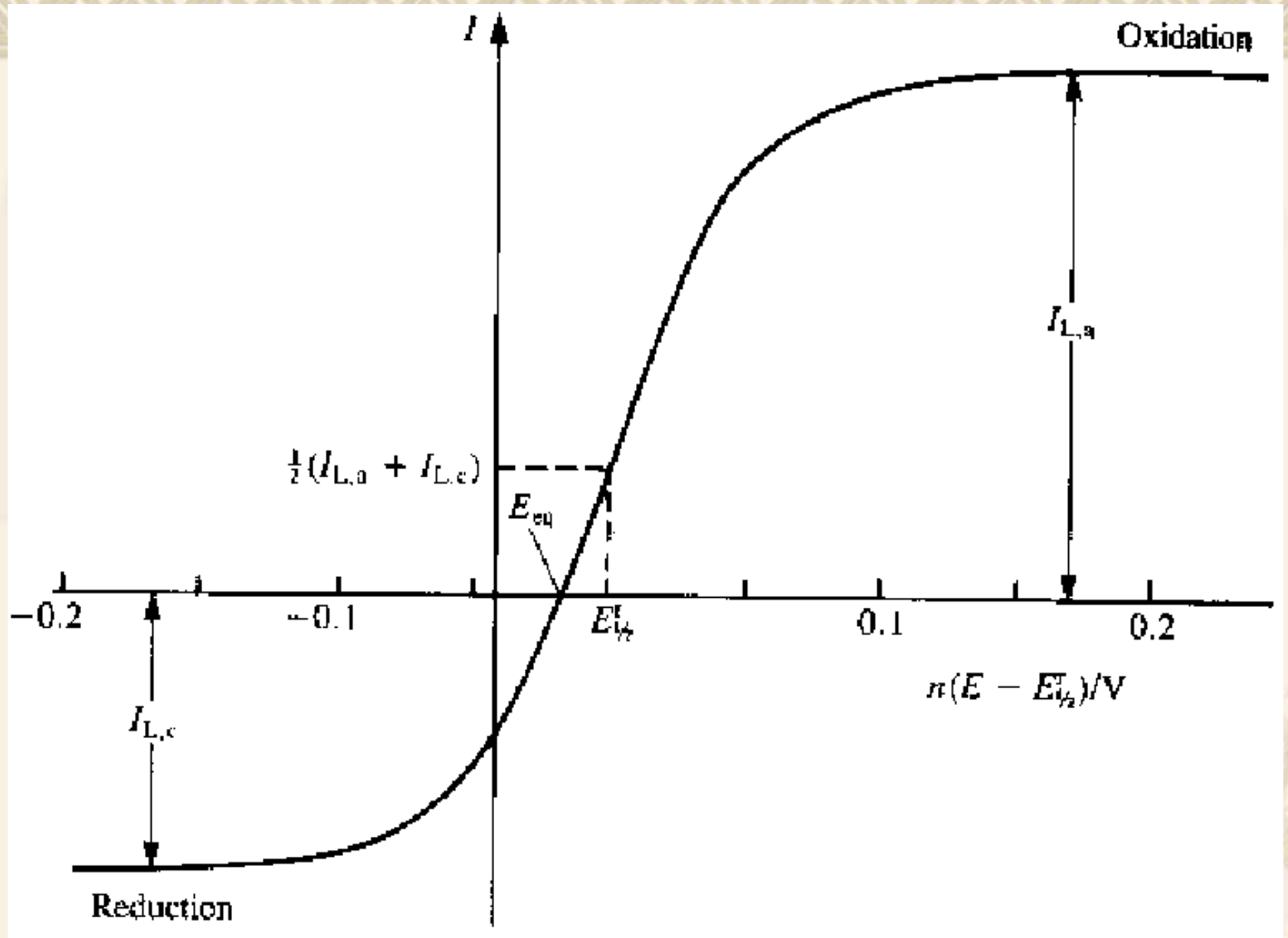
当 $[O]^b = [R]^b$ 时, $E_{eq} = E_{1/2} = E^{o'}$

从上述几个公式, 我们可以如下几个判断可逆性的条件:

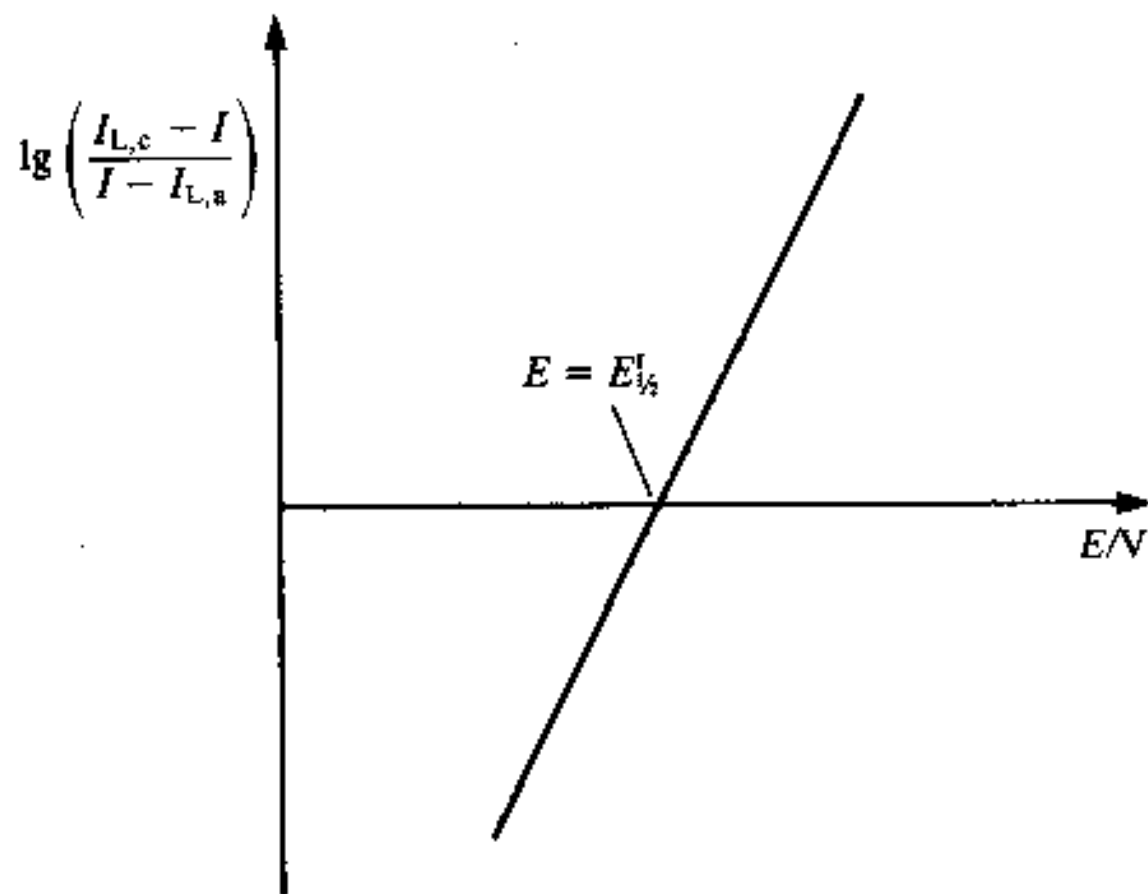
(1) $E_{1/2}$ 与 $[O]^b$ 和 $[R]^b$ 无关

(2) 电流-电势曲线与扩散层厚度无关

(3) $\lg(I_{L,c} - I)/(I - I_{L,a})$ vs. E 作图, 其斜率为 $0.059/nV$ (在 25°C) 和截距为 $E_{1/2}$



Voltammogram for a reversible system where the solution contains O and R. Example: a mixture of Fe(II) and Fe(III) at a platinum rotating disc electrode



Plot of $\lg \left\{ \frac{(I_{L,c} - I)}{(I - I_{L,a})} \right\}$ vs. E for a reversible reaction; inverse slope is $(0.05916/n)$ V at 298 K.

3、不可逆反应

$k^0 \ll k_d$, 动力学部分是决速部分。

The half-wave potential for reduction or oxidation varies with k , since there is no equilibrium on the electrode surface.

$$E = E_{1/2} - RT/(\alpha nF) \ln(I_{L,c} - I)/I$$

$$E = E_{1/2} + RT/[(1-\alpha)nF] \ln(I_{L,a} - I)/I$$

$$1/I = 1/I_k + 1/I_L$$

4、通用情况

为了讨论的方便，假设 $D_O = D_R$

$$j = (k_f j_{L,c} + k_b j_{L,a}) / (k_d + k_f + k_b)$$

$$k_f = k^0 \exp[-\alpha n f (E - E^0')]$$

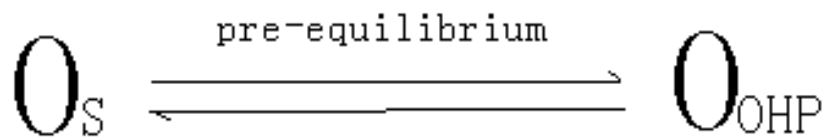
$$k_b = k^0 \exp[(1-\alpha) n f (E - E^0')]$$

为了简化，设 $f = F(E - E^0') / (RT)$

$$j = [j_{L,c} (\exp(-\alpha n f) + \exp[j_{L,a} (1-\alpha) n f]) / [k_d/k^0 + \exp(-\alpha n f) + \exp[(1-\alpha) n f]]]$$

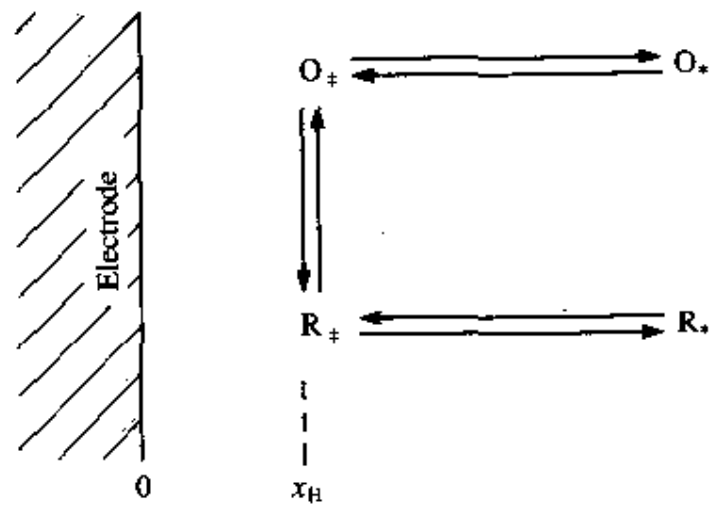
5、电解质双电层对电极过程动力学的影响

为了使电荷转移反应发生，电活性物质必须起码达到外Helmholtz层(OHP), 因此，引起反应发生的电势是 $(\phi_M - \phi_{\text{OHP}})$ 而不是 $(\phi_M - \phi_S)$ 。另外，一般来讲，在 OHP 处的浓度也较双电层外本体浓度小。

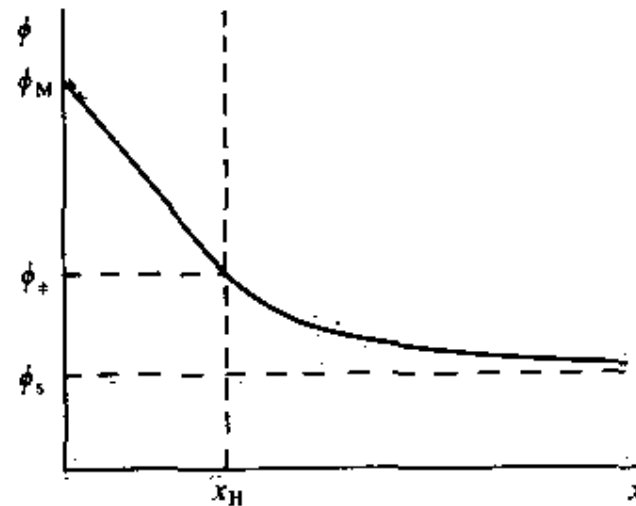


outside the double layer

outside Helmholtz plane



(a)



(b)

(a) Schematic representation of the path followed by an electrode reaction. The effect of the electrode's electric field begins at the outside of the double layer, but for there to be reaction the species has to reach x_H from the electrode; (b) Variation of ϕ with distance, showing that the potential difference to cause electrode reaction is $(\phi_M - \phi_+)$.

根据 Gouy-Chapman 的扩散层模型:

$$[\text{O}]_{\text{OHP}} = [\text{O}]_{\text{S}} \exp[-nF(\phi_{\text{OHP}} - \phi_{\text{S}})/(RT)]$$

根据 Butler-Volmer 方程:

$$k_{\text{f}} = k_{0,\text{t}} \exp[-\alpha nF(\phi_{\text{M}} - \phi_{\text{OHP}})/(RT)]$$

这里 $k_{0,\text{t}}$ 表示电极反应的真实标准速率常数。反应速率为:

$$k_{\text{f}}[\text{O}]_{\text{OHP}} = k_{0,\text{t}} \exp[-\alpha nF(\phi_{\text{M}} - \phi_{\text{OHP}})/(RT)] f_{\text{DL}} [\text{O}]_{\text{S}}$$

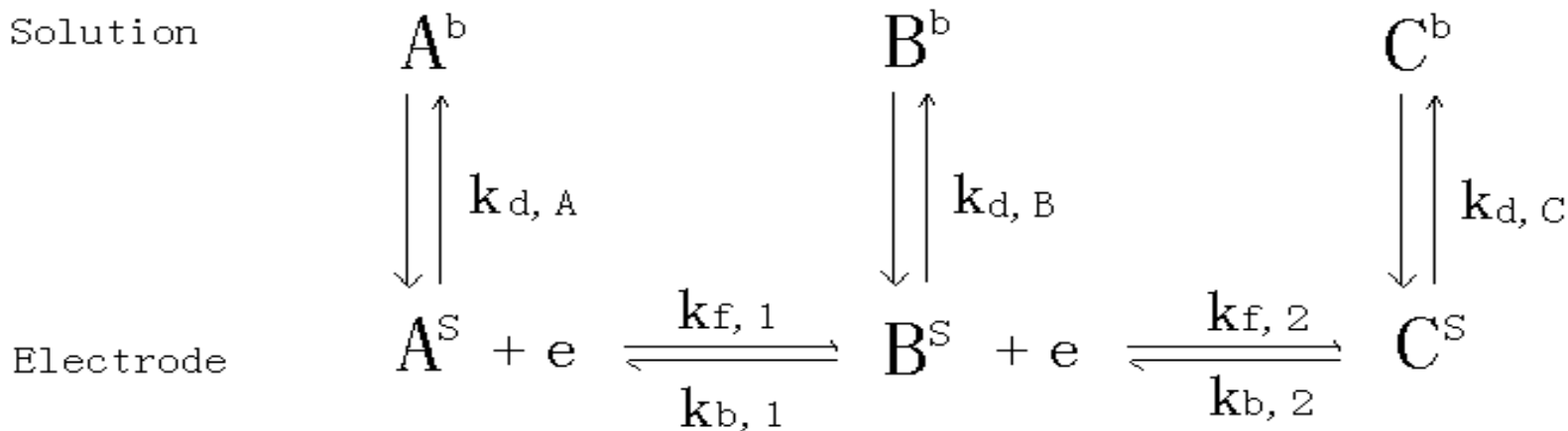
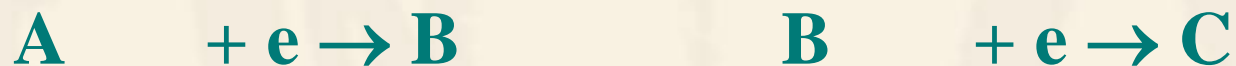
$$f_{\text{DL}} = \exp[(\alpha n - n)F(\phi_{\text{OHP}} + \phi_{\text{S}})/(RT)]$$

$$f_{\text{DL}} = k^0/k_{0,\text{t}}$$

Frumkin correction

6、多电子转移的电极过程

对于两电子还原反应，一般的表达式为：



两电子转移反应示意图

对于此过程，可以分为三个极限情况进行讨论：

(1) 第二步在更负的电势下反应，我们可以观察到两个分开的波。即： $k_{f,2} - k_{b,2} \ll k_{d,B}$

(2) 第一步是决速步骤，即：

$k_{f,2} - k_{b,2} \gg k_{d,B}$ $A + e \rightarrow B$ rate-determining step

$k_{f,2} \gg k_{b,1}$ $B + e \rightarrow C$ fast

(3) 第二步是决速步骤，即： $k_{f,2} - k_{b,2} \ll k_{d,B}$

$k_{f,2} \gg k_{b,1}$

$A + e \rightarrow B$ pre-equilibrium

$k_{f,2} \gg k_{b,1}$ $B + e \rightarrow C$ rate-determining step

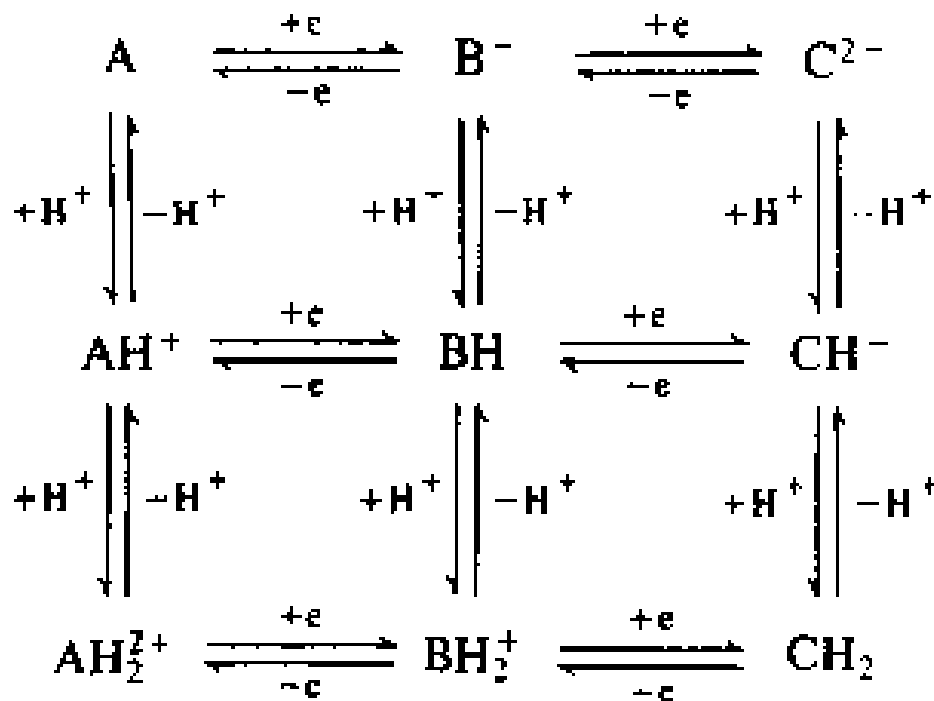
Due to pre-equilibrium, the voltammetric wave is steeper than in case 2.

The activated complex is more sensitive than in case 2 to changes in applied potential.

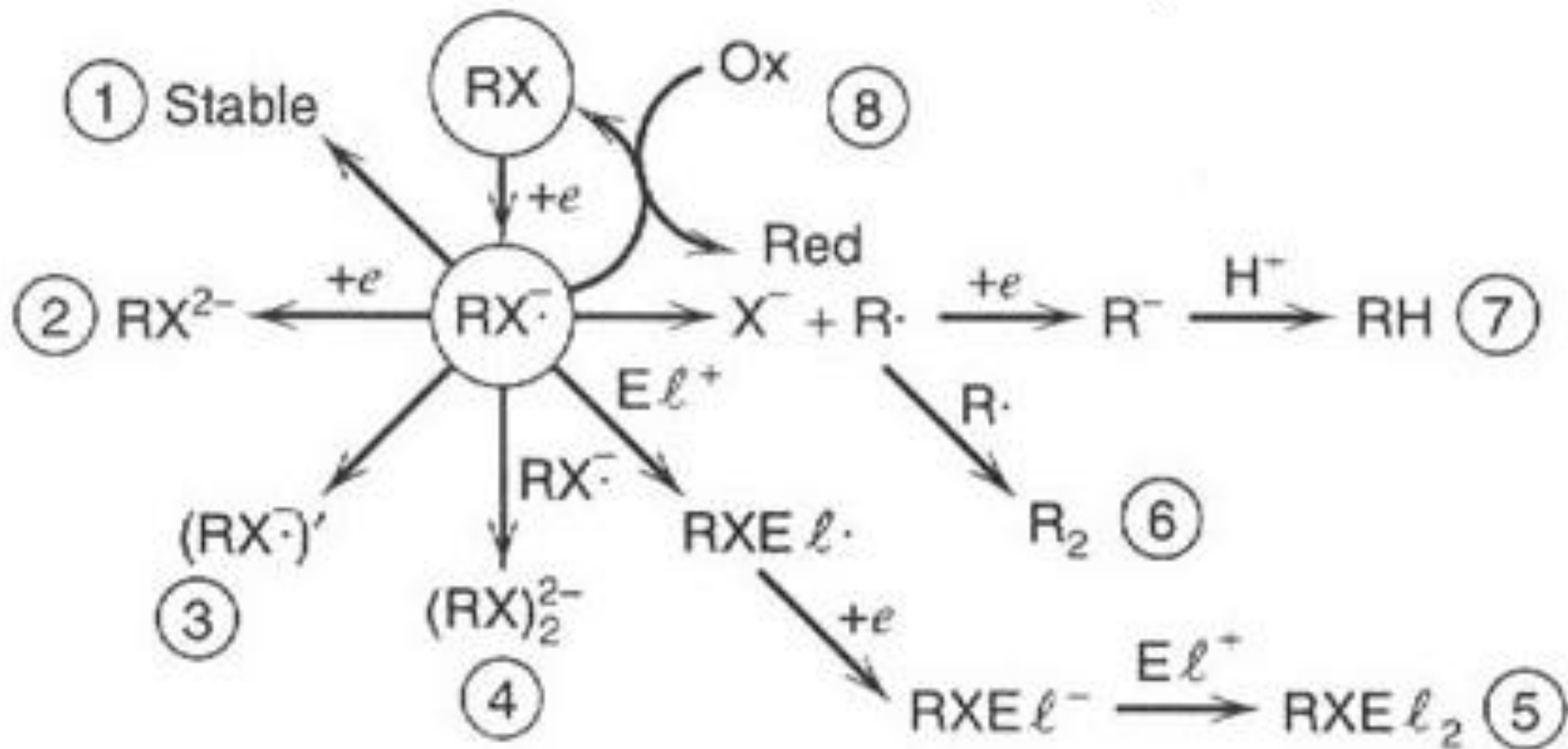
7、与均相反应偶联的电子转移

主要有如下几种反应类型：

E, CE, EC, ECE, EC'等. E代表一个电化学步骤(在电极上), C代表一个化学步骤(在溶液中)。

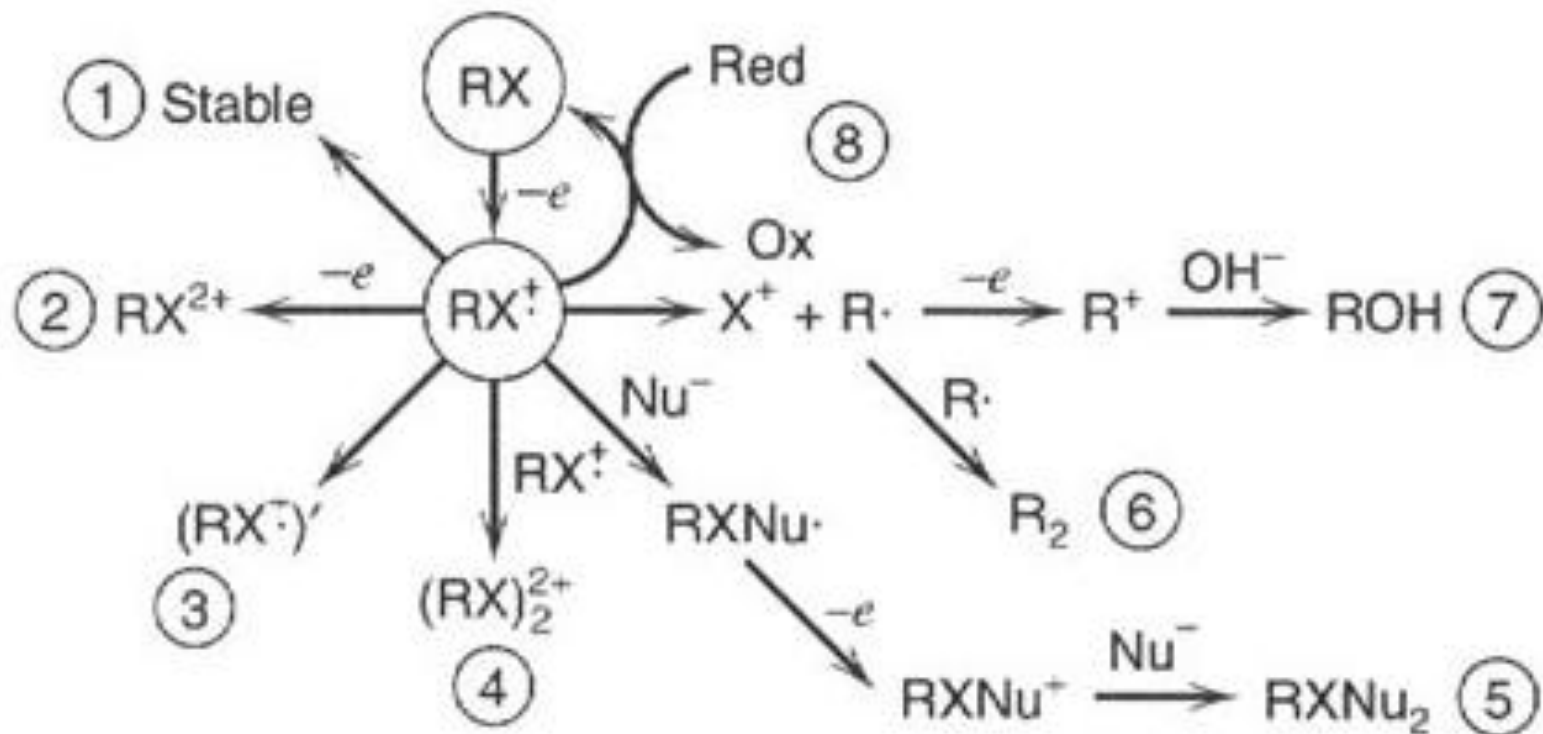


A typical example is quinone/hydroquinone systems.



(a) General reduction paths

Schematic representation of possible reaction paths following reduction and oxidation of species RX. (a) Reduction paths leading to (1) a stable reduced species, such as a radical anion; (2) uptake of a second electron (EE); (3) rearrangement (EC); (4) dimerization (EC₂); (5) reaction with an electrophile, El^+ , to produce a radical followed by an additional electron transfer and further reaction (ECEC); (6) loss of X^- followed by dimerization (ECC₂); (7) loss of X^- followed by a second electron transfer and protonation (ECEC); (8) reaction with an oxidized species, Ox, in solution (EC'). (b) Oxidation paths leading to (1) a stable oxidized species, such as a



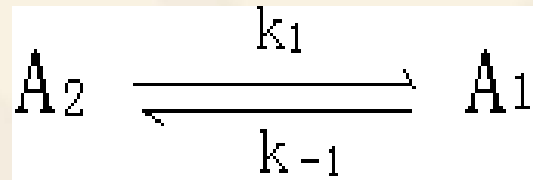
(b) General oxidation paths

Schematic representation of possible reaction paths following reduction and oxidation of species RX .

(b) Oxidation paths leading to (1) a stable oxidized species, such as radical cation; (2) loss of a second electron (EE); (3) rearrangement (EC); (4) dimerization (EC_2); (5) reaction with a nucleophile, Nu^- , followed by an additional electron transfer and further reaction (ECEC); (6) loss of X^+ followed by dimerization (ECC_2); (7) loss of X^+ followed by a second electron transfer and reaction with OH^- (ECEC); (8) reaction with a reduced species, Red , in solution (EC'). Note that charges shown on products, reactants, and intermediates are arbitrary. For example, the initial species could be RX^- , the attacking electrophile could be uncharged, etc.

CE过程:

Solution

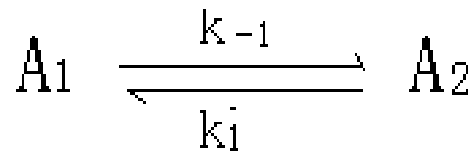


Electrode: $A_1 \pm ne \rightarrow A_3$

$$K = k_{-1}/k_1$$

EC过程:

Solution



Electrode $A_3 + ne \rightarrow A_1$

$$K = k_{-1}/k_1$$

第四章 迁移和扩散引起的物质传递

- ❖ 物质传递公式
- ❖ 迁移
- ❖ 在活性电极附近的混合迁移和扩散
- ❖ 扩散

一、物质传递公式

❖物质传递过程

快速电极反应或可逆电极反应中，电极电势和电活性物质的表面浓度始终维持Nernst关系，这样电极反应的速率 v 完全是由反应物移向电极表面(或产物移开电极表面)的物质传递速率 v_{mt} 所决定：

$$v = v_{mt} = i / (nFA)$$

物质传递过程主要有如下三种：

- (1)、**扩散**：粒子在化学位梯度(浓度梯度)下的运动。粒子从高浓度处向低浓度出扩散。
- (2)、**电迁移**：带电粒子在电场(电势梯度)作用下的运动。带正电荷粒子顺电场方向运动，带负电荷粒子逆电场方向运动。
- (3)、**对流**：粒子随溶液的流动一齐运动。溶液的流动可能是由于密度不同的自然流动，也可能是人为搅拌的强迫对流。

对于线性物质的传递，其物质传递公式为：

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial c_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x} + c_i v(x)$$

- ❖ 考察不存在对流体系，在静止条件下，即在不搅拌或没有密度梯度的静止溶液中，溶液的对流速度为0，对于线性物质传递：

$$J_i(x) = -D_i \frac{\partial c_i(x)}{\partial x} - \frac{z_i F}{RT} D_i c_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$$

- ❖ 右边各项分别代表扩散和迁移对于总物质传递的贡献。

❖ 如果物质*i*带电荷，流量 J_i 等价于电流密度，考察物质流动方向垂直，横截面为A的线性体系， $J_i = -i_i/z_iFA$ i_i 是由于物质*i*的流动在任何*x*处的电流。

❖ $-J_i = i_i/z_iFA = i_{d,i}/z_iFA + i_{m,i}/z_iFA$

$$\frac{i_{d,i}}{z_iFA} = D_i \frac{\partial c_i(x)}{\partial x}$$

$$\frac{i_{m,i}}{z_iFA} = \frac{z_iF}{RT} D_i c_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$$

❖ 式中 $i_{d,i}$ 和 $i_{m,i}$ 分别为物质*i*的扩散和迁移电流

二、迁移

❖ 在本体溶液中（离电极较远处），浓度梯度一般较小，总的电流主要由迁移来完成，所有的荷电物质都做贡献，对于物质*i*，在一个横截面积为*A*的线性物质传递体系的本体区域。

❖ $i_i = i_{m,i}$ 或
$$i_i = \frac{z_i^2 F^2 A}{RT} D_i c_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$$

❖ 物质*i*的淌度与扩散系数的关系可由Einstein-Smoluchowski公式联系起来:

❖ $u_i = z_i F D_i / RT$

❖ 因此 $i_i = z_i F A u_i c_i \frac{\partial \phi(x)}{\partial x}$

❖ 对于一个线性电场, $\frac{\partial \phi(x)}{\partial x} = \frac{\Delta E}{l}$

❖ 式中 $\Delta E/l$ 为电场在距离上电势变化为所引起的梯度。

$$i_i = \frac{z_i F A u_i c_i \Delta E}{l}$$

❖ 本体溶液中总电流可由下式给出

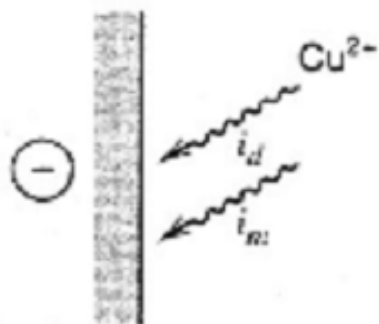
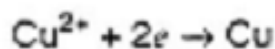
$$i = \sum_i i_i = \frac{FA\Delta E}{l} \sum_i z_i u_i c_i$$

❖ 上式即为溶液本体中的总电流

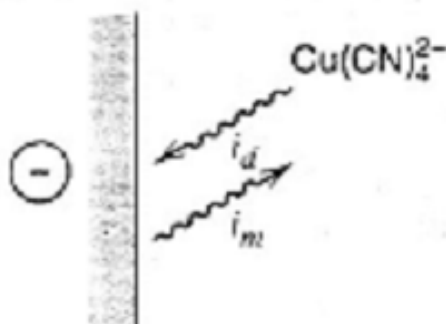
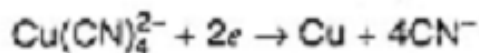
三、在活性电极附近的混合迁移和扩散

- ❖ 扩散和迁移对一种物质的流量（对应于电流）的相对贡献在给定的时间随其在溶液中位置的不同而不同，一般来讲，在电极附近，一个活性物质的传递是由两者共同完成的。电极表面电活性物质的流量控制反应速率，因而控制着外电路上的法拉第电流，该电流可分为扩散电极和迁移电流。分别反映电活性物质在电极表面流量的扩散和迁移部分。

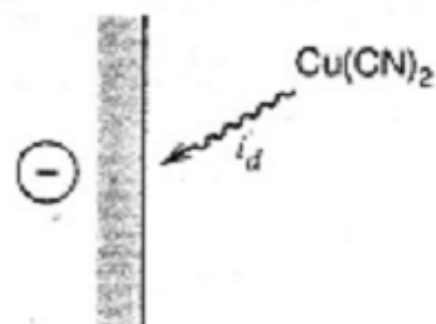
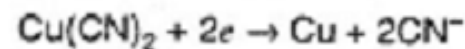
- ❖ $i = i_d + i_m$
- ❖ i_d 和 i_m 可能有相同的方向或相反的方向，取决于电场的方向和电活性物质的电荷。
- ❖ 如：三种还原过程：物质荷正电、荷负电、不荷电。



$$(a) \quad i = i_d + |i_m|$$



$$(b) \quad i = i_d - |i_m|$$



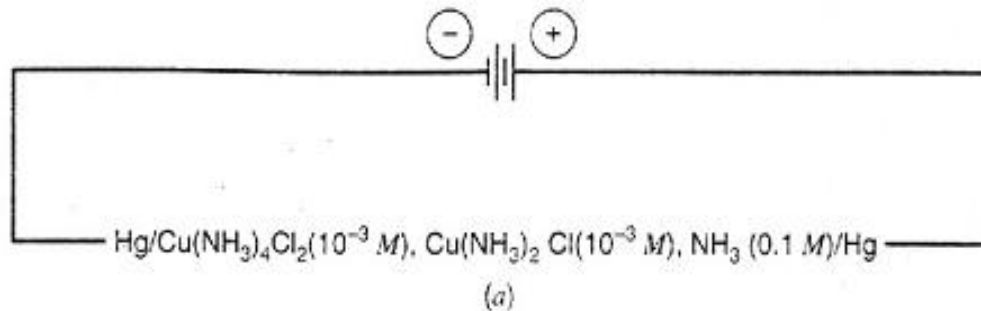
$$(c) \quad i = i_d$$

Examples of reduction processes with different contributions of the migration current: (a) positively charged reactant, (b) negatively charged reactant, (c) uncharged reactant.

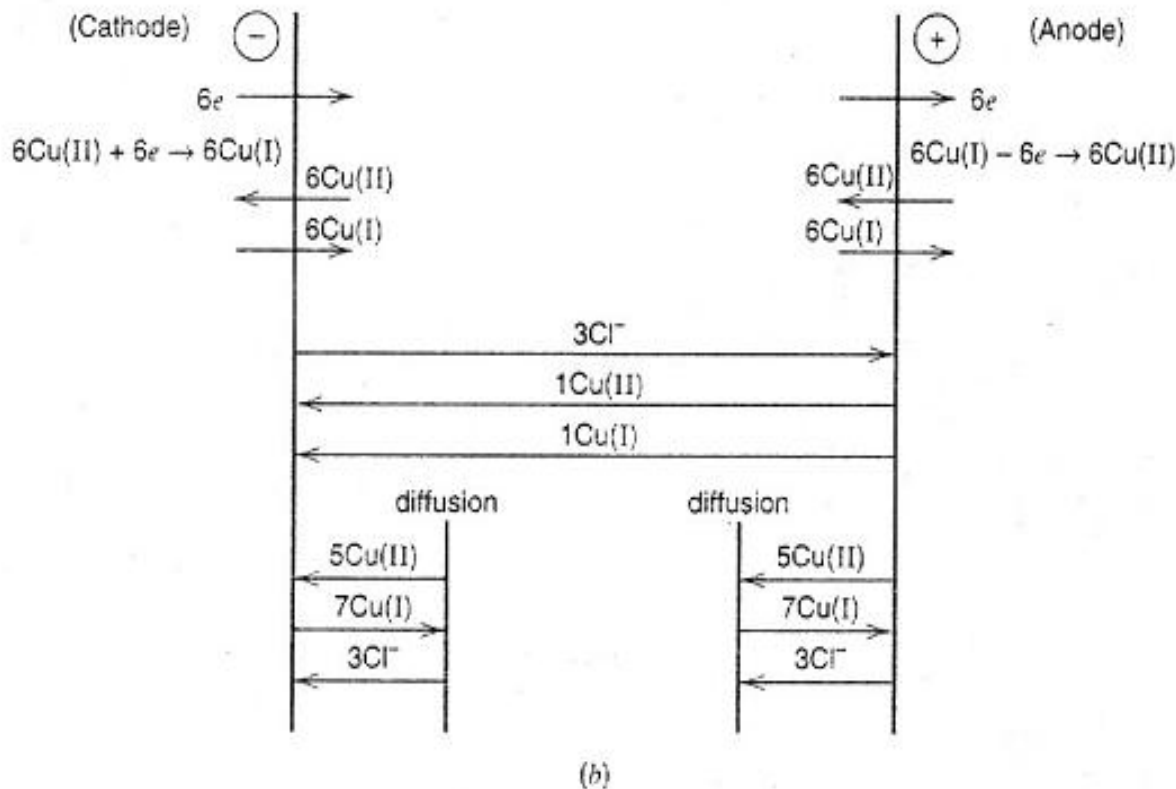
- ❖ 对于阳离子在阴极上和阴离子在阳极上反应的迁移部分和 i_d 方向相同；当阴离子在阴极上还原和阳离子在阳极上氧化时，其迁移部分和 i_d 相反。
- ❖ 对于许多电化学体系，如果迁移部分对电活性物质的流量贡献可忽略，数学处理将简化。

1、电解过程中物质的传递

- ❖ 虽然电解时，在本体溶液中是由迁移来传导电流，但在电极附近，也会发生扩散传输，因为电极附近存在电活性物质的浓度梯度。
- ❖ 在某些情况下，电活性物质到电极的流量几乎完全是由扩散完成的。



例：考虑在电极上
 电解含有 10^{-3}mol/L
 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ 、 10^{-3}
 mol/L $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ 、
 $3 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ Cl^- 的
 0.1mol/L NH_3 溶液



Balance sheet for electrolysis of the $\text{Cu}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{I})$, NH_3 system. (a) Cell schematic.

(b) Various contributions to the current when $6e$ are passed in the external circuit per unit time; $i = 6$, $n = 1$. For $\text{Cu}(\text{II})$ at the cathode, $|i_m| = (1/2)(1/3)(6) = 1$ (equation 4.3.3), $i_d = 6 - 1 = 5$ (equation 4.3.4). For $\text{Cu}(\text{I})$ at the anode, $|i_m| = (1/1)(1/6)(6) = 1$, $i_d = 6 + 1 = 7$.

- ❖ 假设所有离子的极限当量电导相等：

$$\lambda_{\text{Cu(II)}} = \lambda_{\text{Cu(I)}} = \lambda_{\text{Cl}^-} = \lambda$$

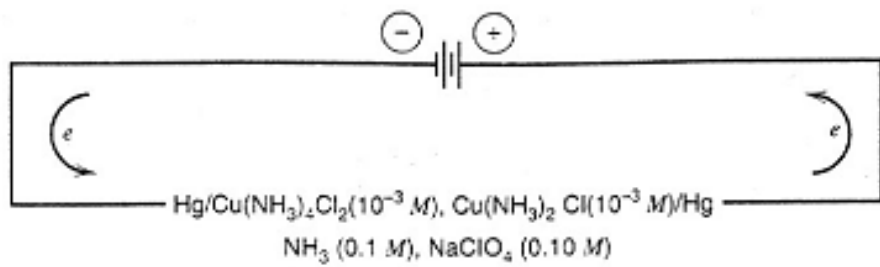
- ❖ 由物质的传导公式得到台下的迁移数：

$$t_{\text{Cu(II)}} = 1/3、t_{\text{Cu(I)}} = 1/6、t_{\text{Cl}^-} = 1/2$$

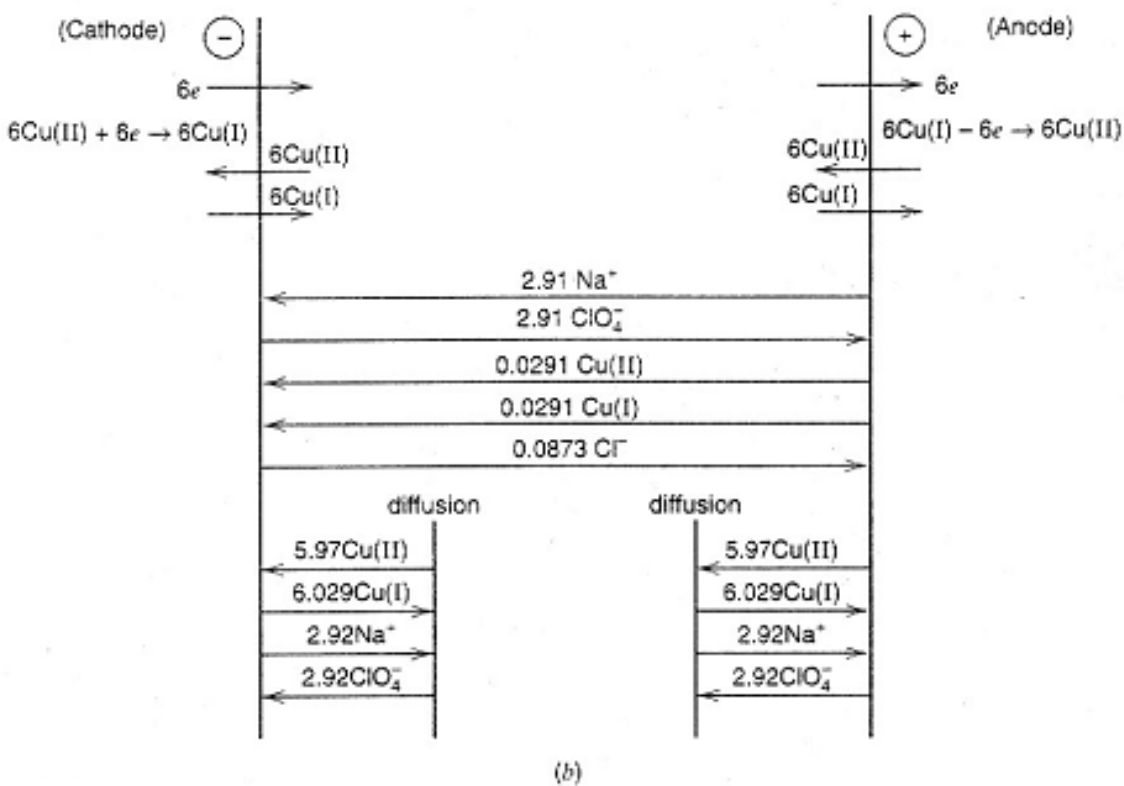
- ❖ 设单位时间内通过 $6e$ 电流，本体溶液中的迁移电流是由1个 Cu(II) 和1个 Cu(I) 朝阴极的运动，3个 Cl^- 朝阳极的运动来实现。
- ❖ 在阴极电解 Cu(II) 的电流的 $1/6$ 是由迁移完成的， $5/6$ 是由扩散完成的。氨分子不带电荷，对电流传输没有贡献，它仅起稳定+1、+2价铜离子的作用，由于溶液中总离子浓度很小，电解池的电阻相对较大。

2、支持电解质的影响

- ❖ 当溶液中离子浓度很高时，迁移数在本体和电极附近扩散层中本质上是相同的，电解质产生和移走的离子而引起的区域浓度的变化很小。但如果电解严重引起扩散层中的离子浓度相对于本体浓度的变化，迁移数将会发生很大变化，迁移电流的影响也将变大。
- ❖ 为了减小这种影响，通常在溶液中加入非电活性物质的离子（支持电解质）。



Ions in cell:
 $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+} (10^{-3} \text{ M}), \text{Cu(NH}_3)_2^+ (10^{-3} \text{ M}),$
 $\text{Cl}^- (3 \times 10^{-3} \text{ M}), \text{Na}^+ (0.1 \text{ M}), \text{ClO}_4^- (0.1 \text{ M})$
 (a)



Balance sheet for the system in Figure 4.3.3, but with excess NaClO_4 as a supporting electrolyte. (a) Cell schematic. (b) Various contributions to the current when $6e$ are passed in the external circuit per unit time ($i = 6, n = 1$). $i_{\text{Cu(II)}} = [(2 \times 10^{-3}) \lambda / (2 \times 10^{-3} + 10^{-3} + 3 \times 10^{-3} + 0.2 \lambda)] = 0.0097$. For Cu(II) at the cathode, $|i_m| = (1/2)(0.0097)(6) = 0.03, i_d = 6 - 0.03 = 5.97$.

在没有搅拌和静止溶液中，传质主要是由电迁移和扩散共同完成的，当加入过量支持电解质后，主要由扩散完成的。

- ❖ 过量的支持电解质的加入，几乎消除了迁移对于电活性物质传递的影响，简化了电化学体系的数学处理（无迁移电流项）。
- ❖ 除了降低迁移电流的贡献，支持电解质还有其它的重要功能：
 - ❖ 降低了溶液电阻，因此降低了在工作电极和参比电极之间的未补偿电阻降，提高了对工作电极电势的控制和测量精度。
 - ❖ 降低了电池中电能的消耗，简化了测量仪器。
 - ❖ 建立溶液组分（pH、离子强度、配合剂）以控制反应条件。

- ❖ 在分析应用中，由于高浓度的电解质的存在，经常作为缓冲溶液，可降低或消除样品的基体效应。
- ❖ 支持电解质可确保双电层的厚度相对于扩散层很薄，即使在电极上有离子的产生和消耗，仍可保持整体溶液中均一的离子强度。
- ❖ 缺点：浓度大，杂质带来的严重干扰（自身法拉第电流、与电极过程的产物发生反应、吸附在电极表面改变动力学行为、改变电池中介质的性质等）。
- ❖ 大多数电化学研究是根据溶剂和感兴趣的电极过程而选择支持电解质。

四、扩散

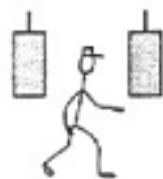
Δ

1、扩散的微观描述

扩散，通常导致一个混合体的均匀化，是通过一个“无序行走”（随机散步）（random walk—random flight）过程发生的。对于一维的随机散步，可得到一个简单图象，考虑一个被限定在线性轨道上的分子，受到溶剂分子的碰撞而建立的布朗运动，每单位时间 τ ，其运动的步长为 l ，经过时间 t 后，分子将在什么地方，对此只能回答分子处于某个不同的位置的概率。

行走的微观图像和Fick定律中扩散系数的桥梁

- ❖ 若 $t=0$ 时，分子集中在一条线上，在时间 t 时，分子将如何分布的？（喝醉酒的水手问题）
- ❖ 一个从酒吧喝得大醉的水手，他随意的左右摇晃（每摇晃一步的距离为 l ，每 τ 秒走一步），在一定的时间 t 后，这个水手倒在街上某一距离的概率是多少？

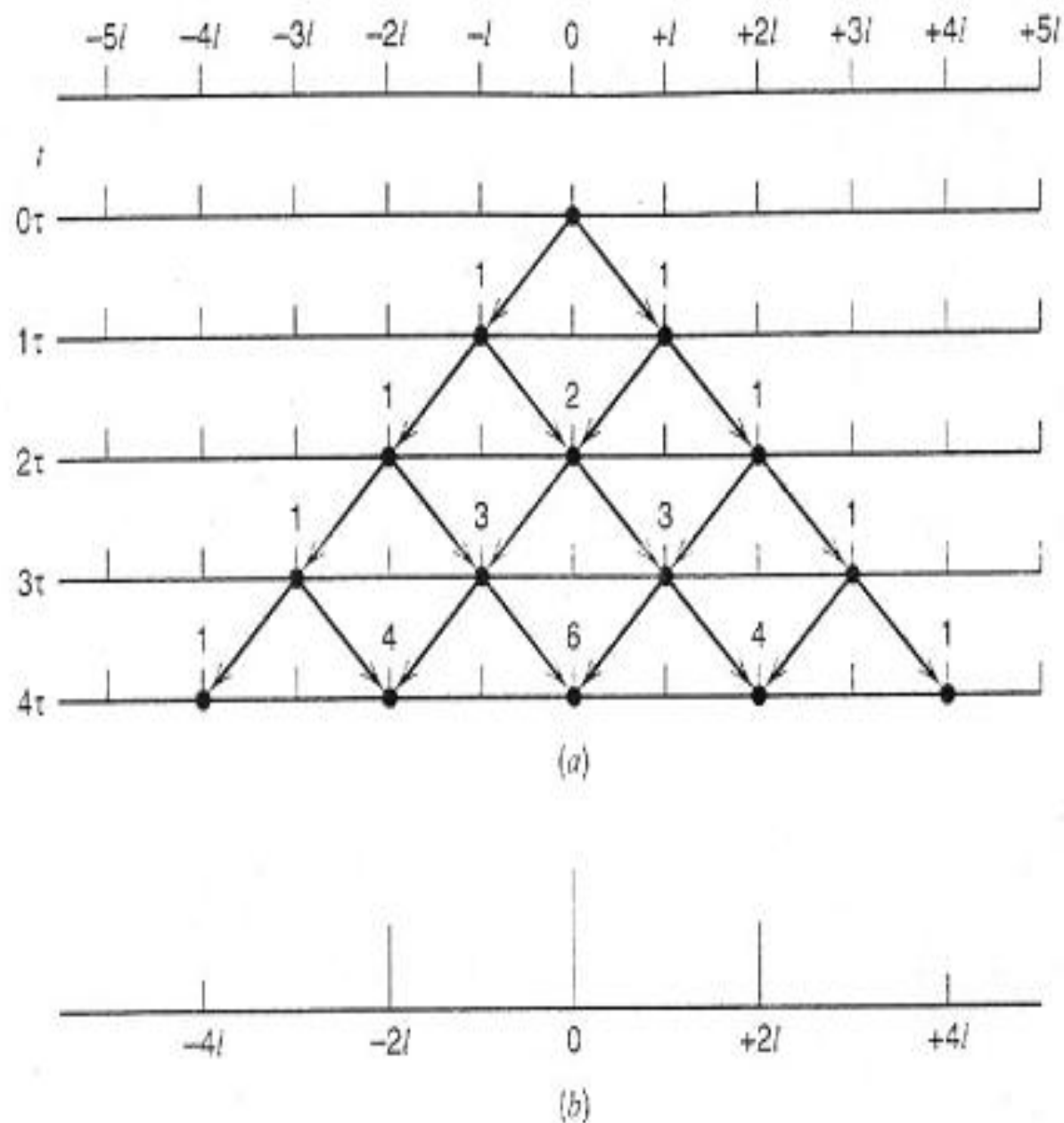


The one-dimensional random-walk or "drunken sailor problem."

❖ 在随机散步中，在任何耗去的周期内可能经过的所有途径近乎是相等的，因此分子到达的任何特定点的概率简单地说就是到达该点的途径除以到达所有可能点的总算途径数。

见下图

❖ 在时间 τ ，分子到达 $+l$ 和 $-l$ 处的概率几乎相等，在 $+2l$ 、 0 和 $-2l$ 处的相对概率分别是1、2、1。



(a) Probability distribution for a one-dimensional random walk over zero to four time units. The number printed over each allowed arrival point is the number of paths to that point. (b) Bar graph showing distribution at $t = 4\tau$. At this time, probability of being at $x = 0$ is $6/16$, at $x = \pm 2l$ is $4/16$, and at $x = \pm 4l$ is $1/16$.

- ❖ $\bar{\Delta}$ 平均距离 (average distance— $\langle x \rangle$)
- ❖ $\bar{\Delta}^2$ 平均平方位移 (mean square displacement— $=2Dt$)
- ❖ 平均平方距离 (mean square distance— $\langle x^2 \rangle$)
- ❖ $\bar{\Delta}^2 = 2Dt$
- ❖ Einstein-Smoluchowski 公式。它是连接离子无序行走的微观图像和Fick定律中扩散系数的桥梁。

在时间 t 时的位移的平均平方根是

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2Dt}$$

此公式提供了一个估算扩散层厚度的简易方法（例如，在一定的时间内，产物分子从电极平均移动多远）。

对于水溶液一个典型的 D 值是 $5 \times 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$ ，这样扩散层的厚度在1毫秒时为 10^{-4}cm ，在0.1秒时为 10^{-3}cm ，在10秒时为 10^{-2}cm 。

2、扩散定律

描述扩散的公式：

Fick's first law(菲克第一定律): $J = -D \frac{\partial c}{\partial x}$

Fick's second law(菲克第二定律): $\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$

Fick定律是描述物质的流量和浓度与时间和位置间函数关系的微分方程。

3、电化学问题的边界条件

- ❖ 在求解电化学问题中的传质部分时，要写出每种溶解的物质的扩散方程式，这些方程的解，要得到作为 x 和 t 的函数的 C_O 、 C_R …的公式。
- ❖ 对于每种扩散的物质都需要一个初始条件（在 $t=0$ 时的浓度分布）和两个边界条件（在某一定 x 时的可通用的函数）。

❖ 典型的初始和边界条件 包括以下几项:

❖ 初始条件:

$$C_O(x,0)=f(x)$$

如果实验开始时, O的本体浓度是 C_O^* , 且在
本体中分布是均匀的, 则初始条件为:

$$C_O(x,0)= C_O^*$$

如果最初溶液中没有R, 则:

$$C_R(x,0)=0$$

❖ 半无限边界条件:

电解池与扩散层相比, 通常要大得多, 因此电解池壁附近的溶液不因电解过程而改变, 通常可假设在距离电极较远处 ($x \rightarrow \infty$), 浓度为一恒定值, 因此典型的初始条件:

$$\lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x,t) = C_O^* \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x,t) = 0$$

❖ 对于薄层电化学池, 池壁距离为 l , 与扩散层在同一数量级, 必须用 $x=l$ 处的边界条件代替 $x \rightarrow \infty$ 处的边界条件。

❖ 电极表面边界条件

此边界条件通常与电极表面浓度或浓度梯度有关，如在一个控制电势的实验中，可能有

$$C_O(0,t)=f(E)$$

$$C_O(0,t)/C_R(0,t)=f(E)$$

式中， $f(E)$ 为某种电极电势的函数，它可从一般的电流-电势特性曲线导出，或是它的一种特殊的情况（如Nernst公式）

- ❖ 如果电流是一个被控制的量，边界条件可通过在 $x=0$ 处的流量表示。
- ❖ $-J_O(0,t)=i/nFA=D_O[\partial C_O(x,t)/\partial x]_{x=0}=f(t)$
- ❖ 在一个电极反应中，物质守恒也很重要，当O转化为R，且在溶液中都溶解，那么对于电极上进行电子转移的每个O相应地必须有一个R产生，因此：
- ❖ $D_O[\partial C_O(x,t)/\partial x]_{x=0}+D_R[\partial C_R(x,t)/\partial x]_{x=0}=0$

4、扩散方程的解

❖ 稳定扩散和非稳定扩散

稳定扩散：电极表面附近溶液中某一点的离子浓度不再随时间而变化，这时所达到的扩散状态称作稳定扩散

如果离子浓度不仅是位置函数，而且还随时间变化，称作非稳定扩散或暂态扩散过程。

对于平板电极的一维扩散，在稳定扩散条件下： $\frac{dc}{dt} = 0$

稳态扩散电流为

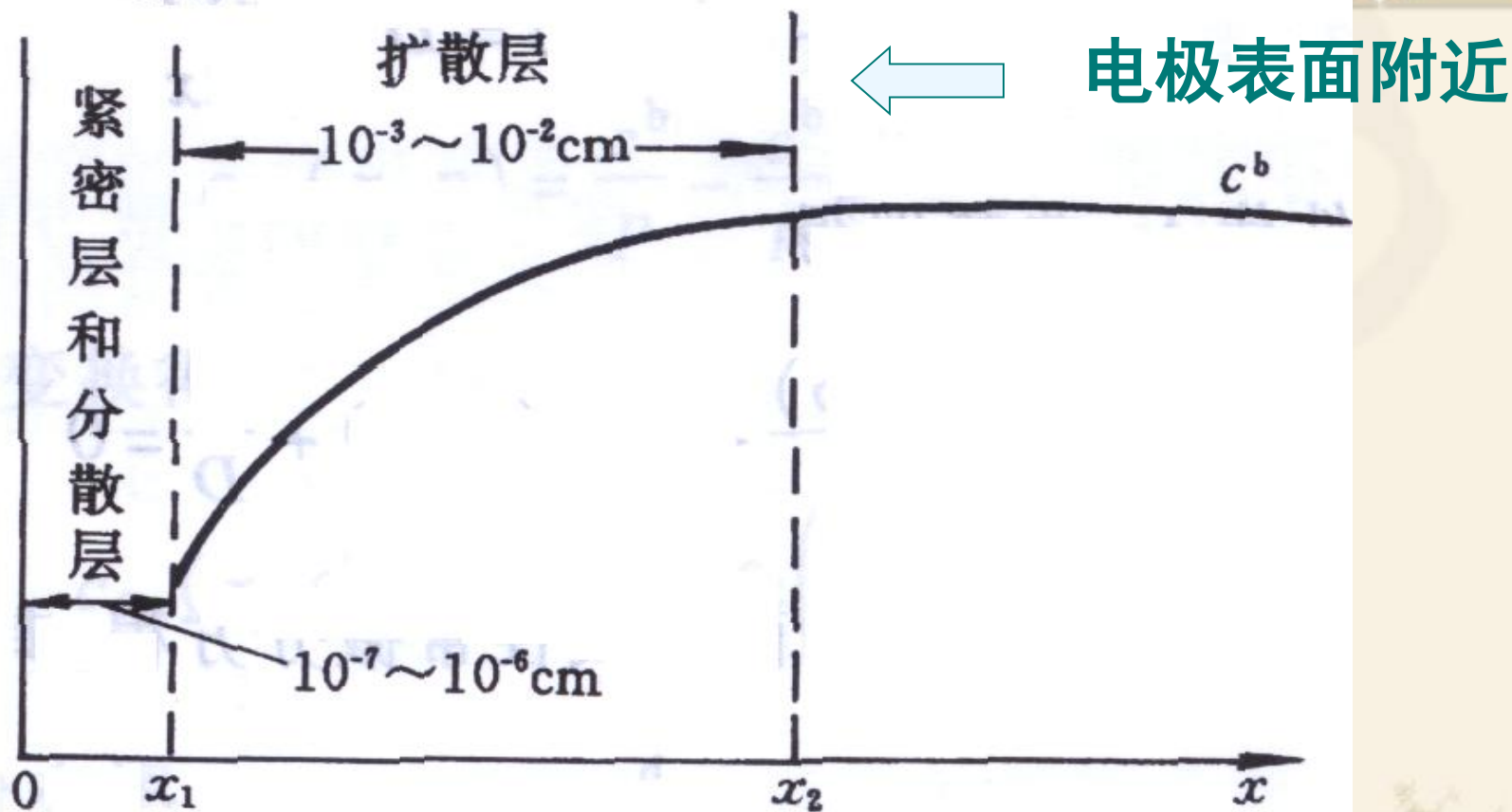
$$\frac{i}{nFA} = D \frac{c^b - c^s}{d}$$

$$\frac{dc}{dx} = \text{常数}$$

扩散层的厚度 d 可以由如下公式估计： $d \approx (2Dt)^{1/2}$

电极

溶液



电极表面附近各层厚度示意图

$$D(\partial c / \partial x)_0 = D(c^b - c^s) / \delta = D(c^b - c^s) / d$$

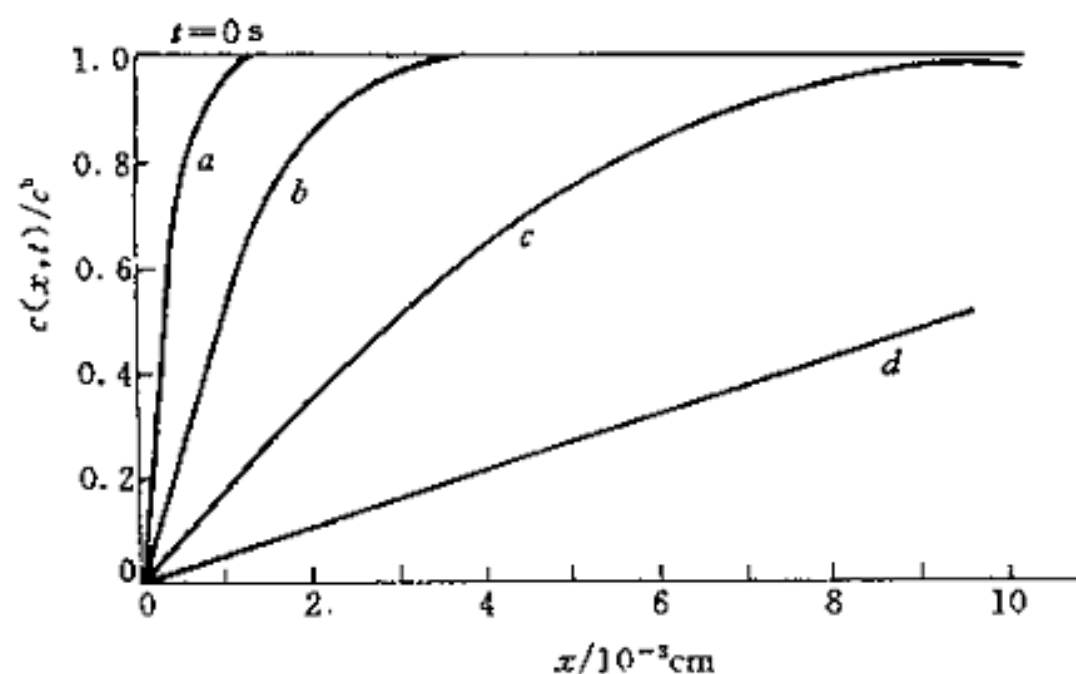
这里 δ 或 d 称为扩散层的厚度 (δ 或 d 以外的溶液由于对流或搅拌控制, 浓度保持恒定)

非稳态扩散方程的求解

平板电极一维扩散:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2}$$

Laplace 变换求解和浓度分布图



$$\frac{c_{\text{Ox}}(x,t)}{c^b} = \text{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$$

扩散层浓度分布图 $D = 10^{-5}\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

时间: $a = 0.01\text{ s}$; $b = 0.1\text{ s}$; $c = 1\text{ s}$; $d = 10\text{ s}$

旋转圆盘电极的稳态扩散

扩散+对流

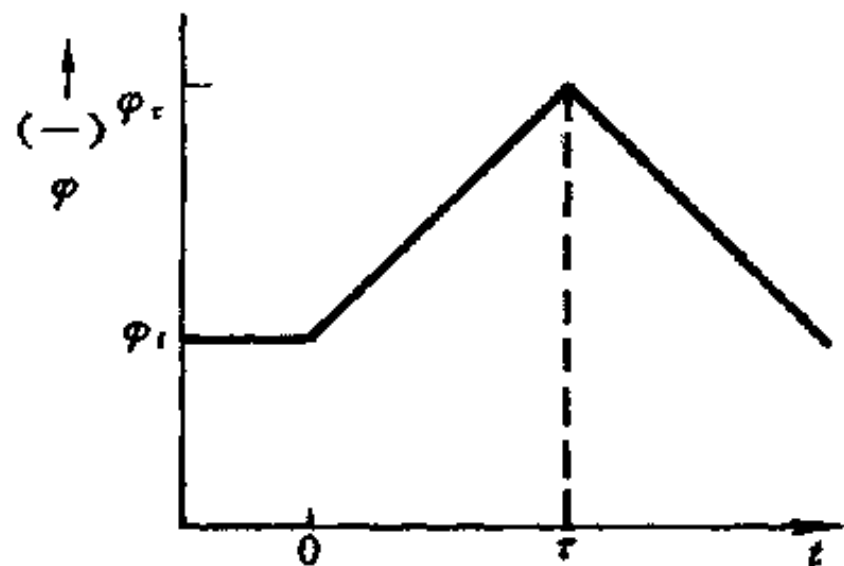
$$i_l = 0.62nFA C_{Ox}^b D_{Ox}^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

(See Bard and Faulkner's book:

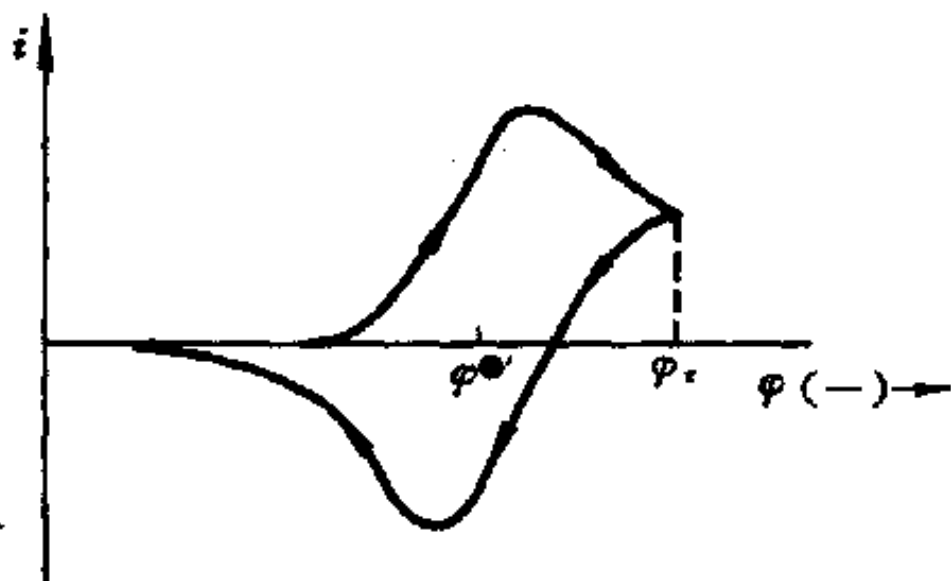
数值模拟(Simulation)

许多偏微分方程没有数值解，只能采用数值模拟的方法解

(Electroanalytical Chemistry, ed. A.J.Bard, S.W.Feldberg 所写的章节)



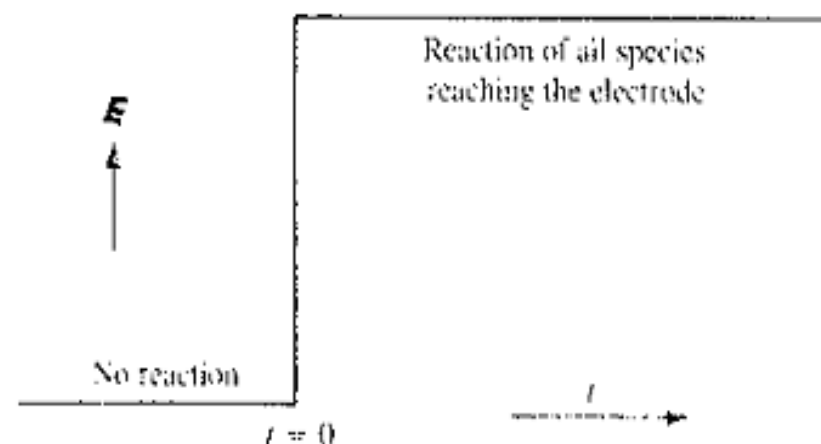
(a)



(b)

循环伏安法的控制电位信号(a)和电流响应(b)

电位阶跃下的电化学反应(Chronoamperometry, 计时安培法)

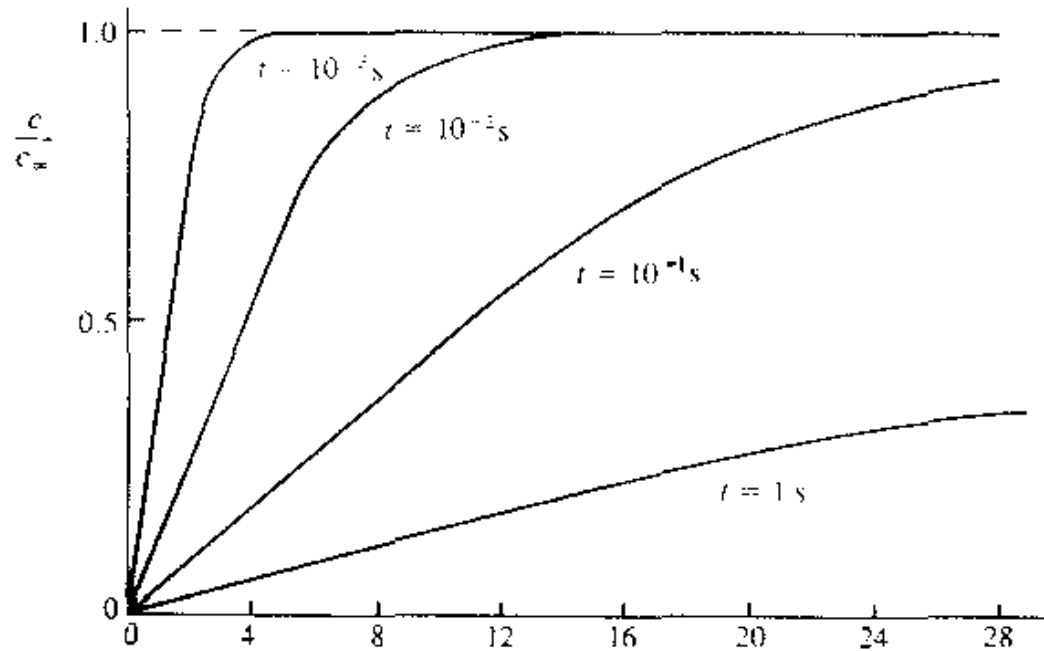


Potential step to obtain a diffusion-limited current of the electroactive species.

对于一个平板电极，是在一个半无限线性扩散的条件下，其电流为：

$$I = nFAD(\partial c / \partial x)_0$$

扩散控制电流方程(Cottrell 公式): $I(t) = I_d(t) = nFAD^{1/2}c^b/(\pi t)^{1/2}$



Variation of concentration with distance at a planar electrode for various values of t after the application of a potential step.

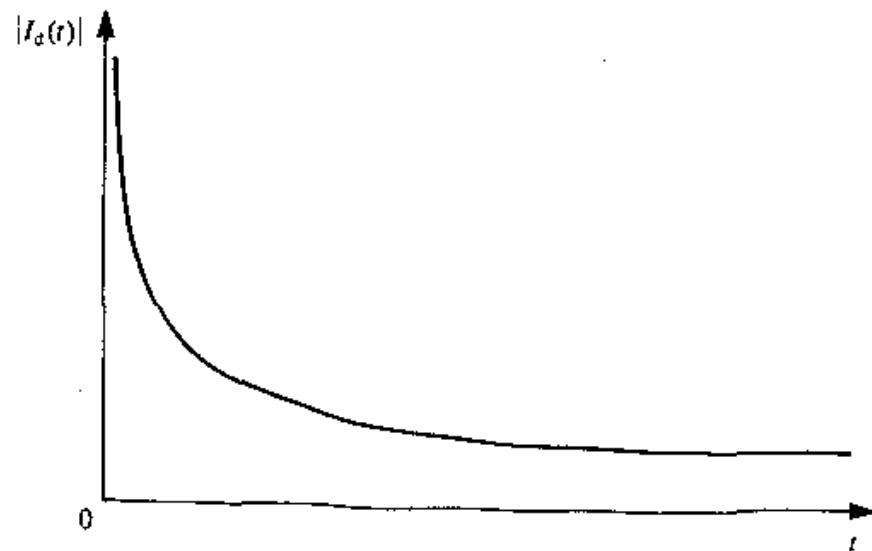


图5.11 Variation of current with time according to the Cottrell equation.

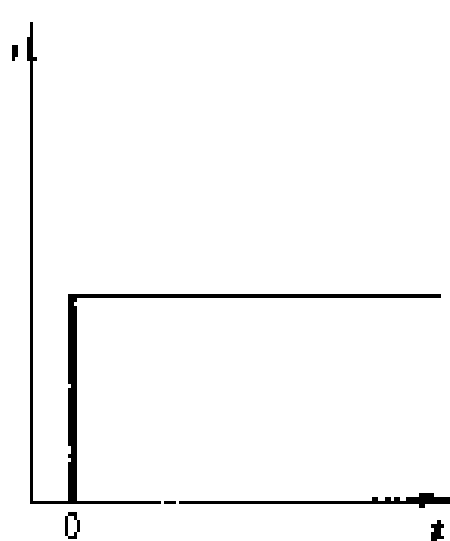
对于一个球形电极(半径 r_0)其扩散控制电流方程:

$$I_d(t) = nFADc^b [1/(\pi Dt)^{1/2} + 1/r_0]$$

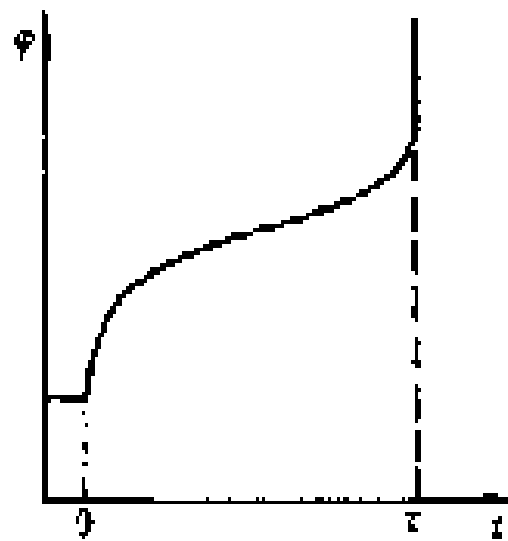
有两种极限情况需要考虑:

- (1) t 很小: 上述公式右边的第二项可以忽略不计, 电极的球形本质不重要;
- (2) t 较大: 上述公式右边的第二项起主要作用, 代表一个稳态电流。由于对流的影响, 对于常规的电极很难达到稳态电流。电极的半径越小, 达到稳态的时间越短。

电流阶跃下的电化学反应(Chronopotentiometry, 计时电位法)

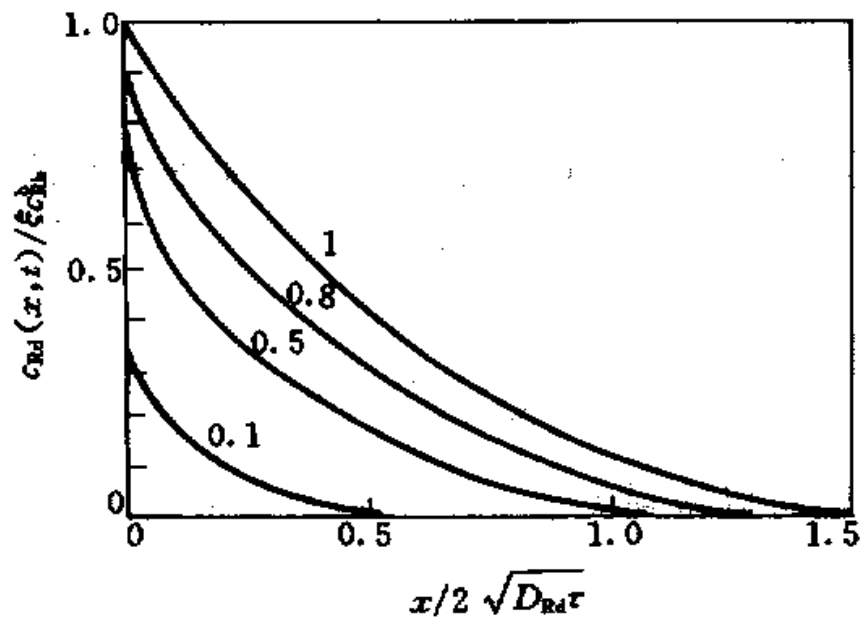
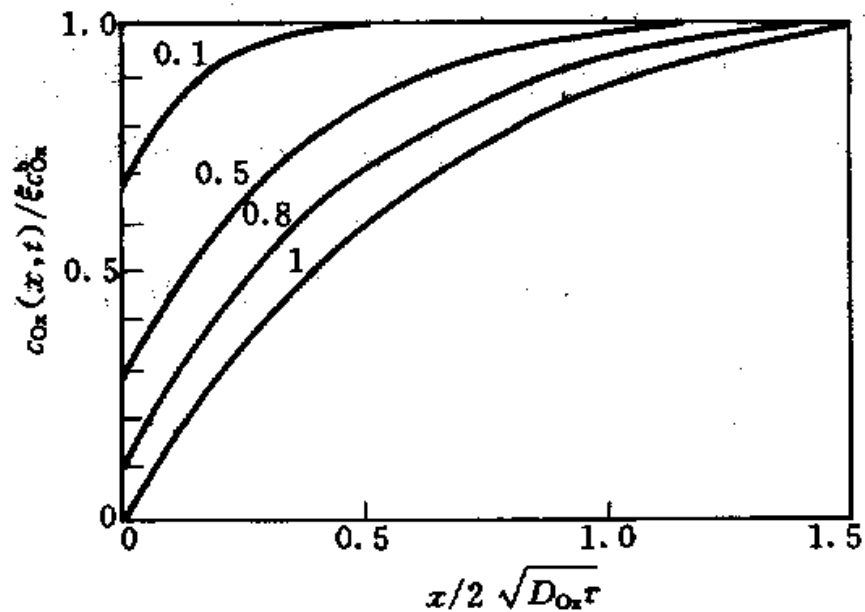


(a)



(b)

恒电流法的电流控制信号(a)电势响应信号(b)



恒电流下不同时刻 t/τ (图中数字表示) 的浓度图

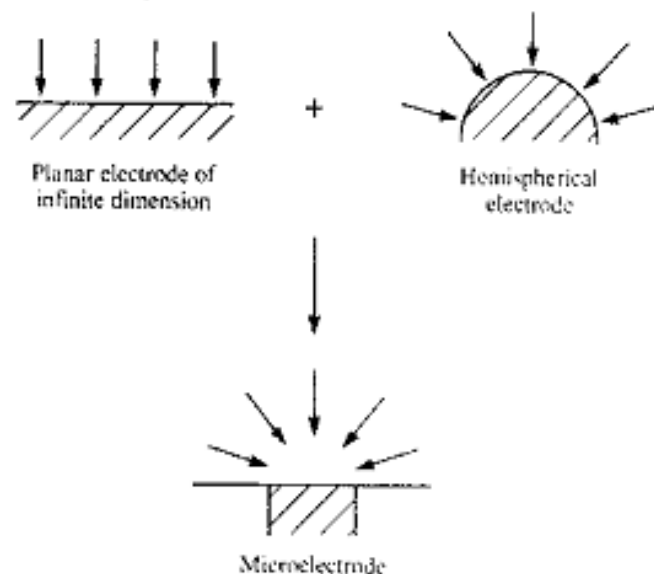
Sand 方程:

$$i\tau^{1/2}/c_{ox}^b = 0.5nFA(\pi D)^{1/2} \\ = 85.5nA(D)^{1/2}$$

微电极 (Microelectrodes)(Ultramicroelectrodes, 超微电极)

微电极是指电极最少有一维的大小在 μm 级，例如 $\leq 20\mu\text{m}$ 。

常见的微电极的形状有：球形、半球形、圆盘、环和线状。



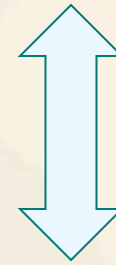
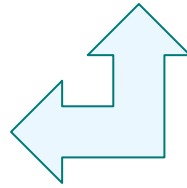
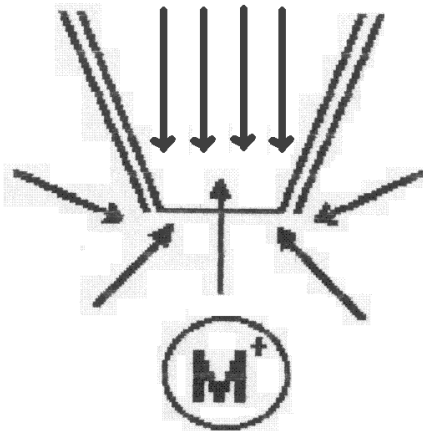
Schematic diagram showing the uniform current density for planar and spherical/hemispherical electrodes, and the non-uniform accessibility of the disc microelectrode.

对于半球形电极，其扩散控制电极： $I = 2\pi nF r_0 D c^b$

对于平面圆盘电极，其扩散控制电极： $I = 4nFaDc^b$

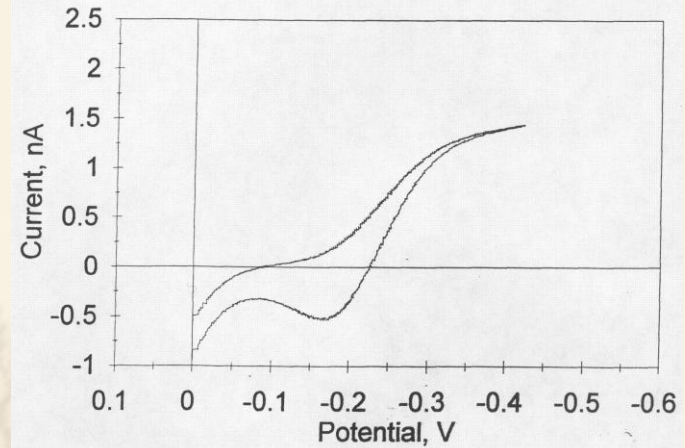
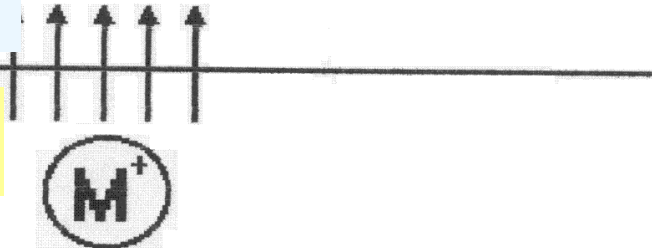
MICROPIPETET

Asymmetric Diffusion Field



Aqueous Phase

Organic Phase



电荷在支撑在微、纳米玻璃管上的液/液界面的扩散模式

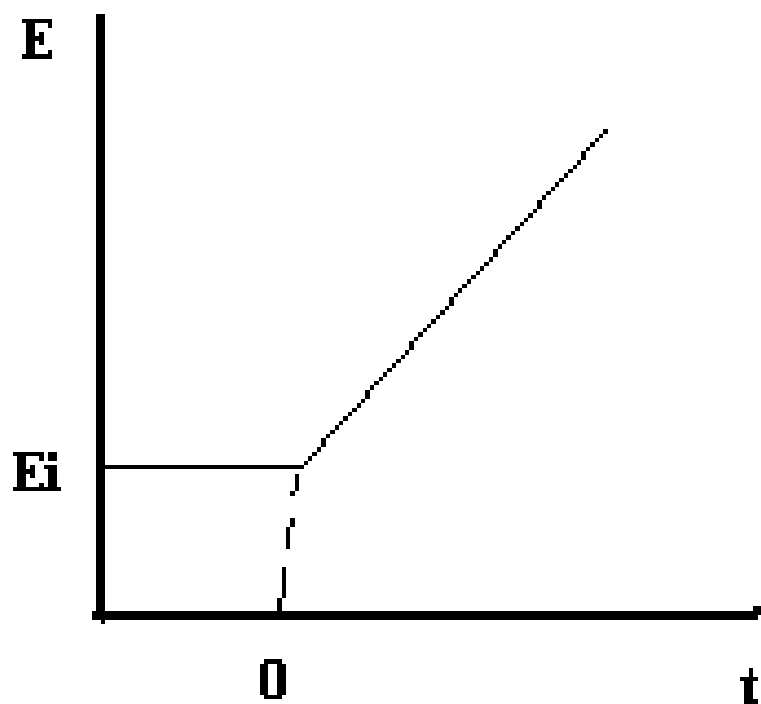
第五章 电化学方法与技术

- ❖ 线性扫描伏安法
- ❖ 循环伏安法
- ❖ 计时分析法
- ❖ 脉冲伏安法
- ❖ 方波伏安法
- ❖ 交流伏安法
- ❖ 溶出伏安法
- ❖ 交流阻抗法

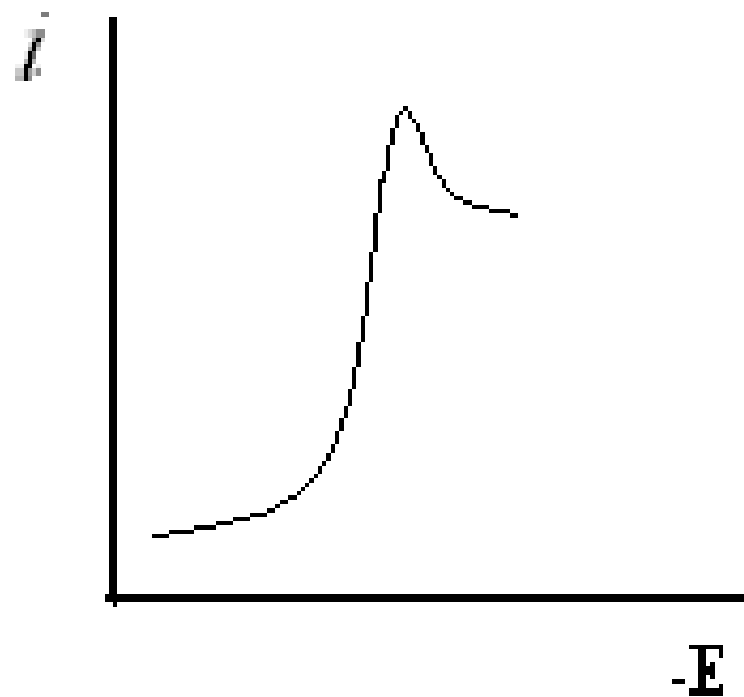
一、线性扫描伏安法 (LSV)

❖ 1、概述

- ❖ 定义：将一快速线性变化电压施加于电解池上，并根据所得的电流-电压曲线进行分析的方法。
- ❖ 主要特点：加电压的速率很快。
- ❖ $E = E_i - vt$
- ❖ 式中 E_i 为起始电位， v 电压扫描速率， t 为时间， E 为扫描开始后任一时间的电位。



线性扫描伏安法
电压-时间曲线



线性扫描 i - E 曲线
(扫描速率快呈峰形)

- ❖ 由于扫描速率快，记录的*i-E*曲线呈峰形。
- ❖ 欲记录这种快速扫描的*i-E*曲线，必须有配套响应快速的显示仪器，如以滴汞电极为极化电极，示波器记录*i-E*曲线，称线性扫描示波极谱法或单扫描示波极谱法。

- ❖ 2、线性扫描伏安理论
- ❖ 可逆波
- ❖ 受扩散控制的电流Randles-Sevcik方程式
- ❖ 电极反应： $Ox+ne \rightleftharpoons Red$
- ❖ 假设：电极反应可逆；电解前溶液只有 Ox ，其浓度为 C^* ； Ox 和 Red 均溶于溶液中；扩散为线性扩散。
- ❖ 电极上的扩散方程为：

$$\frac{\partial c_{Ox}(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{Ox}(x, t)}{\partial x^2}$$

❖ 解上述方程的起始条件:

❖ $t=0 \quad x \geq 0 \quad C_{\text{Ox}}=C^* \quad C_{\text{Red}}=0$

❖ 根据Nernst方程, 得到电极电位与去极化剂浓度的关系:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left[\frac{f_{\text{Ox}} C_{\text{Ox}}(0, t)}{f_{\text{Red}} C_{\text{Red}}(0, t)} \right]$$

❖ 电极电位是时间的线性函数: $E = E_i - \nu t$

❖ 代入上式即得:

$$\frac{C_{\text{Ox}}(0, t)}{C_{\text{Red}}(0, t)} = \frac{f_{\text{Red}}}{f_{\text{Ox}}} \exp \left[\frac{nF}{RT} (E_i - E^0) \right] \exp \left[-\frac{nF}{RT} \nu t \right]$$

- ❖ 从上式可见，当电解 t_s 时，电极表面 O_x 和 Red 的浓度之比是 v 和 t 的函数。
- ❖ 在电极表面， O_x 和 Red 的流量之和等于0，根据起始条件和边界条件，求解扩散方程，即可求得电极表面的流量。25°C时，峰电流为

$$i_p = 2.69 \times 10^{-5} n^{3/2} D_{Ox}^{1/2} v^{1/2} AC^*$$

式中： i_p 为峰电流(μA)， D_{Ox} 为扩散系数(cm^2/s)， A 电极面积(cm^2)， v 扫描速率(V/s)。

- ❖ 峰电位与半波电位的关系:
- ❖ 对于阴极过程: $E_{pc} = E_{1/2} - 1.1RT/nF$
- ❖ $E_{pc} = E_{1/2} - 28.5/n$ (mV) (25°C)
- ❖ 对于阳极过程: $E_{pc} = E_{1/2} + 1.1RT/nF$
- ❖ $E_{pc} = E_{1/2} + 28.5/n$ (mV) (25°C)
- ❖ 由于峰的变宽, 峰电势可能不易确定, 使用 $i_{p/2}$ 处的半峰电势会更方便。
- ❖ $E_{p/2} = E_{1/2} + 1.09RT/nF = E_{1/2} + 28/n$ (mV) (25°C)

- ❖ $E_{1/2}$ 位于 E_p 和 $E_{p/2}$ 之间，对于可逆波：
- ❖ $|E_p - E_{p/2}| = 2.20RT/nF = 56.5/n(\text{mV})(25^\circ\text{C})$
- ❖ 对于可逆波， E_p 与扫描速度无关，而 i_p 及任一点的电流则正比于 $\nu^{1/2}$ 。
- ❖ 在LSV中 $i_p/\nu^{1/2}C_{ox}^*$ (电流函数)取决于 $n^{3/2}$ 和 $D_{ox}^{1/2}$ ，若已知 D_{ox} ，就可确定电极反应的电子数 n ， D_{ox} 一般可以从其它分子大小相同、结构类似物质的已知 n 值的LSV中得到。

❖ 影响峰电流的因素

- ❖ 去极化剂的浓度 C^* ：当其它条件一定时，峰电流 i_p 与被测物质的浓度成正比。
- ❖ $i_p = KC^*$ -- 定量分析基础
- ❖ 电极反应电子数 n ：当其它条件一定时， $i_p = Kn^{3/2}$ ，对于同一浓度的不同离子， n 越大 i_p 越大，同时 n 也决定峰宽， n 越大，峰宽越窄。
- ❖ 扫描速率：当其它条件一定时， $i_p = Kv^{1/2}$ 。扫描速度越大，峰电流越大，但扫描速度增大时，充电电流也增大。

- ❖ 双电层电容的影响
- ❖ 使用静止的面积固定的电极，在电势阶跃实验中，其充电电流在几倍时间常数（ $R_u C_d$ 电阻和电容的乘积）的时间后消失，但在电势扫描实验中，电势是连续不断变化，充电电流总是存在的。其值为：
 - ❖ $|i_c| = AC_d v$ 。
- ❖ 所以必须用充电电流作基线测量法拉弟电流，对线性扩散， i_p 与 $v^{1/2}$ 成正比，而 i_c 与 v 成正比，所以在高速下， i_c 更明显。

$$\frac{|i_c|}{i_p} = \frac{C_d \nu^{1/2} \times 10^{-5}}{2.69 n^{3/2} D_{ox}^{1/2} C^*}$$

- ❖ 显然在高扫速、低浓度时，充电电流对扫描曲线干扰最大，这一点限制了可用的最大扫速和灵敏度。
- ❖ 实际上，恒电势仪控制的是 $E+iR_u$ ，而不是真正的工作电极电势，电势扫描中的电流随时间不断变化，因而控制电势的误差相应也是变化的。

❖ 若 $i_p R_u$ 和测量精度相当，扫描将不会是线性的，另一方面，充电电流达 $\Delta C_d \nu$ 的大小也需要时间，这个时间依赖于电极时间常数。 R_u 的影响使波形变平坦，还原峰负移，电流是随 $\nu^{1/2}$ 增加，扫速越高 E_p 偏移越大，所以大的 R_u 使 E_p 成为扫速的函数，这在表观上与异相动力学行为相近，会引起误解。

- ❖ 对于超微电极， $i_p R_u$ 不象大电极上那样严重地干扰电势控制和电流响应，所以在超微电极上可以使用高扫速。超微电极的 $R_u C_d$ 较小，对伏安图的干扰也小，但法拉弟电流也是叠加在充电电流上。实际工作中，可使用仪器硬件扣除充电电流的干扰。
- ❖ 限制快速扫描的另一个因素是少量活性物质的吸附或电极表面的法拉弟改变（表面氧化）。

不可逆波:

- ❖ 对电极反应: $\text{Ox} + n\text{e} \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} \text{Red}$
- ❖ 假设: 电流由电极反应速率控制; 超电压大于 $0.12/n\text{V}$, 逆反应可忽略; 电极电位是时间的线性函数 $E = E_i - vt$; 电极上的扩散为线性扩散。
- ❖ 电极反应的偏微分方程为

$$\frac{\partial c_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{\text{Ox}}(x, t)}{\partial x^2}$$

- ❖ 求解方程:
- ❖ 起始条件: $t=0, x=0$ $C_{\text{ox}}=C^*, C_{\text{Red}}=0$
- ❖ 边界条件: $t>0, x \rightarrow \infty, C_{\text{ox}}(x,t)=C^*, C_{\text{Red}}(x,t)=0$; $t>0, x=0$ 时电流受扩散和电极反应速率控制。
- ❖ 求解方程即可得到25°C时, 峰电流公式:

$$i_p = 3.01 \times 10^5 n(n_\alpha \alpha)^{1/2} D_{\text{ox}}^{1/2} \nu^{1/2} AC^*$$

- ❖ 式中 α 为转移系数, n_α 为电极反应中决定速率步骤的电子转移数。

- ❖ $\alpha < 1$, $n_\alpha \leq n$, 因此不可逆过程的峰电流小于可逆过程的峰电流, 过程愈不可逆, 峰电流越低, 对于完全不可逆过程, 如氧在汞电极上还原, 甚至不出现峰, 这样可减小氧波对测定的干扰。
- ❖ 不可逆过程的峰电流仍与 C^* 和 $\nu^{1/2}$ 成正比。
- ❖ 不可逆过程的峰电位和半峰电位为:
- ❖ $E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_\alpha F} (0.780 + 0.51 \ln \alpha n_\alpha D_{ox} F \nu / RT - \ln k_f)$
- ❖ $E_{p/2} = E_p + 0.048 / \alpha n_\alpha$

- ❖ 峰电位与 C^* 无关，而与 α 、 k_f 、 ν 有关，阴极峰电位随扫描速率的增加，而向负电位移动，如已知 αn_a 及其它数值，可求出反应速率常数 k_f 。
- ❖ **注意：**反应的可逆性与扫描速率有关，在低扫速下，表现为可逆行为的反应，在高扫速下，可能显示出不可逆性，当电子转移反应的速率与传质速率相比，不足以维持Nernst方程时，体系的可逆过程向不可逆过程转变。

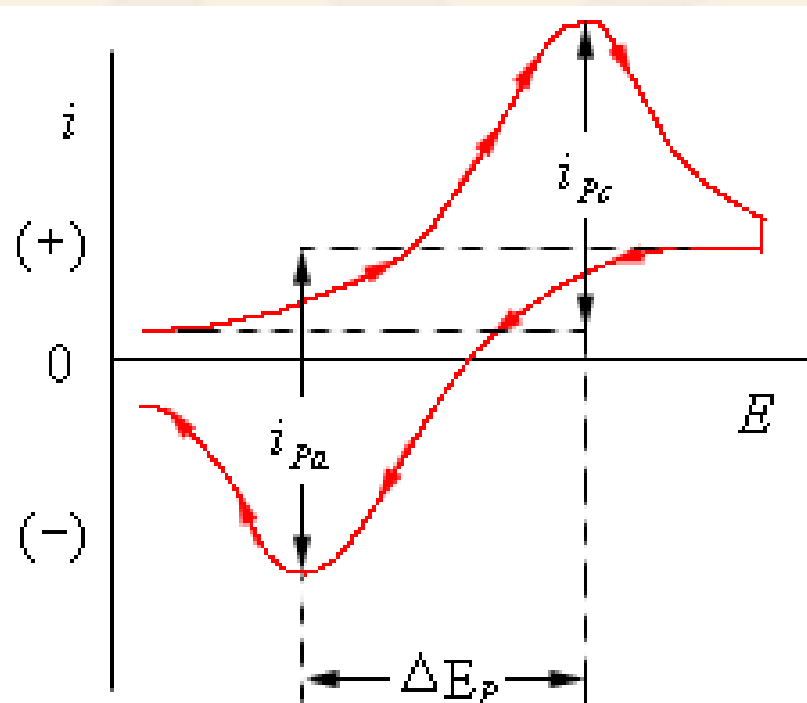
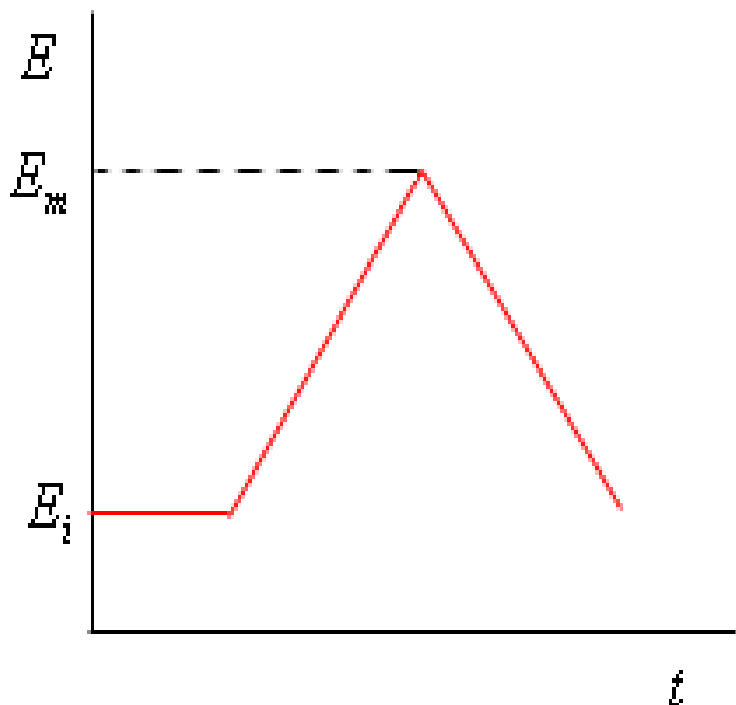
二、循环伏安法

- ❖ 1938年Matheson and Nichols首先采用循环伏安法，1958年Kemula and Kubli发展了这种方法，并将其应用于有机化合物电极过程的研究，此后，这种方法得到广泛的应用。循环伏安法可用于研究无机化合物电极过程的机理，有机化合物氧化还原机制，双电层、吸附现象和电极反应动力学。

1、基本原理

- ❖ 循环伏安法是将线性扫描电压施加在电极上，从起始电压 E_i 沿某一方向扫描到终止电压 E_s 后，再以同样的速度反方向扫至起始电压，完成一次循环。当电位从正向负扫描时，电活性物质在电极上发生还原反应，产生还原波，其峰电流为 i_{pc} ，峰电位为 E_{pc} ，当电位从负向正扫描时，电极表面的还原态物质发生氧化反应，其峰电流为 i_{pa} ，峰电位为 E_{pa} ，若需要可进行连续扫描。

❖ 电位与时间的关系及电流电压曲线



❖ 如果溶液中存在氧化态物质，当正向电压扫描时，发生还原反应



❖ 得到上半部分的还原波，称为阴极支；当反向电压扫描时，发生氧化反应



❖ 得到下半部分的氧化波，称为阳极支。

❖ 对可逆体系，峰电流可用**Randles-Sevcik**公式表示：

$$i_p = 2.69 \times 10^{-5} n^{3/2} D_{\text{Ox}}^{1/2} \nu^{1/2} AC^*$$

❖ 峰电位与半波电位的**关系**：

$$❖ E_{\text{pc}} = E_{1/2} - 1.1RT/nF$$

$$❖ E_{\text{pa}} = E_{1/2} + 1.1RT/nF$$

$$❖ \Delta E_p = E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}} = 2.2RT/nF$$

$$❖ \Delta E_p = 58/n \text{ (mV)}$$

- ❖ ΔE_p 的确切值与扫描过阴极峰电位之后以多少毫伏数再回扫有关，一般只要
- ❖ $|E_\lambda - E_{pc}| > 35/n$ (mV)， ΔE_p 值为 $58/n$ (mV)。--可检验电极过程的可逆性。
- ❖ 如果阴极扫描停止，使电流衰减到0，然后反向扫描，得到的阳极曲线形状与阴极曲线形状完全相同（反向）。这是因为阴极电流衰减到0，意味着扩散层中O完全贫化，而R则富集到接近 C_{O^*} 的浓度，反向的阳极扫描实际上与只含R溶液的初始扫描结果完全相同。

❖ 设 $D_{\text{ox}}=D_{\text{Red}}$ ，阳、阴极峰电流之比：

$$\frac{i_{pa}}{i_{pc}} \approx 1$$

- ❖ 比值偏离1，预示着电极过程中涉及均相动力学或存在其它复杂性。
- ❖ 峰电流及其比值、峰电位及其差值是循环伏安法中最为重要的参数。

2、应用

- ❖ 2.1可逆过程标准电极电位的测定
- ❖ 可逆过程峰电位与标准电极电位的关系：
- ❖ $E_{pa} = E_{1/2} + 1.1RT/nF$
 $= E^0 + RT/nF \ln(D_{Red}/D_{ox})^{1/2} + 1.1RT/nF$
- ❖ $E_{pc} = E_{1/2} - 1.1RT/nF$
 $= E^0 + RT/nF \ln(D_{Red}/D_{ox})^{1/2} - 1.1RT/nF$
- ❖ $E_{pa} + E_{pc} = 2E^0 + 2RT/nF \ln(D_{Red}/D_{ox})^{1/2}$
- ❖ 由于 D_{Red}/D_{ox} 接近1，所以

$$E^0 = \frac{E_{p,a} + E_{p,c}}{2}$$

- ❖ 2.2 电极过程产物的鉴别
- ❖ 循环伏安法不仅可发现、鉴定电极过程的中间产物，还可获得不少关于中间产物电化学及其它性质的信息。
- ❖ 如由四个铁、四个五茂环和四个一氧化碳组成的金属有机化合物，将其溶于乙腈中，并作循环伏安图，得到三组峰。说明有三个氧化—还原过程，而且其产物均是稳定的。

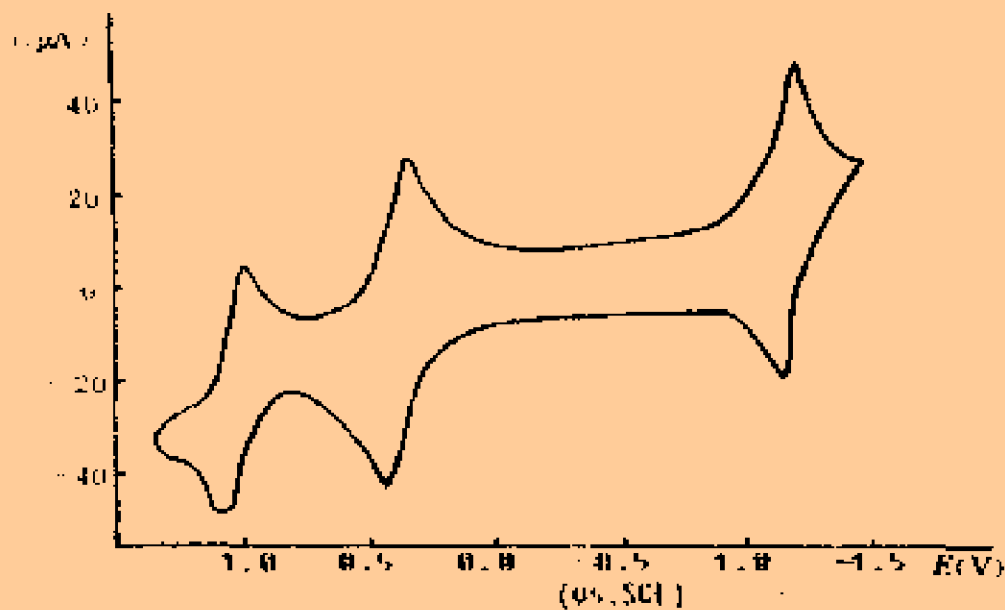
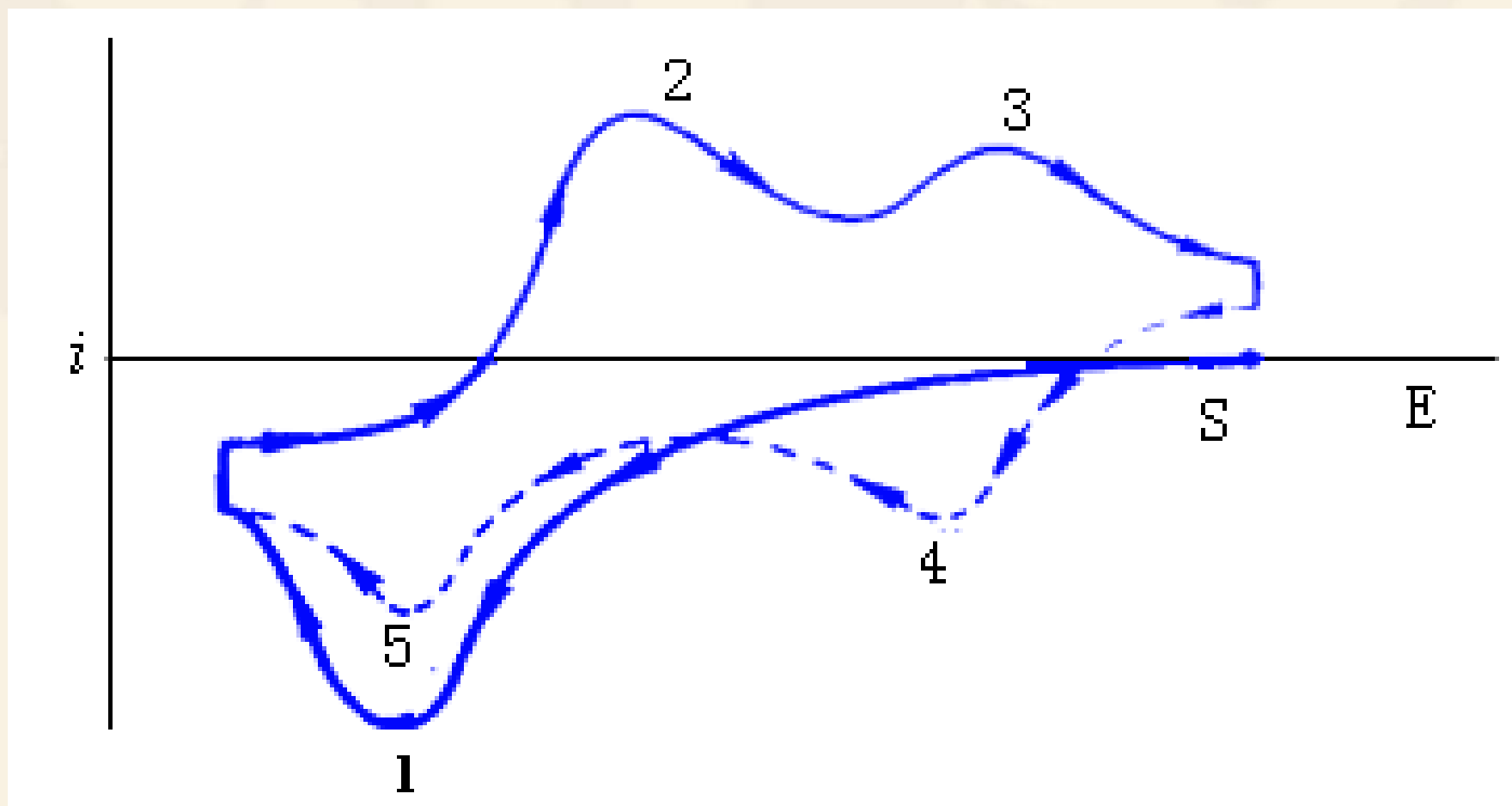
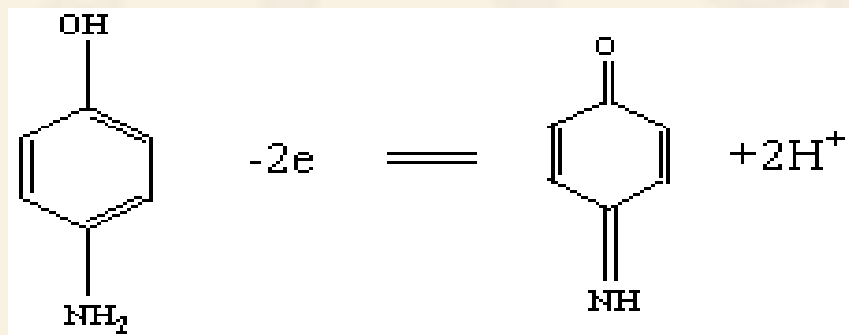


图10-4 $[\text{Cp}^*\text{Fe}(\text{CO})_4]$ 在铂电极上的循环伏安图

❖ 对-氨基苯酚:

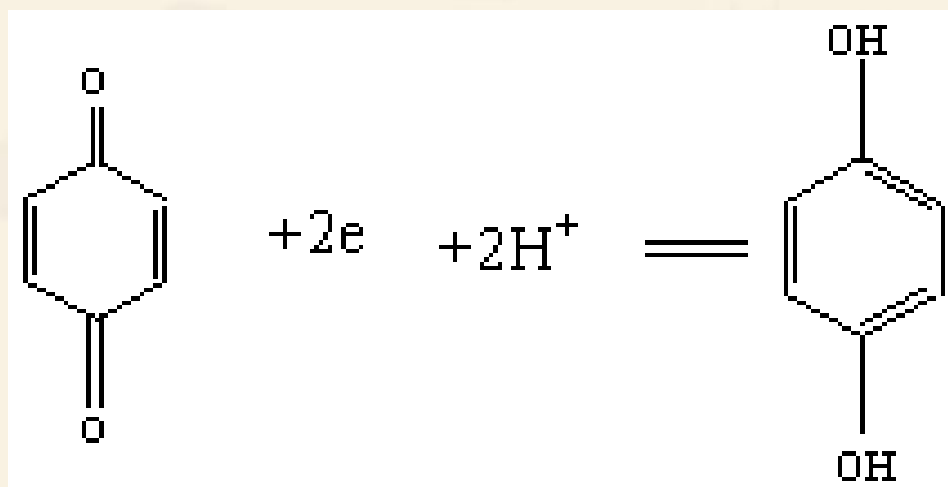
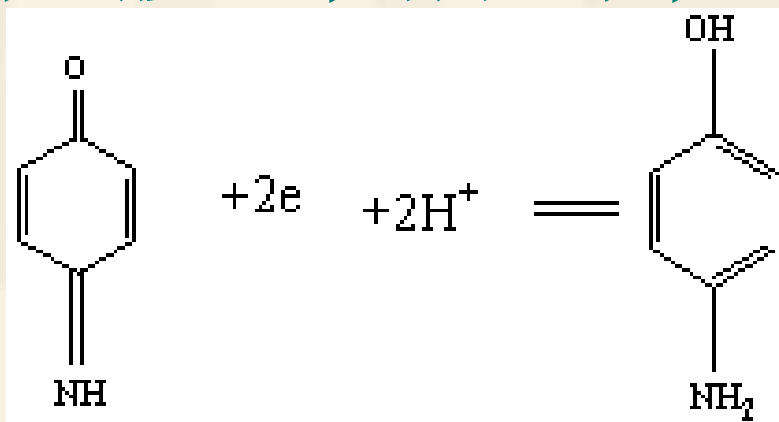


❖ 首先阳极扫描，对一氨基苯酚被氧化产生了峰1的阳极波。



反向阴极扫描，得到峰2、3的阴极波，是由于前面阳极扫描的氧化产物对一亚氨基苯醌在电极表面上发生化学反应，部分对一亚氨基苯醌转化为苯醌。

对-亚胺基苯醌及苯醌均在电极上还原，分别产生对-胺基苯酚和对苯二酚形成峰2和峰3



- ❖ 再次阳极扫描时，对苯二酚又被氧化为苯醌，形成峰4，而对一胺基苯酚又被氧化为对一亚胺基苯醌，形成与峰1完全相同的峰5。
- ❖ 为证明峰3和峰4分别对应苯醌的还原过程和对苯二酚的氧化过程，可制备对苯二酚溶液作循环伏安图加以证实。

❖ 2.3 电极过程研究

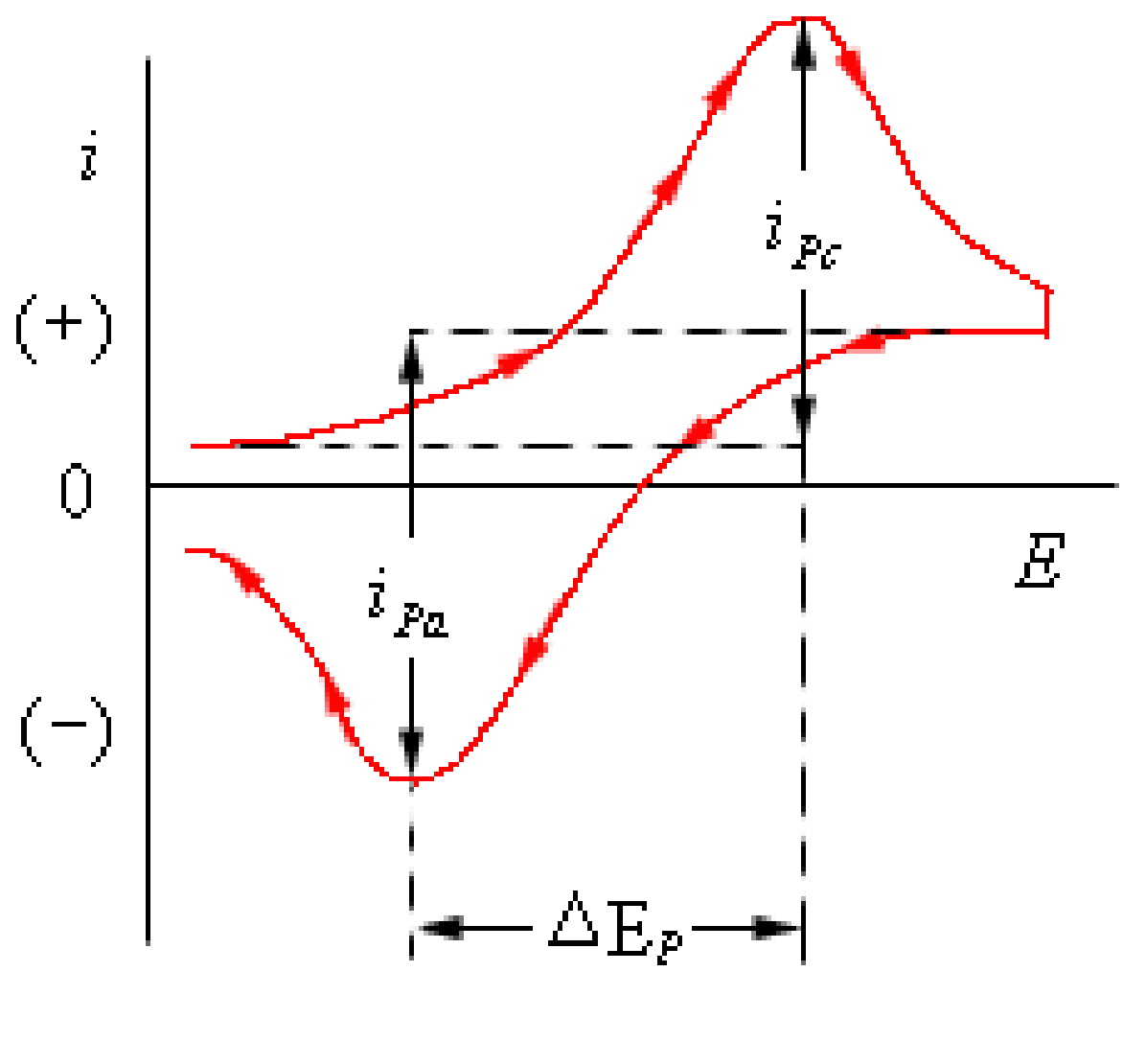
❖ 可逆性:

❖ 若 $\Delta E_p \approx 58/n$ (mV)、 $i_{pa}/i_{pc} \approx 1$ 。则为可逆。

❖ 若 $\Delta E_p > 58/n$ (mV)、 $i_{pa}/i_{pc} < 1$ ，则为不可逆。

❖ Wopschall 用循环伏安法研究了各种电极过程，从理论上计算了电极反应速率常数 k_f 的大小对伏安曲线的影响。

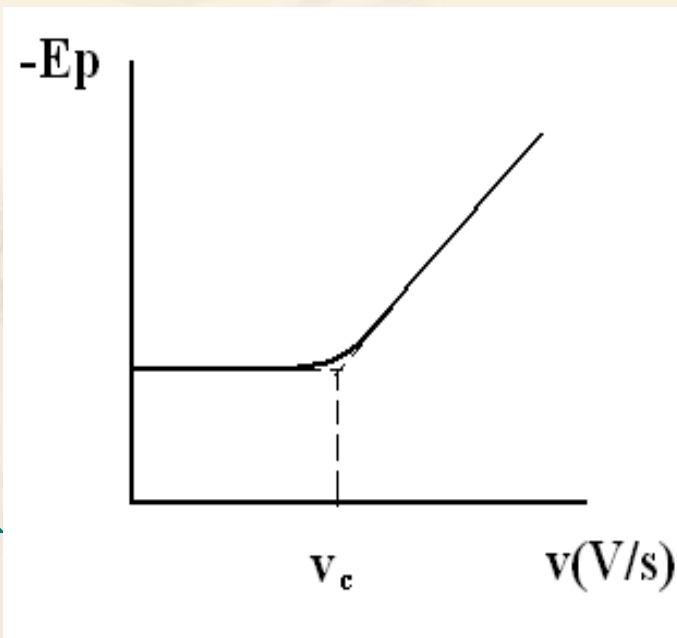
❖ 理论计算时，设电子转移系数 $\alpha=0.5$ ，反应速率很快，符合 Nernst 方程，则所得结果与下图相符。



- ❖ 若 k_f 小，偏离Nernst方程，则波变宽， k_f 越小，两峰电位差越大，则电极过程越不可逆。
- ❖ 峰电位还与扫速有关如下图所示，对于一定的 k_f ，当扫速较慢时， E_p 与 v 无关，当 v 越来越大时， E_p 不再恒定，而随 v 增大而负移。

$$E_p = E^0 - \frac{RT}{\alpha n_{\alpha} F} (0.780 + 0.51 \ln \alpha n_{\alpha} D_{ox} F v / RT - \ln k_f)$$

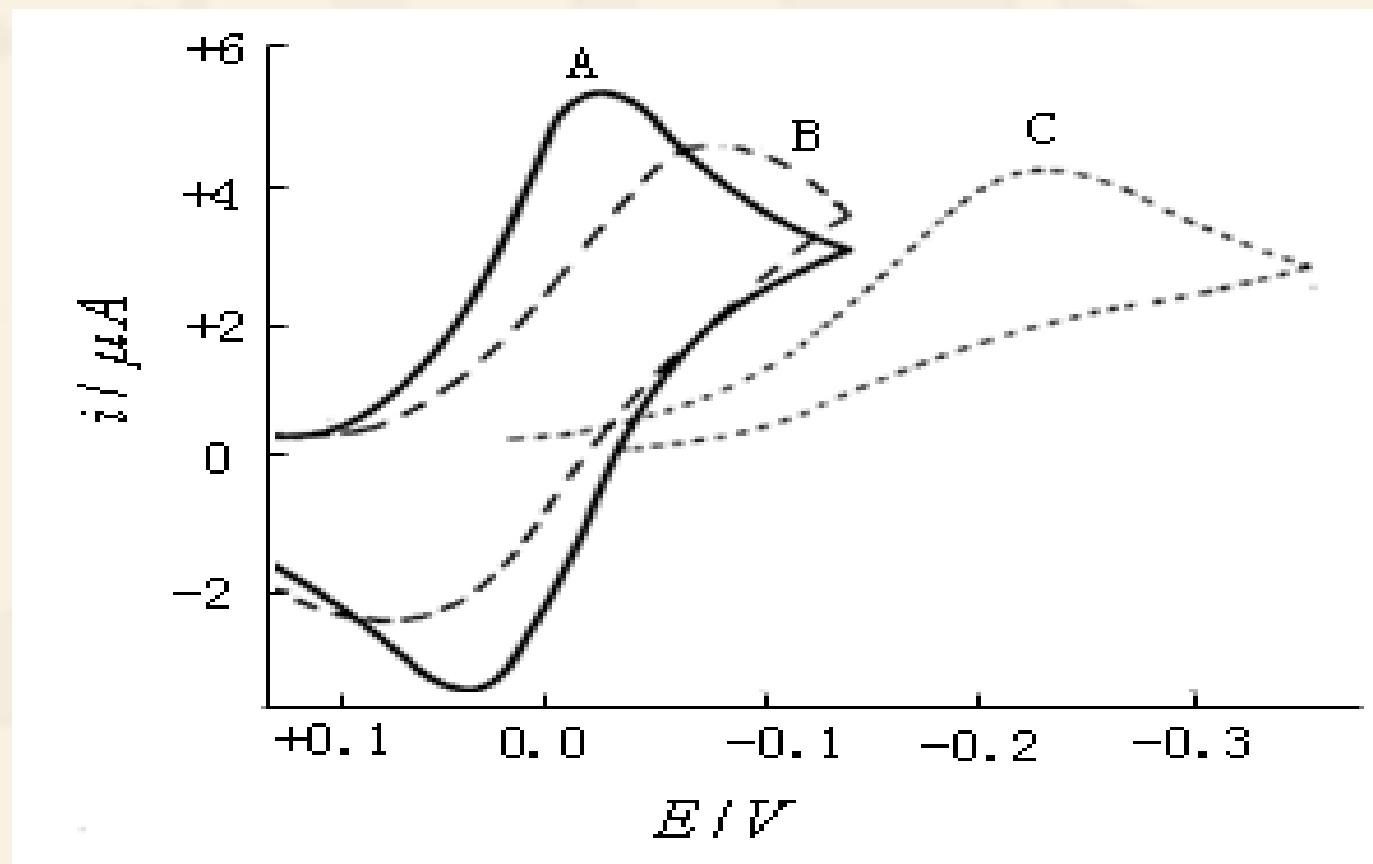
- ❖ 图中两直线的交点为临界扫描速率，以 v_c 表示，从 v_c 开始显现反应速率的影响。上式可计算反应速率常数。



❖ 下表列出了可逆、准可逆和不可逆反应的判断
可逆性判断

可逆性	电位响应性质	电流函数性质 ($i_p/v^{1/2}$)	i_{pa}/i_{pc}
1、可逆 $Ox+ne \rightleftharpoons Red$	E_p 与 v 无关, 25°C时, $\Delta E_p=59/n$ (mV), 与 v 无关	($i_p/v^{1/2}$) 与 v 无关	$i_{pa}/i_{pc}=1$ 且 与 v 无关
2、准可逆	E_p 随 v 移动, 低 v 时, ΔE_p 可接近 $60/n$ (mV), 但随 v 增加而 增加接近不可逆	($i_p/v^{1/2}$) 实际 上与 v 无关	仅在 $\alpha=0.5$ 时 $i_{pa}/i_{pc}=1$
3、不可逆 $Ox+ne \rightarrow Red$	v 增加10倍, E_p 移向 阴极化 $30/\alpha n$ (mV)	($i_p/v^{1/2}$) 与 v 无关	$i_{pa}=0$ $i_{pa}/i_{pc}=0$

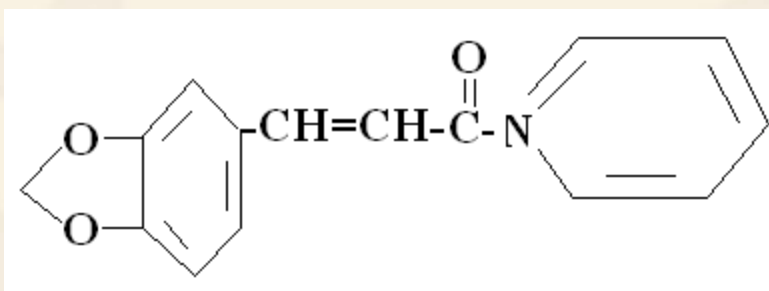
❖ 下图表示上述三种情况的循环伏安图



- ❖ **A图**: 可逆的电极反应, 循环伏安图的上下两条曲线是对称的两峰电流之比为1: 1, 25°C时, $\Delta E_p = E_{pa} - E_{pc} = 56.5/n$ (mV)。
- ❖ **B图**: 准可逆电极过程, 极化曲线与可逆程度有关, 一般来说, $\Delta E_p > 59/n$ mV, 且峰电位随电压扫描速度 v 的增大而变大, 阴极峰变负, 阳极峰边正。 i_{pc}/i_{pa} 可能大于1, 也可能小于或等于1, 仍正比于 $v^{1/2}$ 。
- ❖ **C图**: **不可逆**电极过程, 反向电压扫描时不出现阳极波, 仍正比于 $v^{1/2}$, v 变大时 E_{pc} 明显变负。根据 E_p 与 v 的关系, 还可以计算准可逆和不可逆电极反应的速率常数。

❖ 电活性:

❖ 循环伏安法是研究物质电活性的重要方法，抗痫灵是20世纪70年代末我国合成的治疗癫痫病的一种高效药物，属桂皮酰胺类化合物，其结构为:



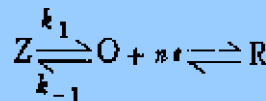
❖ 分子中有两个活性基团: $-\text{CH}=\text{CH}-$ 和 $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-$

- ❖ 在 $0.2\text{mol/LH}_2\text{SO}_4$ 溶液中，抗痢灵只出现一个灵敏的还原峰，峰电位为 -0.94V (vsAg/AgCl),是哪个电活性基团还原的结果呢？用恒电位库仑法测量电极反应的电子数为2，通常上述的两个活性基团还原时均获得两个电子，难以判断是哪个基团的还原。
- ❖ 用循环伏安法对抗痢灵进行研究：起始电位 -0.7V ，搅拌富集 45s ，向负电位扫描，在 -0.94V 出现尖还原峰，反扫无氧化峰，表明电极过程不可逆，扫至 -1.02V ，反扫也无新峰出现，证明在扫描电位 $-0.7\sim-1.02\text{V}$ 范围内，只有一个活性基团还原。

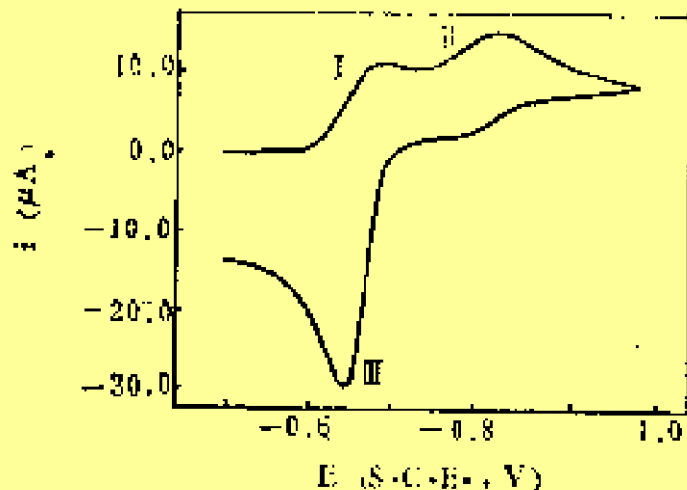
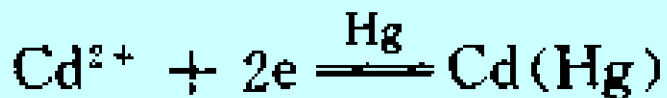
❖ 当扫至-1.10V处，出现第二个还原峰，静止富集1min，反扫出现氧化峰，富集2min，氧化峰也升高，而第一个还原峰几乎无变化，表明该氧化峰并不与第一个还原峰相对应，在酸性溶液中，第二个还原峰被氢波干扰，所以可以判断，出现的氧化峰是与第二个还原峰对应，分子中双键比羰基易还原，因此第一个还原峰是碳碳双键还原产生的，也可通过电解前后紫外光谱加以验证。电解前有4个吸收峰，分别在218nm、235nm、290nm和325nm，电解后，235nm处吸收峰消失，其余3个峰仍在，只是略微蓝移，而消失的235nm峰正是碳碳双键峰，表明碳碳双键被还原为单键，还原后，使分子中共轭体系破坏，电子跃迁能量升高，吸收峰蓝移。

- ❖ 伴随化学反应的电极过程
- ❖ 循环伏安法是研究伴随化学反应电极过程的重要手段之一。
- ❖ 若均相化学反应发生在电极反应之前，称为前行反应(CE过程)；
- ❖ 若均相化学反应发生在电极反应之后，称为后行反应(EC过程)。
- ❖ 若电极反应的产物，经过一均相化学反应后，其化学反应产物又可在电极上发生反应，称为ECE过程；若化学反应的产物就是发生电极反应的物质，则称为催化反应

❖ 前行化学反应的电极过程:

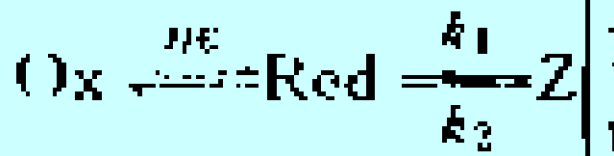


❖ 镉-氨三乙酸体系是典型的前行化学过程的例子:

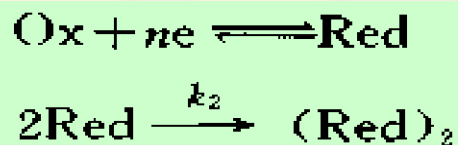


由伏安曲线上看到, 有两个阴极波, 波 I 相应于经典极谱中的第一个波(Cd^{2+} 被还原, 受化学反应的控制), 波 II 相应于经典极谱中的第二个波, 即 CdX^- 的还原波。两波的产物都是金属镉并生成汞齐。波 III 为镉汞齐氧化的阳极波 (受扩散控制)。伏安曲线上没有与波 II 相应的阳极峰, 说明了 $CdNTA^-$ 的还原必然是一不可逆的电子跃迁过程。对 CE 过程 i_{pa}/i_{pc} 一般大于 1

❖ 随后化学反应过程:

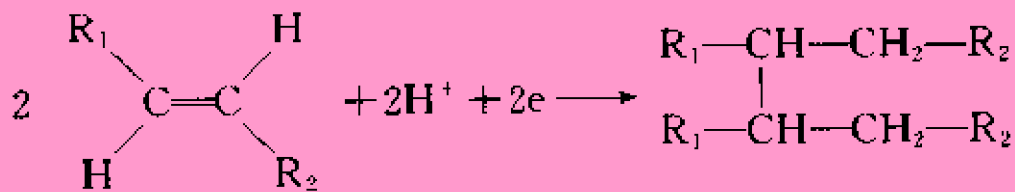


❖ 如二聚反应



❖ 由于电极反应在化学反应之前，二聚反应对阴极峰电流影响不大，对阳极峰有很大的影响。二聚反应速率越大，在电极附近生成的二聚物越多，则阳极峰电流降低越大，因而 i_{pa}/i_{pc} 越小，相反，在恒定 v 条件下， k_2 越小，二聚反应越慢，电流比值就趋近于1.

❖ 例：三种不同 R_1 、 R_2 基的烯类化合物的反应：



❖ 不同

基的伏安图

富马腈无阳极峰，

二聚反应很快，

肉桂腈稍差，

丁烯最慢

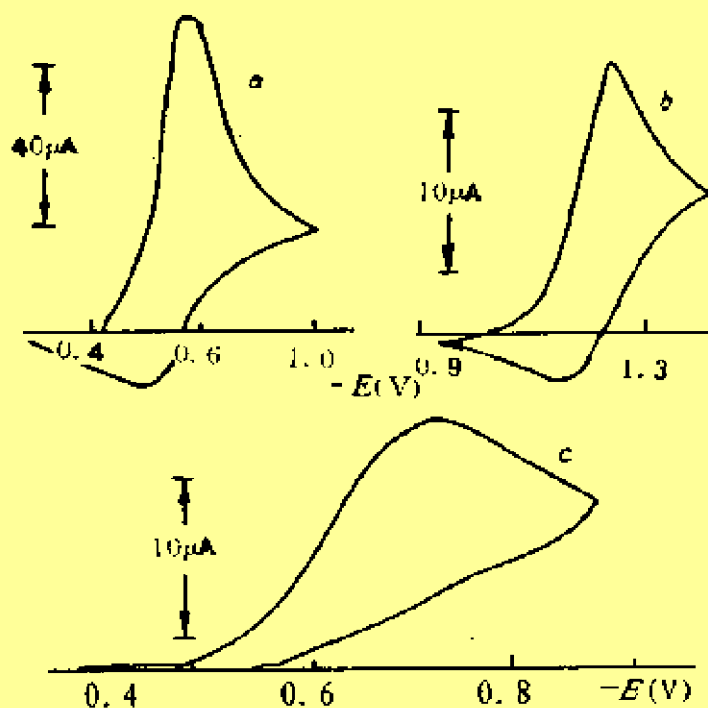
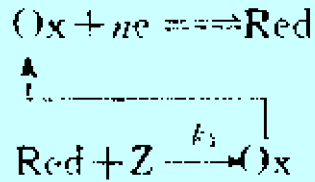


图10.15 烯类化合物循环伏安图

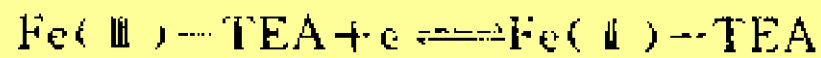
a. 4.45mmol/L 丁烯 b. 1.09mmol/L 肉桂腈 c. 1.92mmol/L 富马腈

❖ 平行化学反应:

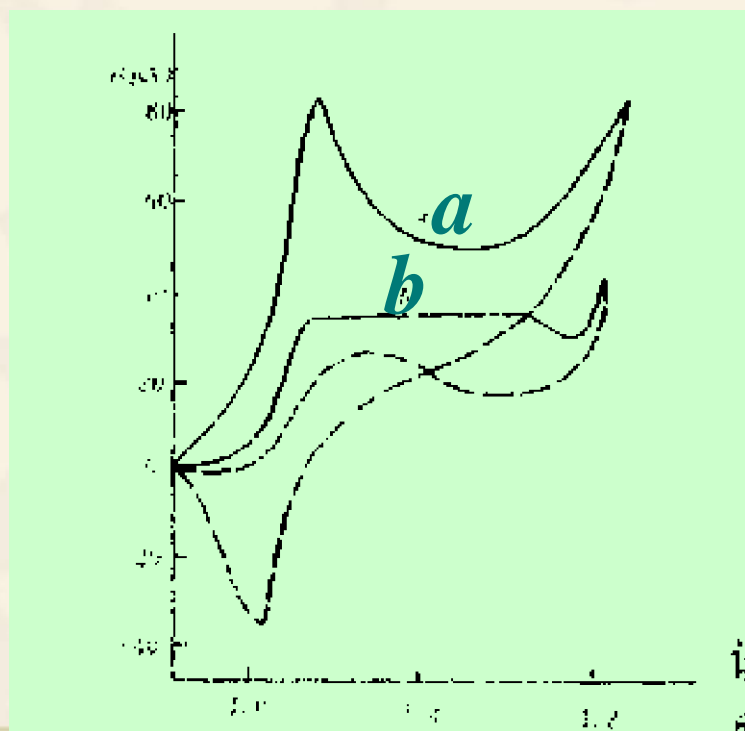


- ❖ k 小表示催化再生 Ox 的速率小， ν 大则表示再生 Ox 的时间短，生成的 Ox 的量小，因而催化反应引起的的阴极电流增加少，同时在电极附近溶液中 Red 剩余较多，在反扫时， Red 在电极上被氧化形成阳极峰；若 k 大， ν 小，再生的 Ox 量大，阴极电流大大增加，阴极电流受催化反应速率控制， Ox 的扩散可忽略，阴极波变平而不呈峰形，由于再生 Ox 的速率大，在电极附近电极反应产生的 Red 几乎立即被催化反应消耗，反扫不出现阳极峰。

❖ 例：Fe(III)-三乙醇胺-羟胺体系：



↑



❖ 图中*a*是扫速很大(10V/s)时得到的曲线，曲线呈峰形，表明电流主要受扩散控制，阳极峰的出现表明因Fe(II)-TEA因扫速大，来不及被NH₂OH氧化，催化效果不明显。曲线*b*是扫速小时得到的曲线，阴极波不呈峰形，表明是受催化反应速率控制，反扫时不出现阳极峰，表明有足够的时间允许NH₂OH将Fe(II)-TEA氧化再生为Fe(III)-TEA。

❖ 伴随化学反应电极过程的判断

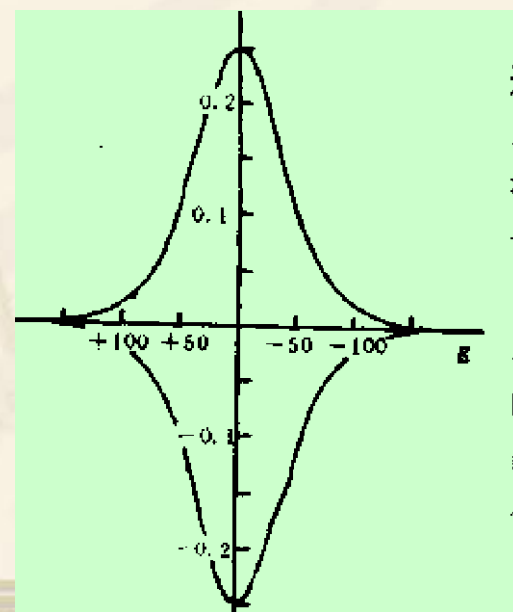
历程	电位响应性质	电流函数 ($i_p/v^{1/2}$)	i_{pa}/i_{pc}	其它
前行化学反应 $k=k_1/k_2$	v 增大 E_p 移向 阳极化	v 增大 $i_p/v^{1/2}$ 减小	一般大于1, 且随 v 增大而 增加, v 小 时趋于1	响应类似于可逆波, 当化学反应慢 k 具 有中等数值时电流 响应大小低于可逆 波情况
可逆随后 化学反应	v 增大 E_p 移向 阴极化	v 增大 $i_p/v^{1/2}$ 恒定	v 减小 i_{pa}/i_{pc} 由1减小	如 k 小化学反应快, 除电位移动外为可 逆反应的典型响应

历程	电位响应性质	电流函数 ($i_p/v^{1/2}$)	i_{pa}/i_{pc}	其它
不可逆 随后化 学反应	v 小时 E_p 移向阴 极化 $30/n(\text{mV})$ v 较大时移动较小	$i_p/v^{1/2}$ 与 v 无关	v 增加 i_{pa}/i_{pc} 增 加并趋 于1	
催化反 应	v 增大 E_p 移向阳 极化 v 每增加10 倍移动大小通过 $60/n(\text{mV})$ 这一极 值, 在 k_1/a 两极 端, E_p 与 v 无关	v 小时 $i_p/v^{1/2}$ 随 v 增大并逐 渐变为与 v 无关	$i_{pa}/i_{pc}=1$	变大时, 响 应接近S形 注: $a=nFv/RT$

❖ 吸附过程

- ❖ 循环伏安法也是研究电极表面吸附现象的重要方法。Wopschall、Shain、Laviron用这种方法对反应物、产物于电极上吸附的可逆和不可逆过程进行了系统的研究，导出了数学表达式，并从理论上进行了诠释。
- ❖ 电极反应物和产物可分为溶解态和吸附态，电活性和非电活性，电极过程又分为可逆过程和不可逆过程。

- ❖ 反应物为吸附态的可逆过程:
- ❖ 如果扫描速率很快, 以致反应物没有发生明显的扩散, 即扩散因素可忽略, 或溶液中反应物浓度很小, 因素对电流的贡献远小于吸附态对电流的贡献, 这时得到可逆的完全吸附波, 如图, 由图可见, 循环伏安图上下左右对称, 即 $E_{pa} = E_{pc}$.
- ❖ 峰后电流降为基线。



❖ 其峰电位为:

$$\text{❖ } E_p = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{b_{\text{Ox}}}{b_{\text{Red}}}$$

$$\text{❖ 式中 } b_{\text{Ox}} = \beta_{\text{Ox}} \Gamma_{\text{Ox,m}} \quad b_{\text{Red}} = \beta_{\text{Red}} \Gamma_{\text{Red,m}}$$

❖ β_{Ox} 、 β_{Red} 分别为Ox、Red的吸附系数;

$\Gamma_{\text{Ox,m}}$ 、 $\Gamma_{\text{Red,m}}$ 分别为Ox、Red的饱和吸附量

❖ 从上式可见， E_p 和 E^0 的差值与 O_x 、 Red 吸附的相对强度有关，如 O_x 和 Red 的吸附强度相同（ $b_{O_x} = b_{Red}$ ），则 $E_p = E^0$ 。如 O_x 的吸附比 Red 强，则还原峰向负电位移动，出现在扩散波之后，形成后波，反之形成前波。

❖ 其峰电流为：

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \Gamma A v}{4RT}$$

❖ 式中 A 为电极面积， v 为扫速， Γ 为吸附量。

- ❖ 从上式可见，峰电流甚至波上各点的电流均与 ν 成正比，而不是扩散波中所见的 $\nu^{1/2}$ 成正比，校正残余电流后的还原峰覆盖的面积表示以吸附态 O_x 还原所需的电量，即 $nFA\Gamma_{O_x}$ ，由此可计算 O_x 在电极表面的吸附量。
- ❖ 阴极峰和阳极峰高度的一半的宽度，称半峰宽，以 $W_{1/2}$ 表示：
- ❖ $W_{1/2}=3.53RT/nF$
- ❖ 25°C时， $W_{1/2}=90.6/n(\text{mV})$

❖ 反应物为吸附态的不可逆过程:

❖ 峰电流为:

$$i_p = \frac{\alpha n_a n F^2 \Gamma A \nu}{2.718 RT}$$

❖ 峰电位为:

❖ $E_p = E^0 + RT/\alpha n_a F \ln(RT k^0/\alpha n F \nu)$

❖ k^0 为标准电极反应速率常数。半峰宽为:

❖ $W_{1/2} = 2.44 RT/\alpha n_a F$

❖ 25°C时, $W_{1/2} = 62.5/\alpha n_a$ (mV)

❖ 其理论循环伏安图上上下左右不对称, 即 $E_{pa} \neq E_{pc}$, 峰电流与 ν 成正比, 峰后电流降至基线, 也可由峰下面积求其吸附量。

- ❖ 溶解态和吸附态均为电活性物质：
- ❖ 几种典型情况：
- ❖ 产物Red为强吸附：
- ❖ 在此情况下， $\beta_{\text{Ox}} \rightarrow 0$ ， β_{Red} 相当大，这时出现一前峰，由于Red的吸附自由能使Ox还原至吸附态Red比还原至溶解态更容易，因而吸附波出现在扩散波之前， β_{Red} 越大，即吸附自由能越大，则前波越前于扩散波。

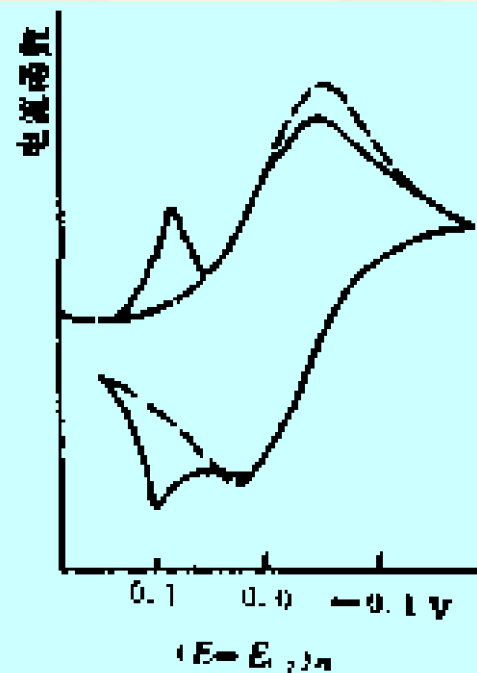


图10.21 产物强吸附出现前峰时还原的循环伏安图
 - - - -为不存在吸附时

- ❖ 由于前几在的峰电流 $i_{p\text{吸附}} \propto \nu$ ，而 $i_{p\text{扩散}} \propto \nu^{1/2}$
- ❖ $i_{p\text{吸附}} / i_{p\text{扩散}}$ 随 ν 增加而增大，该电流比值随 Γ_{Red} 增加而增加，但随 C_{ox} 增加而减小，当 C_{ox} 很小时，只观察到前峰。 Γ_{Red} 随 C_{ox} 增大而增大，当 Γ_{Red} 接近饱和吸附时， $i_{p\text{吸附}}$ 达到极限值。

❖ 反应物 O_x 为强吸附： $\beta_{Red} \rightarrow 0$ ， β_{O_x} 相当大。
这时在 O_x 扩散波之后，出现一后峰，这种
后峰是由于吸附态 O_x 还原比溶解态还原更
困难造成的。

(吸附状态更稳定)
该后峰具有上述讨
论的前峰的特性。

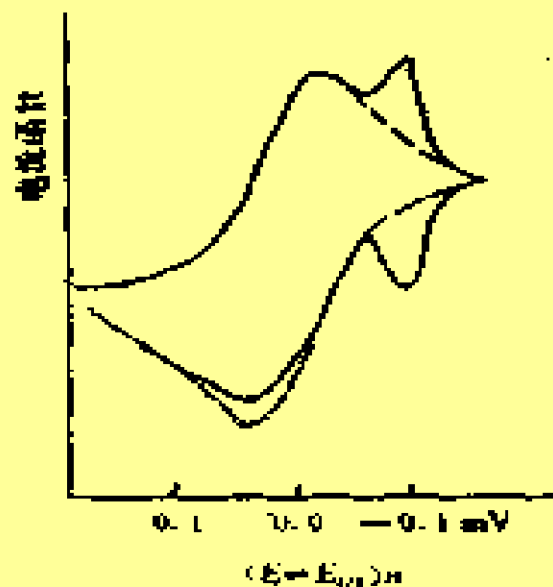


图10.23 反应物强
吸附出现后峰的
还原循环伏安图

- ❖ 反应物 O_x 为弱吸附： $\beta_{Red} \rightarrow 0$ ， β_{O_x} 较小。
- ❖ 由于吸附态 O_x 和溶解态 O_x 的还原能量差别较小，观察不到单独的后波。因为 O_x 的吸附和扩散均对电流有贡献，故其阴极电流比没有吸附时大，反扫时，阳极峰也增高，但由于 Red 不吸附，会产生一定的扩散损失，因而阳极峰的增加比阴极峰小，与强吸附一样，提高扫速，吸附态 O_x 对电流的贡献也增加，在高扫速范围内， i_p 接近于与 v 成正比，而在低扫速范围内 i_p 与 $v^{1/2}$ 成正比。当 C_{O_x} 大时，吸附作用的相对贡献降低。

- ❖ 产物Red为弱吸附： $\beta_{Ox} \rightarrow 0$ ， β_{Red} 较小。
- ❖ 对阴极电流的影响较小，反扫时的阳极电流影响明显增大，虽然阴极电流受扫速的影响很小，但其峰电位随扫速的增加而正移，这是因为Red被吸附，在电极表面附近溶解态Red的浓度降低。 i_{pa}/i_{pc} 大于1，并随 v 的降低而减小。

反应物或产物吸附过程的判断

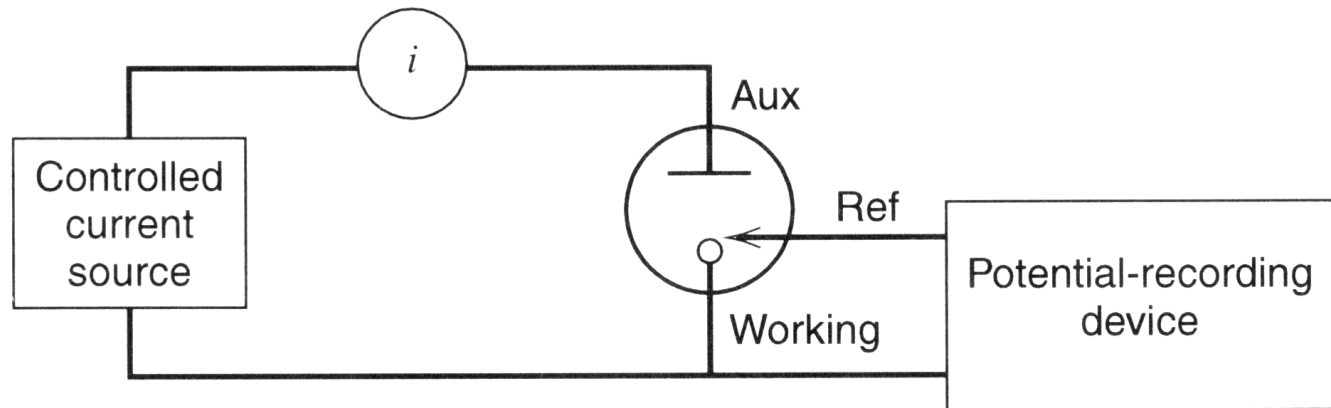
历程	E_p 与 ν 的关系	i_p 与 ν 的关系	i_{pa}/i_{pc} 与 ν 的关系
反应物吸附 $A \rightleftharpoons A_{ads} + ne \rightleftharpoons B$	ν 增加, E_p 向负方向移动	ν 增加, i_p 增加	$i_{pa}/i_{pc} \leq 1$, ν 低时, 近于1
产物吸附 $A + ne \rightleftharpoons B \rightleftharpoons B_{ads}$	ν 增加, E_p 向正方向移动	ν 增加, i_p 稍微减小	$i_{pa}/i_{pc} \geq 1$, ν 低时, 近于1

三、计时分析法

- ❖ 在电分析化学中，记录电流、电量或电极电势与时间的关系曲线的方法称为计时分析法。
- ❖ 记录电流一时间关系的方法，称为计时电流法。
- ❖ 记录电势一时间关系的方法，称为计时电势法。
- ❖ 记录电量一时间关系的方法，称为计时库仑法。
- ❖ 是研究电极过程和吸附的极好方法。

1、计时电位法

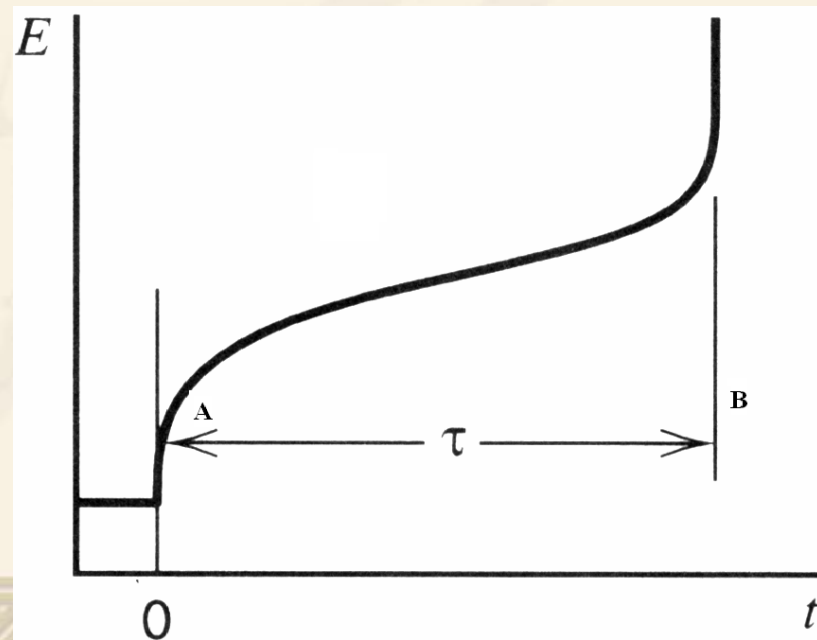
- ❖ 计时电位法属于控制电流的方法，电流是被控制的对象，电位是被测定的对象，是建立在控制电流电解过程的基础上的。
- ❖ 仪器装置如图



❖ 利用恒电流发生器，将一个恒定的直流电施加在电解池的两极上，其中一个电位可随离子浓度而变化的工作电极，另一个是辅助电极，工作电极和参比电极与电位记录仪相连，在记录仪上显示电解过程中工作电极相对于参比电极的电位随时间的变化，即得电极电位与时间曲线

即E-t曲线。

电解过程中，工作电极的电位决定于被测物质氧化态和还原态浓度比



- ❖ 电解开始时，溶液中没有还原形，这时电极电位正的多，电解开始后，由于电极反应消耗了氧化形，电极表面氧化形浓度逐渐减小，而还原形的浓度逐渐增加，电极电位逐渐变负，当电极表面达到高度浓差极化时，电极表面的氧化态消耗殆尽，电位迅速向负方向移动，直到另一物质还原，电位的变化才减小。由电解开始至被测物在电极表面的浓度降为0引起电位降所消耗的时间AB，称为过渡时间 τ 。
- ❖ $\tau^{1/2}$ 正比于被测物浓度—定量基础，
- ❖ $\tau/4$ 处的电极电位 $E_{\tau/4}$ —定性基础 (与 $E_{1/2}$ 类似)

- ❖ 计时电位法的灵敏度不高，很少用于分析测定。
- ❖ 它是研究电化学动力学机理和测定其有关参数的有效方法之一。
- ❖ 由于测定时间太短，即 τ 小，准确度较差。

❖ 计时电位法的理论:

❖ 设平面电极上的反应: $Ox + ne \rightleftharpoons Red$

为一可逆反应, Ox 和 Red 均处于溶解状态, 电极表面的扩散为线性扩散, 电解在静止溶液中进行, 离子的运动完全受扩散控制。根据Fick第二定律得:

$$\frac{\partial c_{Ox}(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_{Ox}(x, t)}{\partial x^2}$$

- ❖ 解上述方程：
- ❖ 起始条件： $C_{\text{Red}}(x,0)=0$ 、 $C_{\text{ox}}(x,0)=C_{\text{ox}}$ 。
- ❖ 边界条件：
- ❖ 电解过程中，电流是恒定的，如电极面积不变，则电流密度也是恒定的。根据法拉弟电解定律：

$$i_0 = nFD_{\text{ox}} \left[\frac{\partial^2 c_{\text{ox}}(x, t)}{\partial x^2} \right]_{x=0}$$

式中 n 、 F 、 D_{ox} 、 i_0 均为常数，设 $\lambda = i_0/nFD_{\text{ox}}$ ，则

$$\left[\frac{\partial^2 c_{\text{ox}}(x, t)}{\partial x^2} \right]_{x=0} = \lambda$$

- ❖ 物质 O_x 和 Red 在电极表面的流量的总和等于 0
 $D_{O_x} [\partial C_{O_x}(x,t) / \partial x]_{x=0} + D_{Red} [\partial C_R(x,t) / \partial x]_{x=0} = 0$
- ❖ $C_{O_x}(x,t) \rightarrow C_{O_x}$, $C_{Red}(x,t) \rightarrow 0$
- ❖ 根据上述起始和边界条件。解方程得：

$$C_{O_x}(0,t) = C_{O_x} - \frac{2i_0 t^{1/2}}{nF \sqrt{D_{O_x} \pi}}$$

$$C_{Red}(0,t) = \frac{2i_0 t^{1/2}}{nF \sqrt{D_{Red} \pi}}$$

❖ 设
$$P = \frac{2i_0}{nF\sqrt{D_{Ox}}\pi}$$

❖ 将浓度代入Nernst方程得:

$$\begin{aligned} E &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox} C_{Ox}(0,t)}{f_{Red} C_{Red}(0,t)} \\ &= E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox} D_{Red}^{1/2}}{f_{Red} D_{Ox}^{1/2}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox} - Pt^{1/2}}{Pt^{1/2}} \end{aligned}$$

$$E_{1/2} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox} D_{Red}^{1/2}}{f_{Red} D_{Ox}^{1/2}}$$

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox} - Pt^{1/2}}{Pt^{1/2}}$$

- ❖ 当 $t=\tau$ 时， E 很快变负，由上式算出的 E 值为负无穷大，故：
- ❖ $Cox - Pt^{1/2} = 0$ 或 $\tau^{1/2} = Cox/P$
- ❖ $E = E_{1/2} + RT/nF \cdot \ln(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2}$
- ❖ 上式可以看出，计时电位法的 $E-t$ 曲线方程式与直流极谱法中的极谱波方程式很类似。只需在直流极谱方程式中将 i_d 换成 $\tau^{1/2}$ ， i 换成 $t^{1/2}$ 。即得 $E-t$ 曲线。
- ❖ $\lg(\tau^{1/2} - t^{1/2})/t^{1/2} \sim E$ 作图，得一直线，斜率为 $nF/2.303RT$ 。这个关系可用于检验电极反应的可逆性。

❖ 当 $t=\tau/4$ 时,

❖ $E_{\tau/4} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{f_{Ox} D_{Red}^{1/2}}{f_{Red} D_{Ox}^{1/2}} = E_{1/2}$ ---计时电位法进行

定性分析的基础。

❖ $\tau^{1/2} = C_{Ox}/P = nFD_{Ox}^{1/2} \pi^{1/2} C_{Ox}/2i_0$ ---Sand方程

❖ 从Sand方程可以看出:

❖ 过渡时间的平方根 $\tau^{1/2}$ 与溶液中被测物质的浓度 C_{Ox} 成正比---计时电位法定量分析的基础

- ❖ $\tau^{1/2}$ 与 i_0 成反比，当 C_{ox} 一定时， $i_0\tau^{1/2}$ 为一常数。实验中，如 τ 太小，测量的准确度很差，如 τ 太大，则电极表面的扩散作用可能受对流作用所扰乱，使结果产生误差，因此，必须选择合适的电流密度 i_0 控制 τ 值。
- ❖ 由于电极表面各部分的电流密度并不完全相同，电流密度的理论往往比实际测得的数值要高一些，在定量分析时，要先用标准溶液校正电解池。

计时电位法的应用

❖ 分析测定:

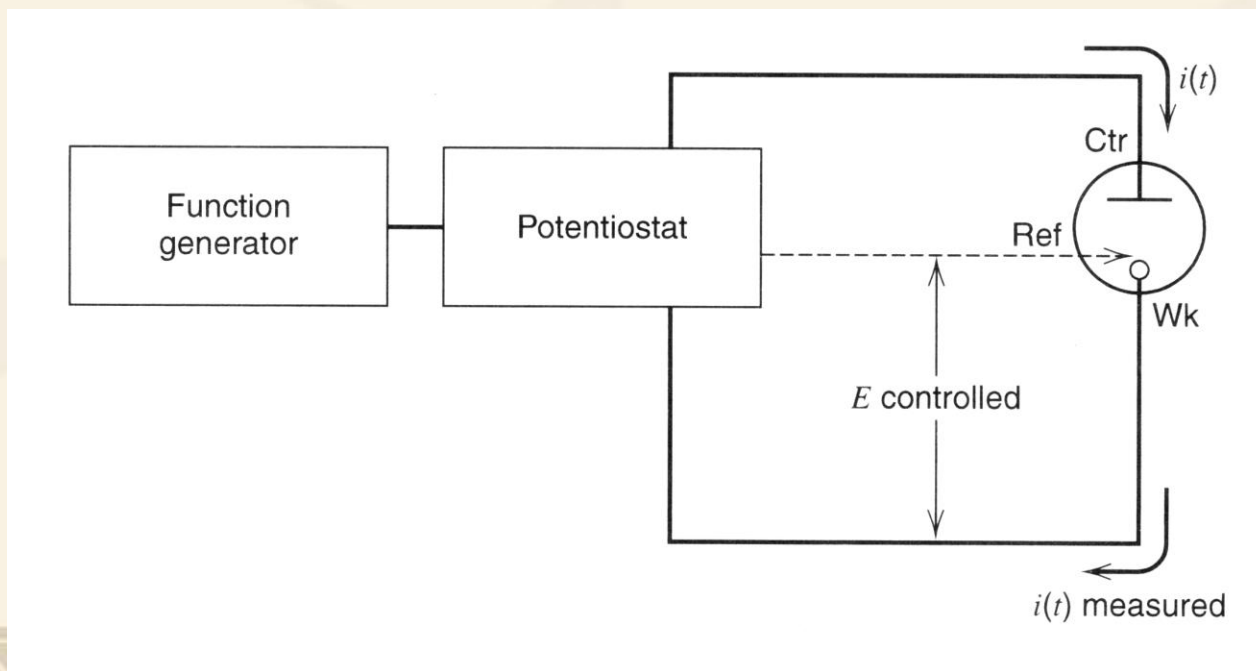
- ❖ 作为分析方法，测定范围一般在 $10^{-2} \sim 10^{-4}$ mol/L，有时可达 $10^{-5} \sim 10^{-6}$ mol/L，测定低浓度时，可用小的电流密度，适当延长过渡时间，以达到测定的目的。在选择性方面，计时电位法与极谱法相似，在极谱分析中分开的波，在计时电位法中一般也能分开。

- ❖ 电极反应和电极表面现象的研究：
- ❖ 计时电位法是研究电极反应机理的有效方法之一，不同的电极过程，其计时电位曲线中 E 与 t 的关系以及 τ 的大小呈现不同的特征，通过研究 $E \sim t$ 的曲线和 τ 的变化，可得到不少电极反应机理的信息。如三乙胺、过氧化氢、草酸等电极反应机理。
- ❖ 计时电位法可在很短的时间内完成，是研究电极表面吸附行为很好的方法。如Anson研究铂电极吸附铁离子后的计时电位图，肯定了铂对铁离子的吸附现象。分析铂电极吸附碘后的计时电位图，证明碘是以原子状态而不是以分子状态被吸附。

- ❖ 化学动力学的研究：
- ❖ 当电极反应伴随动力过程或催化过程时，其计时电位图就呈现一定的特征，可用于定量测定动力学过程的反应速率常数。如用计时电位法可分别研究邻硝基酚和对硝基酚的ECE还原机理，并测定了中间水解式脱水步骤的 k 值。
- ❖ 用计时电位法研究的 $\text{Fe(III)-NH}_2\text{OH}$ 体系， Fe^{3+} 还原生成 Fe^{2+} ，被 NH_2OH 氧化的再生速率随pH上升而下降，在 3mol/L KOH 中催化反应速率足够低，这时电子转移过程几乎是可逆的，可测定反应速率常数。

2、计时电流法和计时电量法

- ❖ 计时电流法是一种控制电位的分析方法，电位是控制的对象，电流是被测定的对象，记录的是 $i\sim t$ 曲线。



- ❖ 对于平面电极的线性扩散，其极限扩散电流可用Cottrell方程式表示：

$$(i_t)_l = \frac{nFAD_{O_x}^{1/2}c_{O_x}^*}{(\pi t)^{1/2}}$$

- ❖ 如电位阶跃未达到极限电流，则：

$$i_t = \frac{nFAD_{O_x}^{1/2}(c_{O_x}^* - c_{O_x}^0)}{(\pi t)^{1/2}} \quad C_{O_x}^0 \text{为电极表面的浓度}$$

- ❖ 如对电流积分：

$$Q = \int_0^t i_t dt = \frac{2nFAD_{O_x}^{1/2}t^{1/2}c_{O_x}^*}{\pi^{1/2}}$$

- ❖ 记录 $Q \sim t$ 关系曲线的方法为计时电量法。

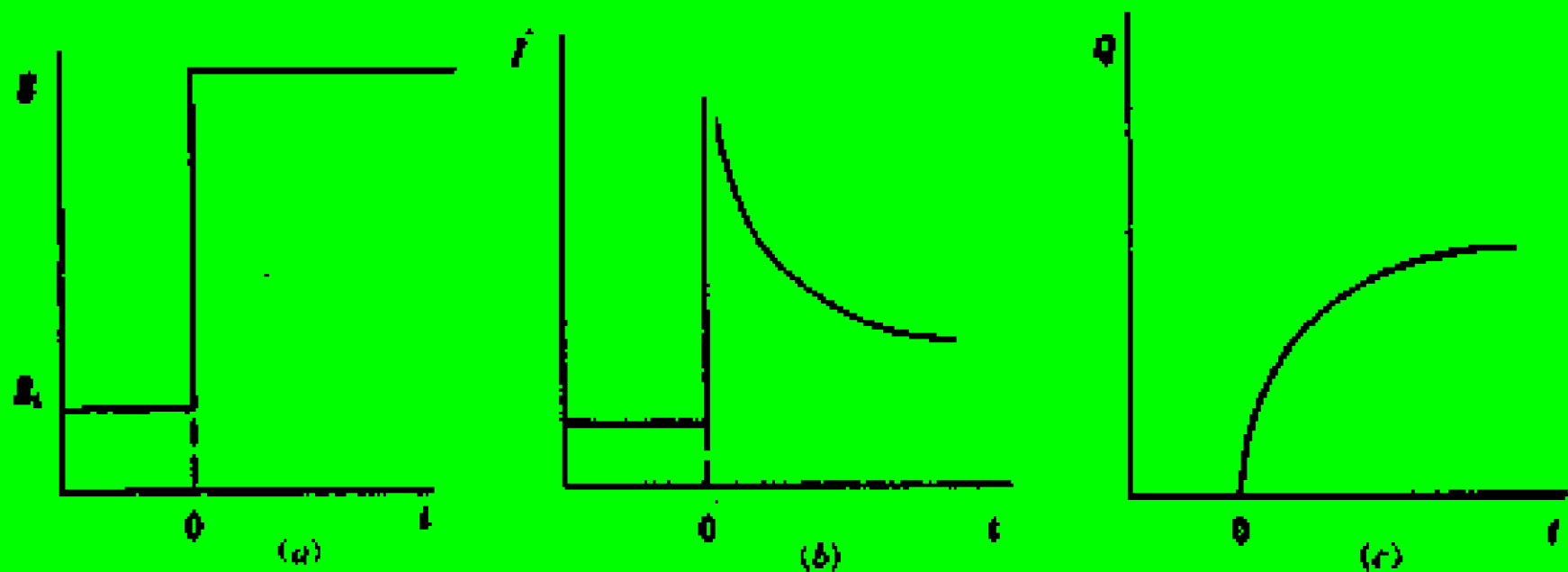


图 15.4 计时电流法和计时电量法

a. $E-t$ 曲线 b. $i-t$ 曲线 c. $Q-t$ 曲线

- ❖ 计时电流法和计时电量法，一般用于电极过程的动力学研究，近年来，计时电流法已被计时电量法代替。计时电量法在研究电活性物质的吸附作用方面特别有用。
- ❖ 常用的有Anson计时电量法和Moncelli计时电量法。

Anson计时电量法

- ❖ 此法由Anson在20世纪60年代提出，它是基于测量作为时间函数的电量。根据加电位的方式不同，可分为：
- ❖ 单阶跃法
- ❖ 双阶跃法
- ❖ 三阶跃法

单阶跃法

- ❖ 当电极上加一突然的电位阶跃（由还原波前选一电位变到远于还原波峰后的另一电位）时，会引起法拉第电流和充电电流，法拉第电流可由Cottrell方程表示：

$$i = i_f + i_c = \frac{nFAD_{Ox}^{1/2}c_{Ox}^*}{(\pi t)^{1/2}} + i_c$$

❖ 上式积分得：

$$Q = \frac{2nFAD\delta_{ox}^{1/2}t^{1/2}c_{ox}}{\pi^{1/2}} + Q_{dl} = kt^{1/2} + Q_{dl}$$

❖ Q_{dl} 为双电层充电的电量。

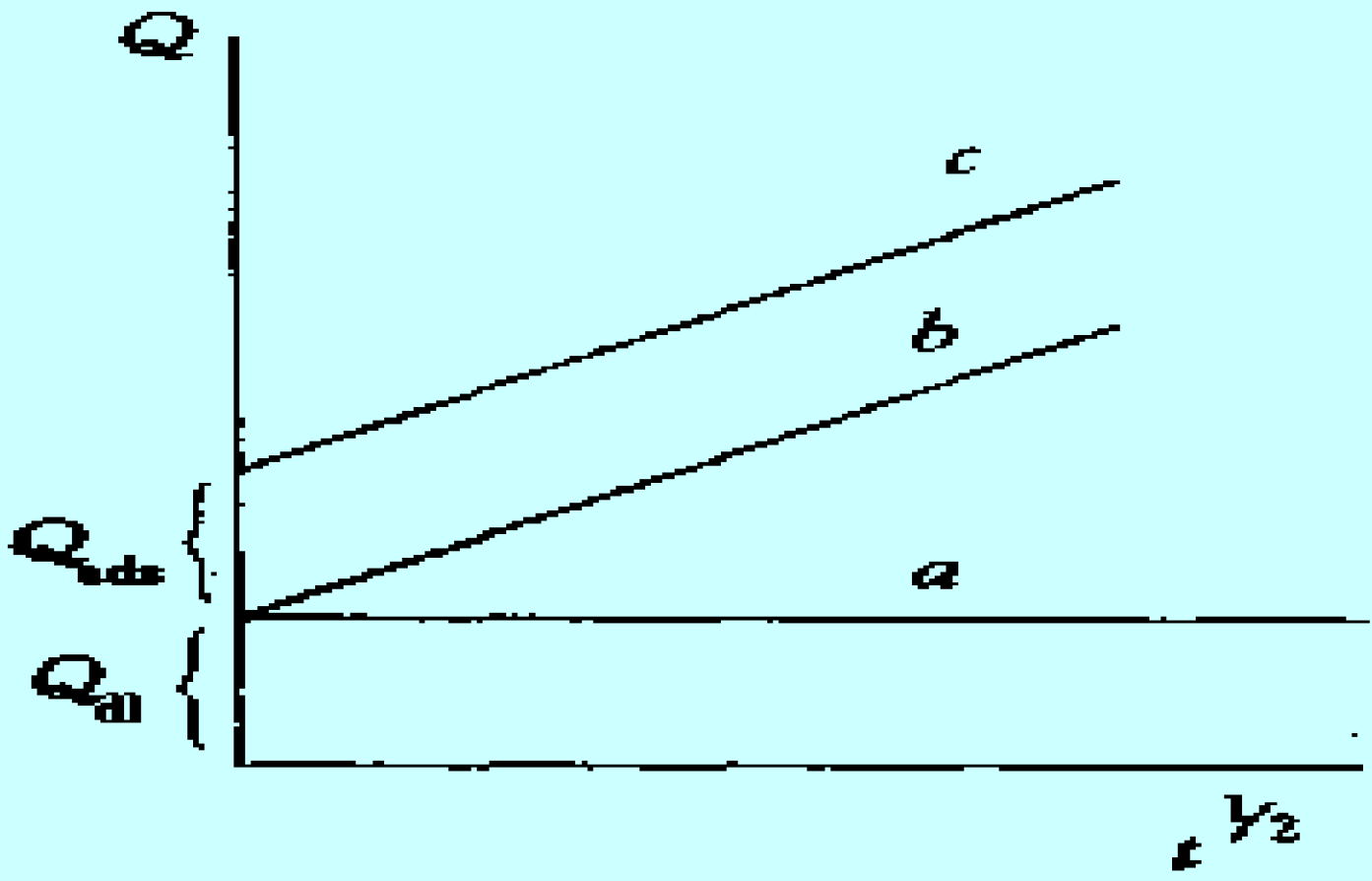
❖ 如反应物有吸附作用，则总电量还包括吸附反应物还原所需的电量 Q_{ads} 即：

$$❖ Q = kt^{1/2} + Q_{dl} + Q_{ads}$$

❖ 其中： $Q_{ads} = nF\Gamma$

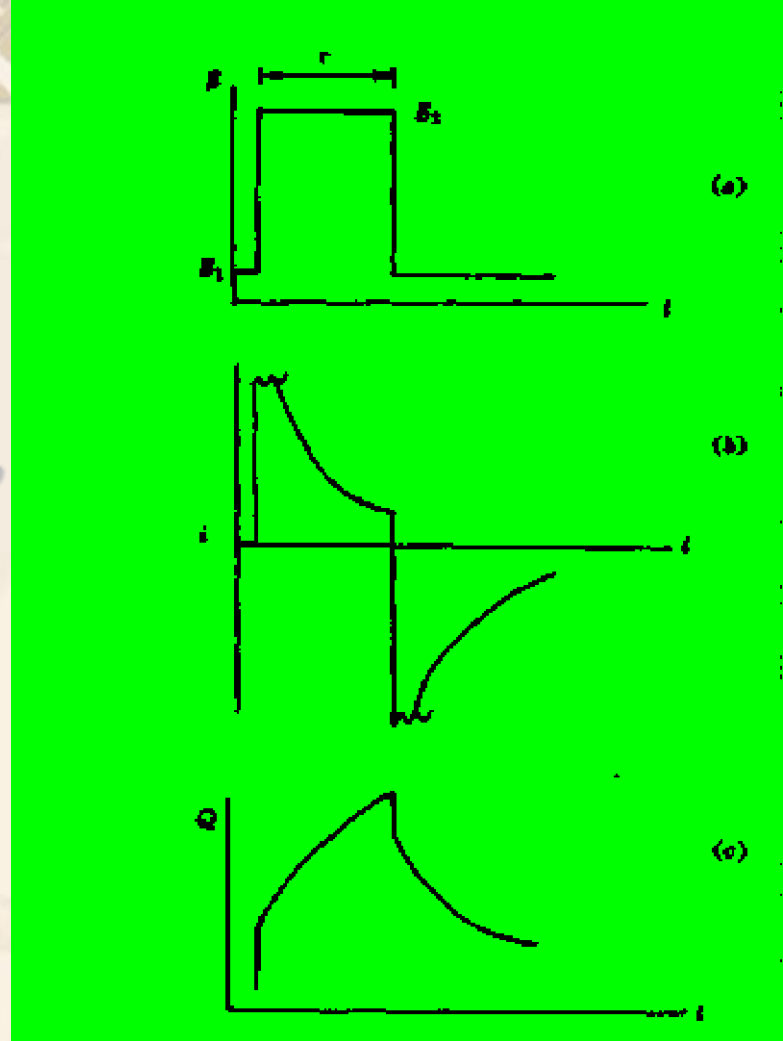
❖ Γ 为吸附量如果已知 Q_{ads} ，可求 Γ 。

- ❖ Q_{ads} 可由下法求得：
- ❖ 首先在没有反应物的溶液中做计时电量法实验，得到 $Q \sim t^{1/2}$ 关系图，为一直线（下图中a）；
- ❖ 然后做反应物存在时的实验，如反应物不吸附，得图中直线b，该直线在电量轴上的截距应与没有反应物时的直线截距一样；
- ❖ 如反应物吸附，则得图中c，其直线的截距要比空白的大，两个截距之差即为 Q_{ads} 。
- ❖ 此法假设：充电电量与电极电位和吸附无关。实际上有影响。



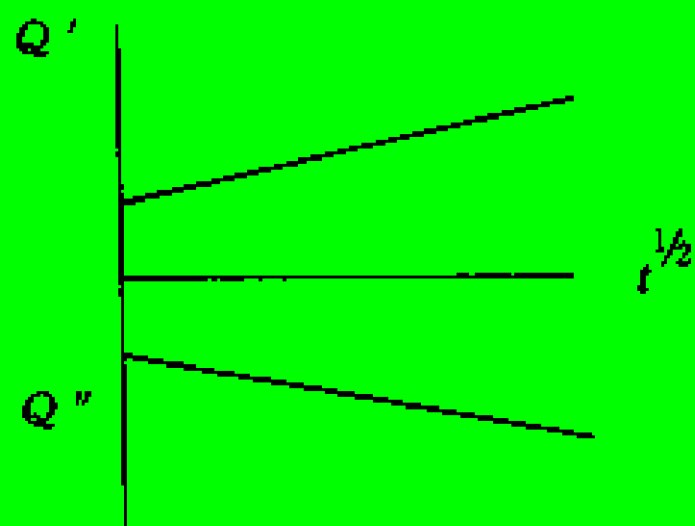
双阶跃法

- ❖ 此法的电极电位由E1开始，而结束时也在E1，因此，电极电容的电量是不变的，即实验开始与实验结束时 Q_{dl} 是一样的，消除了电极电位和吸附对 Q_{dl} 的影响。

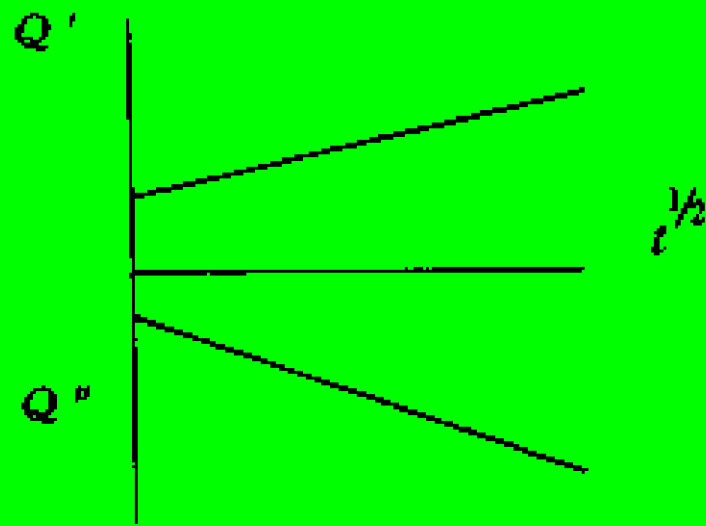


双阶跃计时电流法
a: $E \sim t$ 曲线, b: $i \sim t$ 曲线, c: $Q \sim t$ 曲线

- ❖ 与单阶跃法一样，可作第一阶跃和第二阶跃的电量 Q' 、 Q'' 与 $t^{1/2}$ 的关系图，均为直线，如反应物不吸附，则所得直线具有相同的截距和斜率，如反应物吸附，则两直线的截距不同，其差值可用于计算反应物的吸附量。
- ❖ 双阶跃计时电量法，仅适于反应物吸附而产物不吸附的体系。如产物也吸附、可采用的三阶跃计时电量法。



(a)



(b)

图15.7 双阶跃计时电量法电量时间图

a. 反应物不吸附

b. 反应物吸附

三阶跃法

- ❖ 例：测定SCN⁻在汞电极上的吸附量，SCN⁻发生下列电极反应：
- ❖ $2\text{SCN}^- + \text{Hg} - 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Hg}(\text{SCN})_2$
- ❖ 在+0.30V(vs.SCE)时，已达到极限扩散电流，如测量-0.2V时SCN⁻的吸附量，则第一阶跃为-0.2V → +0.3V，则总电量为：
- ❖ $Q_t = 2nFAc(Dt)^{1/2}/\pi^{1/2} + Q_{dl(-0.2V \rightarrow +0.3V)} + nFA\Gamma$
- ❖ 作 $Q_t \sim t^{1/2}$ 曲线，其截距为：
- ❖ $Q_l = Q_{dl(-0.2V \rightarrow +0.3V)} + nFA\Gamma$

- ❖ 在+0.3V时，产物 $\text{Hg}(\text{SCN})_2$ 能吸附在电极上，找一负电位，如-0.8V， SCN^- 不吸附，第二阶跃为： $-0.8\text{V} \rightarrow +0.3\text{V}$
- ❖ $Q_t = 2nFAc(Dt)^{1/2}/\pi^{1/2} + Q_{dl(-0.8\text{V} \rightarrow +0.3\text{V})}$
- ❖ 作 $Q_t \sim t^{1/2}$ 曲线，其截距为：
- ❖ $Q_2 = Q_{dl(-0.8\text{V} \rightarrow +0.3\text{V})}$

❖ 第三阶跃为： $-0.8\text{V} \rightarrow -0.2\text{V}$ ，此阶跃为非法拉弟过程，与时间无关，即：

❖ $Q_3 = Q_{\text{dl}(-0.8\text{V} \rightarrow -0.2\text{V})}$

❖ 吸附量可由下式计算：

❖ $nFA\Gamma = Q_1 - Q_{\text{dl}(-0.2\text{V} \rightarrow +0.3\text{V})}$

$$= Q_1 - [Q_{\text{dl}(-0.8\text{V} \rightarrow +0.3\text{V})} - Q_{\text{dl}(-0.8\text{V} \rightarrow -0.2\text{V})}]$$

$$= Q_1 - (Q_2 - Q_3)$$

Moncelli计时电量法

- ❖ 在固定起始电位 E_i （还原波前）下，以小电位（如25mV）间隔逐渐向负电位方向改变阶跃的终止电位 E_f （至远在还原波极限电流的电位），以测得相应的电量 Q 为纵坐标， E_f 为横坐标作图，得到如直流极谱波的S形曲线， $Q \sim E_f$ 图。
- ❖ 当终止电位 E_f 达到活性物质的还原电位时，测得的总电量由三部分电量构成：

❖ $Q=Q_f+Q_d+Q_{dl}$

❖ 式中： Q_f ：吸附在电极上的反应物还原所需的电量； Q_d ：反应物向电极扩散而还原所需的电量； Q_{dl} ：双电层充电的电量。

❖ 由于反应物的浓度很小，取样时间又很短，因而 Q_d 很小，可忽略不计。

❖ $Q=Q_f+Q_{dl}$

❖ 与直流极谱一样，可通过作图法扣除对双电层充电的电量，这时所得的电量 ΔQ 为电极上吸附态的反应物还原所需的电量。

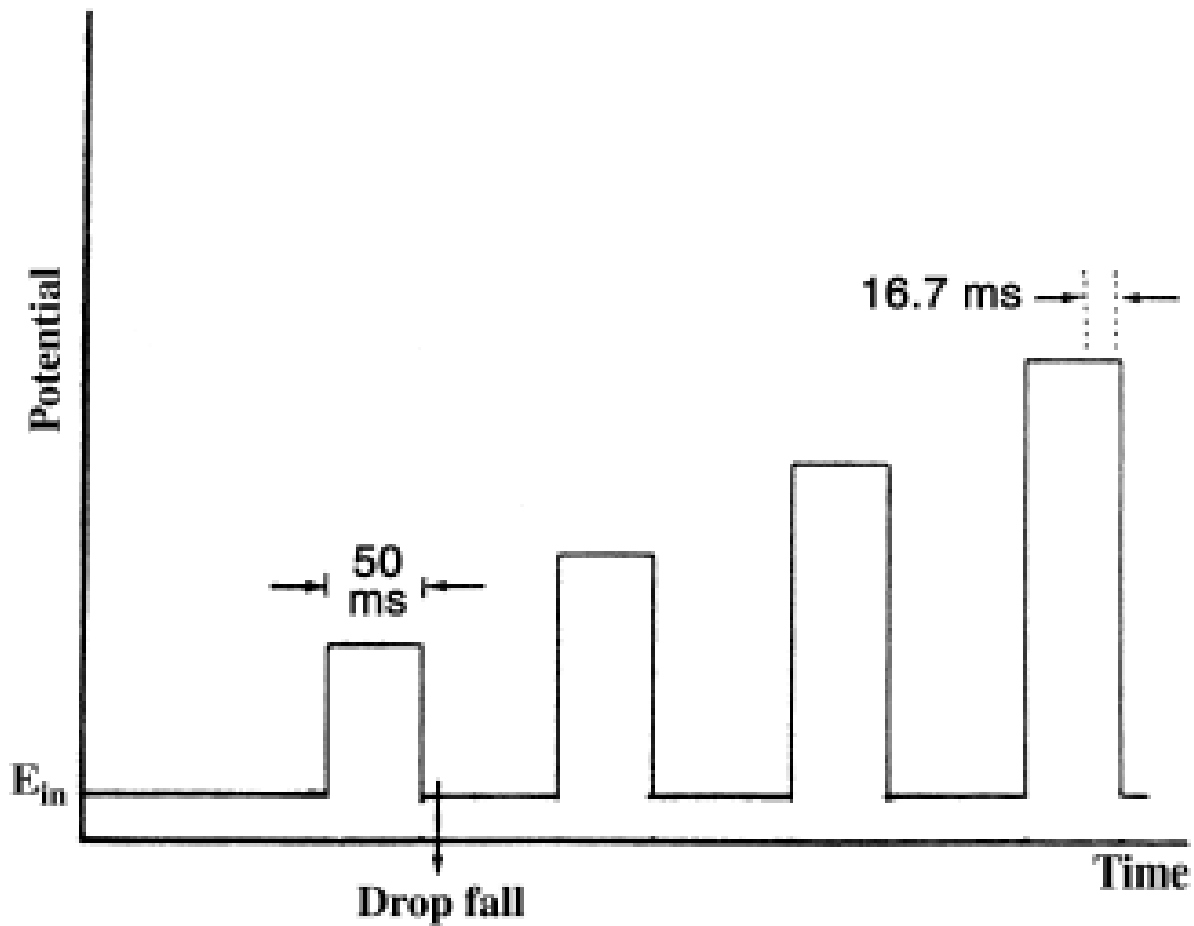
❖ $\Delta Q=Q_f=nFA\Gamma$.由此可求吸附量。

❖ 此法适用于反应物浓度较小（可忽略扩散电流）的情况，当反应物浓度较大时，则不能采用。由于络合吸附体系反应物浓度通常都较小，因此此法常用于络合吸附体系的研究。

四、脉冲伏安法

- ❖ 在线性扫描或阶梯扫描电压上（通常为慢扫描）叠加一个方形脉冲电压，测量电解池中极化电极上由于脉冲电压所产生的法拉弟脉冲电流与直流电位关系的方法—脉冲伏安法。
- ❖ 极化电极为滴汞电极—脉冲极谱法，由Barker提出。根据加脉冲电压的方式不同，分常规脉冲极谱和示差脉冲极谱。

1、常规脉冲极谱法



Excitation signal for normal pulse voltammetry.

- ❖ 常规脉冲极谱--当滴汞电极的滴汞生长到一定面积时，在恒定预置电压 E_A 的基础上，叠加一个振幅随时间而增加的脉冲电压，然后在脉冲电压后期，测量法拉第电流。
- ❖ 用这样的极化电压引起的电流有：
- ❖ 由预置电压 E_A 引起的法拉第电流 i_{f1} —背景电流；
- ❖ 加入脉冲电压引起的充电电流 i_c ；
- ❖ 被测物在脉冲电压作用下产生的法拉第电流 i_{f2} 。

- ❖ 背景电流可用高通量的滤波器消除，高通量的滤波器只允许由脉冲电压引起的法拉第电流通过，而阻止通过低频或直流，因此经过高通量滤波器测量的电流为 i_{f2} 。
- ❖ 将每个脉冲电压的振幅连接起来，则得到电压随时间增加的直线，用这种形式的脉冲电压所得的极谱图不呈峰形，而与直流极谱图S形相似，其波高与去极化剂浓度成正比，可作为定量分析的依据，其半波电位可作为定性分析的依据。

- ❖ 常规脉冲极谱理论
- ❖ 设电极反应： $Ox + ne \rightleftharpoons Red$ 为可逆过程
- ❖ Ox 和 Red 均为溶解状态，电解开始时， Red 的浓度为 0， Ox 的浓度为 C_{Ox} 。
- ❖ 由于脉冲极谱是在滴汞生长的后期记录电流，且记录时间很短，可认为记录电流时，滴汞电极的面积是恒定不变的，电极反应区域比扩散层厚度小得多，可忽略滴汞生长时引起的对流效应。
- ❖ 所产生的伏安图是一个稳态曲线，其极限电流可由修饰的 Cottrell 公式给出：

$$i_l = \frac{nFAD_{ox}^{1/2} C_{ox}}{\sqrt{\pi t_m}}$$

- ❖ 式中 i_l 的单位为 μA ，电极面积为 cm^2 ，去极化剂的浓度为 mmol/L ， t_m 为 s 。
- ❖ 在一定的条件下， i_l 与 C_{ox} 成正比—定量分析的基础。
- ❖ Cottrell方程既适用于可逆体系，又适用于不可逆体系（极限电流部分）。

❖ 若滴汞电极的周期为 t_{max} ，此时电极面积

$$A=0.85m^{2/3}t_{max}^{2/3}$$

$$❖ i_l=462nD_{ox}^{1/2}m^{2/3}t_{max}^{2/3}t_m^{-1/2}C_{ox}$$

❖ 在相同条件下，直流极谱电流为

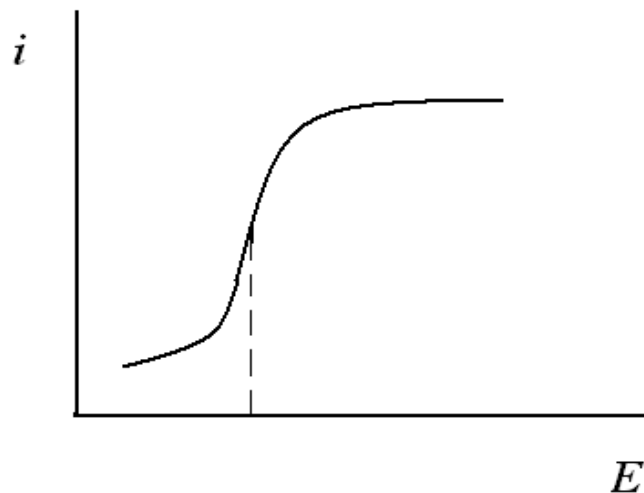
$$❖ i_d=(7/3)^{1/2} \cdot 462nD_{ox}^{1/2}m^{2/3}t_{max}^{1/6}C_{ox}$$

$$❖ i_l/i_d=(3/7)^{1/2} (t_{max}/t_m)^{1/2}$$

❖ 一般： t_{max} 为4s， t_m 为0.04s， $i_l/i_d=6\sim 7$ 。

❖ 即常规脉冲极谱比直流极谱灵敏度高6~7倍。

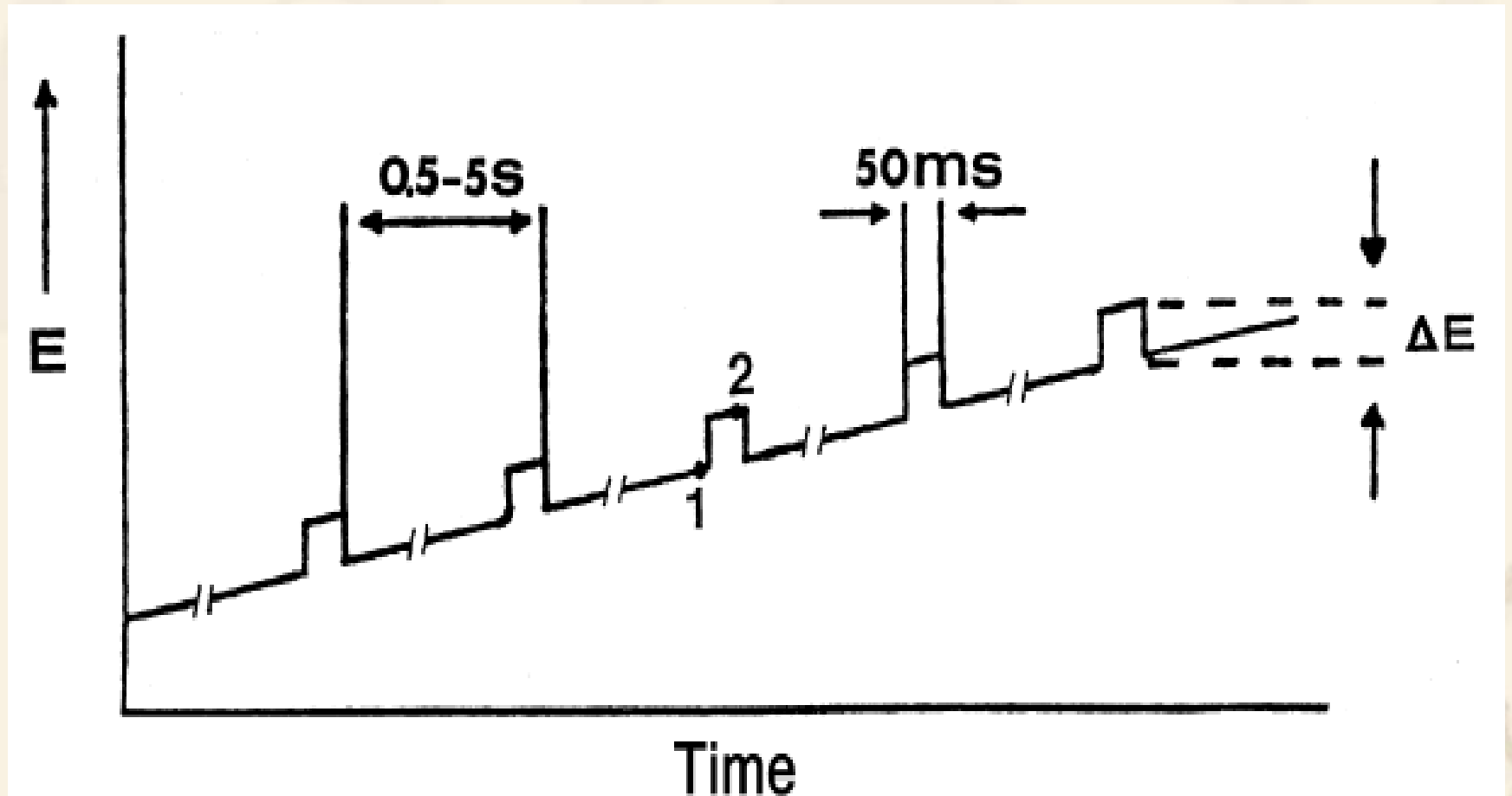
- ❖ 常规脉冲极谱波的波形与直流极谱波一样，但无锯齿状振荡。



常规脉冲极谱图

- ❖ 由于脉冲极谱加电压的速率比直流极谱快得多，因此对某一体系在直流极谱中表现为可逆行为，而在常规脉冲极谱中却表现为准可逆或不可逆。
- ❖ 对于随后化学反应的可逆过程，在直流极谱中将呈现由于化学反应引起的波形失真，而在脉冲极谱中将表现为可逆行为，这是因为在测量期间产物的变化可以忽略不计。

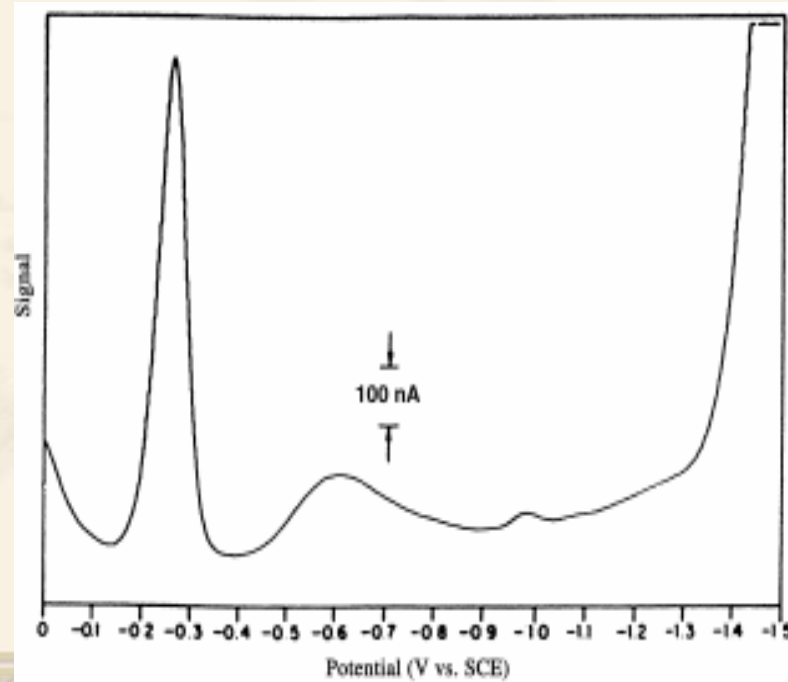
2、示差脉冲极谱



Excitation signal for differential-pulse voltammetry.

- ❖ 示差脉冲极谱是当滴汞生长至一定面积时，在一线性缓慢扫描的直流电压上叠加一小振幅、低频率的脉冲电压，然后在脉冲电压后期记录法拉第电流。
- ❖ 示差脉冲极谱中，在每滴汞生长的后期，加入一个40~50ms频率为12.5Hz的脉冲电压，经过20ms后，充电电流已衰减至0，毛细管电流也已衰减，而法拉第电流趋于稳定，这时记录总电流减去背景电流，最后测量的电流即为法拉第电流。

❖ 由于示差脉冲极谱中测量的是脉冲电压引起的法拉第电流的变化，因此示差脉冲极谱图呈现峰形，峰电位 E_p 与直流极谱的半波电位一致，可作为示差脉冲极谱定性分析的依据，峰电流在一定的条件下与去极化剂的浓度成正比，可作为定量分析的依据。



❖ 示差脉冲极谱理论

- ❖ **Barker**将示差脉冲极谱图看成是直流极谱的导数图。

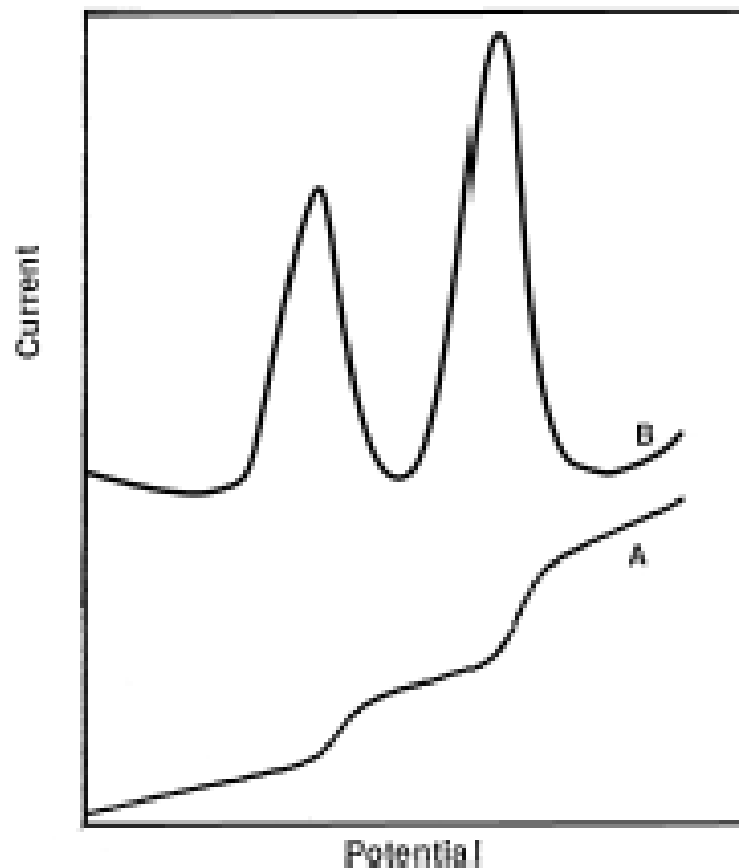


FIGURE 3-7 Normal-pulse (curve A) and differential-pulse (curve B) polarograms for a mixture of 1 mg L^{-1} cadmium and lead ions. The electrolyte is 0.1 M HNO_3 .

- ❖ 将滴汞电极当作线性扩散的平面电极，设电极反应可逆，则

$$i_p = \frac{nFAD^{1/2}C}{\sqrt{\pi t_m}} \left(\frac{1 - \sigma}{1 + \sigma} \right)$$

where $\sigma = \exp[(nF/RT)(\Delta E/2)]$. (ΔE is the pulse amplitude.) The maximum value of the quotient $(1 - \sigma)/(1 + \sigma)$, obtained for large pulse amplitudes, is unity (6).

$$\Delta i_c \simeq -0.00567 C_i \Delta E m^{2/3} t^{-1/3}$$

- ❖ 示差脉冲极谱峰电流 i_p 与去极化剂浓度成正比—定量分析基础。

- ❖ 当 ΔE 较小时， i_p 与 ΔE 成正比，适当增加脉冲电压，可提高灵敏度，实验表明， ΔE 小于45mV较适宜。
- ❖ i_p 与 n^2 成正比，示差脉冲法对分析某些电子转移数较大的有机物和含氧酸阴离子较为灵敏。
- ❖ 示差脉冲图上的峰电位： $E_p = E_{1/2} - \Delta E/2$
- ❖ 对于还原过程， ΔE 是负值，峰电位随脉冲电压增加而正移。

- ❖ ΔE 的大小，不仅影响示差脉冲极谱的灵敏度，也影响其分辨能力，如 ΔE 大，示差脉冲极谱的分辨力降低， ΔE 越大，半峰宽 $W_{1/2}$ 越宽，当 ΔE 很小时，存在如下关系：
- ❖ $W_{1/2}=3.52RT/nF$ 。
- ❖ 25°C时， $n=1、2、3$ 时， $W_{1/2}$ 分别为90.4mV、45.2mV和30.1mV。

3、脉冲极谱法的特点

- ❖ 极高的灵敏度：可逆体系： 10^{-9}mol/L ；
不可逆体系： $5 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-8}\text{mol/L}$ ；
与阳极溶出伏安法结合： $10^{-11} \sim 5 \times 10^{-12}\text{mol/L}$.
- ❖ 很强的分辨能力：可消除大量前放电物质的影响，前放电物质超过 5×10^4 倍你可测定，两个波电位相差 25mV ，可明显分开。
- ❖ 支持电解质浓度可减小至 0.02mol/L ：由于脉冲极谱有较长的衰减充电电流的时间，有更大的时间常数，可减小电解质的浓度，减小底液空白的影晌。

4、脉冲极谱的应用

- ❖ 分析测定：
- ❖ 由于脉冲极谱有很高的灵敏度，广泛应用于痕量物质的分析。
- ❖ 无机物分析：大约有30多种金属离子，用示差脉冲法可测定下限达 $1.0 \times 10^{-8} \text{mol/L}$ ，与溶出法结合，下限可低于 $1.0 \times 10^{-9} \text{mol/L}$ ，脉冲极谱一次可测定多种离子。
- ❖ 脉冲极谱也很测定许多非金属离子，如在碱性硼酸钠溶液中，测定水中的微量硫离子。

- ❖ 脉冲极谱 广泛用于有机物、药物的分析，特别是它对大多数电极反应不可逆的有机物和药物的测定。
- ❖ 如四环素在示差脉冲极谱中有两个很好的还原峰， $E_{p1}=-1.00V, E_{p2}=-1.22V$ (vs.SCE)，底液为 $0.1\text{mol/LHAc}\sim\text{NaAc}$ ， $\text{pH}=4$ 。可用于抗生素混合物中四环素的测定。
- ❖ 用示差脉冲极谱法测定水中硝基苯，灵敏度可达 $2.0 \times 10^{-7}\text{mol/L}$ 。
- ❖ 脉冲极谱法还可用于鉴别某些同分异构体，如对、间硝基苯胺，顺式和反式丁烯二酸等。

❖ 电极过程的研究

- ❖ 可逆性：利用常规脉冲极谱波的对数分析判断电极过程的可逆性，将 $\lg i/(i_1-i)$ 对E作图，如得一直线，且斜率为 $nF/2.303RT$ ，面积为可逆过程，否则为不可逆过程。可逆过程中， $E_{1/2}$ 不随去极化剂的浓度等因素而改变，为一定值。

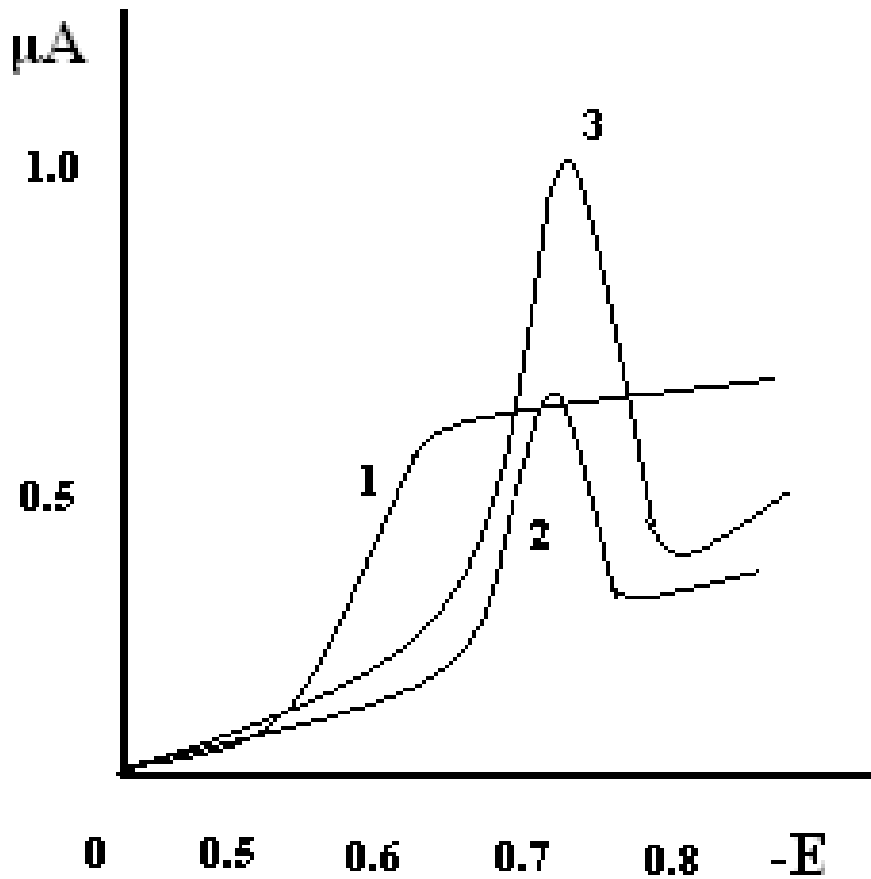
- ❖ 利用常规脉冲极谱正逆扫波高之比 $i_l^c:i_l^a \approx 7:1$, 而可逆过程为 $1:1$.
- ❖ 利用常规脉冲极谱正逆扫半波电位之差判断电极过程的可逆性。对于可逆过程, 正逆扫半波电位相同, 对不可逆过程, 反扫的 $E_{1/2}$ 比正扫的要负数 mV 。
- ❖ 利用示差脉冲极谱半峰宽判断电极过程的可逆性, 如 $W_{1/2} = 3.52RT/nF$, 则为可逆过程, 否则为不可逆。

❖ 吸附性

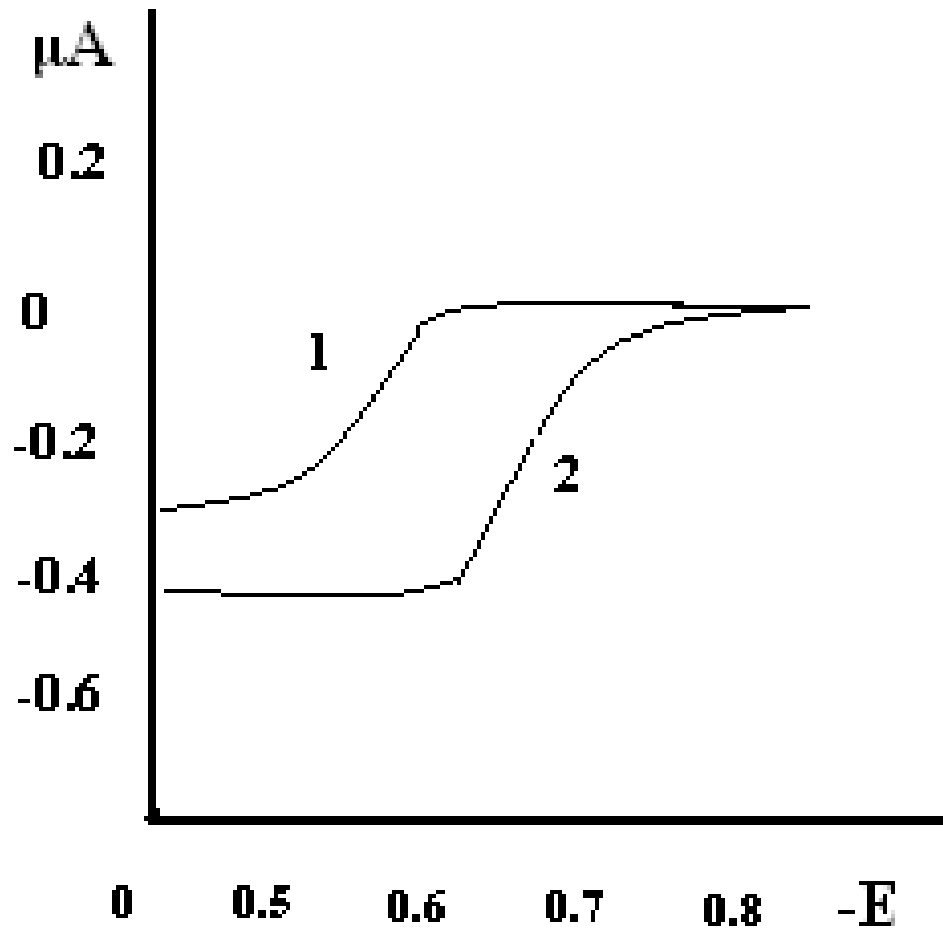
❖ 常规脉冲极谱可用于反应物和产物吸附性的研究。例： $\text{Cd}(\text{II})$ 在硝酸钾和在硝酸钾-碘化钾底液中的正、逆扫常规脉冲极谱图。

❖ 见下图。

❖ 在硝酸钾底液中，正逆扫均出现正常的极谱图，而在KI存在的底液中，正扫出现峰，逆扫则无峰。



a



b

a、正扫， b、逆扫。

1:1mol/LKNO₃,2、 3:0.9mol/LKNO₃+0.1mol/LKI。

电流取样时间： 1、 2： 48.5ms， 3： 22.7ms。

汞滴周期： 2s,汞速m=1.04mg/s,Ei=-0.45V(vs.SCE)

❖ 这是因为I⁻诱导Cd(II)的吸附:



❖ Cd(II)与I⁻生成的络阴离子可以吸附在电极表面, 使其浓度增大, 当处于极限电流的电位时, 所有被吸附的反应物立即被还原。由于吸附作用使电极附近的反应物浓度较低, 因而扩散到电极表面的反应物浓度较小, 极限电流降低, 图a中曲线2、3的极限电流部分比曲线1低。

- ❖ 逆扫时，由于是Cd(Hg)的氧化过程，没有吸附，常规脉冲极谱图不呈现峰形。可利用正扫或逆扫常规脉冲极谱图是否呈峰形判断反应物或产物是否具有吸附性。
- ❖ 如产物和反应物两者均吸附，且其吸附系数相等时，则正扫、逆扫均不呈峰形。
- ❖ 从图a可以看出，电流取样时间不同，峰高也不同，取样时间越短，峰越高。

❖ 用这种方法也可以研究络合吸附波的吸附性。

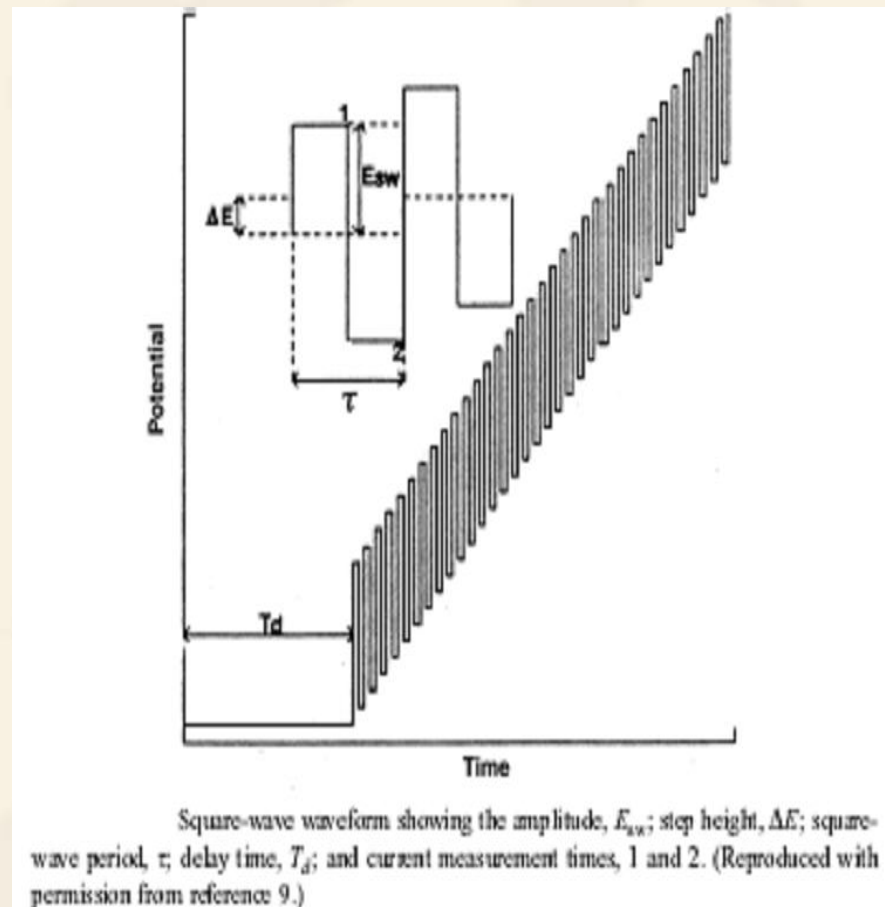
例： Cd^{2+} 在邻苯二甲酸氢钾底液中，正、逆扫均不出现峰形，表明反应物和产物均无吸附，加入硫代氨基脲后，正扫呈峰形，逆扫无峰，表明反应物吸附，产物不吸附。

五、方波伏安法

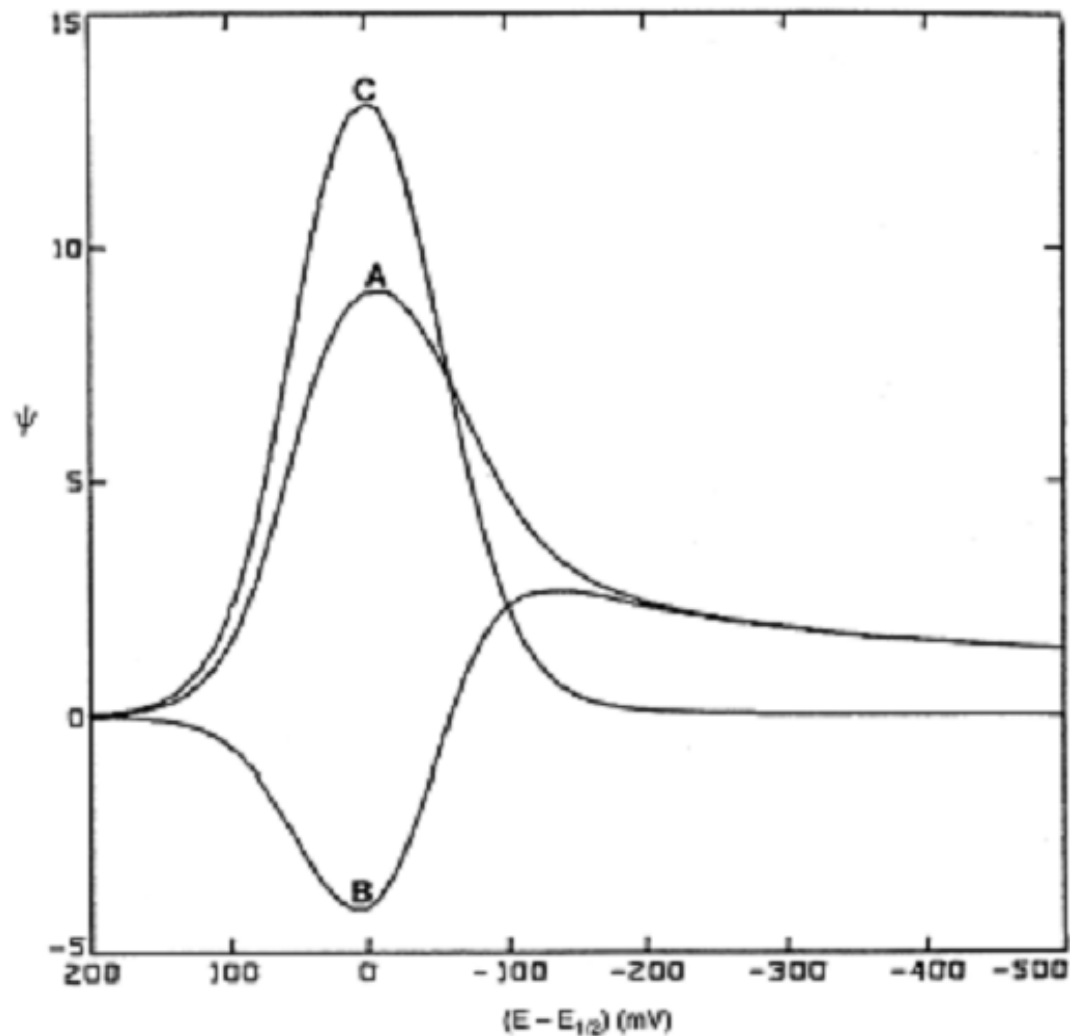
- ❖ 方波极谱是1969年由Lamaley L等提出的新的伏安技术。
- ❖ 具有灵敏度高(一般为 $5 \times 10^{-8} \text{mol/L}$)，测定速度快（扫描速率一般为 200mV/s ）。
- ❖ 可能成为取代示差脉冲而成为主要的伏安技术。

❖ 1、实验基础

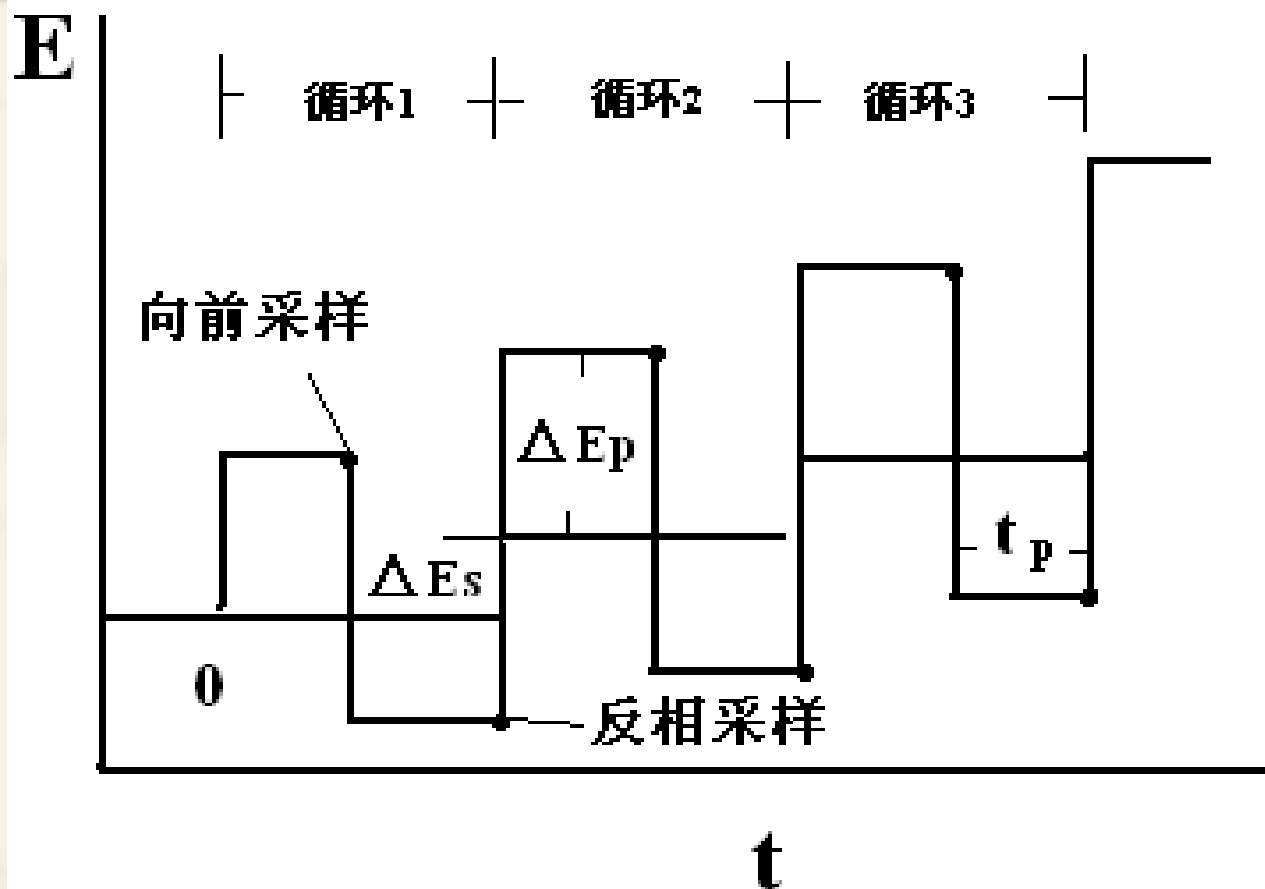
- ❖ 方波伏安法是将一个对称的方波电压叠加在阶梯形电压上，记录正向脉冲后期和反相脉冲后期电流之差 Δi ，根据电流差值对阶梯扫描电位的伏安图而进行分析的方法。



- ❖ 方波伏安图是一个对称峰形。
- ❖ 其峰电位 E_p 相当于直流极谱的半波电位 $E_{1/2}$ --定性分析的依据。
- ❖ 其峰电流与溶液中被测物质的浓度成正比--定量分析的依据。
- ❖ $C \propto \Delta i$ 。



Square-wave voltammograms for reversible electron transfer. Curve A: forward current. Curve B: reverse current. Curve C: net current. (Reproduced with permission from reference 9.)



方波伏安的波形和测量程序

黑点是工作电极上施加的实际电势波形，中间的线相当于用于生成电势波形叠加的阶梯波，在每一循环，正向电流在上方黑点标志的时间处采集，反向电流在下方黑点采集

- ❖ 上图定义了方波伏安法的基本参数，这些特征参数是相对于阶梯电势的脉冲高度 ΔE_p 和脉冲宽度 t_p 。
- ❖ 脉冲宽度也可表示为方波频率 $f=1/2t_p$ 。每一循环的阶梯波步进变化为 ΔE_s ，因而电势扫描速度可表示为 $v= \Delta E_s/2t_p=f \Delta E_s$ 。
- ❖ 扫描从初始电势 E_i 开始，体系的初始化通过在电势 E_i 恒定一任意时间来实现。

❖ 电流在每个脉冲结束前采样，每个循环有两次脉冲，共采样两次，其中正向电流 i_f 采自每个循环的第一个脉冲，反向电流 i_r 采自第二个脉冲。电流差 $\Delta i = i_f - i_r$ ，正反向电流分别保存。每个方波实验结果有三个伏安图，见前图，它们分别表示正向电流和反向电流及示差电流对阶梯电势的曲线。

- ❖ 一般来讲， t_p 决定了实验的时间尺度， ΔE_s 决定沿电势坐标的数据点间隔，它们共同决定了整个电势扫描需要的时间。
- ❖ 实际工作中， ΔE_s 一般远小于 ΔE_p ， ΔE_p 决定了每步循环涉及的电势范围和电势分辨率。只有 t_p 可以在很宽的范围内变化，典型值是1~500ms。
- ❖ Osteryoung建议一般使用 $\Delta E_s=10/\text{nmV}$ ， $\Delta E_p=50/\text{nmV}$ 。
- ❖ 如 $\Delta E_s=5\text{mV}$ ， $t_p=1\sim 500\text{ms}$ ，对应的扫描速度是5~10mV/s。

❖ 2、理论分析:

- ❖ 在每次测量循环开始，扩散层不会更新恢复，所以不可能单独处理单个循环。和其它脉冲方法相比，方波伏安法的处理本质上就很复杂。每个循环的初始条件是前面所有脉冲造成的复杂扩散层，它不但是电势波形的函数，也是电极过程机理和动力学的函数。
- ❖ 简单情况下，叠加原理也可用于SWV的阶跃波形。

- ❖ 分析最简单的基本情况：
- ❖ 电极反应： $O + ne \rightleftharpoons R$ ，可逆，本体中初始只有O没有R，溶液均匀，初始电位 E_i 远正于 E^0 。
- ❖ 在SWV开始实验前，浓度分布是均匀的。假定实验足够快，半无限线性扩散适用。
- ❖ 对O和R都可使用Fick第二定律，初始条件、半无限条件和电极表面的流量平衡如下式所示：

$$\diamond \partial C_O(x,t)/\partial t = D \partial^2 C_O(x,t)/\partial x^2$$

$$\diamond \partial C_R(x,t)/\partial t = D \partial^2 C_R(x,t)/\partial x^2$$

$$\diamond C_O(x,0) = C_O^*, \quad C_R(x,0) = 0,$$

$$\diamond \lim_{x \rightarrow \infty} C_O(x,t) = C_O^* \quad \lim_{x \rightarrow \infty} C_R(x,t) = 0$$

$x \rightarrow \infty$

$x \rightarrow \infty$

$$\diamond D_O[\partial C_O(x,t)/\partial x]_{x=0^+} + D_R[\partial C_R(x,t)/\partial x]_{x=0} = 0$$

❖ 求解的边界条件由电势波形确定。

- ❖ 电极表面的Nernst平衡决定浓度和电势的关系。把电势波形看成一系列用序列m编号的半个循环构成，第一个脉冲的m=1，电势波形可表示为：
- ❖ $E_m = E_i - \{\text{Int}[(m+1)/2] - 1\} \Delta E_s + (-1)^m \Delta E_p (m \geq 1)$
- ❖ 对每半个循环，表示的Nernst平衡可以表示为：
- ❖ $\theta_m = C_O(0,t)/C_R(0,t) = \exp(nf(E_m - E^0))$
- ❖ 可以得到第m个半循环的采样电流的解析解
- ❖
$$i_m = nFAD_0^{1/2} C_0^* / \pi^{1/2} t_p^{1/2} \cdot \sum_{i=1}^m [(Q_{i-1} - Q_i) / (m-i+1)^{1/2}]$$

- ❖ 上式中的加和项包括了当前半循环和其前面的所有半循环，表示电解历史的影响，奇数 m 对应正向电流取样，偶数 m 对应反向电流取样。
- ❖ 理论分析中上式中加和项的前置因子归一化，以无量纲电流表示电流，这个因子就是时间 t_p 时的 Cottrell 电流，是脉冲宽度为 t_p 时的 NPV 中的平台电流，把此电流计做 i_d ，可定义第 m 个半循环的无量纲电流 Ψ_m ：
- ❖
$$\Psi_m = i_m / i_d = \sum [(Q_{i-1} - Q_i) / (m - i + 1)^{1/2}]$$

- ❖ 使用一对对应半循环，用奇数 Ψ_m 减去偶数 Ψ_{m+1} ，得到无量纲示差电流。
- ❖ $\Delta\Psi_m = \Delta i_m / i_d = \Psi_m - \Psi_{m+1}$ 。
- ❖ 式中 m 仅为奇数值。
- ❖ 在半波电位 $E_{1/2} = E^{0'} + RT/nF \cdot \ln(D_O/D_R)^{1/2}$ 处，示差电流伏安图达到最大值。

❖ 3、背景电流:

- ❖ SWV中的对背景的分析与DPV中完全相同，只要 t_p 大于5倍的电解池时间常数，无论单向电流还是电流差减，都没有明显的充电电流。
- ❖ 背景法拉弟过程仍然存在并决定了SWV方法的测量极限。在固体电极上或接近背景极限时，背景对正反向电流的影响相当大，但在示差电流中，背景一般可以得到有效的抑制。

❖ 4、应用

- ❖ SWV既有正向电流，又有反向电流，含有丰富的信息，电势范围宽，时间尺度合适，具备研究电极过程的很强能力。
- ❖ 和CV相比，SWV一般可以检测更低的浓度，而且背景干扰小，可以以更高精度拟合数据和理论模型进行比较。当然SWV也有不如CV的方面，实际使用中，CV的分析更直观和更易于理解，CV可以在更大电势范围内使用，更易于揭示电势距离较远的过程间的关系，CV可以提供更宽的时间尺度范围。

- ❖ S W V 既有 D P V 对背景电流的有效抑制，比 D P V 更高的灵敏度，还有更快的扫描时间，可以用于更广泛的电极材料和体系，所以实际分析工作，S W V 是所有脉冲方法的最佳选择。
- ❖ 汞电极一般有良好的重现性，可达到很低的检测限，所以 S M D E 以 H M D E 方式使用 S W V 也很有效。

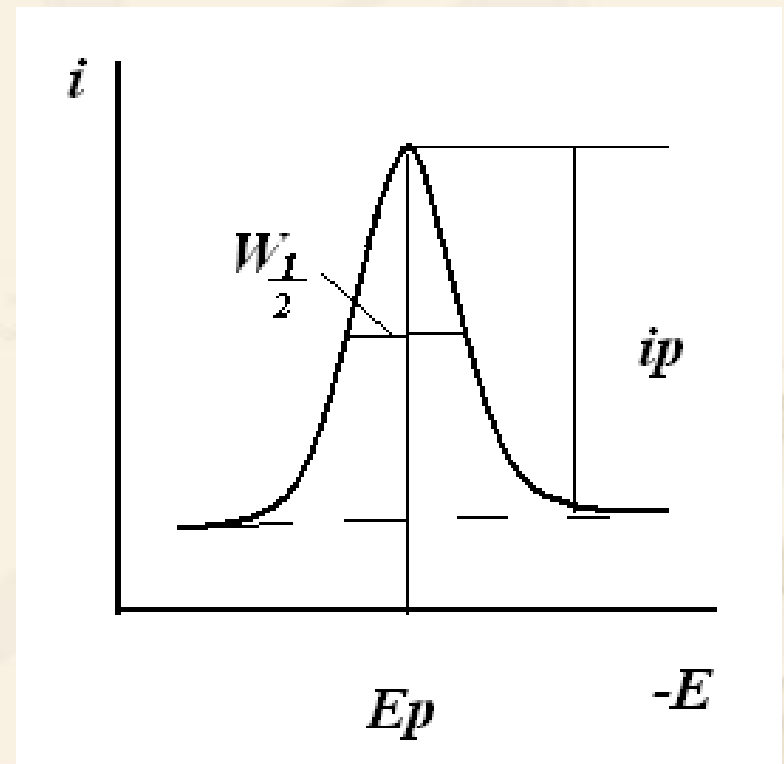
六、交流伏安法（交流极谱）

- ❖ 1、概述
- ❖ 在经典极谱缓慢线性增加的电压上，叠加一小振幅（1~50 mV）、低频率（50~60Hz）的正弦交流电压，记录电解池的交流电流与直流电压的关系曲线进行分析的方法。
- ❖ 这种方法是由Mullar R H于1938年提出的，后来Macaleavy C和Breyer B进行了大量的研究，阐明了方法的原理，并将其用于分析测定。
- ❖ 交流极谱法属于控制电位极谱法中的变电位极谱法，它与线性变位极谱法的差异在于电位随时间变化的方式不同。

- ❖ 仪器：交流极谱仪器与普通极谱仪相比，只是在基本电路中增加了交流电源、电容器和滤波整流器。经交流电压调制的直流电压加于电解池上，这时通过电解池的电流包括三个组分：
- ❖ 在缓慢变化直流电压的作用下，与电极反应有关的法拉第电流 i_f ；
- ❖ 正弦交流电压对电极双电层充放电的交流电容电流 i_c ；
- ❖ 由正弦交流电压引起的与电极反应有关的交流法拉第电流 $i_{f\sim}$ 。

❖ 三种电流通过电阻产生电压降，其中直流成分 i_f 被电容器滤去，只有交流成分（含 i_c 和 $i_{f\sim}$ ）通过，经放大器放大和滤波整流后，由电流计记录，得到交流极谱波。与经典极谱波不同，为一峰形波，

当电流为峰电流一半时相应的电位差值，称为半峰宽 $W_{1/2}$ 。峰电流 i_p 、峰电位 E_p 和 $W_{1/2}$ 是交流极谱的重要参数。



❖ 交流极谱波呈峰形的原因:

❖ 右图中, 曲线1为经典极谱波,

按波的电位分为A、B、C区,

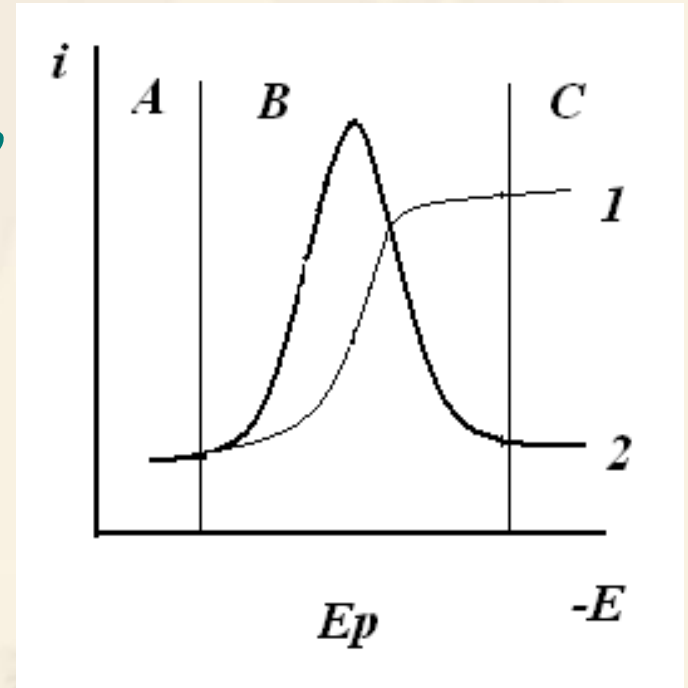
在A区, 线性增加的电压未达

到分解电压, 即未发生电极反

应, 在此区域叠加一个小振幅

交流电压 ΔE , 不会引起法拉第电流的变化,

即不产生 $i_{f\sim}$ 。



- ❖ C区是经典极谱的极限扩散电流区域，这时叠加一小振幅的交流电压 ΔE ，也不会引起电流的变化，即不产生 $i_{f\sim}$ 。与A区一样， $i_{f\sim} = 0$ 。
- ❖ 在B区经典极谱的 $E_{1/2}$ 处，当叠加一小振幅的交流电压 ΔE 时，电位向负方向移动 ΔE ，使电位达到 $E_{1/2} + \Delta E$ ，引起去极化剂的附加还原， i_f 增加 Δi_f ，当电位回到 $E_{1/2}$ 时，电流又回到 i_f ，在正弦电压的后半周，电位由 $E_{1/2}$ 向正方向移动 ΔE ，电位变为 $E_{1/2} - \Delta E$ ，使 i_f 减少 Δi_f ，由于在 $E_{1/2}$ 处，经典极谱波上升最陡，因此相同电压的变化引起的电流变化最大，得到的交流电流也最大，因此极谱波呈峰形。

- ❖ 定性、定量分析的依据：
- ❖ 定性依据： E_p —相当于经典中的半波电位 $E_{1/2}$ 。
- ❖ 定量依据： i_p 。在一定的实验条件下，峰电流与去极化剂的浓度成正比。

- ❖ 特点:
- ❖ 灵敏度与经典极谱差不多，原因存在交流充电电流。
- ❖ 选择性比经典极谱强得多。因为交流极谱呈峰形，分辨能力高，峰电位相差40 mV即可分开，前波影响小，这是由于达到前波极限电流的电位时，交流电流又降至基线。
- ❖ 氧波干扰小，由于氧的电极反应不可逆，产生的电流很小，可不必修除氧
- ❖ 许多在经典极谱中的可逆反应，而在交流极谱中却变为不可逆，交流极谱可用于研究电极过程动力学和吸附现象，测定反应速率常数。

❖ 2、交流极谱可逆过程基本理论

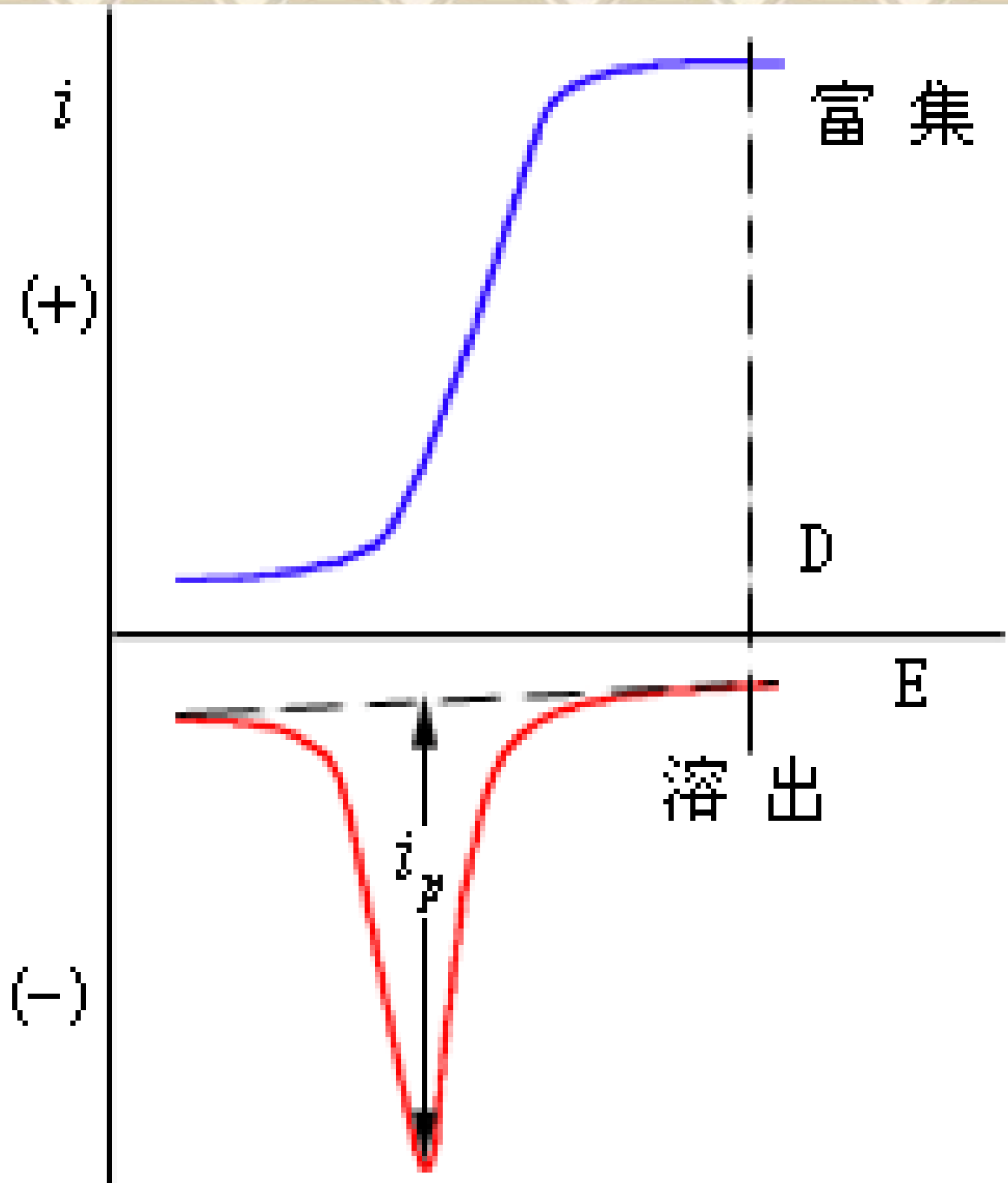
$$i_p = \frac{n^2 F^2 A \omega^{1/2} D^{1/2} C \Delta E}{4RT}$$

- ❖ 峰电流 i_p 与去极化剂的浓度成正比—定量基础。
- ❖ i_p 与电极面积 A 、交流电压振幅 ΔE ($\Delta E < 10/n$ mV)和交流电的角频率的平方根成正比，如作 i_p 对 $\omega^{1/2}$ 的关系图，则得一过原点的直线，其斜率与 C 、 ΔE 和 n 有关。
- ❖ i_p 与 n^2 成正比， n 越大，灵敏度越高。

- ❖ 对于可逆波的方程式，可用下式表示：
- ❖ $E = E_{1/2} + \frac{2RT}{nF} \ln[(i_p/i)^{1/2} \pm [(i_p - i/i)^{1/2}]$
- ❖ 当 $i = i_p$ 时， $E = E_p = E_{1/2}$ ，即峰电位等于经典极谱的半波电位，是去极化剂的特征值—定性基础。
- ❖ 半峰宽 $W_{1/2} = 3.50RT/nF$ 。
- ❖ 25°C 时，半峰宽 $W_{1/2} = 90.4/n(\text{mV})$
- ❖ 可用于验证交流极谱的可逆过程。

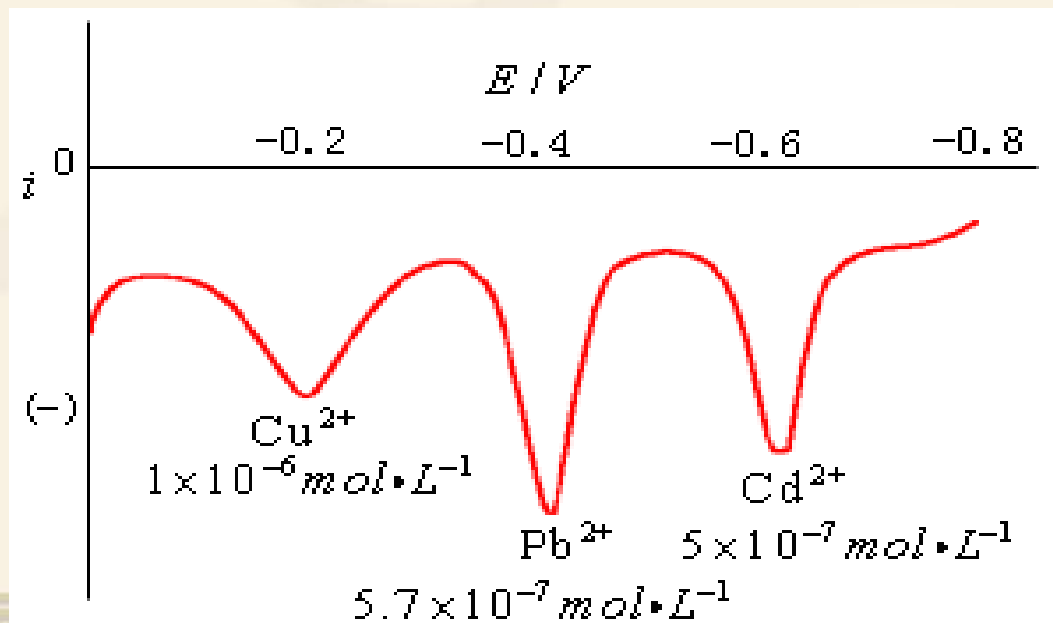
七、溶出伏安法

- ❖ 溶出伏安法是以电解富集和溶出测定相结合的一种电化学测量方法。
- ❖ 1、基本原理
- ❖ 溶出伏安法包括两个步骤：
 - ❖ 第一：预电解过程，它可起富集作用。
 - ❖ 第二：反向溶出过程，使富集或沉积在电极上的被测物质重新溶解下来。根据溶解过程中的伏安曲线进行定量分析。



- ❖ 例如在盐酸介质中测定痕量铜、铅、镉时，首先将悬汞电极的电位固定在-0.8V，电解一定的时间，此时溶液中的一部分 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Cd^{2+} 在电极上还原，并生成汞齐，富集在悬汞滴上。
- ❖ 电解完毕后，使悬汞电极的电位均匀地由负向正变化，首先达到可以使镉汞齐氧化的电位，这时，由于镉的氧化，产生氧化电流。

- ❖ 当电位继续变正时，由于电极表面层中的镉已被氧化得差不多了，而电极内部的镉又还来不及扩散出来，所以电流就迅速减小，这样就形成了峰状的溶出伏安曲线。同样，当悬汞电极的电位继续变正，达到铅汞齐和铜汞齐的氧化电位时，也得到相应的溶出峰。



❖ 溶出伏安法根据溶出时，工作电极发生氧化反应或还原反应，可分为阳极溶出伏安法和阴极溶出伏安法。

❖ 2、阳极溶出伏安法

- ❖ 被测金属离子通过恒电位电解，被还原在工作电极上，工作电极可以是悬汞电极、汞膜电极，铂电极等。
- ❖ 电解富集过程，可以是化学计量的，即将溶液中被测物100%的电沉积在电极上；也可以是非化学计量的，即以一定的百分数将被测物从溶液中电沉积出来。化学计量电沉积灵敏度高，但所需时间长。一般采用非化学计量电解富集。

❖ 在搅拌的条件下，电位控制在极限电流范围内进行电解富集，极限扩散电流与电解时间的关系：

❖ $i_t = i_0 e^{-kt}$ $K = DA/V\delta$

i_t 为电解到 t (s)时的极限扩散电流 (A)， i_0 为电解开始时的极限扩散电流 (A)， D 被测物的扩散系数 (cm^2/s)， A 为电极面积(cm^2)， V 为溶液体积 (cm^3)， δ 为有效层厚度。

❖ 根据对流扩散理论，电流与浓度的关系：

$$❖ i_0 = nFADC_0/\delta$$

$$❖ i_t = nFADC_t/\delta$$

i_0 为溶液中被测物质的起始浓度， i_t 为电解到 t 时溶液中被测物的浓度。

❖ 电解富集过程是个复杂过程，扩散层厚度随条件的变化而改变，一般：

$$❖ \delta = 1.62D^{1/3} \omega^{-1/2} \eta^{1/6}$$

ω 为电极旋转速率或溶液搅拌速率， η 为溶液粘度。

❖ 电解电流与浓度有关，也与 Δ 、 ω 、 η 和 t 有关。对于电解过程，主要控制因素为 t 。

❖ 电解完成的分数 x 和电解时间 t_x 有如下关系：

❖ $t_x = -V\delta \lg(1-x)/0.43DA$

❖ 对于悬汞电极，汞中被测物的浓度与汞体积

的关系：
$$C_{\text{汞齐}} = i_0 t / nFV_{\text{Hg}} = Q / nFV_{\text{Hg}}$$
$$= 3i_0 t / 4\pi r^3 nF$$

Q 为电沉积所消耗的电量， r 为悬汞电极的半径。

- ❖ 对汞膜电极： $C_{\text{汞齐}}=i_0t/nFV_{\text{Hg}}=i_0t/nFA l$
 A 为汞膜面积， l 为汞膜厚度。
- ❖ 被测物在汞中的浓度和溶液中的浓度之比为富集因素： $C_{\text{汞齐}}/C_0=V_{\text{溶液}}/V_{\text{Hg}}$ 。
- ❖ 悬汞电极的重现性好，但灵敏度不太高，如电解不超过30min，灵敏度可达 10^{-8}mol/L ，如能使汞电极的表面积有显著增加，又不增加汞电极的体积，则相同的电解时间将有更大的汞齐浓度，因而可提高灵敏度，导致了各种汞膜电极的出现，但重现性不如悬汞电极。

- ❖ 溶出测定过程
- ❖ 溶出测定过程可采用直流极谱、线性扫描伏安、方波极谱和脉冲极谱等方法，测定的灵敏度与方法有关，示差脉冲溶出法是目前灵敏度最高的一种。
- ❖ 对悬汞电极，线性扫描伏安法的峰电流与浓度的关系为：
- ❖
$$i_p = kn^{3/2}D^{1/2}Av^{1/2}C_{\text{汞齐}}$$

$$= k'n^{3/2}D_R^{1/2}v^{1/2}Do^{2/3} \omega^{1/2} \eta^{-1/6} rtCo$$
- ❖ 在一定条件下， i_p 与被测物浓度成正比—定量基础。

- ❖ 溶出峰电位:
- ❖ $E_p = E_{1/2} + 1.1RT/nF$
- ❖ 在25°C时, E_p 比 $E_{1/2}$ 要正 $0.029/n(V)$.
- ❖ 对于汞膜电极, 当厚度小于1mm时, 具有薄膜性质, 其峰电流:
- ❖ $i_p = n^2 F^2 A \nu^{1/2} / RT e C_{\text{汞齐}}$
- ❖ 当汞膜增加到一定程度

$$i_p = \frac{n^2 F^2 \nu^{1/2} A C_{\text{Hg}}}{2.7RT}$$

❖ $i_p = kn^2 D_0^{2/3} \omega^{1/2} \eta^{-1/6} A \nu t C_0$

❖ 汞膜电极的峰电流，与被测物质的浓度成正比，与悬汞不同，峰电流与 ν 成正比，与汞膜厚度无关。

❖ 峰电位：

❖ $E_p = E_{1/2} + 2.303RT/nF \lg(\delta nF\nu l/D_0RT)$

❖ 示差脉冲法具有较高的灵敏度，汞膜电极上的示差脉冲溶出峰与膜内金属质量 W 和脉冲持续时间 t 的关系： $i_p = 0.138W/t$.

❖ 影响溶出峰电流的因素

❖ 电解时间：

一般 10^{-7}mol/L ，电解5min， 10^{-8}mol/L ，电解15min。

❖ 汞滴面积和体积： $i_p = kA/V \cdot w$

峰电流与面积成正比，与体积成反比。

❖ 电沉积电位：

电位对峰电流影响较大，在起始还原电位后的一定电位范围内，峰电流随电位负移而增大，电位达到一定值后，趋于极限值，一般电位比半波电位负0.4V左右。

❖ 溶液体积:

当溶液体积小于0.19mL时, $i_p = k'V$, 在此范围外, 为一极限值。

❖ 搅拌速率或电极旋转速率:

峰电流与速率增大而增大, 达到极值, 溶出前需静止15-30s。

❖ 电压扫描速率:

悬汞与 $v^{1/2}$ 成正比, 汞膜与 v 成正比。

❖ 被测物浓度:

一定范围内成正比, 高浓度会弯曲, 汞中金属达饱和。

❖ 其它因素:

形成金属间化合物；表面活性剂的吸附成膜，降低电极的活性面积，降低灵敏度，如溶液中含有0.0025%动物胶，锌的峰电流下降85%。因此做溶出实验时，不能引入表面活性物质。

❖ 3、阴极溶出伏安法

❖ 阴极溶出伏安法与阳极溶出伏安法相反，被测离子在预电解时，在阳极上形成一层难溶化合物，然后使工作电极电位向负方向进行线性扫描，使难溶化合物溶解下来，产生还原电流。

分两类：

❖ 阴离子在电极上形成难溶膜

❖ 被测阴离子与电极材料因阳极化在电极表面产生的阳离子形成难溶膜进行电解富集，经过一段时间后，对电极进行阴极化，进行溶出。

❖ 富集过程



❖ 溶出过程



❖ 不同阴离子所形成的难溶膜各具有一定的峰电位，可作为定性分析的依据，在一定的实验条件下，溶出峰电流正比于阴离子的浓度，定量分析的依据。

❖ 电极表面生成沉积物的量 W 与被测阴离子 A^{n-} 的浓度 C_A 的关系:

❖ $W = nFD_A C_A t / \delta$

❖ 阴极溶出峰电流正比于电沉积量, 对于固定电极:

❖ $i_p = 0.29nF/RT \cdot vW = 0.29n^2F^2/RT \cdot D_A t C_A v / \delta$

固定电极溶出法定量基础。

- ❖ 变价金属离子与试剂在电极上形成难溶膜
- ❖ 富集方法是在溶液中加入某种无机或有机试剂，它能与被测多价离子的某一价态结合，在电极上形成难溶膜，与试剂结合的价态金属离子不一定原来就存在于溶液中，而往往是电极反应的产物。



❖ 溶出：



- ❖ 4、电极的选择
- ❖ 由于溶出伏安法需要电解富集，因此不能选用滴汞电极，可采用悬汞电极、汞膜电极。
- ❖ 悬汞电极在富集和溶出阶段之间必须有一个静置阶段，一般为30s，以便使汞滴中被测物质的浓度均一化，并使溶液中对流作用减缓。
- ❖ 汞膜电极表面积大，汞膜体积小，电极表面沉积金属的浓度很高，金属从内部到膜表面的扩散速度非常快，灵敏度很高。一般常用汞膜电极。
- ❖ 非汞电极：Au、Ag、Pt、C等，可用于与汞形成互化物的物质的测定。缺点：电极面积和电沉积金属活度可能发生连续变化。

八、交流阻抗法（电化学阻抗谱）

❖ 1、概述

- ❖ 交流阻抗（电化学阻抗谱 **electrochemical impedance spectroscopy EIS**)是一种以小振幅 ($\leq 5\text{mV}$) 的交流信号扰动电解池的电化学测量方法。它是研究电极过程动力学、电极表面现象和测量固体电解质电导率的重要手段，近十年来，引起了电化学和电分析化学工作者的高度兴趣和重视，得到了飞速发展。

❖ 特点:

- ❖ 由于以小振幅的交流信号扰动电解池，既可避免对电解池产生大的影响，也使扰动信号与电解池的响应信号间近似呈简单的线性关系，便于数学处理测量结果。
- ❖ 电化学阻抗法是一种频率域的测量方法，它以测量到的频率范围很宽的阻抗谱来研究电极体系，因而能比其它常规的电化学方法得到更多的动力学和电极界面结构的信息。

- ❖ 由于采用的是交变电信号，在同一电极上交替地出现阳极过程和阴极过程，而且测量时间很短，通过的总电量又很小，因而不致于引起严重的极化现象，对电极表面状态的破坏作用也较轻微。
- ❖ 可用于研究非电活性物质的行为和检测。
- ❖ 方法快速，而且有一定的测量精度。

❖ 技术类型

- ❖ 典型的实验是法拉弟阻抗测量，测量时电解池中放入含有氧化还原电对的两种形态的溶液，使工作电极电势处于恒定值。如把 1mmol/L Eu^{2+} 和 1mmol/L Eu^{3+} 加到 1mol/L NaClO_4 中，用固定面积的汞滴作工作电极，配用这样不极化的参比电极，该电极也可作辅助电极。利用阻抗桥的经典方法测量，把电解池当作一个未知的阻抗接入阻抗桥中，该电桥通过调节其相对臂上的 R 和 C 达到平衡。

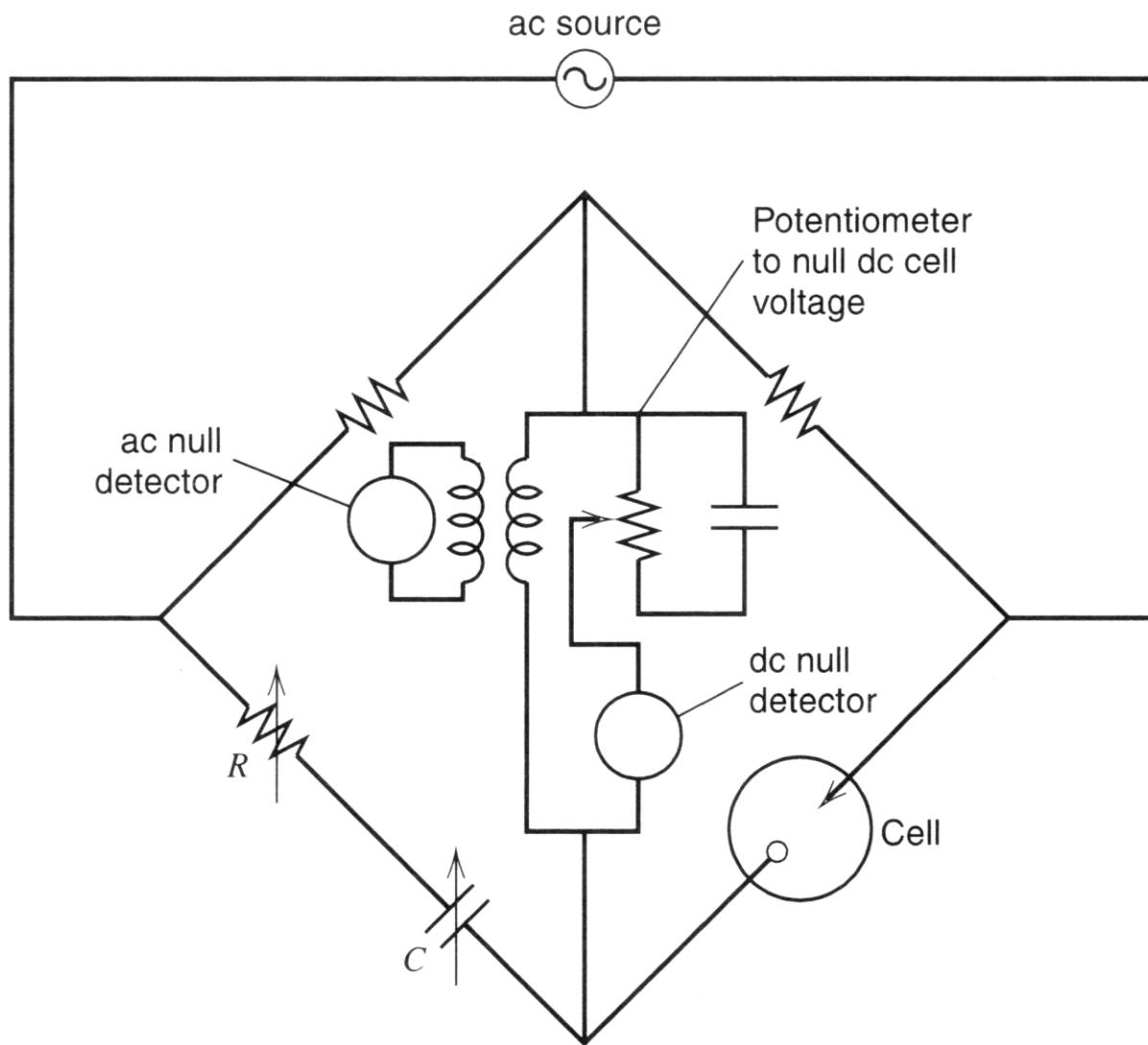


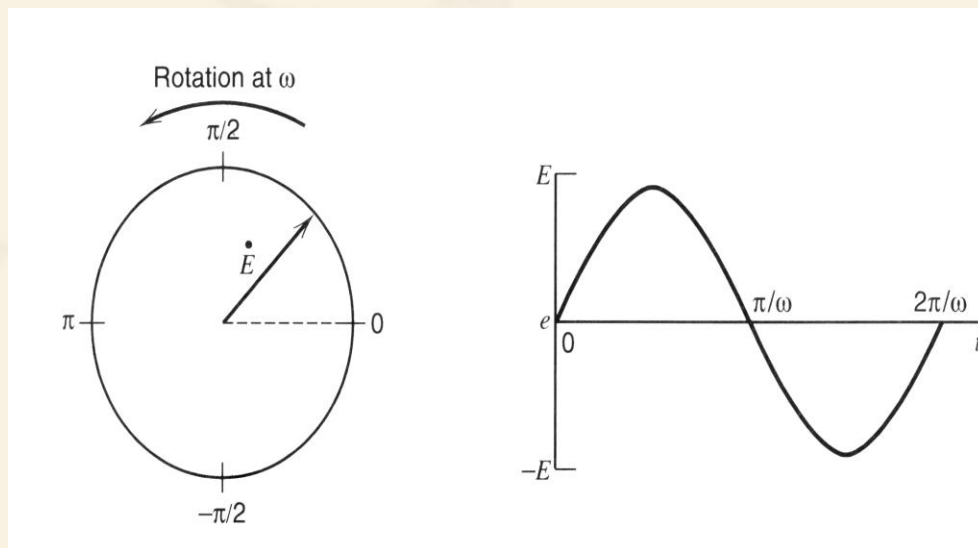
图 测量电化学电解池阻抗的桥式电路

- ❖ 通过该方法可测量出电解池在测定频率下进行工作的串联的R和C值。阻抗测量作为交流电源频率的函数。该技术中电解池或电极的阻抗与频率作图称为电化学阻抗谱。
- ❖ 在现代应用中，阻抗通常采用锁向放大器或频率响应分析仪进行测量，较阻抗桥更快更方便。
- ❖ 理论方面的工作是根据界面现象来解释这些等效电阻和电容值。
- ❖ 工作电极的平均电势（直流电势）简单地是由的氧化态和还原态的比所决定的平衡电势，在其它电势下的测量是通过制备不同浓度比的溶液来进行的。

- ❖ EIS通常采用的是很小幅值的激励信号，这主要是由于在低过电位时，电流-过电位的关系实质上由呈线性这一事实决定的。在线性体系中，频率为 ω 的激励信号，得到的电流频率也呈 ω （并且只有频率 ω ）。
- ❖ 另一方面，非线性的 i - E 关系得到一个不是纯正弦的畸变响应，但它不还是周期性的，并可表示成频率 ω 、 2ω 、 $3\omega \cdots$ 等信号的叠加（傅里叶合成）。
- ❖ 电极反应的电流-过电位函数在稍大的过电位范围内是非线性的，这种非线性的作用可以观察到。

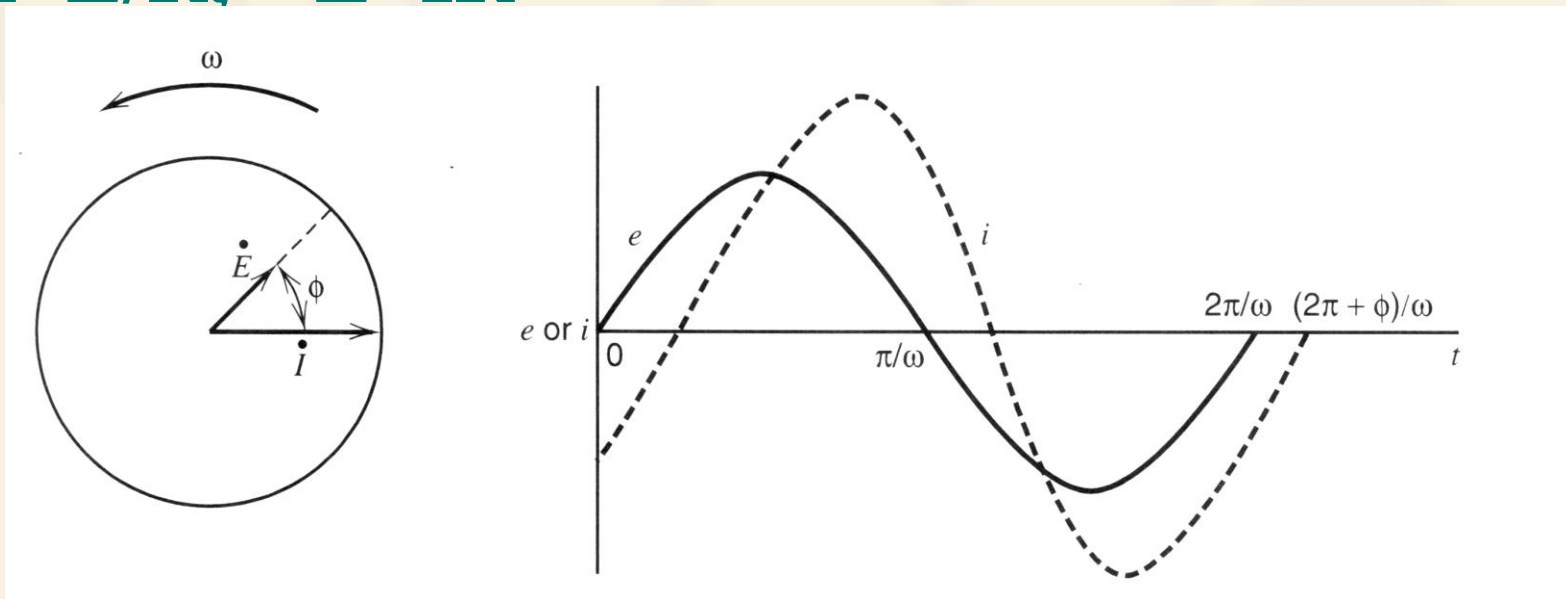
- ❖ 2、方法的基本原理
- ❖ 阻抗及其表示法
- ❖ 一个正弦交流电压可表示为：
- ❖ $e=E\sin(\omega t)$ $i=I\sin(\omega t+\varphi)$

ω 为角频率， $\omega=2\pi f$ ， φ 为电流滞后电压的相位，此处为负值，将电压用旋转矢量 E 表示如下图。



交流电压 $e=E\sin(\omega t)$ 的矢量图

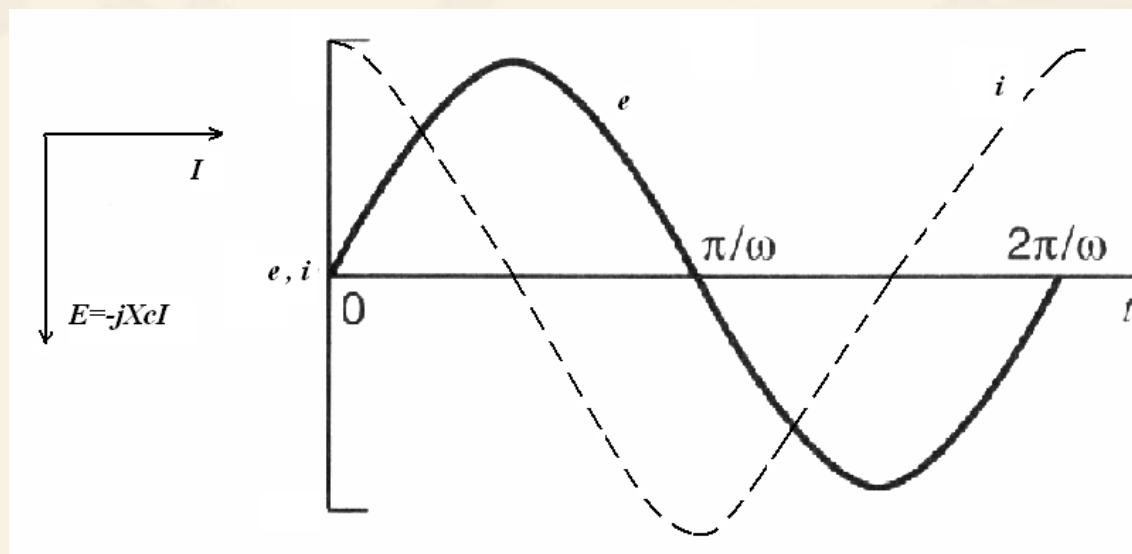
- ❖ 用矢量表示电流I与E的关系，如下图
- ❖ 设将电压 $e=E\sin(\omega t)$ 加在纯电阻上，由欧姆定律，得 $i=(E/R)\sin(\omega t)$ ，用矢量表示：
 $I=E/R$, $E=IR$



交流电流与交流电压关系的矢量图

- ❖ 对于纯电阻，电流与电压的相位差为0.
- ❖ 如用复数表示，电阻的阻抗 Z 为：
- ❖ $Z=Z'+jZ''$
- ❖ 其中 Z 是一种普遍化的电阻， Z' 和 Z'' 为阻抗 Z 的实部和虚。 $Z'=R$ ， $Z''=0$ ， $j=(-1)^{1/2}$ 。
- ❖ $Z_R=Z'=R$ 即电阻的阻抗只有实部，没有虚部，且与频率无关。

- ❖ 对于纯电容，由 $Q=Ce$ ，得电流
- ❖ $i=dQ/dt=Cde/dt$
- ❖ $i=\omega CE\cos(\omega t)=E/X\sin(\omega t+\pi/2)$
- ❖ $X_e=1/\omega C$ 为抗容，此时电流超前电压 $\pi/2$ ，用矢量表示，如下图。



纯电容的交流电流和交流电压的矢量图

❖ 用复数表示阻抗为

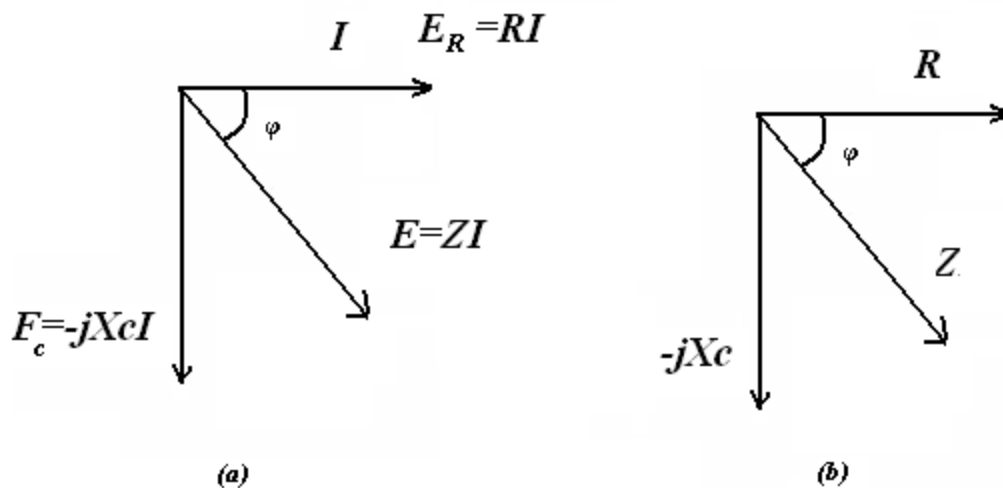
❖ $Z=Z_c'+jZ_c''$ 式中: $Z_c'=0$

❖ $Z=jZ_c''=-jX_c$

❖ 即电容的阻抗只有虚部，没有实部，其阻抗数值总为正值。

- ❖ 对于电阻和电容串联的线路
- ❖ $E = E_R + E_C$
- ❖ 式中 E_R 和 E_C 分别为电阻和电容上的电压降，可写为

$$E = I(E_R - jX_C) = IZ \quad Z = E_R - jX_C$$
- ❖ 这此矢量的关系，如下图



电阻和电容串联的电流和电压的矢量图
 (a) 电流与电压的矢量图，(b) 阻抗矢量图

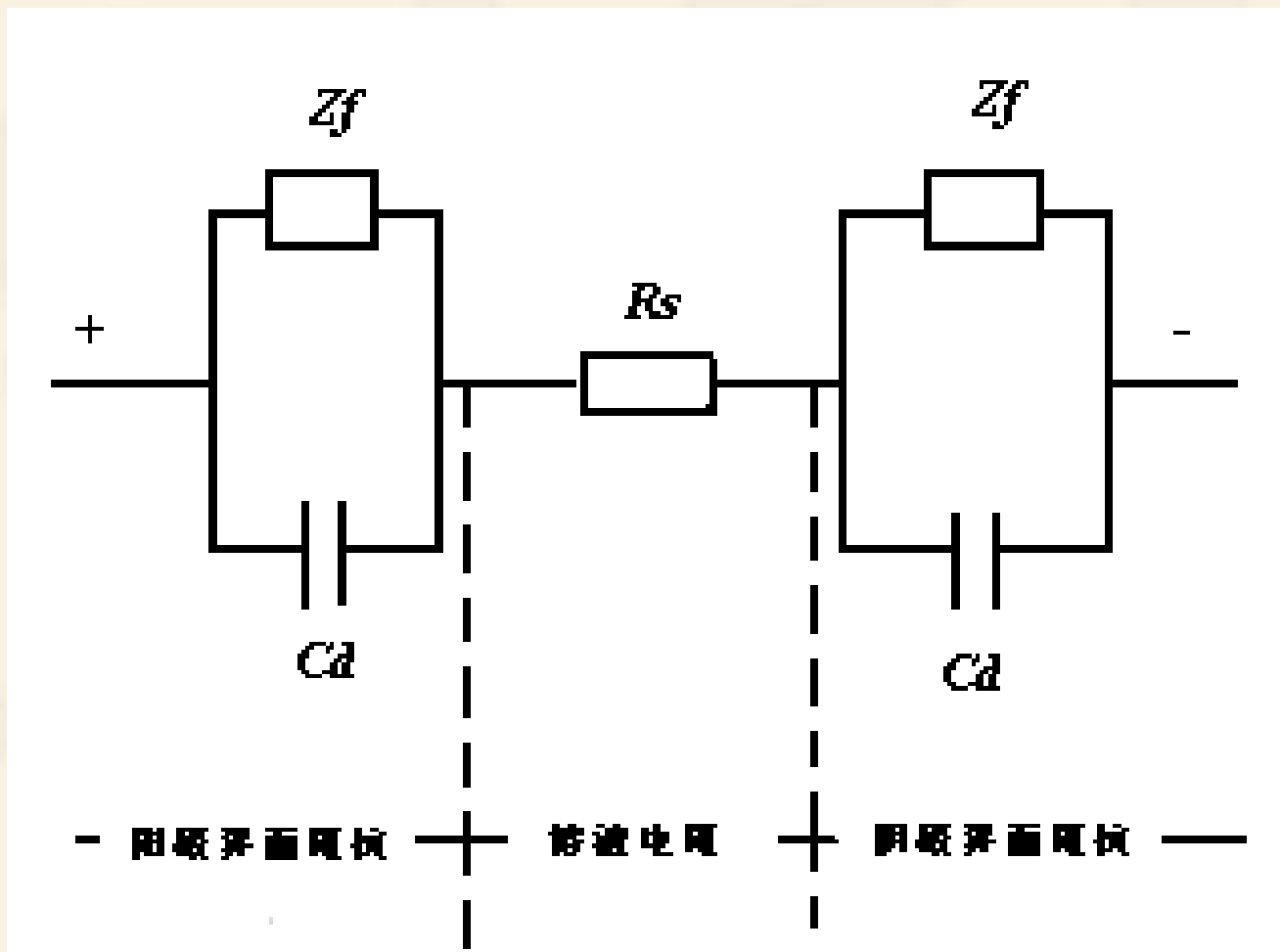
- ❖ 对于串联电路，总阻抗为各阻抗之各。
- ❖ 阻抗的倒数为导纳，以 Y 表示， $Y=1/Z$ 。
- ❖ 对于并联电路，总导纳为各导纳之和，即总阻抗的倒数为各阻抗的倒数之和。

❖ 电解池的等效电路

- ❖ 从广义上讲，电化学生成池对于小正弦激励简单地就是一个阻抗，能够用电阻和电容的等效电路来表示它的性能，当加上相同的交流电压信号时，通过电路的交流电流与通过生成池的交流电流具有完全相同的振幅和相位角。由电阻 R 和电容 C 组成的等效电路可模拟生成池在小振幅的交流扰动信号作用下的电性质。

❖ 例：溶液的电阻可用一个纯电阻表示，电荷跃迁相界面的过程，即法拉第过程也可用一个纯电阻表示，电极与电解质溶液之间的双电层，可用一个纯电容表示，由扩散引起的浓差极化，可用Warburg阻抗（可表示为电阻和电容的串联）表示，当电极表面有膜层或吸附层覆盖时，电化学生成双层，可用复数电容表示。

❖ 整个电解池的阻抗可分解为下图的各个部分

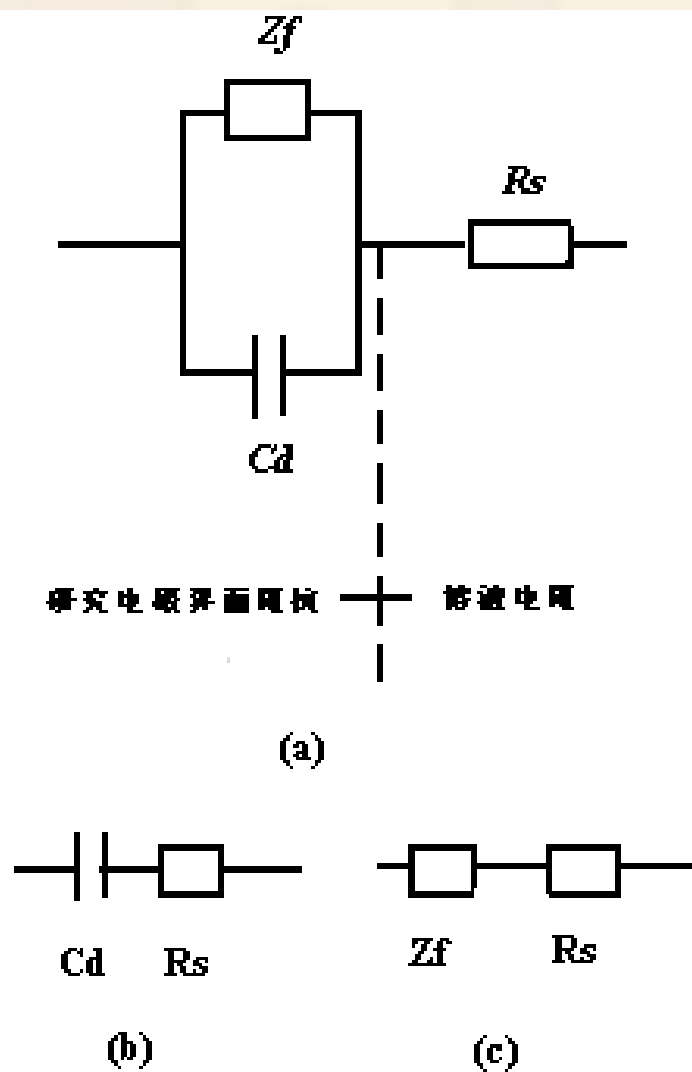


电解池的等效电路

- ❖ 图中 Z_f 为法拉弟电解阻抗，表示与界面上电化学反应相对应的等效阻抗，其数值决定于电极反应的动力学参数及测量信号的频率。
- ❖ R_s 为溶液的电阻。
- ❖ C_d 为双电层电容。
- ❖ 电解池的等效阻抗，可根据实验条件不同进行简化。

- ❖ 如采用两个大面积电极，则两个电极上的Cd很大，因而不论界面上有无发生电化学反应，界面阻抗的数值均很小，整个电解池的阻抗近似于一个纯电阻 R_s ，这也就是测量溶液电导的条件。
- ❖ 如用大的辅助极化电极和小的研究电极组成电解池，可忽略辅助极化电极的界面阻抗，这时电解池的等效电路可简化

❖ 如研究电极/溶液界面上不发生电化学反应，即基本满足理想极化电极的条件，则 $Z_f \gg 1/\omega C_d$ ，等效电路如b 这是测量界面微分电容的条件，如果溶液的浓度较大，所用信号的频率又不太高，使溶液电阻 $R_s \ll 1/\omega C_d$ ，则整个电解池的阻抗与一个电容相近。



- ❖ 如电极反应速率较快， $Z_f \gg 1/\omega C_d$ ，则电解池的等效电路可简化为c，这是用阻抗谱测量电极反应动力学参数时所具备的基本条件， Z_f 可分解为电子传递电阻 R_{et} 和传质过程阻抗 Z_w 之和。 Z_w 又称Warburg阻抗。
- ❖ 如溶液浓度较大， $Z_f \gg R_s$ ，则电解池的阻抗完全由研究电极的 Z_f 决定。
- ❖ 如溶液电阻 R_s 的影响不容忽略，也很容易从电解池的总阻抗中减去 R_s 而得到 Z_f 的数值，因为 R_s 可精确地单独测定。

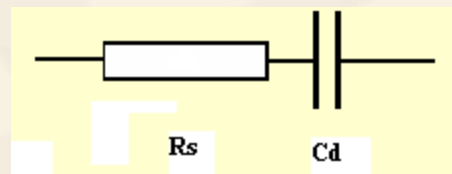
❖ 阻抗谱图

- ❖ 阻抗谱图有Nyquist图、导纳图、复数电容图、Bode图和Warburg图等。
- ❖ Nyquist图是以阻抗虚部 Z'' 对阻抗实部 Z' 作图，是电化学研究中应用最多的阻抗谱图。
- ❖ 导纳图是以导纳虚部 Y'' 对导纳实部 Y' 作图。
- ❖ 复数电容图是以电容虚部 C'' 对电容实部 C' 作图。
- ❖ Bode图是阻抗模的对数 $\lg|Z|$ 和相角 φ 对相同的横坐标频率的对数 $\lg f$ 的图。
- ❖ Warburg图是阻抗实部 Z' 对频率的 $1/2$ 次方 $\omega^{1/2}$ 或阻抗虚部 Z'' 对 $\omega^{1/2}$ 作图。

- ❖ 以复数阻抗 Z 的虚部作纵坐标，实部作横坐标得到的阻抗平面图，称Nyquist图，又称复数平面图或复阻抗图。
- ❖ 不同情形的Nyquist图：
- ❖ 对于电阻 R 元件：由于复数阻抗 Z 只有实部，没有虚部，其电阻 R 总为正值，且与频率无关，在Nyquist图上，它只能用横坐标实部上的一个点表示。

❖ 对于电容元件：由于复数阻抗 Z 只有虚部，没有实部，电容 C 值总为正值，在Nyquist图上，它们表示为与第一象限的纵坐标（ Z'' 纵坐标）重合的一条直线。

❖ 对于RC串联电路：等效电路：

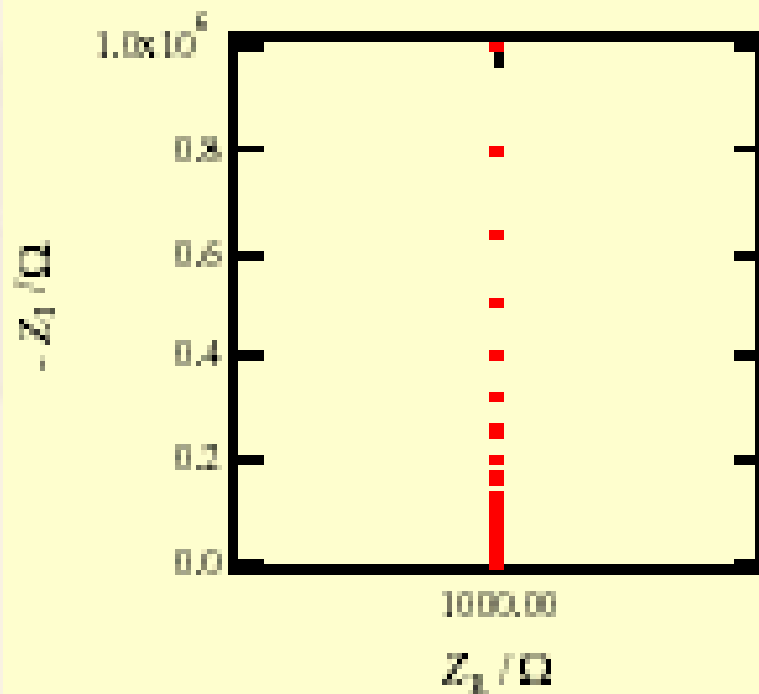


❖ 相当于理想极化电极的情况，它的总阻抗由互相串联的元件的阻抗之和，即：

$$\text{❖ } Z = R_s + 1/j\omega C_d = R_s - j \cdot 1/\omega C_d$$

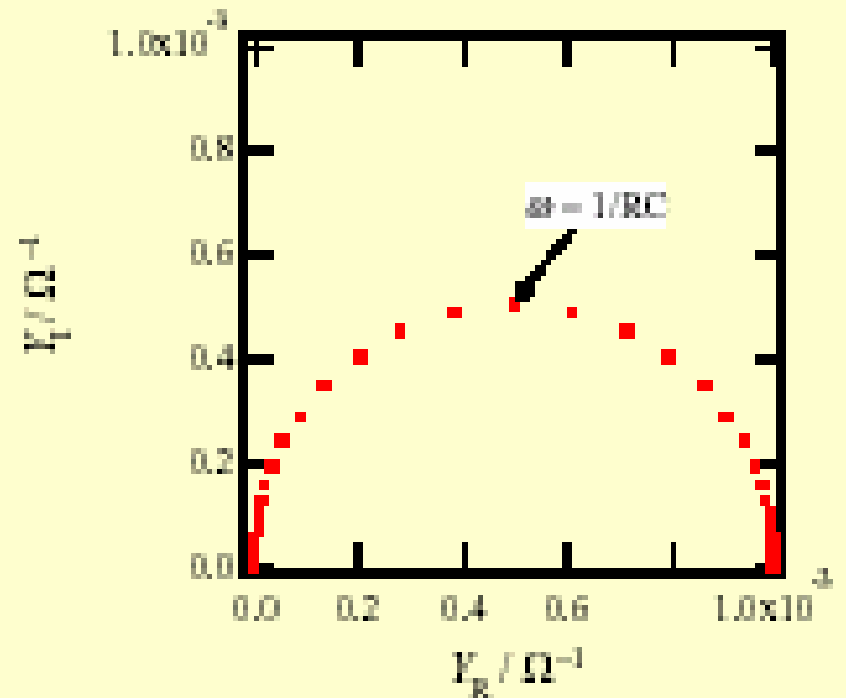
❖ 在其Nyquist图上，是在第一象限中与横坐标实部相交于 R_s ，而与纵坐标平行的一条垂线。由该线在横坐标上的交点到原点的距离可求电阻 R_s 。下图a。

Nyquist diagram $1\text{k}\Omega + 1\mu\text{F}$



Impedance

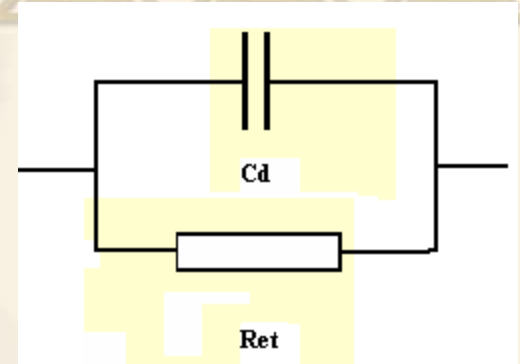
(a)



Admittance

(b)

- ❖ 对于RC并联的电路：等效电路：
- ❖ 相当于溶液电阻可忽略的电化学极化电极。



- ❖ 它的总导纳是相互并联的各元件的导纳之和，即：
- ❖ $Y=1/R_{et} + j\omega C_d$
- ❖ 其总阻抗为：
- ❖ $Z=1/Y=R_{et}/(1+j\omega R_{et} C_d)$
 $=R_{et}/[1+(\omega R_{et} C_d)^2]-j\cdot\omega R_{et}^2 C_d/[1+(\omega R_{et} C_d)^2]$
 $=Z+jZ''$

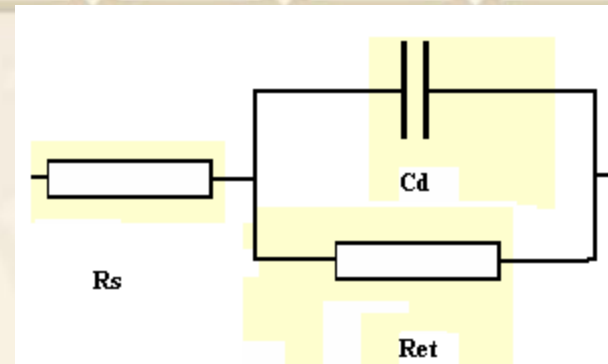
- ❖ 它的Nyquist图是第一象限中的半径为 $R_{et}/2$ 的半圆，如上图b，由图中的直径即可得到电子传递电阻 R_{et} ，圆的顶点对应的 Z'' 最大，其对应的角频率称为特征频率 ω^* ，其数值：
- ❖ $\omega^* = 1/R_{et}C_d$
- ❖ 由特征频率和所得电子传递电阻，可求得双电层电容 C_d 。

❖ 溶液电阻不能忽略的电化学极化电极：等效电路：

❖ 其阻抗表达式为：

$$\text{❖ } Z = R_s + 1 / (1 / R_{et} + j\omega C_d)$$

❖ 其Nyquist图为半圆形，圆心坐标 $(R_s + R_{et}/2, 0)$ ，半径为 $R_{et}/2$ 。半圆的直径对应于反应电阻的数值，原点到半圆的起点对应于溶液电阻的数值。由半圆顶点对应的特征频率 ω^* ，可求出双电层电容 C_d 。



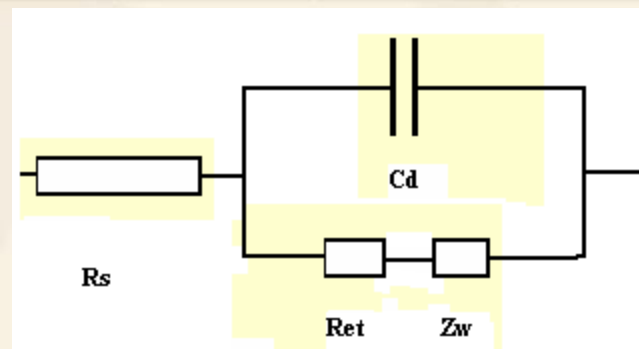
❖ 电化学反应极化和浓差极化并存的电极，等效电路：

❖ 其阻抗表达式为：

$$Z = R_s + \frac{a}{b^2 + \omega^2 C_d^2 a^2} - j \frac{(\omega C_d a^2 + \sigma \omega^{1/2} b)}{b^2 + \omega^2 C_d^2 a^2}$$

❖ 式中： $a = R_{et} + \sigma \omega^{1/2}$, $b = 1 + C_d \sigma \omega^{1/2}$, σ 为 Warburg 系数，与扩散系数和浓度有关，Warburg 阻抗为：

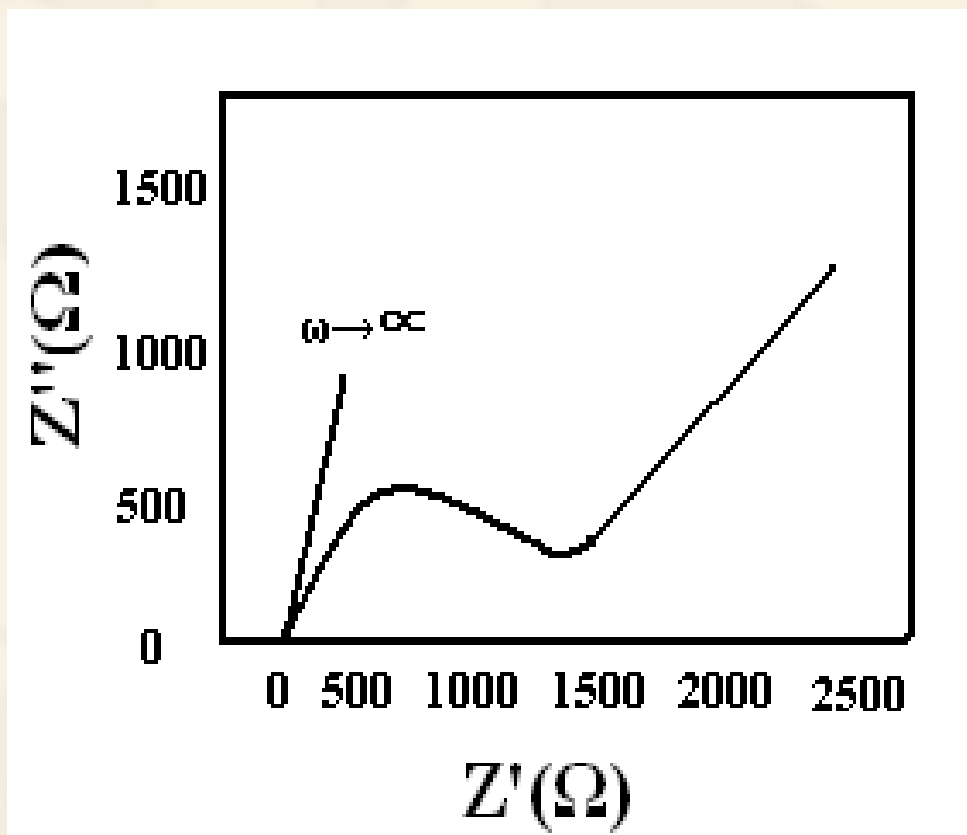
$$R_w = 1/\omega C_w = \sigma \omega^{1/2}。$$



- ❖ 当溶液中只存在一种粒子O时，
- ❖ $\sigma = RT(2D_0)^{-1/2}(nF)^{-2}C_0^{-1}$
- ❖ 式中 C_0 和 D_0 分别为粒子O的浓度和扩散系数，得到 σ 后，可求出扩散系数。
- ❖ 在频率足够高时，Warburg 阻抗很小，浓差极化可忽略，电极阻抗的Nyquist图为一半圆，利用高频区的数据，可得到 R_s 、 R_{et} 、 C_d 的数值。

- ❖ 在频率足够低时， $b \rightarrow 1$, 略去 $\omega^{1/2}$ 、 ω 、 ω^2 ，可得：
- ❖ $Z = R_s + R_{et} + \sigma\omega^{-1/2} - j(2C_d\sigma^2 + \sigma\omega^{-1/2})$
- $Z' + jZ''$
- ❖ 其中 $Z' = R_s + R_{et} + \sigma\omega^{-1/2}$
- ❖ $-Z'' = 2C_d\sigma^2 + \sigma\omega^{-1/2}$
- ❖ $Z' = R_s + R_{et} - 2C_d\sigma^2 + (-Z'')$
- ❖ 电极阻抗的Nyquist图为斜率为1的直线，在横坐标上的截距为 $R_s + R_{et} - 2C_d\sigma^2$ ，利用高频区得到的 R_s 、 R_{et} 、 C_d 的数值，由截距得到的Warburg系数 σ ，可求扩散系数。

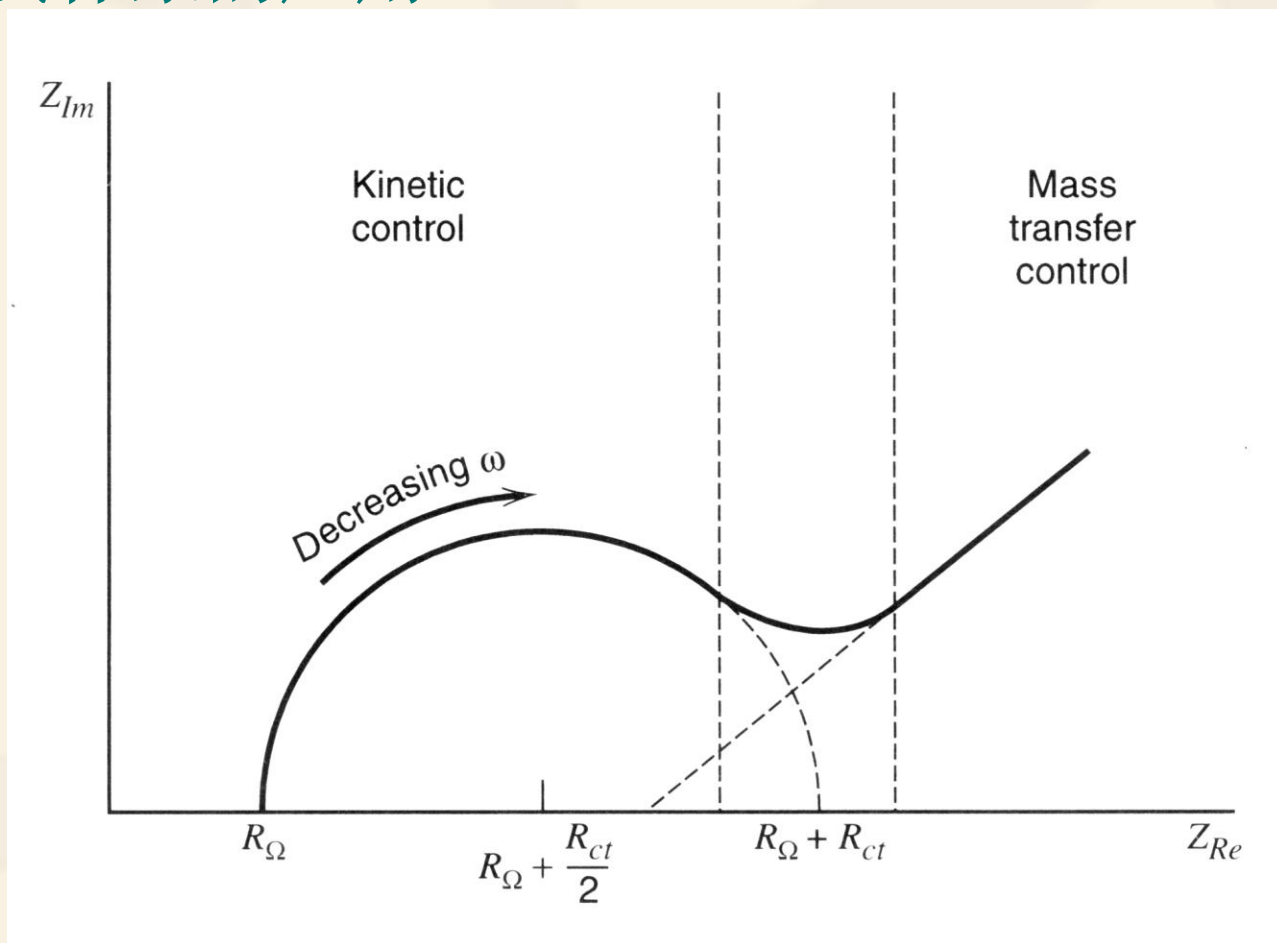
- ❖ 在全频范围内，表现为一半圆和一直线，该图受 R_s 、 R_{et} 、 C_d 及 σ 的相对大小和频率范围的影响。



复数平面图

- ❖ Nyquist图特别适用于表示体系阻抗的大小。
- ❖ 对于纯电阻，图上表示为横坐标 Z' 上的一个点，该点到原点的距离为电阻值的大小。
- ❖ 对于纯电容，表示为与纵坐标 Z'' 重合的一条直线。
- ❖ 对于Warburg阻抗，则为斜率为1的直线。

❖ 真实体系的应用:



电化学体系的阻抗图

物质传递和动力学控制区域分别在低频区和高频区

- ❖ 上图是一个实际的阻抗在复平面的作图，对于任意给定的体系，两个区域很可能不是很好定义的，决定因素是电荷转移电阻 R_{ct} 和Warburg阻抗的关系，这种关系是由 σ 控制的。
- ❖ 如果化学体系中动力学上较慢，它将显示有一个大的 R_{ct} ，可能显示一个非常有限的频率区域，半圆区。
- ❖ 另一个极端，在几乎整个适合的 σ 区， R_{ct} 与欧姆电阻和Warburg阻抗相比小得多，这样体系动力学很快，物质传递总起主导地位，半圆区域很难定义，可能为一直线。

❖ 3、电化学阻抗谱法的应用

❖ 由阻抗测动力学参数：

❖ 法拉弟阻抗实验测量时，工作电极是处在平均平衡电位下，由于正弦扰动的幅值很小，可以用线性化的 $i-\eta$ （过电位）特性来描述偏离平衡的电响应，对于一个单步骤单电子过程，线性化的关系是：

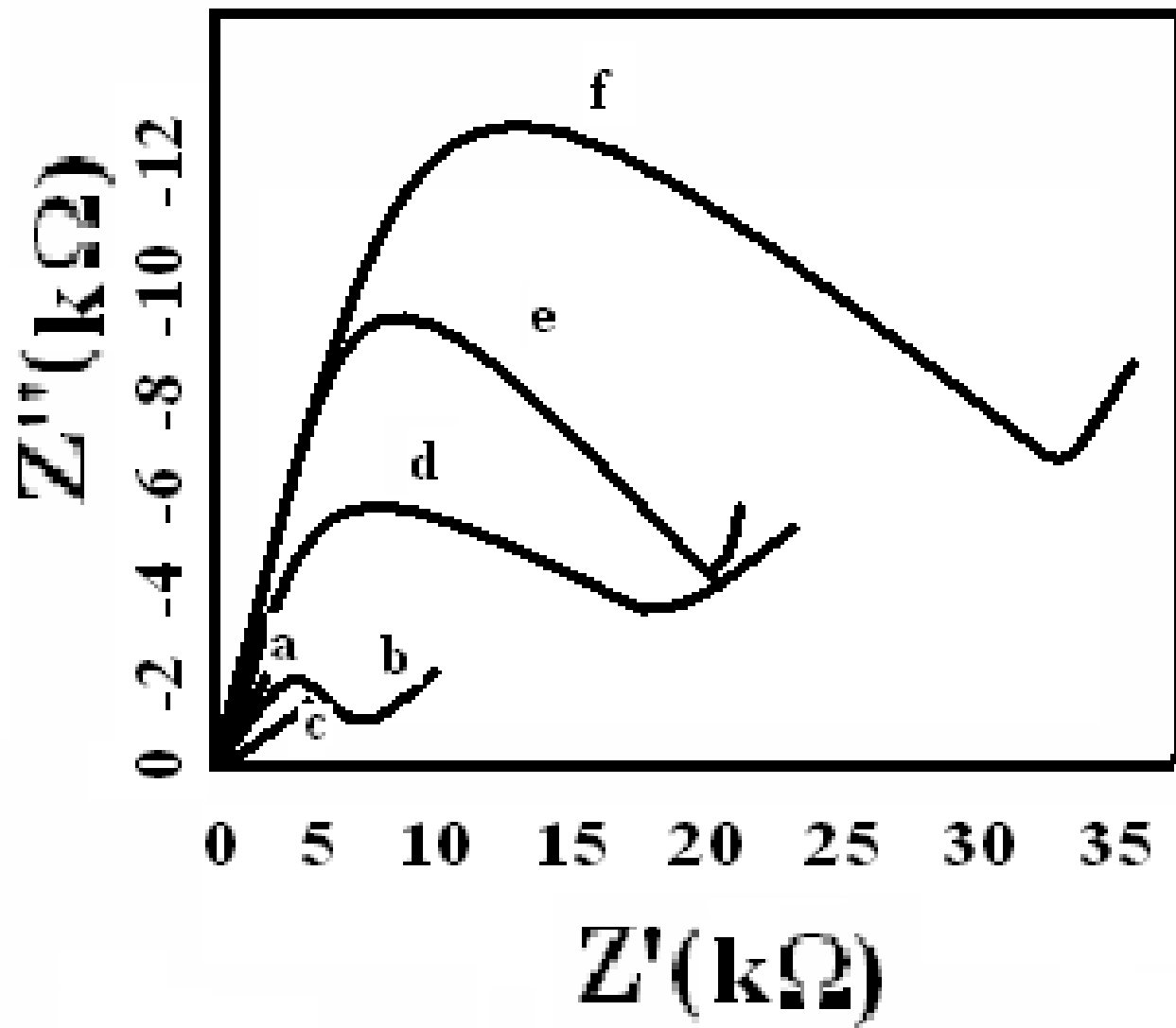
$$\eta = RT/nF \{C_o(0,t)/C_o^0 - C_R(0,t)/C_R^0 + i/i_0\}$$

$$\eta = R_{et} = RT/Fi_0$$

$$R_s - 1/\omega C_s = R_{et} = RT/Fi_0$$

- ❖ 因此，当 R_s 和 C_s 已知时，可以很容易地计算出交换电流，并由此也就得到 k_0 ，电桥法可以精确确定这些电的等效值。因而能得到很高精度的动力学数据。
- ❖ 从上式可知，原则上由一个频率的数据，可以求出 i_0 ，然而这样做不够理智，因为等效电路实际上反映的是体系行为，并没有实验的保证。检验一致性的最好方法是探讨阻抗的频率关系。

- ❖ 电极表面的表征
- ❖ 研制修饰电极时，往往要对电极表面进行表征，其阻抗谱法是常用的手段之一。
- ❖ 胡劲波（化学学报，2006，64（8）：806）用阻抗法分别分别对电极Au和修饰电极HET/Au、NG/HET/Au、L-cys/NG/HET/Au、DNR/L-cys/NG/HET/Au、DNA/DNR/L-cys/NG/HET/Au表面进行表征，其中：HET为1, 6-己二硫醇、NG为纳米金、L-cys为L-半胱氨酸、DNR为柔红霉素、DNA为脱氧核糖核酸。它们的Nyquist图见下图：



a, Au, b, HET/Au, c, NG/HET/Au, d, L-cys/NG/HET/Au, e, DNR/L-cys/NG/HET/Au, f, DNA/DNR/L-cys/NG/HET/Au

❖ 由图可见，金电极几乎为一直线(a)，表明金电极对氧化还原探针 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 有非常小的电子传递阻抗 R_{et} ，用HET修饰后，Nyquist图的半圆直径增大，阻抗 R_{et} 增大(b)，表面修饰的HET阻碍了电子传递，HET修饰电极浸泡于金胶后，其阻抗接近金电极(c)， R_{et} 降低了，表明修饰电极上的纳米金起着类似于导电丝或电子导电隧道的作用。再将电极依次修饰L-cys(d)、DNR(e)和DNA(f)后，其阻抗依次增加。实验表明，DNR确实被吸附到电极表面，DNA与DNR在电极表面发生了相互作用。

❖ 胡劲波 (Talanta,2006,68(3):653)也用这种方法研究了Au/MUA、Au/MUA/Cytc和Au/MUA/Cytc/DNA修饰电极，其中MUA为11-巯基十一羧酸，Cytc为细胞色素c，其阻抗分别为389kΩ、438.8kΩ、907kΩ，说明Au电极上依次修饰MUA、Cytc、DNA后，Nyquist图上的阻抗也依次增大，证明它们被固定在Au电极表面。并根据公式

❖ $R_{et}=RT/(nFi_0)$ $i_0=nFAk^0c$ 求得 k^0 。

❖ 其中 R_{et} 为电子传递电阻， i_0 为交换电流，A为电极面积， k^0 为电子转移速率常数。

❖ 检测研究

- ❖ 用阻抗谱法构建DNA和蛋白质生物传感器。
方禹之（第九届全国电分析化学学术会议论文摘要集，南京，2005，43）利用氧化还原探针 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 在电极表面上的界面电子传递电阻 R_{et} 的变化，在Nyquist图上直接观察电极表面固定的单链DNA与溶液中的互补链间的杂交过程。由于DNA的磷酸骨架是富电荷结构，电极表面双链DNA的形成会增加电极对溶液中负电荷 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 或 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 的排斥力，使电极表面电子传递电阻 R_{et} 增大，据此可用于DNA的检测。

❖ 他们将阻抗谱法与新型的Aptamer(一类核酸适配体, 指路能与各种蛋白质或小分子特异结合的包含RNA、双链DNA、单链DNA等多种形式的寡核苷酸)识别技术相结合, 研制电化学蛋白质传感器。在金电极上自组装上特异性识别凝血酶蛋白的AptamerDNA序列分子, 再通过Aptamer特异性捕获样品中的凝血酶蛋白和利用盐酸胍使电极表面捕获的凝血酶蛋白进行解析, 从而进一步增大在电极表面由凝血酶蛋白引起的电化学阻抗。通过Nyquist图观察电阻 R_{et} 的变化, 可快速识别目标蛋白, 检测下限可达 $1.0 \times 10^{-14} \text{mol/L}$

- ❖ 陈洪渊通过在蛋白结合前后电极界面阻抗值的变化测定了蛋白。
- ❖ 胡劲波用 NG/ATP/Au 修饰电极，以 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 / \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 为氧化还原探针，发现随 Hb 浓度的增大，Nyquist 图的半圆半径也增大，作 $\text{Ret} \sim C_{\text{Hb}}$ 图，Ret 与 Hb 的浓度在 $1.56 \times 10^{-7} \sim 1.55 \times 10^{-5} \text{mol/L}$ 和 $1.55 \times 10^{-5} \sim 1.94 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 范围内成正比，检测限为 $3.2 \times 10^{-8} \text{mol/L}$

- ❖ 电极过程的研究
- ❖ 分析阻抗谱出现的频率和谱图形状，可得到电极过程的重要信息。
- ❖ 王世忠(电化学, 1998, 4(3): 253)用阻抗谱法研究了固体氧化物燃料电池阴极材料 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ 高温电极上进行的氧电化学反应，其电极过程与电极成分、制备方法和焙烧温度有关，而且在一个电极上可能出现多种控制步骤，反应非常复杂。
- ❖ Østergarde用阻抗谱法发现氧在此电极上有三个反应过程，在一次频率扫描中，不同的电极过程会出现在不同的频率范围内，因而可用于分别研究不同的电极过程，与电子计算机结合，可求出多个分步骤的动力学参数，并可模拟相应的电极过程。

- ❖ 金属腐蚀行为和缓蚀作用的研究
- ❖ 阻抗谱法可用于研究金属材料在各种环境中的耐蚀性能和腐蚀机理。
- ❖ Vera Cruz R P(Corrosion Sci.,1999,38(8):1397)在研究不锈钢在干湿交替中腐蚀时，发现用阻抗谱法监测金属腐蚀过程可不受电极表面电流分布不均匀的影响，而且其阻抗谱可清楚地反映出钝化、孔蚀和再钝化的过程，甚至可探测孔蚀的产生和成长。
- ❖ 阻抗谱法也用于金属腐蚀剂的研究，赵永韬（四川化工与腐蚀控制，1999，2（4）：14）研究了YKI-5海水介质缓蚀剂在钢表面缓蚀膜的形成和破坏，结果表明，缓蚀剂膜的形成和破坏对应的阻抗谱有明显的变化，因而阻抗谱法是评价缓蚀剂膜持久性和监测膜完整性的有效方法。

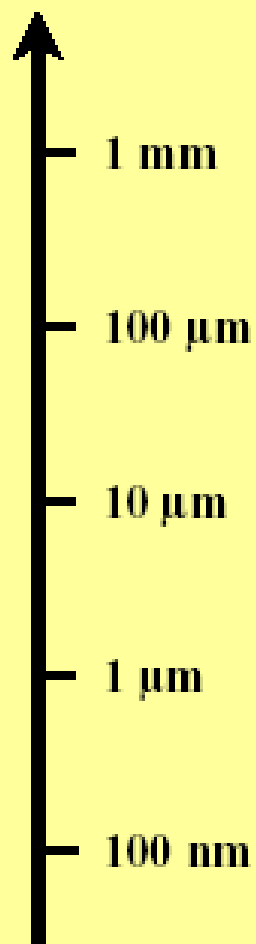
第六章 电分析化学新技术

- ❖ 超微电极
- ❖ 修饰电极
- ❖ 液/液界面电分析化学
- ❖ 生物电分析化学
- ❖ 纳米电化学

一、超微电极

❖ 1、概述

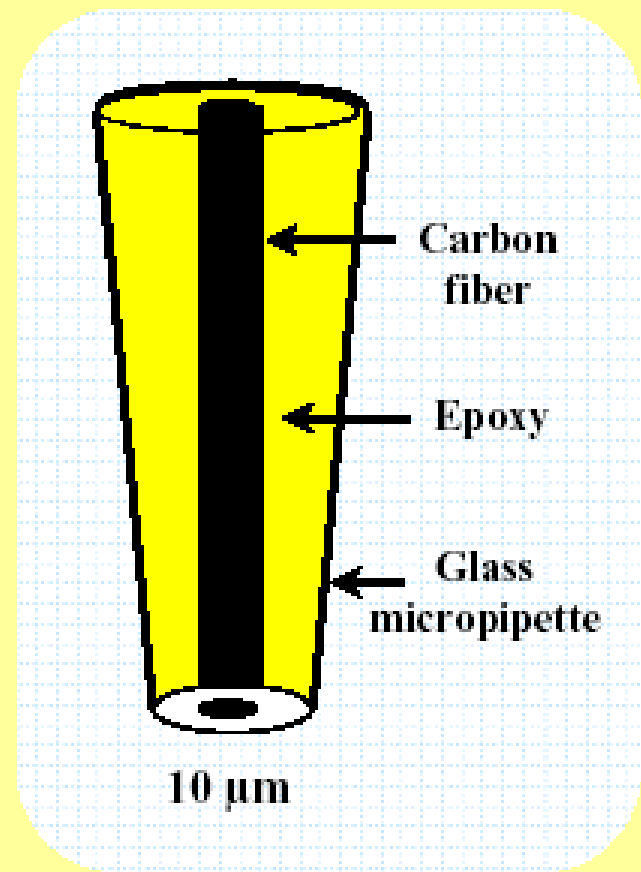
- ❖ 超微电极简称微电极，是20世纪70年代末开始成为电化学和电分析化学的前沿领域和研究热点。
- ❖ 微电极包括电极的一维尺寸为微米（ 10^{-6}m ）级和纳米（ 10^{-9}m ）级的两类电极。
- ❖ 电极的一维尺寸大于毫米级的电极称常规电极。



Microelectrodes

Ultramicroelectrodes

Nanodes



Ref:8-10

图1各种尺寸电极的定义

- ❖ 当电极一维尺寸从毫米级降至微米级时，表现出常规电极无法比拟的许多优良的电化学特性，如传质快、能迅速达到稳态电流、电流密度大、电阻降低、时间常数小等。
- ❖ 微米电极体积小，适用于微体积和活体检测。
- ❖ 当电极的尺寸进一步降低至纳米级时，则出现不寻常的传质过程，乃至发生量子现象，带来许多新的性质，集中反映在极高的传质速率和极高的分辨力。

❖ 纳米电极适用于高电阻体系、超临界液体、固体以及气体介质的研究，有利于异相和均相快速电化学反应研究。在极小的电极表面会形成更小的晶核，使研究单一分子成为可能。它在纳米生物传感器、单细胞分析、微量和痕量检测、电化学电催化和动力学等研究领域显示很大的应用价值，它大大扩展了实验的时空局限，为在微观上研究电化学过程提供了有效手段。

- ❖ 超微电极种类很多，按其材料不同，可分为微铂、金、银、汞和碳纤维电极；
- ❖ 按其形式不同，可分为微盘、微环、微球、微孔、微带、微柱电极和组合式电极。
- ❖ 单个微电极的溶出电流通常非常小，组合式微电极使电流信号大大增加而又不失微电极的特性，实际常用。
- ❖ 不同形状的微电极见下图。

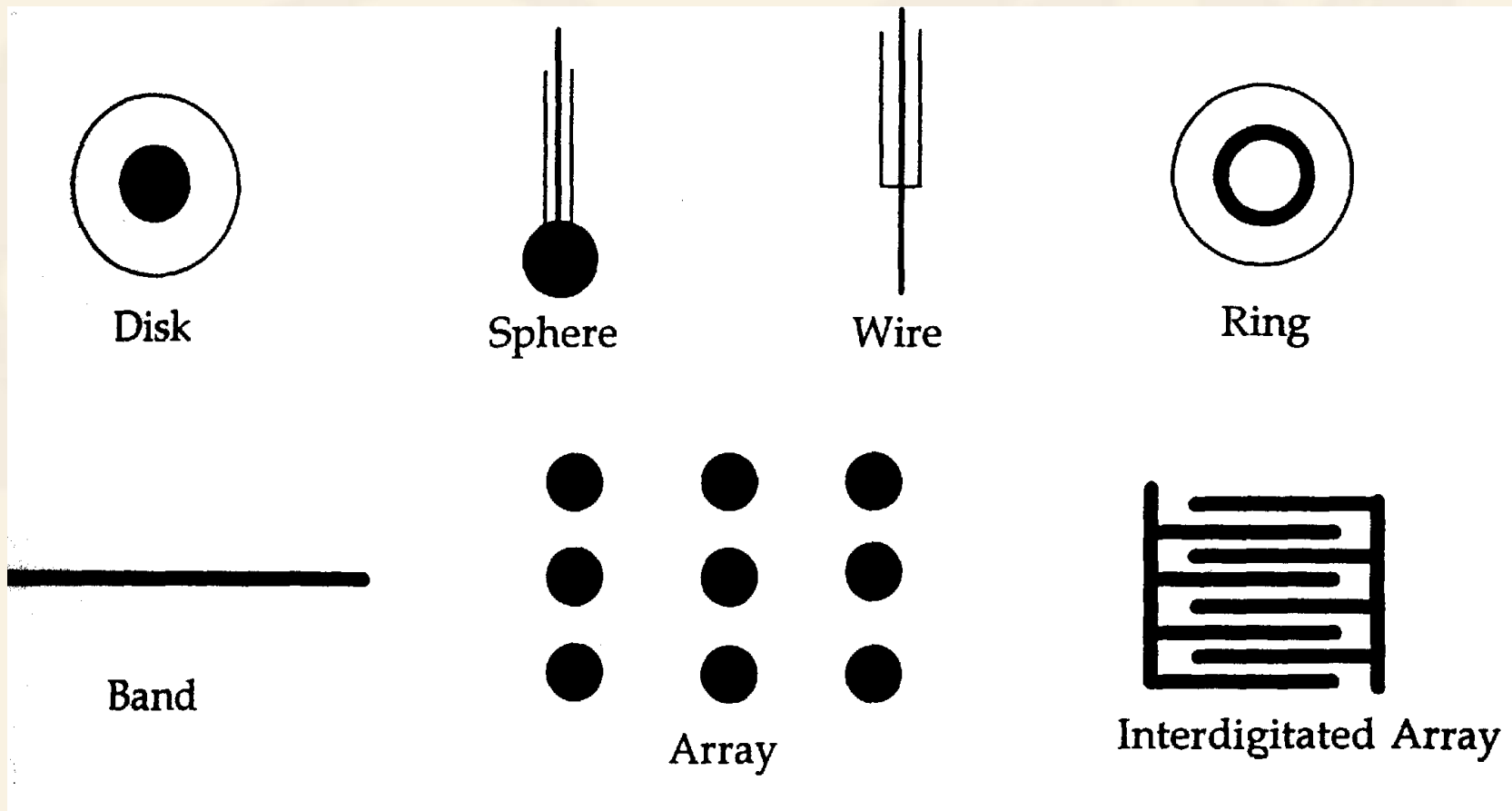


图2 各种形状的超微电极

❖ 2、超微电极的制备

❖ 微米电极的制备

- ❖ 密封法：将微米级的金属丝或碳纤维封入玻璃毛细管中，然后抛光露出盘形端面。
- ❖ 成型法：将低熔点金属灌入与金属黏附较强的玻璃管中，在一起拉成毛细管。
- ❖ 沉积或涂层法：通过蒸发将金属沉积在毛细管内侧，然后将毛细管在某处折断，或在纤维上沉积或涂上一层金属，再涂上一层玻璃或适宜的聚合物。
- ❖ 附着法：将液态金属直接沉积在基体材料如碳上而形成微球电极。

❖ 纳米电极的制备

- ❖ 等离子轰击法：将金属丝或碳纤维置于等离子轰击仪中，根据需要，控制各种参数制得所需尺寸的金属丝或碳纤维，将未轰击的一端与一导线相连，在显微操作系统中将其穿入一拉制好的玻璃毛细管中，用微操纵器控制外露部分的尺寸，在将另一端用快速环氧树脂固定，在真空中封熔电极尖端。电极的尺寸可以控制，最小尖端可达30nm。此法常用于纳米金电极和纳米碳纤维电极。

- ❖ 刻蚀-涂层法：将金属丝用电化学或火焰烧蚀法刻蚀成锐利的尖状，然后涂上一层绝缘物（玻璃或聚合物），通过升高温度使绝缘层收缩、固化，使金属丝的最尖端露出来，通过一两次重复的涂层和固化操作控制金属丝尖端的活化面积，进而得到预期的电极尺寸。
- ❖ 此法常用于纳米级的铂电极、铂铱合金电极和碳纤维电极。

- ❖ 模板法：先用一些具有特定纳米结构的物质作模板，通过对这些物质的结构进行复制和转录，获得具有特定纳米结构材料，然后进行处理制得纳米微电极。
- ❖ 模板法常又分为电沉积法和化学镀法（非电镀），用电沉积法和化学镀法在模板上获得特定的纳米结构材料。
- ❖ 常用于纳米级的铂、金盘阵列电极。

❖ 溅射法：将新鲜剥制的光洁云母片，置于溅射仪的金靶上，抽真空至 1.33pa ，调节溅射速度和时间，分别制得厚度为 2nm 、 5nm 、 10nm 、 20nm 、 50nm 和 100nm 的金层，将已喷金的云母片按所需尺寸裁好，并用银粉导电胶与导线连接，然后将配好的牙科用固化材料涂在云母片的两面。固化后，在电极前端垂直于金面切开，露出金带，经抛光，用二次水洗净，即可。

❖ 3、超微电极的特性

- ❖ 超微电极表面的扩散呈非线性：垂直于电极表面的扩散为线性扩散，沿着半径方向的扩散为非线性扩散或径向扩散。对于有限尺寸的电极，电流经过一定时间的衰减后达到稳态，这个稳态电流来自非线性扩散。
- ❖ 当电极半径很大时，线性扩散起主导作用，稳态电流密度很小。

❖ 半径很小的超微电极，其半径与扩散厚度相关不大，在电极表面有“边缘效应”，形成半球形的扩散层，非线性扩散起主导作用。线性扩散只起次要作用。所得的电流在短时间内即达到稳态，而且电流密度比常规电极大得多，这是超微电极区别于其它电极的两个重要性质。

- ❖ 随着电极半径 r_0 的减小，扩散传质速率越来越快，许多在常规电极上的可逆过程，这时会变得不可。边缘效应为超微电极表面的重要效应，其大小可用 σ 表示：
- ❖ $\sigma = (D/\alpha r_0^2)^{1/2}$
- ❖ $\alpha = nFv/RT$
- ❖ 式中 v 为电压扫描速率，当 $r_0 \rightarrow \infty$ 时， $\sigma = 0$ ，这时为线性扩散，为普通的圆盘电极，当 $\sigma > 10^3$ 时，边缘效应相当明显，为超微电极。

- ❖ 超微电极易于达到稳定电流：超微电极的尺寸很小，属于径向扩散，与球形电极非常类似，可近似地用球形电极模型来处理，球形电极表面上非稳态扩散过程的电流为：
- ❖ $i=4\pi nFD C_{ox} [r_0+r_0^2/(\pi Dt)^{1/2}]$
- ❖ 扩散电流*i*是时间*t*的函数，*i*随*t*的增加而减小，当*t* → ∞时，*i*达到稳定态。
- ❖ 对于超微电极，由于其尺寸很小，很容易满足： $t^{1/2} \gg r_0^2/(\pi D)^{1/2}$ 条件，则：
- ❖ $i=4\pi nFD C_{ox} r_0$ 时电流为稳态电流。因此用超微电极得到的*i*~*E*曲线为S形，而不呈峰形。

- ❖ 双电层充电电流小：在电解池系统中，如电极电位发生阶跃变化，则电极表面双电层充电电流 i_c 与时间 t 的关系为：
- ❖ $i_c = \Delta E / R \exp(-t/RC)$
- ❖ 式中 ΔE 为阶跃电位的幅度， R 为电解池电阻， C 为双电层电容， t 为阶跃电位持续时间。 i_c 与 t 呈指数衰减关系。
- ❖ 由于 C 与电极面积成正比，因此充电电流 i_c 也与电极面积成正比关系。电极的半径越小，充电电流 i_c 衰减越快。超微电极的电流在短时间内即可达到稳态，电极的响应时间很短，适用于各种暂态电化学方法。如方波伏安、脉冲伏安、阶跃电位等。

❖ 时间常数 RC 小：电极/溶液界面的电容 $C \propto r_0^2$ ， $R \propto 1/r_0$ ，因此时间常数 $RC \propto r_0$ 。因而减小使超微电极的时间常数 RC 降低，充电电流的衰减速率变得更快，因而增加信噪比，可提高测定的灵敏度，超微电极适用于微量和痕量物质的测定。

❖ iR 降低：超微电极的电流密度虽然很大，但由于其半径达到微米或纳米尺寸，电极面积很小，电流强度很小，一般只有 $10^{-9} \sim 10^{-12}$ A，因此电解池的 iR 降很小，可忽略不计。可用于高阻介质中的电化学测量。如有些有机溶剂和未加支持质的纯水溶液以及气体体系、半固态和固态体系的研究。

- ❖ 4、超微盘电极的扩散电流
- ❖ 常用的电极其形式有圆盘电极、球形电极、柱形电极、条形电极和圆环电极等。如果这些电极的一维尺寸等于或大于毫米级，则为常规电极，这类电极的电化学理论主要建立在线性扩散基础上。
- ❖ 如果电极的一维尺寸为微米或纳米级，则为超微电极，它的理论是建立在多维扩散基础上。

❖ 超微电极上的电解过程与常规电极上的电解过程本质上并无不同，超微电极与常规电极一样，在电流或电位的作用下发生电解，使电极表面上反应物的氧化态和还原态的浓度之比发生相应的变化，因此电化学中的基本定律如库仑定律、Nernst方程和Fick第一定律仍适用。

❖ 对超微圆盘电极:

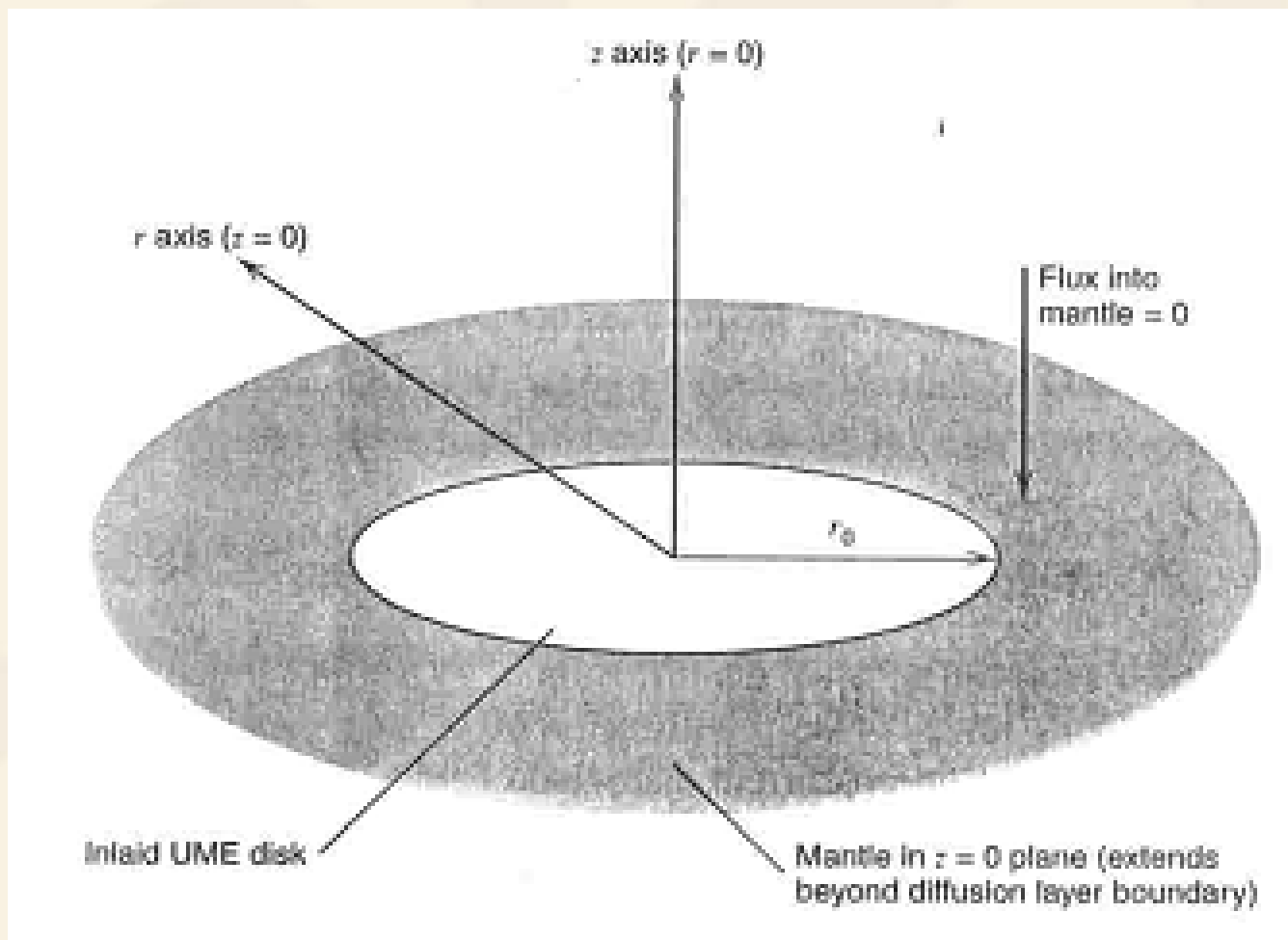


图3 微圆盘电极的坐标系

❖ Fick第二定律可写成:

$$\frac{\partial C_o(r, z, t)}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C_o(r, z, t)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial C_o(r, z, t)}{\partial r} + \frac{\partial^2 C_o(r, z, t)}{\partial z^2} \right]$$

❖ 当

$$C_o(r, z, 0) = C_o^*$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} C_o(r, z, t) = C_o^*$$

$$\lim_{z \rightarrow \infty} C_o(r, z, t) = C_o^*$$

$$\left. \frac{\partial C_o(r, z, t)}{\partial z} \right|_{z=0} = 0$$

$$C_o(r, z, 0) = C_o^* \quad (r \leq r_0, t > 0)$$

Aoki and Osteryoung addressed it in terms of a dimensionless parameter, $\tau = 4D_0t / r_0^2$ representing the squared ratio of the

diffusion length to the radius of the disk.

电流-时间曲线是
$$i = \frac{4nFAD_0C_0^*}{\pi r_0} f(\tau)$$

当较短时间时 $\tau < 1$

$$f(\tau) = 0.88623\tau^{-1/2} + 0.78540 + 0.094\tau^{1/2}$$

当较长时间时 $\tau > 1$

$$f(\tau) = 1 + 0.71835\tau^{-1/2} + 0.05626\tau^{-3/2} - 0.00646\tau^{-5/2} \dots$$

从上述几个公式可知，当 τ 很大时，微圆盘电极的稳态电流为

$$i_{ss} = \frac{4nFAD_0C_0^*}{\pi r_0} = 4nFD_0C_0^*r_0$$

Microdisc electrodes

Diffusion layer thickness $\delta = \frac{\pi r_d}{4}$

Diffusion limited current $I_d = 4 nFD c r_d$

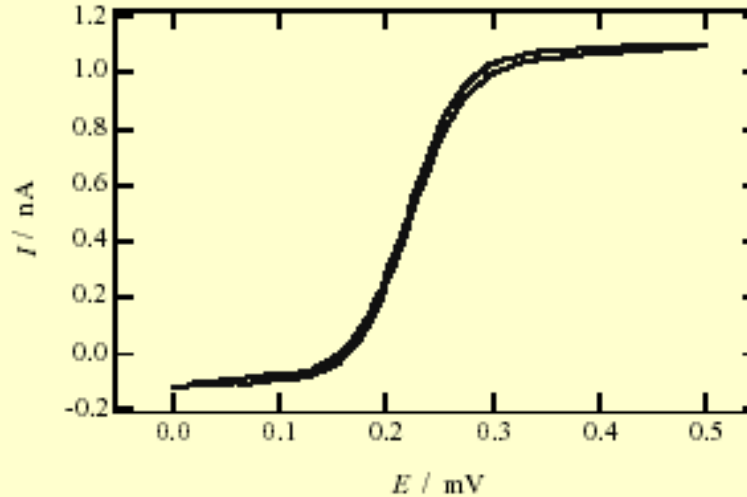


图4 对于可逆体系微圆盘电极所得循环伏安图

- ❖ 从上面的讨论可知，在一定的条件下，稳态极限电流与溶液中的电活性物质的浓度成正比—定量基础。
- ❖ 还原波方程式与极谱法滴汞电极的极谱波形状相似：
- ❖ $E = E_{1/2} + RT/nF \ln i_{ss} - i/i$
- ❖ 以不同的E与相应的 $\ln i_{ss} - i/i$ 作图，为一直线，从直线的截距和斜率可求 $E_{1/2}$ 和n。

❖ 5、超微电极的应用

- ❖ 超微电极由于具有优良的电化学特性，应用非常广泛，超微电极可直接作为微型检测探头和制成微型传感器，用于生命科学和其它领域的在线检测。
- ❖ 与色谱、毛细管电泳、流动注射分析等方法联用，大大提高了电极的选择性和灵敏度。
- ❖ 可用于电子转移动力学和热力学研究，物质的扩散系数和动力学参数的测定，电化学反应机理的研究等。

- ❖ 在生物电化学方面的应用
- ❖ 超微电极由于体积小，在生物体研究中不会损坏组织或不因电解破坏测定体系的原有平衡，能适用生物体内错综复杂的生理环境，超微电极能快速响应生物体内物质的瞬间变化，因而适用于研究神经系统中神经传导机理、生物体循环及器官功能等。

- ❖ 例用微铂电极在血清中得到抗坏血酸的循环伏安图，可测定抗坏血酸在循环系统中的浓度，可确定生物器官中的循环障碍。
- ❖ 在狗肾皮层中记录的微电极伏安图，可用于监测肾皮层的渗透作用，从而将好肾与坏肾分开。

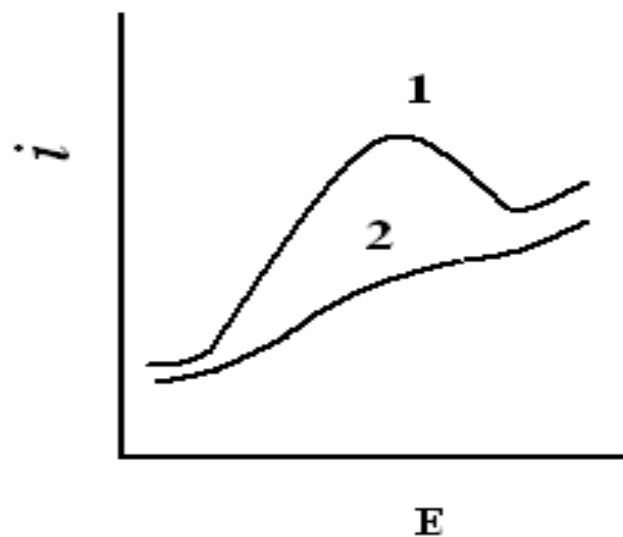


图5 狗肾皮层中抗坏血酸伏安图1、无损伤，2、皮层已损坏肾

- ❖ 用微型碳纤维电极植入动物体内可进行活体组织的连续测定。
- ❖ 如对血液中 O_2 的连续测定，监测时间可达一个月。
- ❖ 利用超微电极于各种伏安法可测定脑组织中多巴胺及儿茶酚胺等物质的浓度和变化，对脑神经的传导机制进行研究。
- ❖ 超微电极也用于单细胞和单分子的研究，可分析脑组织细胞、脊髓细胞、感觉器官内和心肌及其它细胞中的 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 离子和乙酰胆碱等。
- ❖ 通过监测单分子的电化学反应，可得到细胞发生癌变的信息，对癌病的预防和治疗起一定的作用。

- ❖ 在分析化学方面的应用
- ❖ 超微电极的检测限很低，适用于痕量物质的测定。它特别适合于测定微区中的物质。如：细胞中某种化学物质的浓度，并可忽略残余电流的影响。
- ❖ 超微电极由于电流的绝对值很小，常小于 10^{-9} A，IR可忽略不计，可应用于有机试剂体系和由于反应物与支持电解质作用而不能加入电解质的高阻电化学体系。

- ❖ **Blanco M H**(*Anal. Chem.*,1999,71:254)用碳纤维电极测定苹果生长期间的二氯玉米素和二氢玉米素核糖苷，检测限分别为40ng/mL和14ng/mL。
- ❖ **鞠愷先**(*Anal. Chem, Acta*,1996,327(2):125)用阴极化聚合方法制得氨基蒽醌聚合物修饰碳纤维微柱电极，并用于血样中血给蛋白的测定，检测限为 10^{-7} mol/L.
- ❖ **李启隆**(*Analyst*,2000,125(12):2299)用钴离子注入修饰碳纤维电极研究抗癌药物吡柔比星和米托蒽醌的电化学行为及其测定，检测限分别为 5.0×10^{-8} mol/L和 4.2×10^{-8} mol/L，并用于病人尿样的检测。

- ❖ 电化学反应机理的研究
- ❖ 微电极适用于反应中间体的检测和快速电极反应机理研究。
- ❖ Amatore A(J. Electroanal. Chem.,1987,218 (1-2):361)用快速扫描循环伏安法检测了寿命仅为2.5ns的自由基中间体，也检测了2, 6-二苯基吡喃鎓自由基，这种自由基二聚化速度极快，为 $1.2 \times 10^9 \text{L.mol/s}$ 。

- ❖ **Feishmann M(J. Electroanal. Chem.,1975, 58(1):31)用0.1 μm 的汞微球电极测定了 Hg^{2+}/Hg 体系的反应速率常数和传递系数。**
- ❖ **用微电极研究了葱在在乙腈中电极氧化反应，不仅确定了ECE的反应机理，还测定了反应速率常数(J. Electroanal. Chem.,1984,177 (1-2):115。**

- ❖ 宋永红(电源技术, 1998, 22(6): 93)采用微电极伏安技术, 研究了异丙醇在Pt微盘($r_d=10\ \mu\text{m}$)上氧化的稳态和暂态的电化学行为, 得到一系列重要的动力学参数, 异丙醇的氧化反应电子数为1.95, 扩散系数为 $3.22\times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{s}$, 传递系数为0.12, 电极体系的交换电流密度为 $3.0\times 10^{-4}\ \text{A}/\text{cm}^2$, 标准速率常数为 $1.60\times 10^{-4}\text{cm}^2/\text{s}$, 由此可推测异丙醇在Pt微盘电极上酸性水溶液体系中的氧化过程由稳态传质扩散及电化学极化联合控制, 其异丙醇分子到电极表面的扩散吸附为快速步骤, 吸附的异丙醇分子在电极表面脱氢为慢步骤, 异丙醇在电极上氧化生成丙酮。

- ❖ 微电极也用于电沉积机理研究，电沉积的成核过程是个随机过程，在常规尺寸的电极上较难测定核的形成速率，如果用电极尺寸小到只允许单核形成和生长，则只需要测定第一个核生成的诱导时间，便可以得到成核速率，而测定随后的电流，便能确定核的生长速率。
- ❖ 在光谱电化学中，利用微电极可记录快速扫描时的电信号和光谱信号，以此研究反应机理。

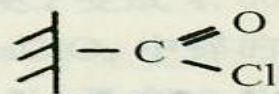
二、修饰电极

- ❖ 在电分析化学中，使用较普遍的电极如汞电极、铂电极、金电极和碳电极等，它们长期以来仅仅为电化学反应提供了一个得失电子的场所，但很多离子在电极上电子转移的速度较慢。化学修饰电极（**chemical modified electrode CME**）是利用化学和物理的方法，将具有优良化学性质和分子、离子、聚合物固定在电极表面，从而改变或改善电极原有的性质，实现电极的功能设计。在电极上可以进行某些预定的、有选择性的反应，并提供更快的电子转移速度。

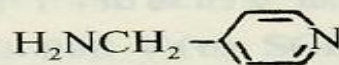
- ❖ 1973年Lane(莱恩)和Hubbard(哈伯德)将各类烯烃吸附到铂电极的表面，用以结合多种氧化还原体，这项开拓性研究促进了化学修饰电极的问世。
- ❖ 化学修饰电极的基底材料主要是碳(石墨、热解石墨和玻碳)、贵金属和半导体。这些固体电极在修饰前必须进行表面的清洁处理，用金刚砂纸、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉末在粒度降低的顺序下机械研磨、抛光、再在超声水浴中清洗，得到一个平滑光洁、新鲜的电极表面。

- ❖ 1、化学修饰电极的制备方法
- ❖ 化学修饰电极按修饰的方法不同可分成共价键合型、吸附型、聚合物型和混合型四种。
- ❖ 共价键合型修饰电极：将被修饰的分子通过共价键合的连接方式结合到电极表面。
- ❖ 修饰的一般步骤为：
 - ❖ A、电极表面经过预处理（氧化或还原）后引入键合基；
 - ❖ B、通过键合反应接上功能团。
- ❖ 这类电极较稳定，寿命长。电极材料有碳电极、金属和金属氧化物电极。

❖ 例：Anson将磨光的碳电极在高温下与 O_2 作用，形成较多的含氧基团，如羟基、羰基、酸酐等。然后用 $SOCl_2$ 跟这些含氧基团作用，形成化合物(I)。它再与需要接上的物质(II)反应，通过胺键把吡啶基团接到电极表面，再用电活性物质 $[(NH_3)_5RuH_2O]^{2+}$ 与吡啶基配合，得到活性的电极表面。见下图。



(I)



(II)

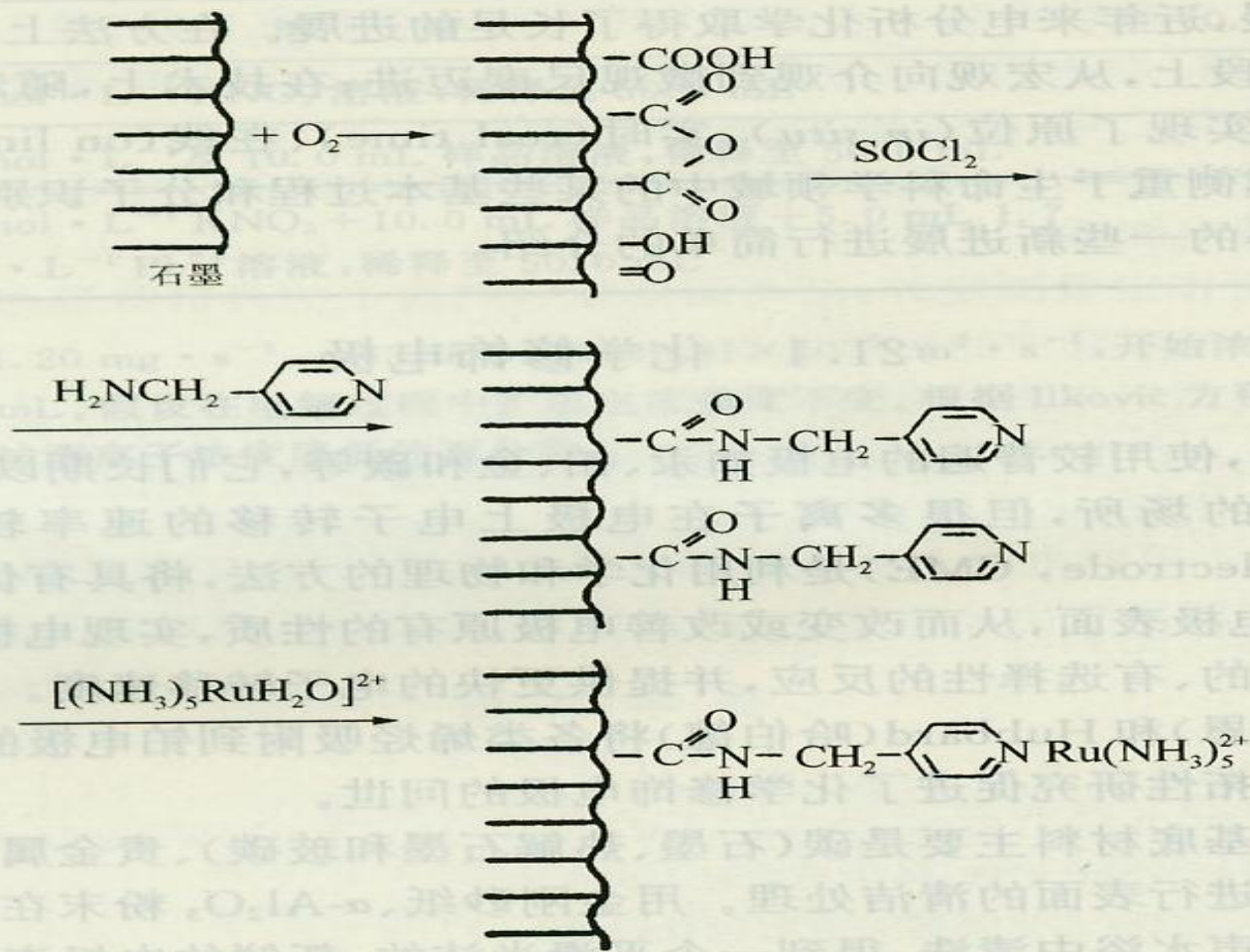


图 用 SOCl_2 的分子键合过程

- ❖ 金属和金属氧化物电极表面一般有较多的羟基（-OH），它可以被用来进行有机硅烷化，引入-NH₂等活性基团，然后再结合上电活性的官能团。
- ❖ 共价键合的单分子层一般只有 $(0.1\sim 1)\times 10^{-2}$ nm厚，修饰后的电极导电性好，官能团连接较牢固，但修饰步骤繁琐、费时，最终能接上的官能团的覆盖量也较低。

❖ 吸附型修饰电极：吸附型修饰电极是利用基体电极的吸附作用将特定官能团的分子修饰到电极表面。它可以是强吸附物质的平衡吸附，也可以是离子的静电引力，还可是是LB膜的吸附方式。LB膜（Langmuir-Blodgett（兰格缪尔-布鲁杰特）膜）的吸附是将不溶于水的表面活性物质在水面上铺展成单分子膜后，其亲水基伸向水相，而疏水基伸向气相，当该膜与电极接触时，若电极表面是亲水的，则表面活性物质的亲水基向电极表面排列，从而得到高度有序排列的分子。

❖ 吸附型修饰电极的修饰物通常为含有不饱和键，特别是苯环等双键结构的有机试剂和聚合物。因其 π 电子能与电极表面交叠、共享而被吸附。硫醇、二硫化物和硫化物能借助硫原子与金的作用在金电极表面形成有序的单分子膜，称为自组装膜（**self assembling membranes SAMs**）。

❖ 自组装膜是分子通过化学键相互作用自发吸附在固液或气液界面，形成热力学稳定的能量最低有序膜，已有许多类型，其中以烷基硫醇在金上的自组装膜最典型并被广泛应用。SAMs的主要特征是具有组织有序、定向、密集和完好的单分子层或多分子层，而且十分稳定。它具有明晰的微结构，为电化学研究提供了一个重要的实验场所，借此可探测在电极表面上分子微结构和宏观电化学响应之间的关系，SAMs将在研究界面电子转移、催化（包括生物催化）和分子识别以及构建第三代生物传感器方面具有开拓性意义。

❖ 长程电子转移在许多生物过程中起着至关重要的作用，已报道利用二茂铁长链硫醇在金电极表面形成自组装膜，藉以研究电子的界面转移动力学获得成功。具有电活性基末端的长链硫醇在金电极上的自组装膜，将是长程电子转移研究的重点。

- ❖ 应用SAMs进行分子识别的研究是一项具有创新性的课题，借SAMs对离子或分子的识别（对分子大小、形状配合、与pH相关的静电作用、离子键、氢键的作用、选择性结合、生物大分子的特异性结合等）和在电极上产生选择性响应来进行生物电化学和电分析化学研究。
- ❖ 以 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-/4-}$ 为电化学探针，在谷胱甘肽SAMs金电极上研究稀土离子效应。利用硫醇SAMs对不同离子的极性、渗透性和传输性的差异来提高测定的选择性等。

❖ 被吸附修饰的试剂很多是配合剂，它对溶液中的组分可进行选择性地富集，这大大提高了测定的灵敏度，如玻碳电极修饰8-羟基喹啉后，可用于 Tl^+ 的测定。修饰物也能对某些反应起催化作用，如：Anson将双面钴卟啉于石墨电极表面，它能对酸性溶液中催化还原 O_2 为 H_2O 。自组装膜能组成有序、定向、密集、完好的单分子层或多分子层，为研究电极表面微结构和宏观电化学响应提供了一个很好的实验场所。

- ❖ 聚合物型修饰电极：这种电极的聚合层可通过电化学聚合、有机硅烷化缩合、等离子体聚合连接而成。
- ❖ 电化学聚合是将单体在电极上电解氧化或还原，产生正离子自由基或负离子自由基，它们在通过缩合反应制成薄膜。
- ❖ 有机硅烷化缩合是利用有机硅烷化试剂易水解的性质，发生水解聚合生成分子层。

- ❖ 等离子体聚合是将单聚体的蒸气引入等离子体反应器中进行等离子放电，引发聚合反应，在基体上形成聚合物膜。
- ❖ 除以上方法外，将聚合物稀溶液浸涂电极，或滴加到电极表面，等溶剂挥发后也可制得聚合物膜。该法常用于离子交换型聚合物修饰电极的制备。

- ❖ 掺入法制备混合型
- ❖ 掺入法是制备碳糊电极常用方法，该法是将一定量的修饰剂、石墨粉和黏合剂混合，研磨均匀制成修饰电极。
- ❖ 1969年Adams首创碳糊电极以来，用各种修饰物修饰的碳糊电极获得了飞速发展。Halbert制备的钴酞菁络合物的碳糊电极，对半胱氨酸具有良好的催化氧化作用。

❖ 2、碳纳米管修饰电极及纳米传感器

- ❖ 碳纳米管(carbon nanotube)自1991年被发现以来,因其独特的力学、电子特性及化学稳定性,立即成为世界范围研究热点之一。它最富特征的一维纳米材料,其长度为微米级,直径为纳米级,具有极高的纵横比和超强的力学性质。它可以认为是石墨管状晶体,是单层或多层石墨片围绕中心按照一定的螺旋角卷曲而成的无缝纳米级管,每层纳米管是一个由碳原子通过 sp^2 杂化与周围3个碳原子完全键合后所构成的六边形平面所组成的圆柱面。

❖ 碳纳米管分为多壁碳纳米管（MWNT）和单壁碳纳米管（SWNT）两种。多壁碳纳米管是由石墨层状结构卷曲而成的同心且封闭的石墨管，直径一般为2~25nm。单壁碳纳米管是由单层石墨层状结构卷曲而成的无缝管，直径一般为1~2nm。单壁碳纳米管常常排列成束，一束中含有几十到几百根碳纳米管相互平行地聚集在一起。

❖ 碳纳米管是由石墨演化而来的，因而仍有大量离域的电子沿管壁游动，在电化学反应中对电子传递有良好的促进作用，用碳纳米管去修饰电极，可以提高对反应物的选择性，从而制成电化学传感器。利用碳气体吸附的选择性和碳纳米管良好的导电性，可以做成气体传感器。不同温度下吸附微量氧气可改变碳纳米管的导电性，甚至在金属和半导体之间转换。

❖ 将碳纳米管修饰到扫描隧道电子显微镜（STM）的针尖上可以制成新型的电子探针，它可观察到原子缝隙低部的情况，用这种工具可以得到分辨率极高的生物大分子图像。如果在多壁碳纳米管的另一端修饰不同的基团，这些基团可以用来识别一些特种原子，这就使得用STM从表征一般的微区形貌上升到实际的分子。如果在探头针尖上装上一阵列基团，完全能够对整个表面的分子进行识别，这对于研究生物薄膜、细胞结构和疾病诊断等是非常有意义的。

- ❖ 3、化学修饰电极在电分析化学中的应用。
- ❖ 化学修饰电极可以提高分析的灵敏度
- ❖ 例：柄山正树等在玻碳电极表面分别以共价键合修饰了亚胺二乙酸（IDA）、乙二胺四乙酸（EDTA）、和3, 6-二氧环辛基-1, 8-乙氨基-N, N, N', N'-四乙酸（GEDTA）。这类修饰电极用于循环伏安法测定 Ag^+ ，可以大大提高分析的灵敏度。

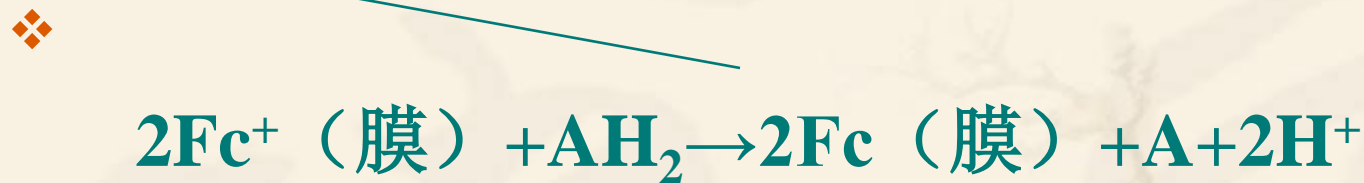
表1 不同电极测定银的结果

电极	$I_{pa}/\mu A$	E_{pa}/V	峰面积/ cm^2
GC	0.08	0.220	0.120
GC/IDA	3.30	0.300	3.96
GC/EDTA	2.60	0.320	2.61
GC/GEDTA	3.50	0.300	4.29

- ❖ 利用修饰电极制成各种电化学传感器
- ❖ Iamiello和Yacynych将L-氨基氧化酶（LAAO）共价键合在玻碳电极表面形成化学修饰电极的酶电极，它可作为L-氨基酸的电位传感器。电极对L-苯基丙氨酸、L-蛋氨酸、L-亮氨酸在 10^{-2} ~ 10^{-5} mol/L范围内有线性的响应。
- ❖ Heineman等提出了用电化学聚合聚1, 2-二氨基苯修饰铂电极，由于聚合物中胺键的质子化，可以形成pH传感器。在pH4~10之间，呈Nernst响应，斜率为53mV。

❖ 修饰电极的催化作用

❖ 董绍俊等制备了聚乙烯二茂铁 (Fc) 修饰电极, 对水溶液中的抗坏血酸(AH₂)在较宽的pH和浓度范围内有良好的催化作用:



❖ 这是平行催化过程, 如此循环, 电极电流大大增加, 提高了测定抗坏血酸的灵敏度。

三、液-液界面电分析化学

- ❖ 应用电化学方法研究电荷在液/液界面上的转移反应 - 液/液界面电化学.
- ❖ 它是电化学及电分析化学的一个重要分支，也是生物电化学的一个重要组成部分。

❖ **1970s, Gavach et al. in France** 首先认识到 L/L 界面在一定的实验条件下可以被极化，并用 **Chronopotentiometry** 对一些简单离子在 **Water/Nitrobenzene (W/NB)** 的转移行为进行了研究。同时用 **Modified Verwey-Niessen (MVN)** 对实验结果进行了分析。随后 **Koryta et al.** 发展了滴水电极及相应的实验装置，并首先研究了中性载体加速离子转移反应。**Samec et al. in 1979** 设计了具有 **iR** 降补偿性质的四电极恒电势仪，用来记录离子转移反应的伏安图。这样 L/L 界面电化学才在世界各地得到普及和蓬勃发展。

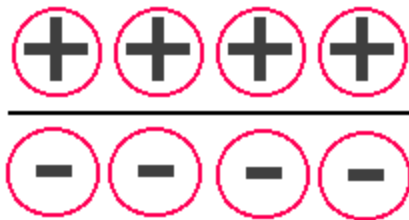
- ❖ 1980s, 汪尔康先生等是中国第一个从事L/L界面电化学研究的group
- ❖ 1986, Girault et al. 第一个将微-L/L界面支持在Micropipettes 上
- ❖ 1995, Mirkin and Bard et al. 应用SECM 研究L/L界面
- ❖ 1997, Y. Shao et al. 第一个将纳米级-L/L界面支持在Nanopipettes 上并采用玻璃双管进行离子型产生/收集研究
- ❖ 最近几年各种光谱技术也应用于此领域的研究

The difference between L/L interface and Electrode/Electrolyte interface

NB
1,2-DCE



Oil

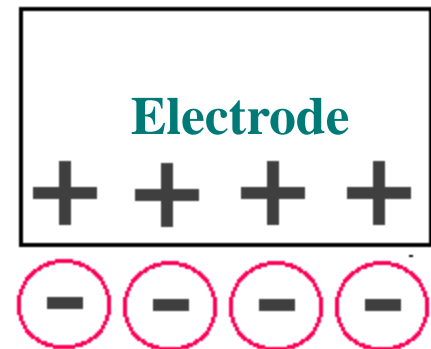


W

Gold, Pt, C



Electrode



W

The difference between Electrochemistry at L/L interface and the conventional Electrochemistry

**Electrochemistry of
L/L interfaces**



Redox Reactions



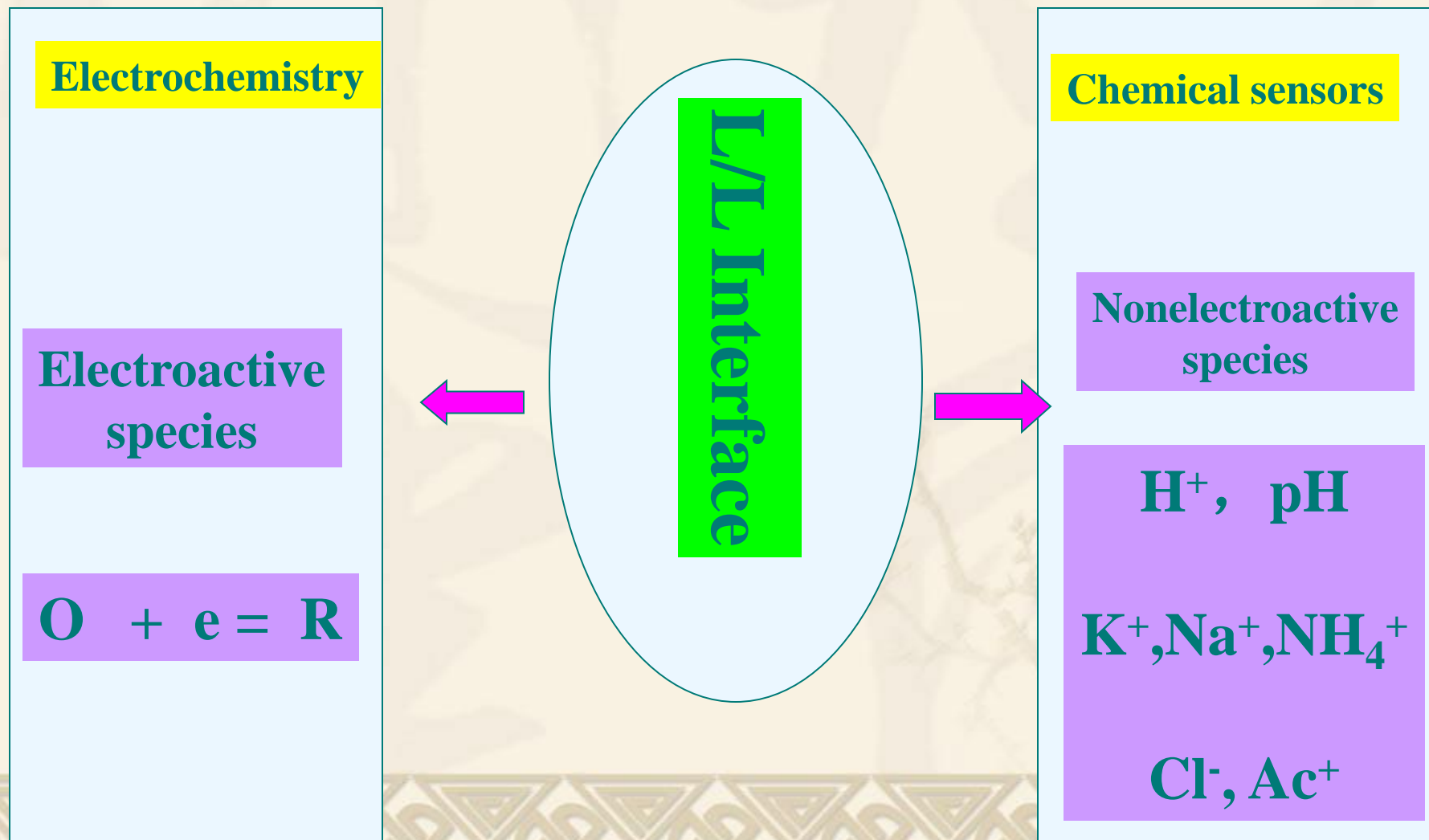
Ion Transfer

**the conventional
Electrochemistry**

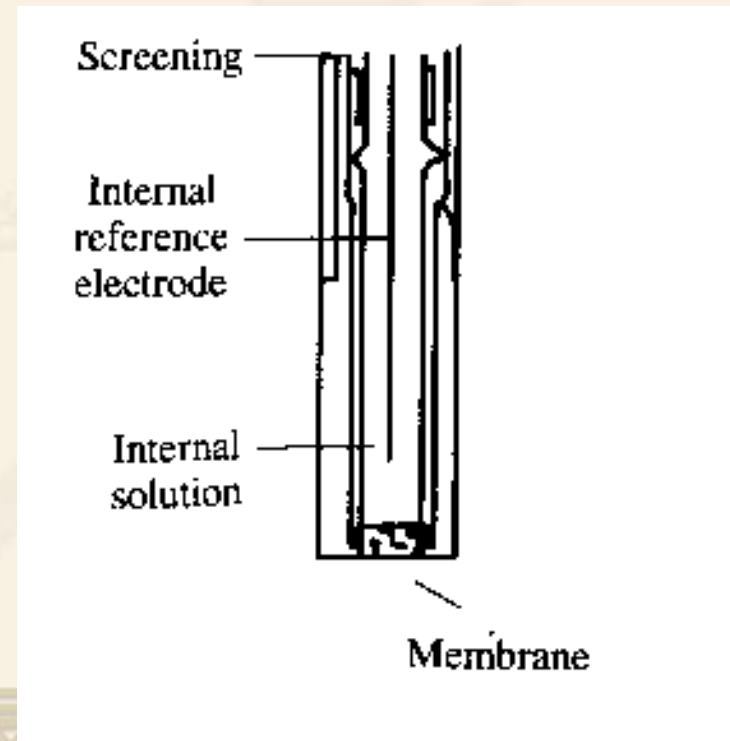
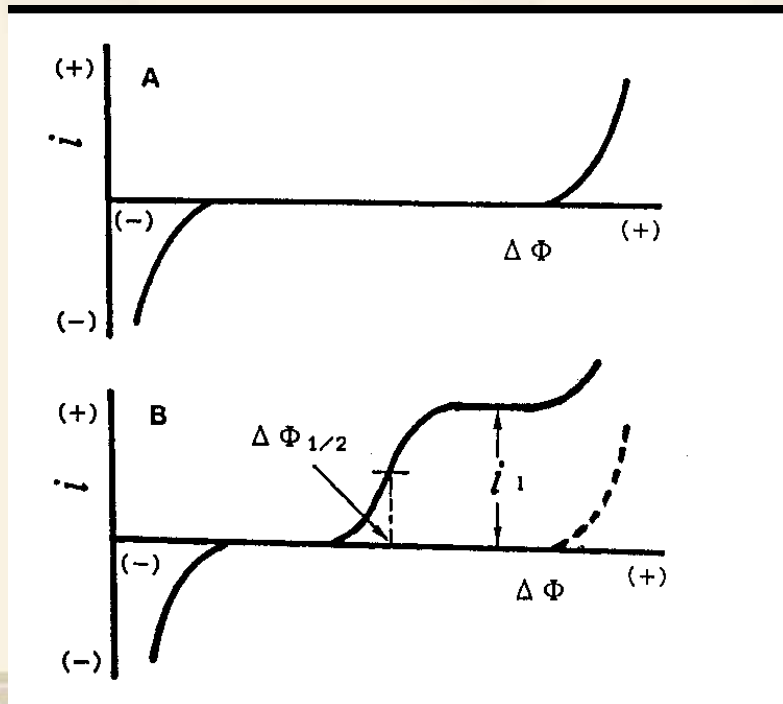


Redox Reactions

Electrochemistry at L/L Interfaces is the bridge between the conventional electrochemistry and Chemical sensors



Electrochemistry at Liquid/Liquid Interfaces is a fast way to select receptors for making chemical sensors



**Phase Transfer
catalytic
reactions**

**Mechanism of
Chemical
sensors**

**New Branch of
Electrochemistry**

**Extraction
Mechanism**

**Electrochemistry
at L/L Interfaces**

**Mimicking
biological
membranes**

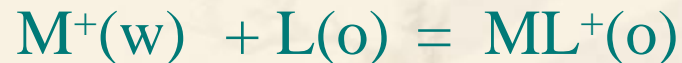
**Research Significance and applications
of Electrochemistry at L/L Interfaces**

2. 液/液界面电化学的基本原理

Equilibrium conditions and Nernst potential

In general at Liquid/Liquid interfaces, there are two types of charge partition:

(A) the transfer of an ion M with the charge number z from the phase w to the phase o and the reverse:



(B) the electron transfer between a redox couple $O1/R1$ in the phase w and a redox couple $O2/R2$ in the phase o , which can be represented as:



Nernst Equations

$$\begin{aligned}\Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi &= \phi^{\text{w}} - \phi^{\circ} \\ &= \left(\frac{\mu_{\text{M}}^{0,0} - \mu_{\text{M}}^{0,\text{w}}}{zF} \right) + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\alpha_{\text{M}}^{\circ}}{\alpha_{\text{M}}^{\text{w}}} \right) \\ &= \Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi_{\text{M}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{\alpha_{\text{M}}^{\circ}}{\alpha_{\text{M}}^{\text{w}}} \right)\end{aligned}$$

$$\Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi_{1/2} = \Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi_{\text{M}^+}^{0'} + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{D_{\text{L}}}{D_{\text{ML}^+}} \right)^{1/2} - \frac{RT}{F} \ln(\beta_1 c_{\text{M}^+}^{\text{w}})$$

$$\Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi = E_2^{0,0} - E_1^{\text{w},0} + \Delta_{\text{O}}^{\text{w}}\phi_{\text{H}^+}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{a_{\text{O}2}^{\circ} a_{\text{R}1}^{\text{w}}}{a_{\text{R}2}^{\circ} a_{\text{O}1}^{\text{w}}} \right)$$

3. 液/液界面电化学的主要研究方法及仪器设备

Almost all the instruments have been used to study classical electrochemistry can be used to investigate the charge transfer at liquid/Liquid interfaces.

4-electrode potentiostat ----- Big iR drop

aqueous solution dropping (ascending) electrode

two-electrode system ----- microelectrodes

Recently, we developed a novel technique to study ITIES with three -electrode setup with the help of the phase ratio. Thus, all electrochemical labs can do research on this subjects.

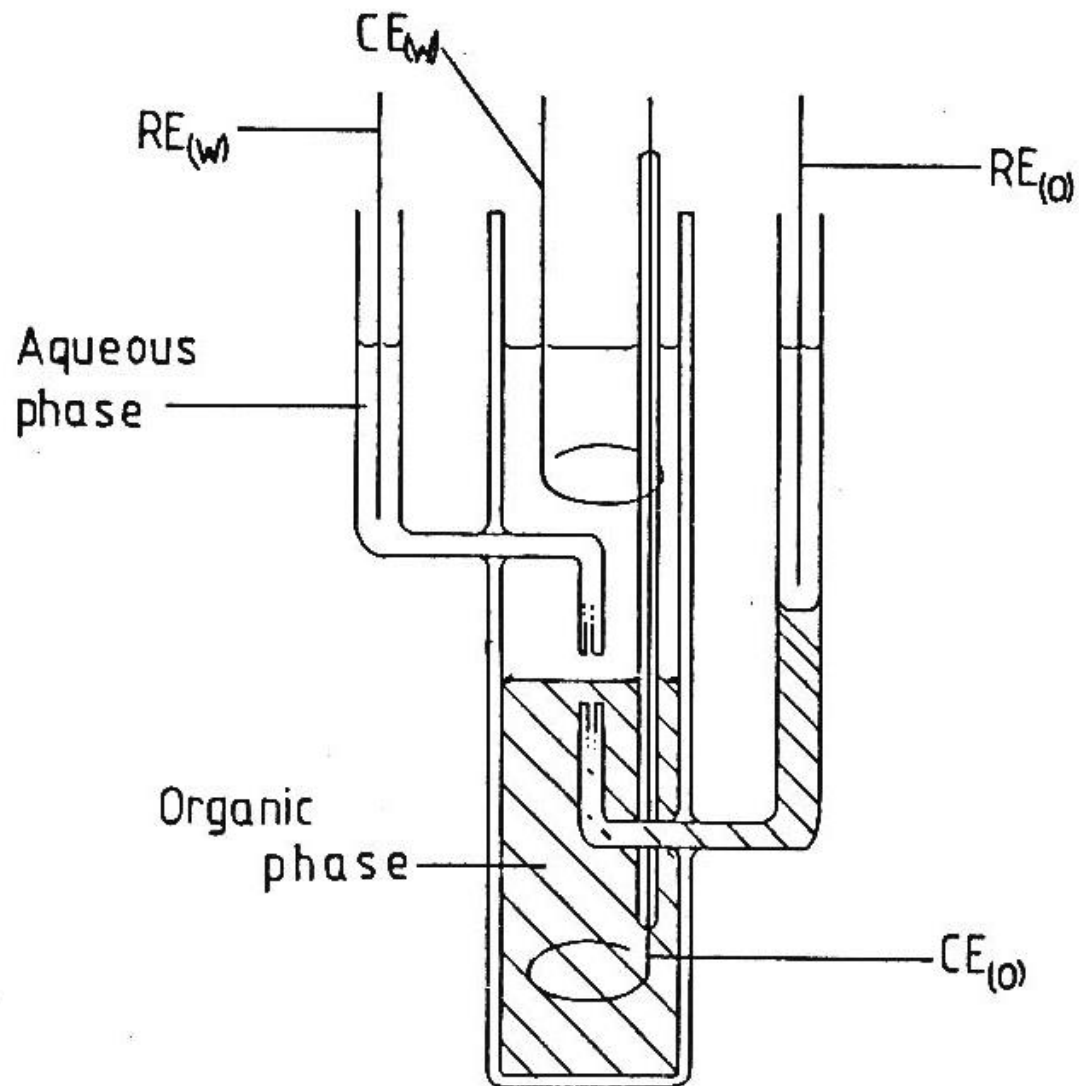
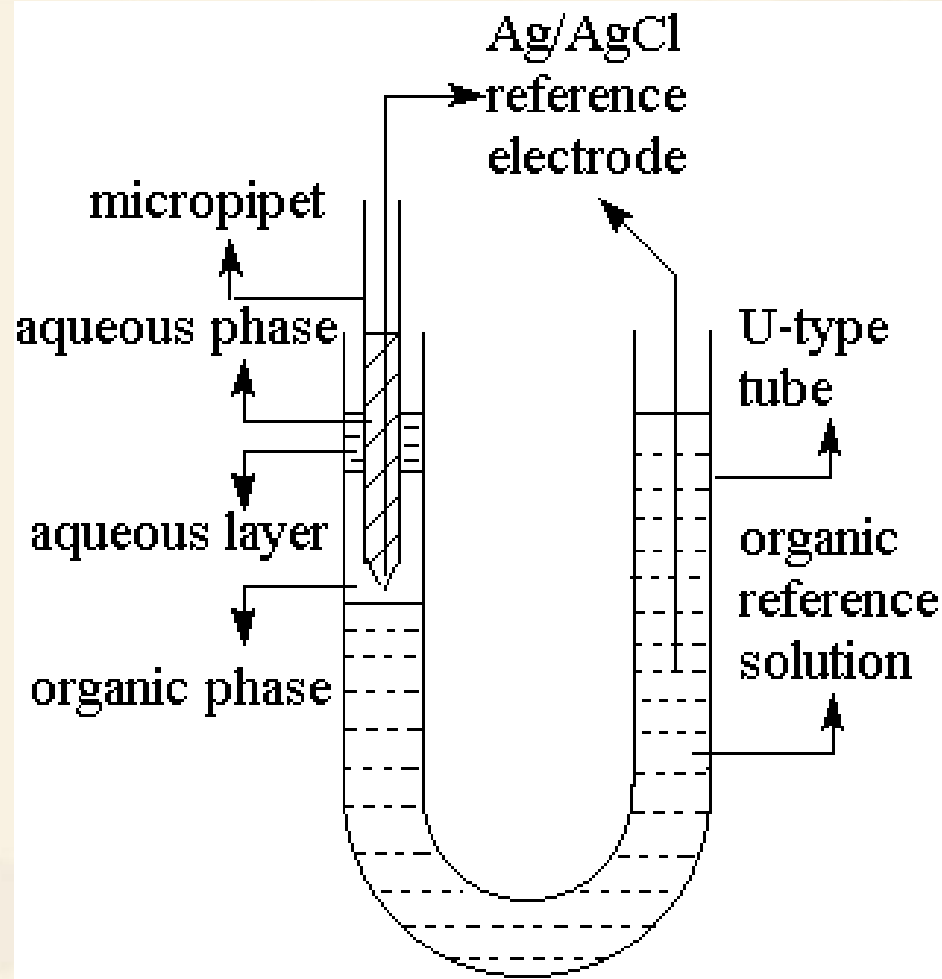
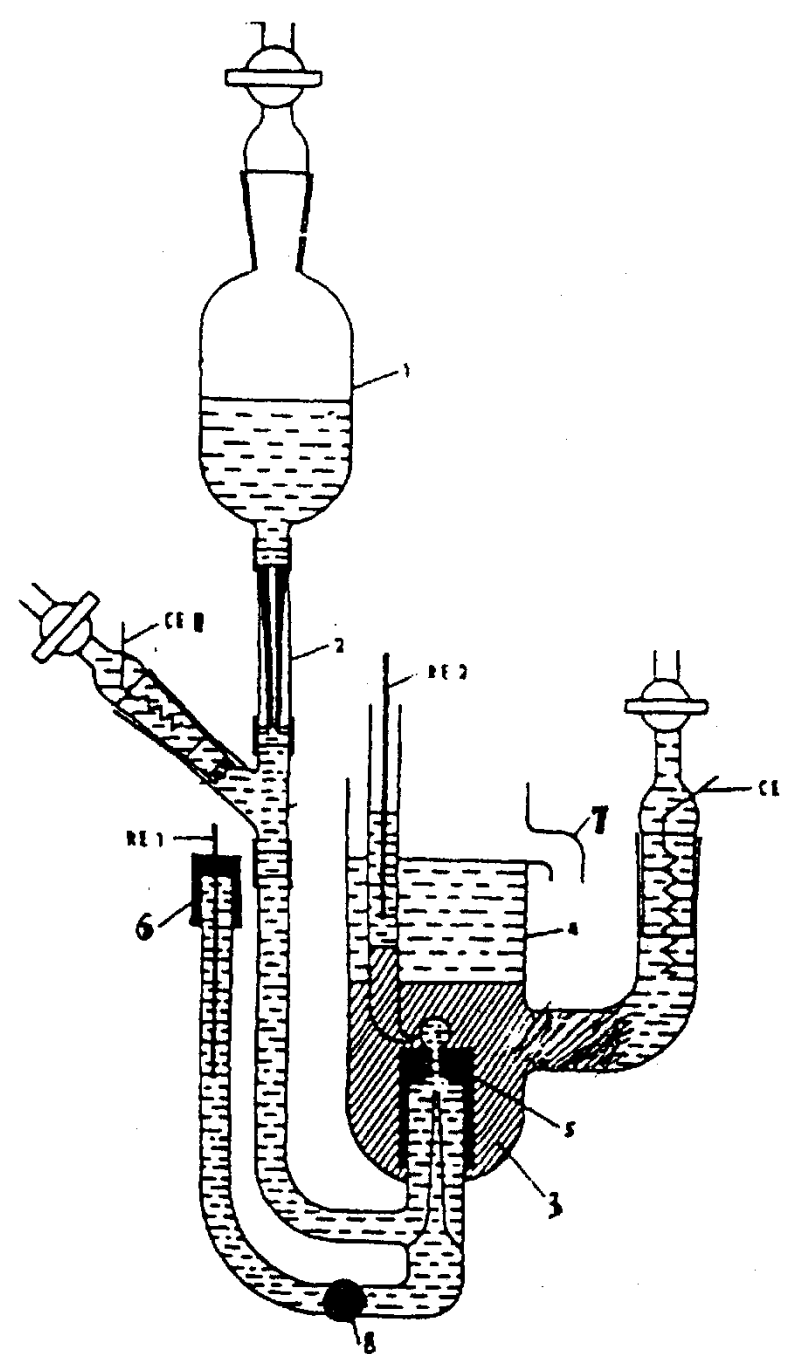
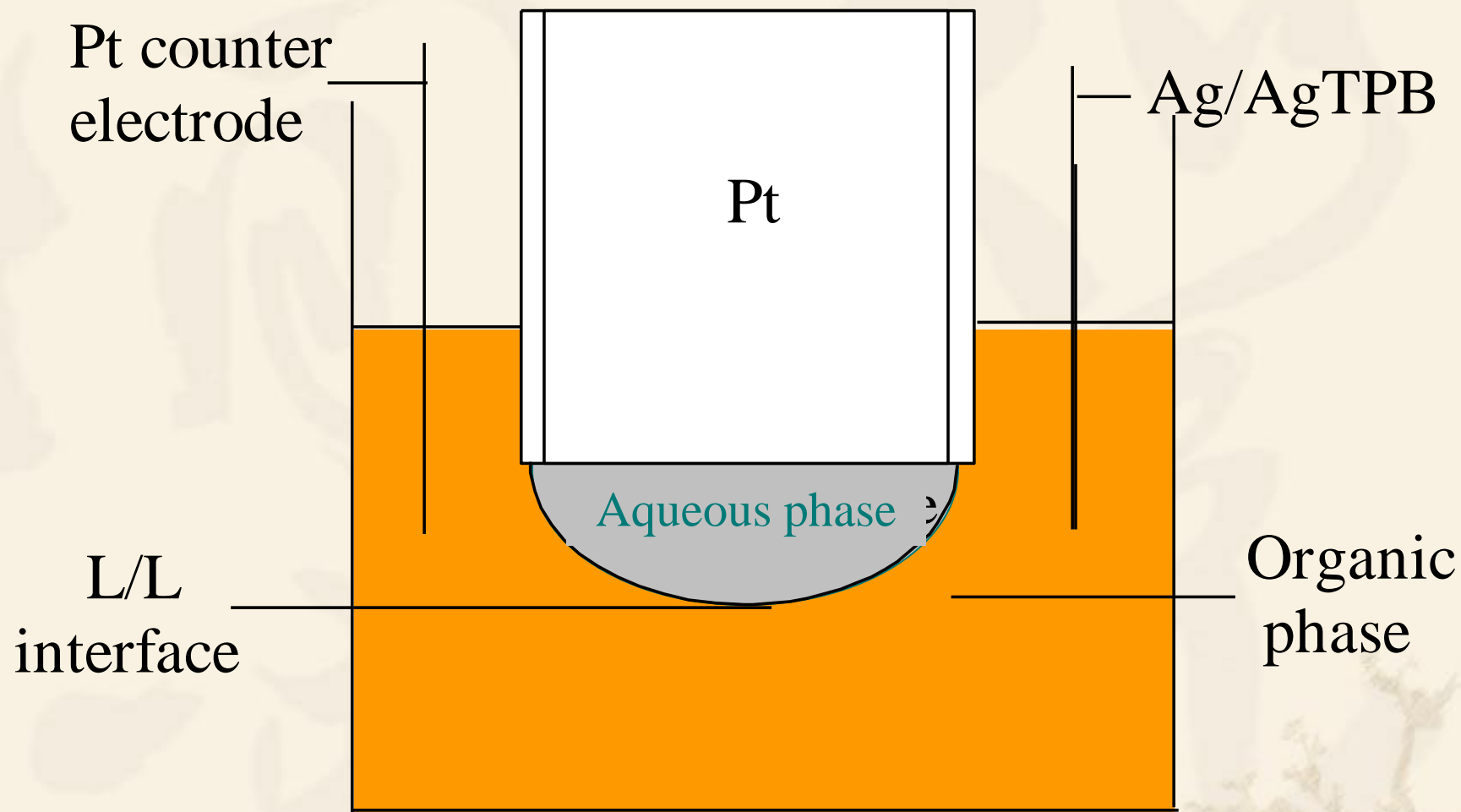


Figure 3.4.1 Schematic diagram of the 4-electrode cell used in all large scale ITIES experiments.



应用于液/液界面电化学研究的 升水电极-四电极系统





应用常规三电极装置(恒电势仪)研究电荷在液/液界面上的转移反应实验装置图

各种电化学方法和技术

新的技术，例如：

SHG(Second harmonic generation)
microelectrodes, micropipettes and

nano-pipettes

SECM

Femto-laser

Simulations

Thin films

现已用在L/L Interfaces 的研究。

4. 液/液界面电化学的现状

Structure: MVN Model and GS Model

Mechanism: Facilitated ion transfer mechanism

Kinetics: Butler-Volmer equation, Marcus theory

Nanometeropipettes

SECM

Applications: Thin films (solar cell, drug delivery)

98年国际上液/液界面电化学研究存在的主要问题

1. 界面结构未知! MVN模型和混合溶剂层模型(GS)
2. 可供选择作为有机相的有机溶剂数目有限
3. 没有很好的获取转移反应动力学的实验手段
4. iR (i -电流, R -电阻, iR 降是由于溶液中电阻所引起的干扰)降及充电电流较常规电化学更加严重

目前国际上液/液界面电分析化学
研究存在的主要问题

1. 界面结构未知! MVN模型和混合溶剂层模型(GS)
2. 可供选择作为有机相的有机溶剂数目有限
3. 实际应用问题

How to solve these Problems

Microelectrodes:
Solid and Nano- and
Micropipettes

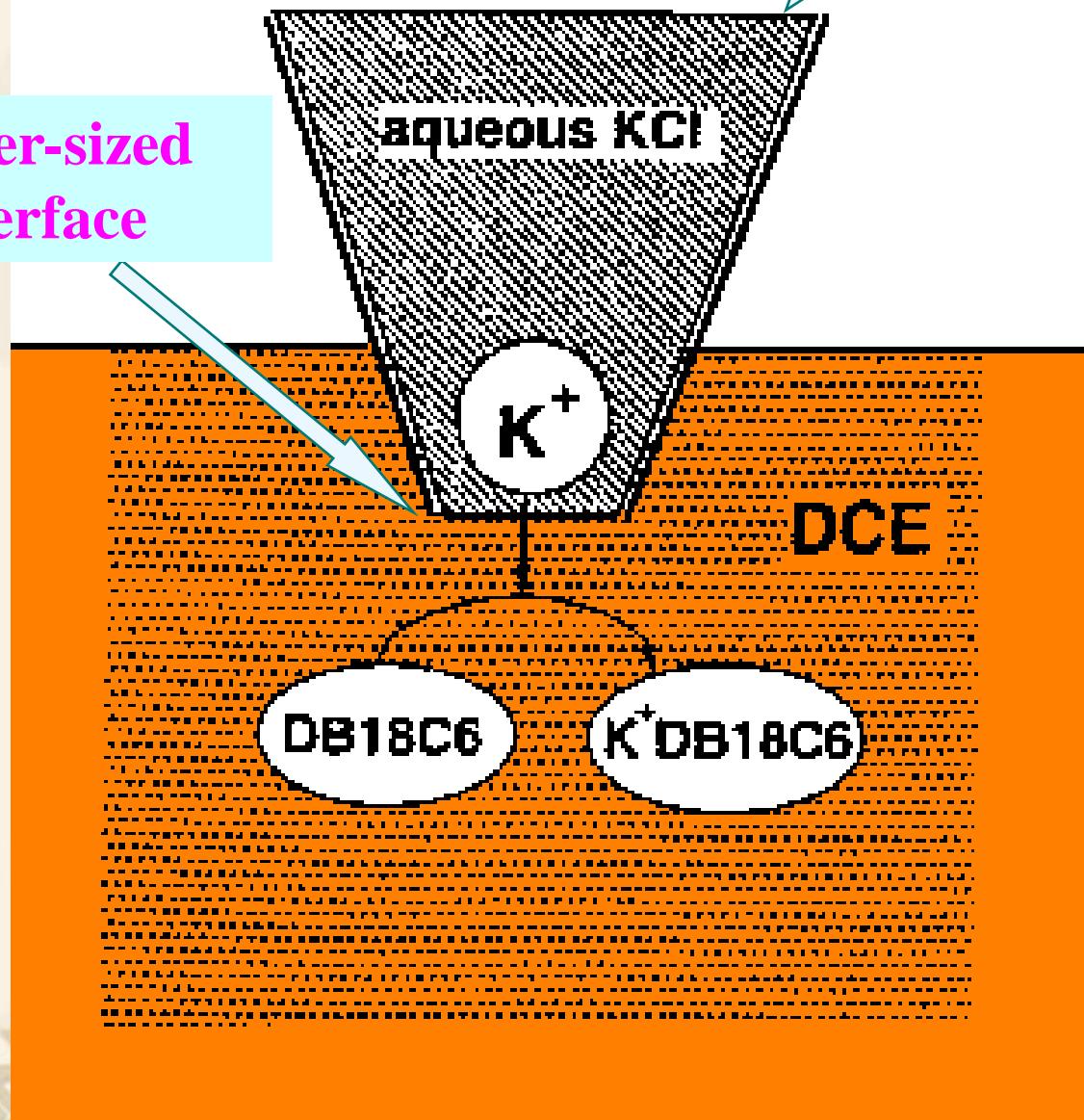
+

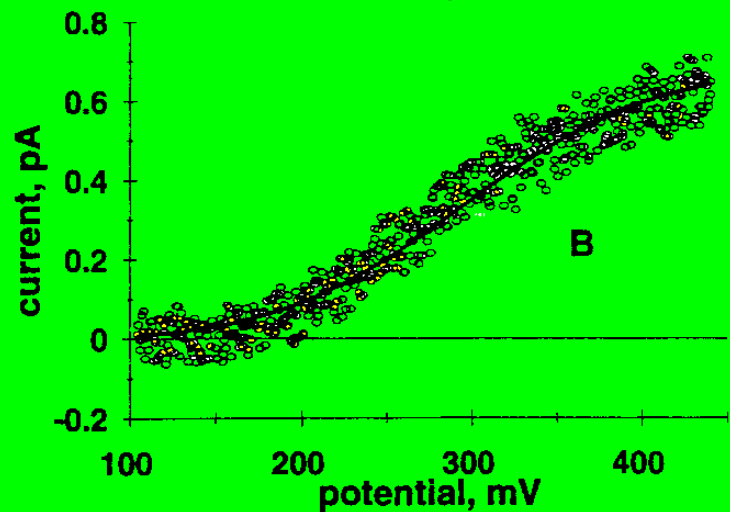
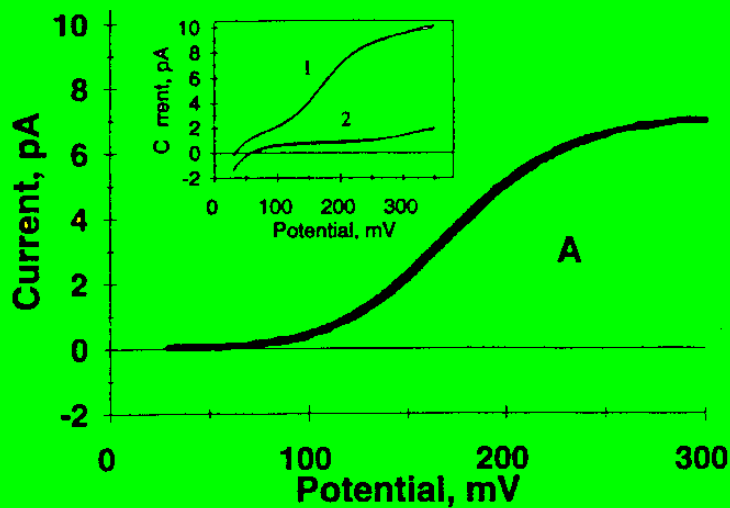
Scanning
Electrochemical
Microscopy,
SECM

纳米管
Nanopipet

Aqueous Phase

Nanometer-sized
L/L Interface





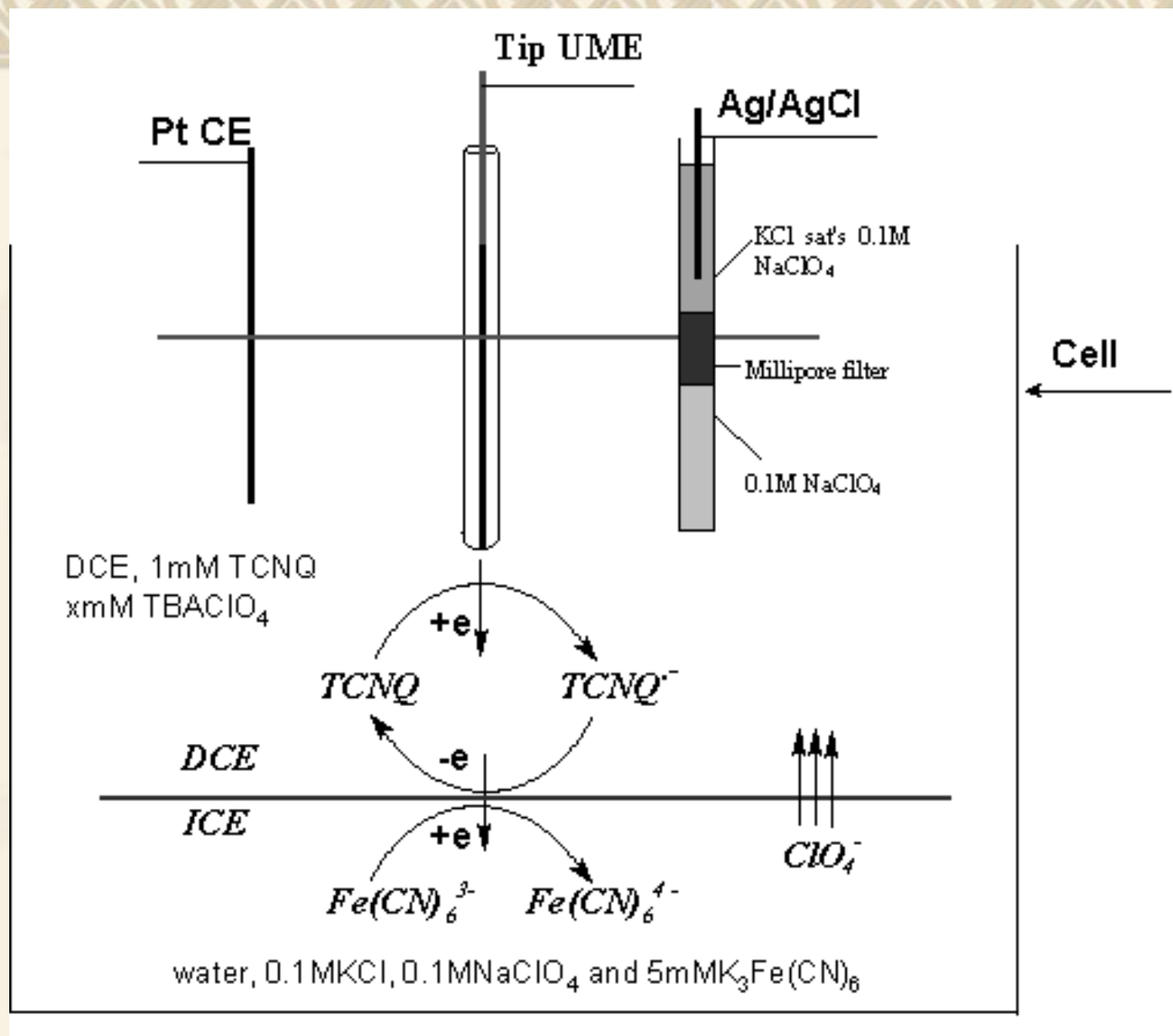
Nano-ITIES

k^0 from 0.1 cm/s to 10 cm/s

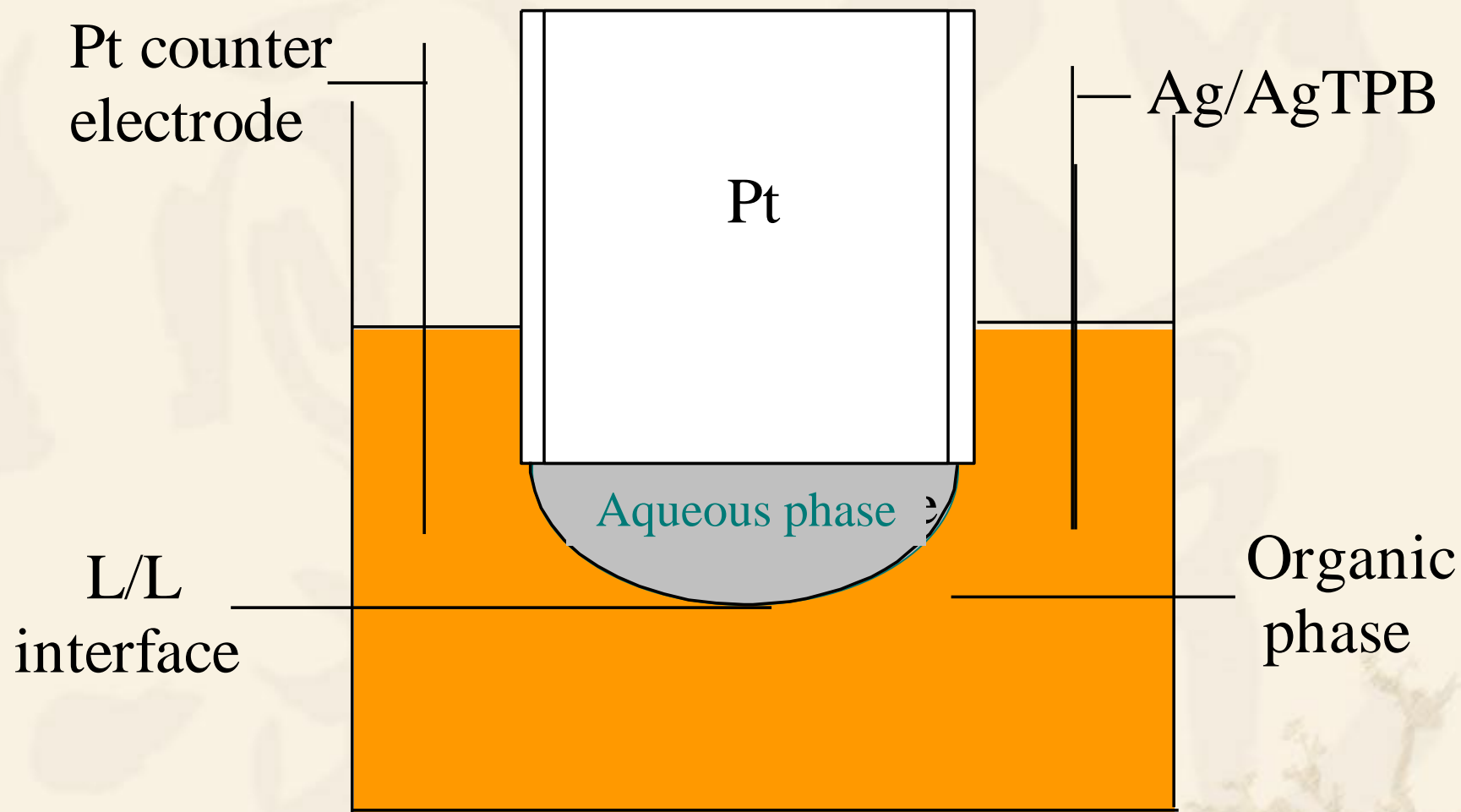
A 54 nm radius

B 5 nm radius





冰/有机相溶液界面研究示意图



应用常规三电极装置(恒电势仪)研究电荷在液/液界面上的转移反应实验装置图

由于液/液界面本质上是一个分子软界面，本身处于动态变化中，其特点是较难定义界面的结构和厚度。界面到底是一个分明的界面或者是一个逐渐扩散两相相互渗透的界面？答案是与所考虑的时间区间有关。由X-射线或中子散射所测量的毛细波行为还无法给出界面结构的详尽描述，有关界面的描述主要是来自于分子动力学模拟计算。

❖ 然而，分子动力学模拟大多考虑的是纯水相与纯有机相所形成的界面，当考虑了两相中加入电解质和外加电位后，界面图像更加难于描述。这样的分子界面还无法采用具有原子分辨率的扫描探针显微镜技术来得到它的界面的图像。这个缺点也同时是液/液界面的一个优点，由于其处于动态变化中，液/液界面的宏观行为呈现高度重现性。

四、生物电分析化学

- ❖ 生命科学是目前最为活跃的研究领域之一，在生命科学研究中，需要对各种各样的生物分子进行分离、鉴定和结构表征，这就需要各种分析方法，如电泳、色谱、免疫等近代仪器分析方法。由于生物体是一个十分复杂的体系，各种生物组分的分子量相关极大，许多组分含量极微，不少生物组分没有电化学生活性，蛋白质的吸附等给电化学分析带来一定的困难。

- ❖ 但电化学分析具有灵敏度高、仪器简单、方法灵活多样等特点，因此将电分析化学技术应用于生物物质的研究，开拓了电分析化学新的领域——生物电分析化学。
- ❖ 近二十年来，生物电分析化学已取得可喜的成果，除了常规的各种极谱法、伏安法外，活性分析、电化学免疫、生物电化学传感器等方面的发展已引起学者的关注。
- ❖ 活性伏安法是一种将微电极插入生物活体中，进行测定的伏安法。

- ❖ 电化学免疫法是一种将免疫法的高选择性与电化学的高灵敏度相结合的测定方法，在电化学免疫法中，主要包括伏安免疫法、免疫传感器。
- ❖ 生物传感器是模拟生物细胞的识别机能，用特定的分子认识机能来识别化学物质，并将这种化学信息转变成电信号的装置。

1、活体伏安法

- ❖ 1973年Adams等首先提出活体伏安法(In Vivo Voltammetry)，他将一支直径为1mm的石墨电极直接插入大白鼠的大脑尾核部位，进行循环电位扫描，获得了第一张活体循环伏安图，表明了多巴胺的存在。大脑组织和中央神经系统具有良好的导电性能，具备了电化学中必要的辅助电解质。

- ❖ **Hubbard**等利用碘修饰的微铂电极，用示差脉冲伏安法得到两个清晰的维生素C和多巴胺的氧化峰，解决了维生素C和多巴胺的氧化峰不能分开的问题，使活性分析进入应用阶段。
- ❖ **Pujol**等首先研制出超微碳纤维电极，将其应用于儿茶酚化合物的研究，测得了多巴、多巴胺、高香草酸、去甲肾上腺素、肾上腺素和5-羟色胺等多种物质的半波电位。
- ❖ **Admas**用活体伏安法监测了大脑中的多巴胺，**Cespuglio**研究了大白鼠服药后的生理和药理现象，得到良好的效果。

2、伏安免疫法

- ❖ 免疫法是一种重要的生物化学方法，它是基于抗体(Antibody、Ab)和抗原(AntigenAg)或半抗原(Hapten)之间的高选择性反应而建立的方法，它具有很高的选择性和较低的检测限，可以应用于各种抗原、半抗原和抗体的测定。

- ❖ 当一种抗原作用于生物体时，体内的某些器官具有识别这种抗原的能力，并作出快速反应，产生一种相应的抗体。这种抗体与抗原形成异常稳定的化合物，从而消除了抗原的危害。这是生物体赖以生存的本能。
- ❖ 许多抗原和抗体的反应，不仅具有很高的稳定性，也具有很高的选择性。生物体内能产生 $10^7 \sim 10^8$ 种不同性能的抗体，以对付各种抗原的侵袭，有些抗原只有免疫反应性，而无免疫原性——半抗原。有些分子量较小的物质，如雌三醇、吗啡等药物，由于它们有免疫反应，也可用免疫法测定。

- ❖ 伏安免疫法是一种将高选择性的免疫法与高灵敏性的伏安法相结合的电化学免疫法，按标记方法不同，分为酶标记法和非酶标记法。
- ❖ 酶标记法是通过酶的催化作用，产生一种电活性物质，再用适当的电化学手段进行测量。酶标记法由于利用酶的催化作用(放大系数 $10^3\sim 10^4$ 以上)，因而灵敏度很高。
- ❖ 非酶标记法通常利用抗体或抗原本身的电活性或通过适当的化学反应进行标记，使其产生电活性，然后再用电化学方法进行测定。
- ❖ 上述两种方法，根据是否将抗体—抗原结合物与游离抗体或抗原进行分离，分为非均相免疫和均相免疫法。

2.1、酶标记伏安免疫法

- ❖ 非均相法：竞争反应定量法和形成夹心式化合物定量法。
- ❖ 竞争反应定量法：首先将抗体固定(惰性吸附或共价键合)在聚苯乙烯容器表面上，表面上的其它空位用Tween-20结合，然后将酶标记的抗原(Ag*)和抗原试样(Ag)加入容器中，使其与容器表面上有限的抗体发生竞争反应，经一定时间后，洗去游离的抗原，由于竞争反应的结果，与容器表面上抗体结合的标记抗原量与试样中的抗原量成反比。

- ❖ 加入基物 S，使其与Ag*中的酶作用，得到电活性产物P，再用伏安法进行检测。这种方法已应用于强心药地高辛、免疫球蛋白和糖蛋白的测定。
- ❖ 形成夹心式化合物的定量法：将抗原试样加入固定于一定量抗体的容器中，使抗原和抗体发生反应，达到平衡后，洗去过量的酶标记抗体，再加入适当的基物S，在酶的催化作用下，基物转变为具有电活性的产物P，再进行伏安法测量。电信号与被测抗原成正比。已应用于免疫球蛋白的测定。

- ❖ 非均相法具有灵敏度高特点，尤其是这种方法可以将试样溶液中可能存在的干扰物质（如蛋白质等）分离，提高方法的选择性。
- ❖ 缺点是操作较复杂。

- ❖ 均相法：方法在溶液中进行，不涉及 Ag^* 或 Ag 的分离步骤。
- ❖ 基本原理：根据 Ag^* 与 Ab 形成 $Ag^*:Ab$ 后，使 Ag^* 的催化活性相应地减小而进行测定。
- ❖ 测定中，被测抗原和一定量的酶标记抗原与抗体在溶液中发生反应，由于竞争反应的结果，一部分 Ag^* 形成了 $Ab: Ag^*$ ，使 Ag^* 的催化活性降低，而减小由基物 S 产生的电活性物质 P 的量，由此计算出试样中抗原的含量。
- ❖ 方法简单，灵敏度低，干扰因素多。

2.2、非酶标记伏安免疫法

- ❖ 方法不涉及酶的操作技术，可直接利用抗体或抗原的电活性或适当的化学方法，使其转变为具有电活性的物质，从而利用免疫反应进行测定。
- ❖ 可分为非均相法和均相法

❖ 均相法：如雌三醇抗体的测定。雌三醇是非电活性物质，将其硝基化后，转变为具有电活性的二硝基雌三醇(Ag^*)，它可用示差脉冲极谱法进行测定。如溶液中加入雌三醇抗体(Ab)，则形成 $Ab:Ag^*$ 后，二硝基雌三醇即转变为非电活性物质，利用这一均相免疫反应，可测定雌三醇抗体的含量。

❖ 非均相法用于标记抗原的电活性物质常用金属离子，如 In^{3+} 、 Hg^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cd^{2+} ，测定的物质有蛋白质、吗啡、免疫球蛋白等，金属离子的测定可用阳极溶出法等电化学方法。

3、生物电化学传感器

- ❖ 生物电化学传感器是将生物化学反应能转换为电信号的一种装置。
- ❖ 重要的生物电化学传感器有酶传感器、细菌传感器、组织传感器、免疫传感器等。

3.1、酶传感器

- ❖ 酶传感器是将对被测物具有选择性响应的酶层固定在离子选择性电极表面上而制成的。
- ❖ 被测物是各种有机化合物，它们在酶的催化作用下，生成或消耗某些能被电极所检出的催化产物，根据电极对催化产物的响应可测得产物的浓度。

❖ 血糖和尿糖的检查是临床上的常规化验项目之一，它对糖尿病的诊断和治疗十分重要，用于测定葡萄糖的酶传感器是基于下列生物化学反应：

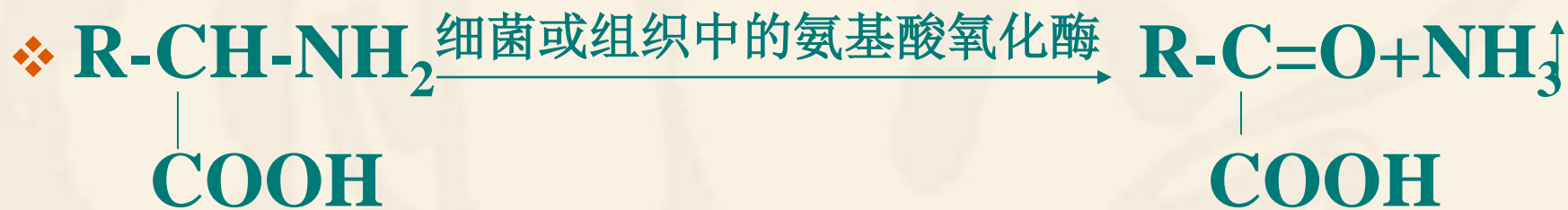


❖ 氧的消耗量或过氧化氢的生成量与被测葡萄糖含量有关，通过电极法测得氧的消耗量或过氧化氢的生成量，即可测得葡萄糖的含量。这种方法可在30s内得到分析结果。

3.2、细菌或组织传感器

- ❖ 酶是从各种细菌和动物组织中分离提取出来的，它们在离开原有的自然环境后，便相当不稳定，易失去其生物活性，因而酶传感器的使用寿命很短，酶的孔径约为 $0.5\sim 1\mu\text{m}$ ，由酶形成的细菌或微器官组织后，其孔径增大至 $1\sim 10\mu\text{m}$ ，而形成动植物的活体组织后，其孔径更大，由细菌或组织制成的传感器，其稳定性要好得多，但选择性不如酶传感器。因为细菌或组织中有多种功能酶同时存在。

❖ 氨基酸的测定是细菌或组织传感器应用成功的一例：



❖ 氨基酸扩散至电极表面上的细菌膜或组织膜中，被氨基酸氧化酶催化分解，产生一定量的氨，此氨分子再扩散至电极与生物膜间隙的溶液中，用氨气敏电极进行测定，可求得试样中氨基酸的含量。

3.3、免疫传感器

- ❖ 免疫传感器是一种能检测抗原或抗体的传感器。如测定乙型肝炎抗原的免疫传感器。制作此电极时，需将乙型肝炎抗体固定在碘离子选择电极表面的蛋白质膜上，测定时将此电极插入含有乙型肝炎抗原的溶液中，使抗体与抗原结合，再用过氧化酶标记的免疫球蛋白抗体处理，形成抗原与抗体的夹心结构。

- ❖ 固体支持膜—乙型肝炎抗体.... 乙型肝炎抗原.... 过氧化酶标记的乙型肝炎抗体
- ❖ 实线表示共价键结合，虚线表示抗体与抗原间的静电作用。
- ❖ 如将此电极插入过氧化氢和碘化物的溶液中，则在过氧化酶标记的免疫球蛋白的催化作用下，过氧化氢被还原，而碘化物因而氧化而消耗。碘离子浓度的减小与乙型肝炎的量成正比，可求算出乙型肝炎抗原的浓度。

- ❖ 另一种免疫传感器是离子免疫电极，如载有特定离子的红细胞抗原，能与被测的抗体结合，这种结合能被一种称为补体的酶识别，并使红细胞溶解，释放出细胞所载的离子，这些释放出来的离子可用离子选择性电极来检测。
- ❖ 利用这种原理，以羊红细胞作离子载泡，三甲苯胺作标记离子，可测定牛血清蛋白抗体。
- ❖ 免疫传感器已应用于梅毒抗体血清测定、蛋白质代谢异常检查、妊娠检查和肝病诊断。

4、生物电分析化学的应用

- ❖ 4.1、生物微量元素的测定及其在生物、医学及生物无机化学中的应用。
- ❖ 此领域研究工作较多。如用电极法测定生物体系中的pH、 pO_2 、 pCO_2 、 K^+ 、 Na^+ 、 Cl^- 、 Ca^{2+} 等，已成为临床检验的常规方法。
- ❖ 许多重要的微量元素，如Se、Mo、Co、重金属等，用极谱催化波、络合吸附波和溶出伏安法测定，已达到很高的灵敏度。

❖ 溶出伏安法是目前电分析化学中灵敏度较高的方法，近年来，利用物质的吸附性，发展了一种新的溶出伏安法—吸附溶出伏安法，可进一步提高方法的灵敏度，检测限达 10^{-10} mol/L，有时可达 10^{-12} mol/L，而且扩大了应用范围。

❖ 4.2、生物体中氨基酸、蛋白质、激素、碳水化合物等重要组分的测定

- ❖ 这方面，酶传感器和组织传感器的应用特别受到重视，因为这两种传感器可简单、连续直接测定体内这些重要组分。伏安法由于灵敏度高，特别是伏安免疫法的出现，在这方面的研究中发挥了重要作用。

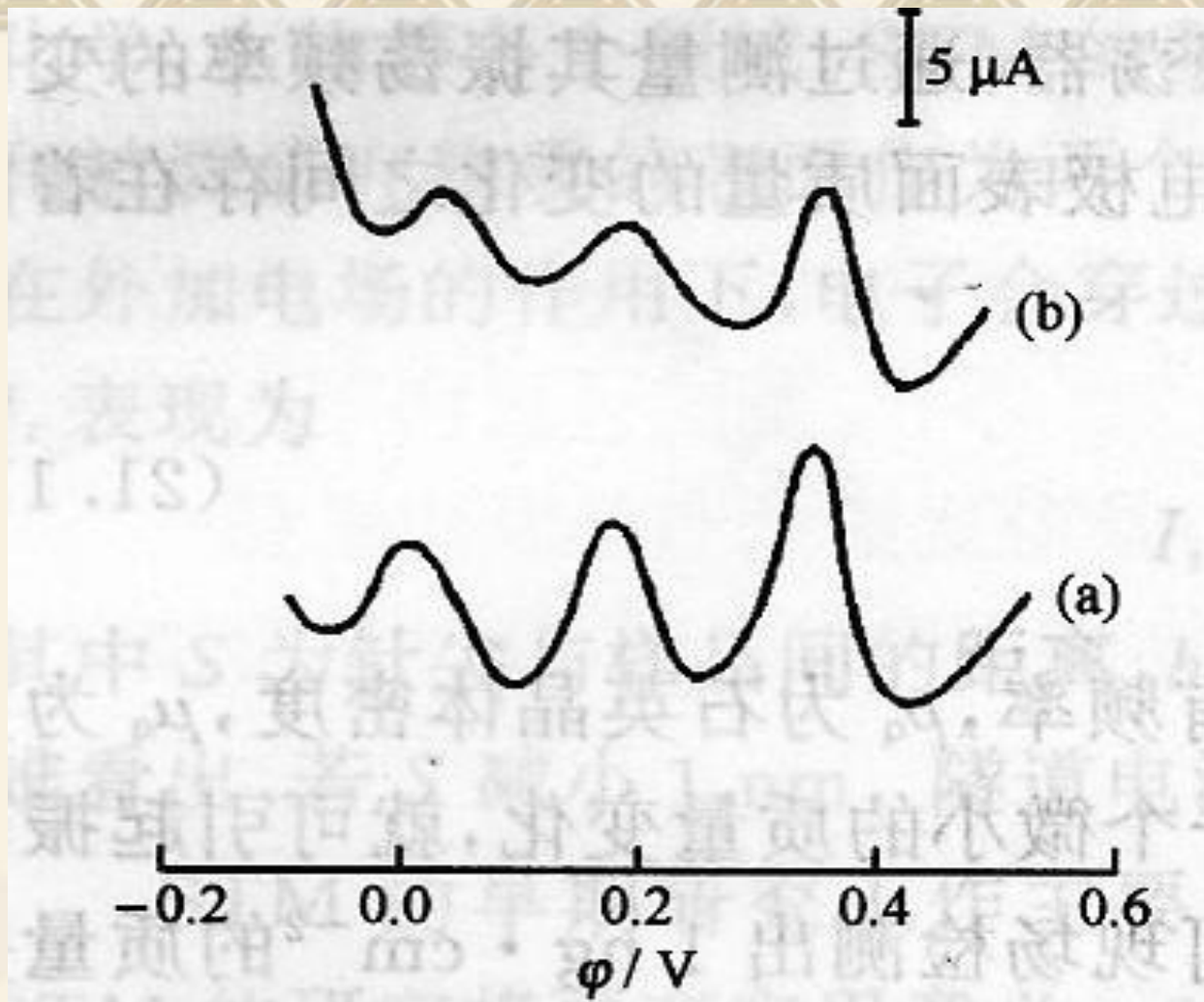
❖ 对某些生物组分的氧化还原机理研究，是生物电分析化学的一个重要研究内容。循环伏安法和光谱电化学是重要的研究手段，用这些方法可研究蛋白质、细胞色素C、尿酸、嘌呤、卟啉及含硫生物物质的电还原机理研究，可加深人们对这些物质在生物活体组织中酶的催化作用下所进行的氧化还原机理的认识。

- ❖ 4.3、生物体中某些微量药物成分的测定及其在药物作用机理研究中的应用
- ❖ 许多抗菌素、抗癌药物、镇静剂、强心药等都可用电分析化学方法进行研究。如镇静剂利眠宁，已用极谱法研究了它在多种支持电解质中的极谱行为。在酸性溶液中，在-0.265V、-0.590V和-1.120V出现还原峰，证明是由于N→O还原生成甲亚胺再还原及分子中原有的甲亚胺还原所致。

❖ 4.4、微型离子选择性电极和微电极在某些生理现象研究中的应用

- ❖ 利用微铂电极循环伏安法，以抗坏血酸为电化指示剂，研究了肾皮层的渗透功能，利用微型钾离子选择电极，通过测定细胞外间隙中 K^+ 的浓度变化，研究了中枢神经系统功能正常的情况下， K^+ 作为反馈剂的作用，并由此了解 K^+ 在人脑病理和危急状态下的重要作用。

❖ 利用微型碳纤维电极，可直接植入人动物体内进行活体组织的连续监测，监测时间可达一个月，对脑神经的传导机制的研究具有重要意义。



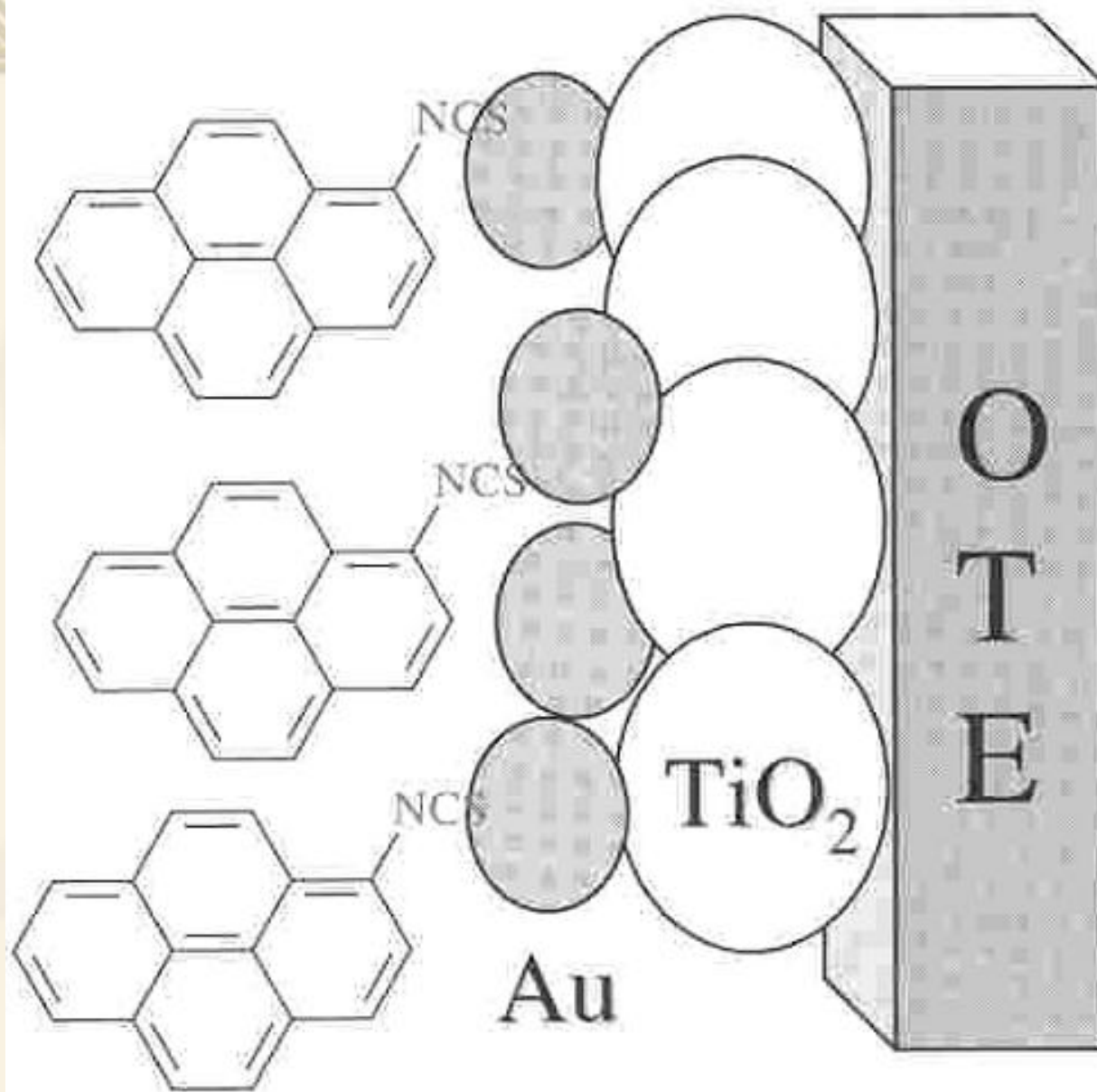
大鼠脑内活体伏安图

(a) 脑内现场活体伏安图, (b) 电极取出后 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 维生素C + $1 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 3, 4-二羟基苯乙酸 + $2.5 \times 10^{-6} \text{mol/L}$ 5-羟基吡啶乙酸标准溶液中伏安图

五、纳米电化学

- ❖ 在1~100nm尺寸下的各种研究称为纳米科技。
- ❖ 采用电化学方法研究物质在此尺寸下的行为称为纳米电化学。
- ❖ 纳米电化学是目前电化学领域最时髦的研究课题之一。

- ❖ 它的发展与如下几个方面有关：
- ❖ 1980s开始的电极表面的自组装 (SAMs)；
- ❖ 1980s超分子概念(Supramolecular) ；
- ❖ 1980s发明的SPM (STM, AFM和SECM等) ；
- ❖ 1980sC60和1990s碳纳米管的发现。



Binding of a fluoroprobe to TiO_2 -Au film.

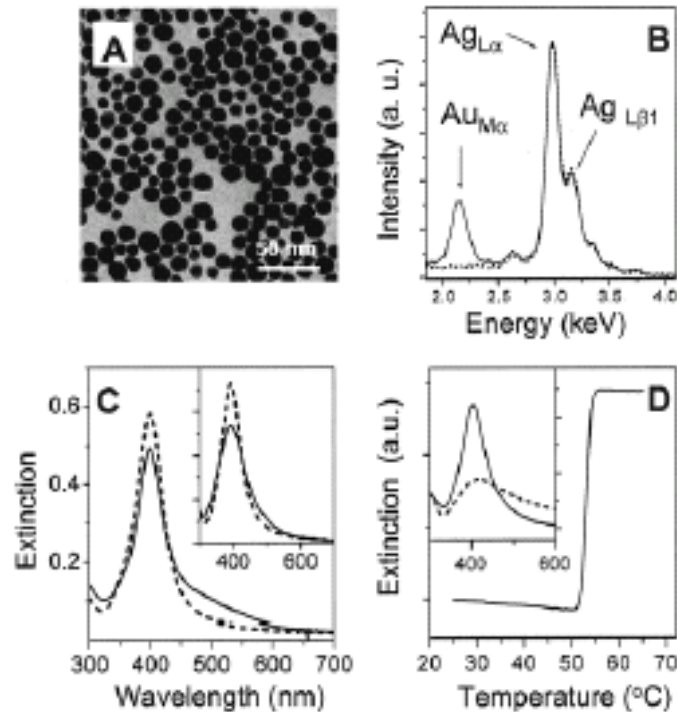


Figure 1. (A) TEM image of Ag/Au core-shell nanoparticles. (B) EDX spectra of Ag core particles (dotted line) and Ag/Au core-shell particles (solid line). L and M signify electron transitions into the L and M shell of the atoms, respectively, from higher states. (C) UV-vis spectra of Ag core (dotted line) and Ag/Au core-shell (solid line). The inset shows the calculated extinction spectra of Ag particles (dotted line) and Ag/Au core-shell particles (solid line). (D) Thermal denaturation curve of aggregates formed from hybridized oligonucleotide-modified Ag/Au core-shell particles in buffer solution (0.3 M NaCl and 10 mM phosphate buffer, pH = 7). The base sequences are given in Figure 2A. The inset shows the UV-vis spectra of dispersed oligonucleotide-modified Ag/Au core-shell particles (solid line) and aggregated (dotted line) oligonucleotide-modified Ag/Au core-shell particles formed via hybridization.

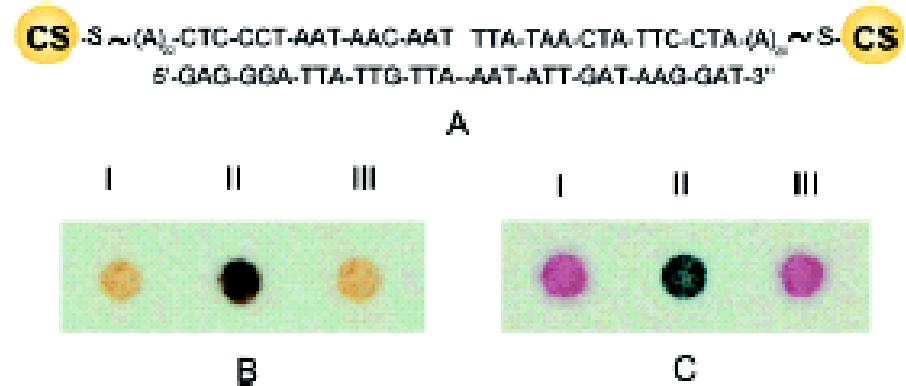
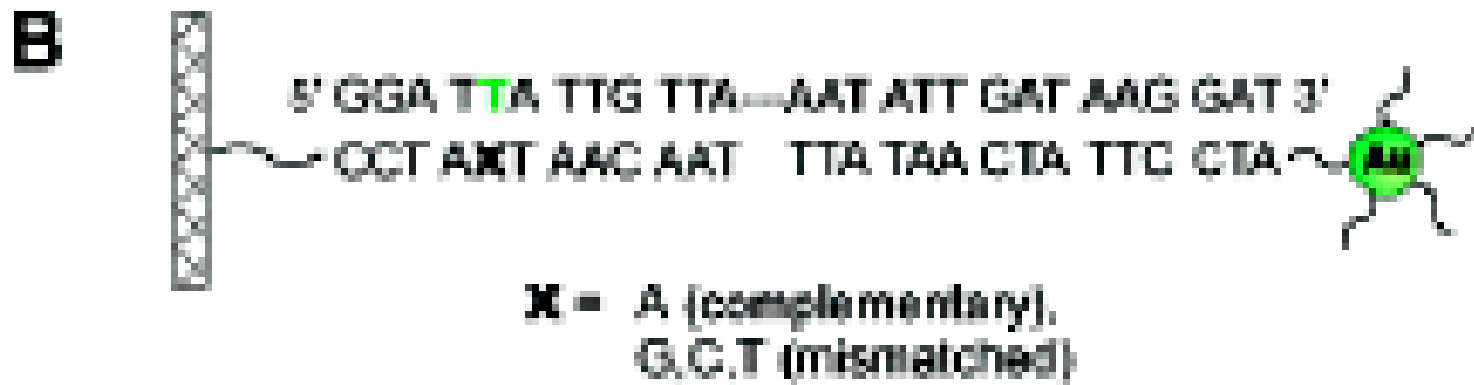
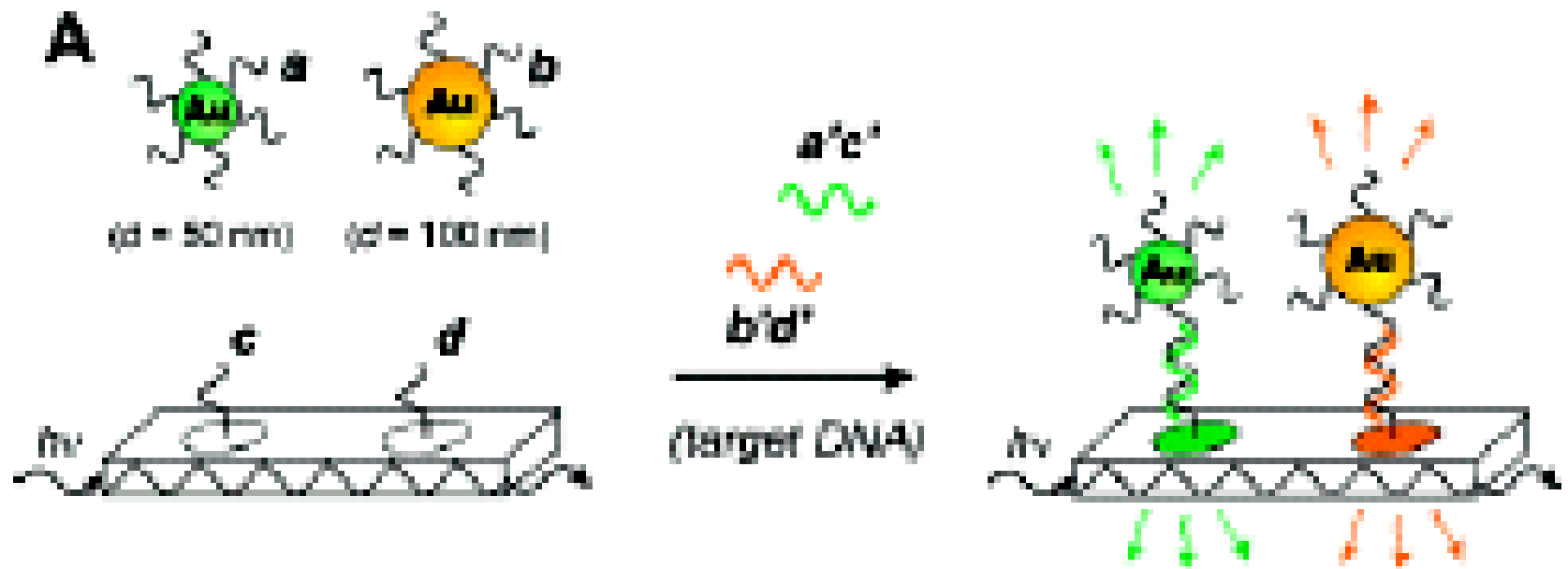


Figure 2. (A) Mercaptoalkyl-oligonucleotide-modified Ag/Au core-shell particles and polynucleotide target. CS: core-shell; alkyl: propyl (left) and hexyl (right). DNA spot test using: (B) 12.4-nm Ag/Au nanoparticle probes and (C) 13-nm Au nanoparticle probes: (I) without target, (II) with target at room temperature, (III) with target at 58.0 $^{\circ}C$, a temperature above the T_m (53.0 $^{\circ}C$) of the hybridized DNA.

Scheme 1



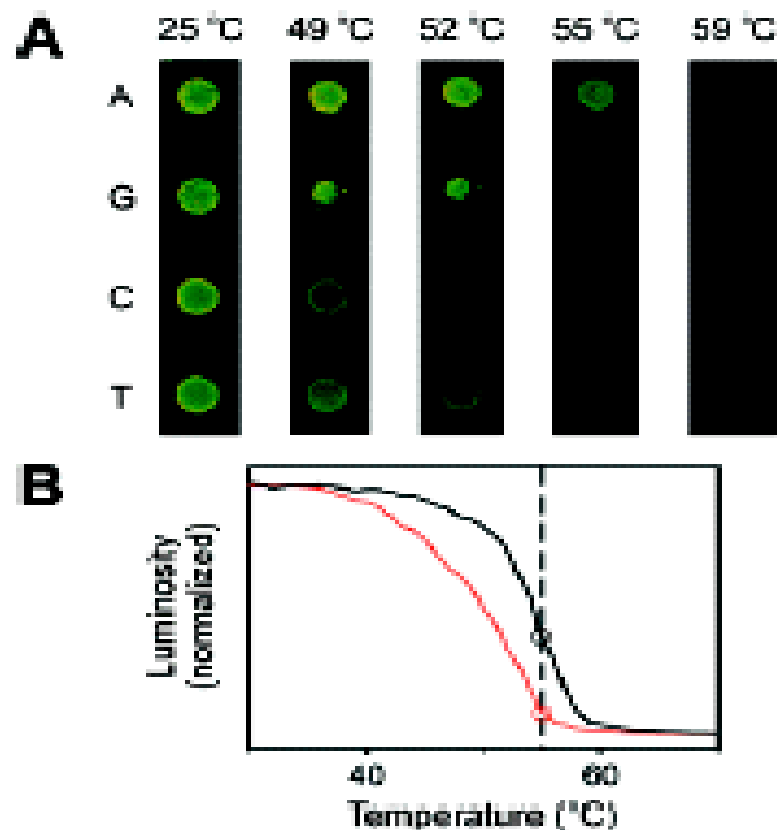
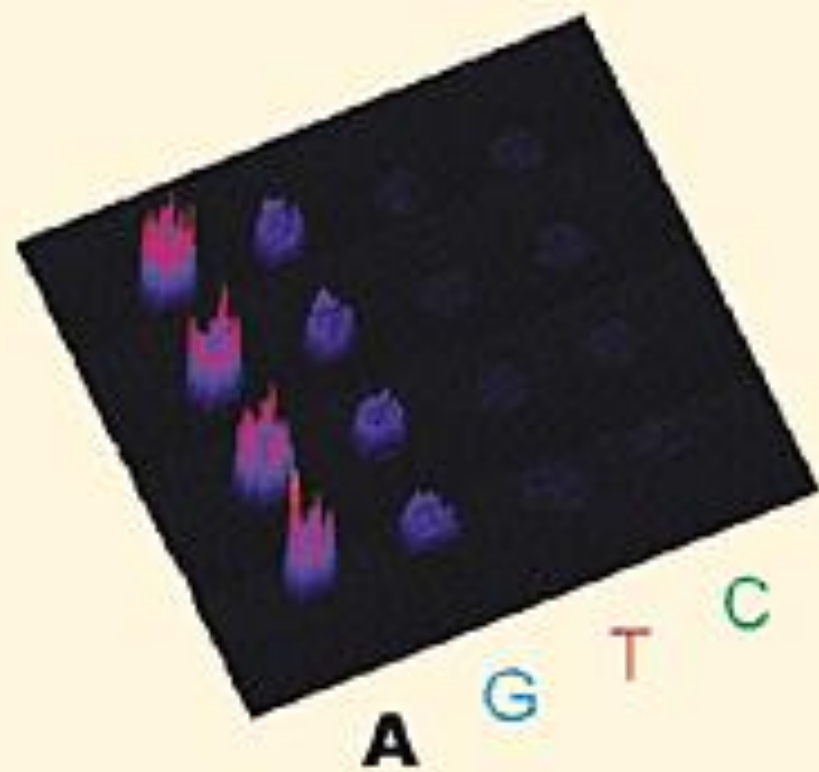
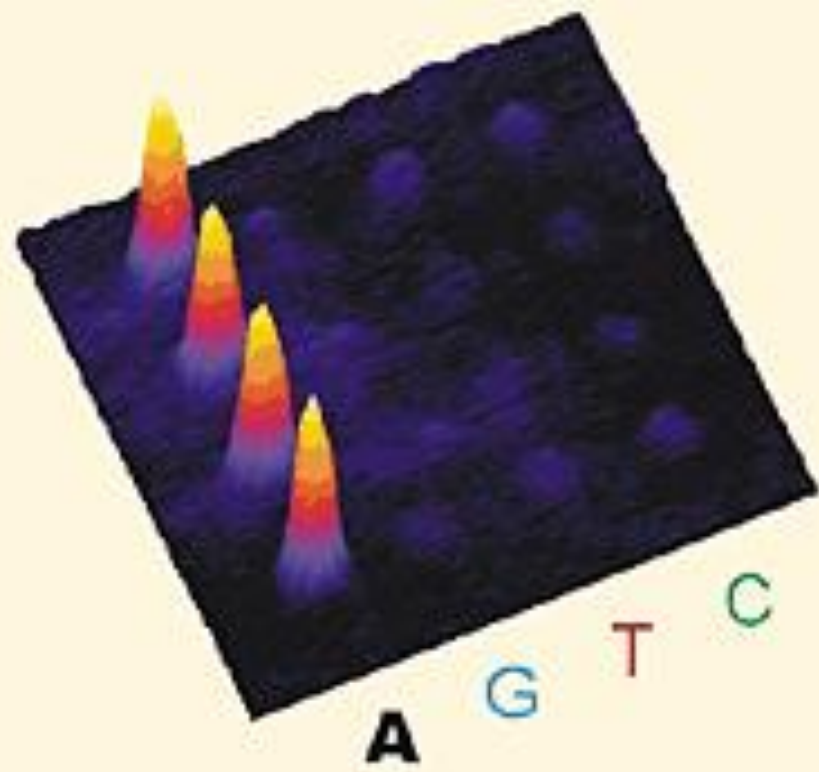
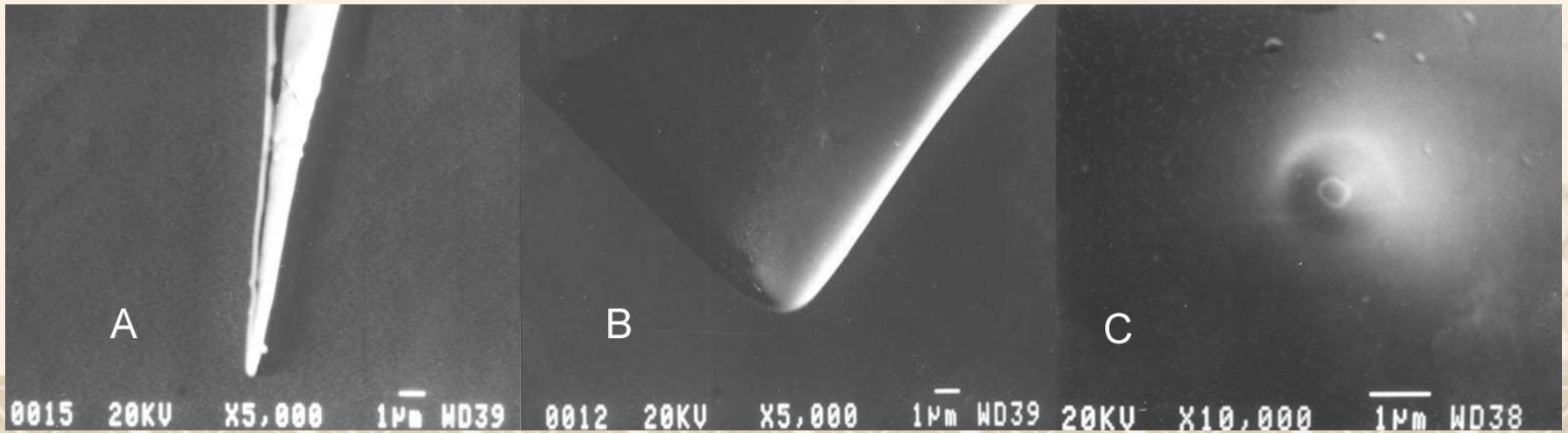
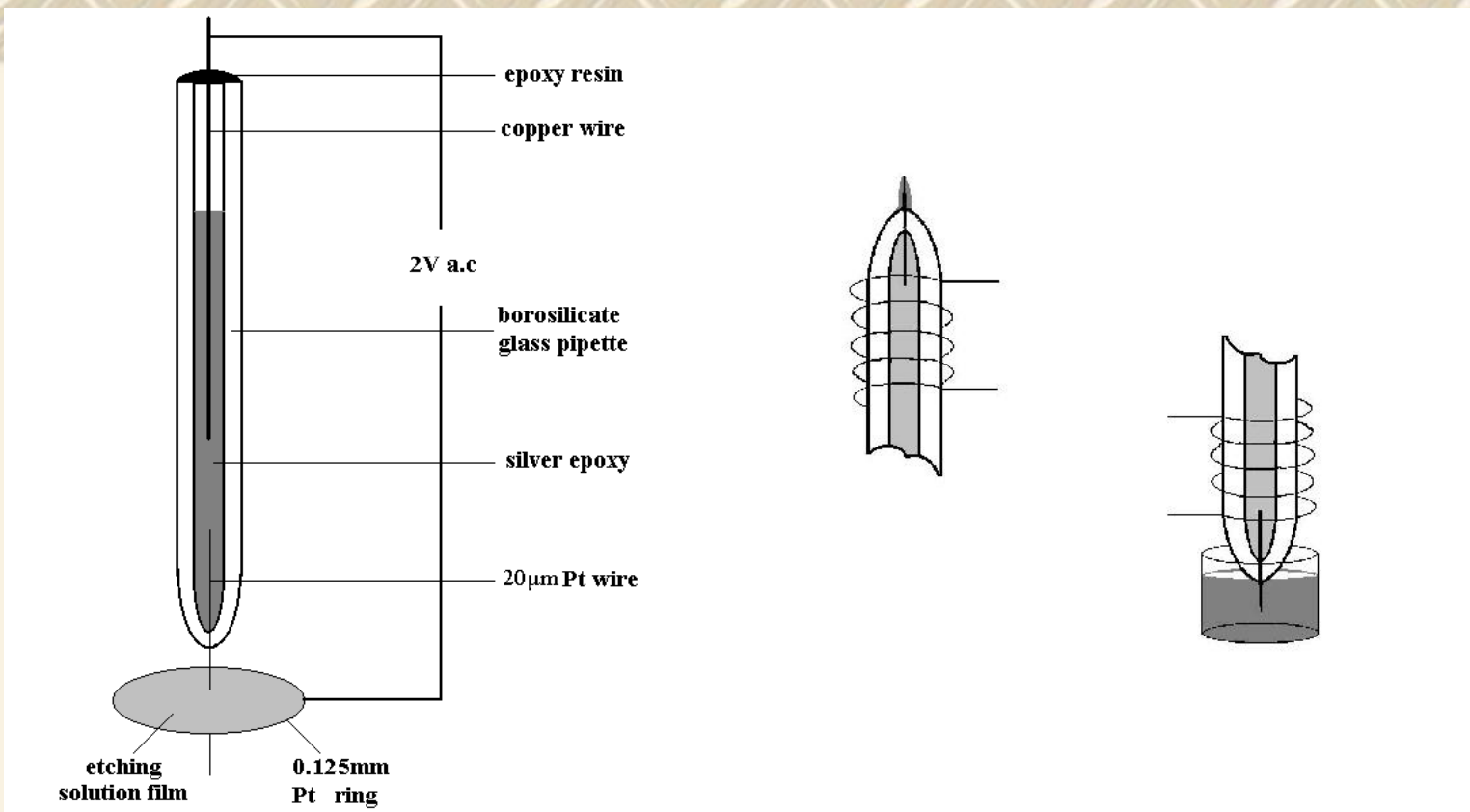
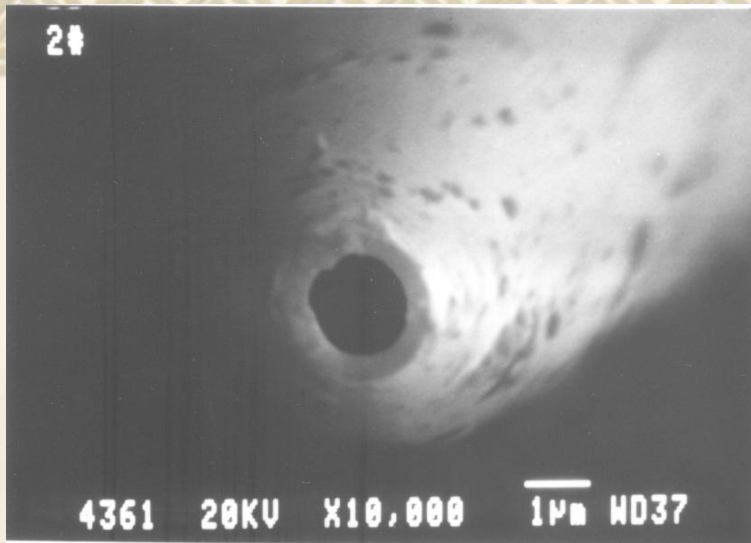


Figure 2. (A) Microscope images of single nucleotide polymorphism (SNP) arrays labeled with 50 nm diameter Au nanoparticle probes. Arrays functionalized with sequences shown in Scheme 1B were incubated with oligonucleotide-functionalized particles (10 nM) and a synthetic oligonucleotide target (200 nM) complementary to only one of the four array sequences ($X = A$); after washing and resuspending the array in clean hybridization buffer, images were taken at the temperatures shown as the buffer was gradually heated and stirred.¹¹ (B) Melting profiles of 50 nm Au nanoparticle probes from the DNA array surface at elements $X = A$ and G , determined by quantitative analysis of array images (such as those in part A) obtained during the melting experiment.¹⁷ At $T = 55$ °C (shown by the vertical line), taken from the corresponding image in part A, the fraction of remaining hybridized particle label is 0.38 for $X = A$ and 0.08 for $X = G$.

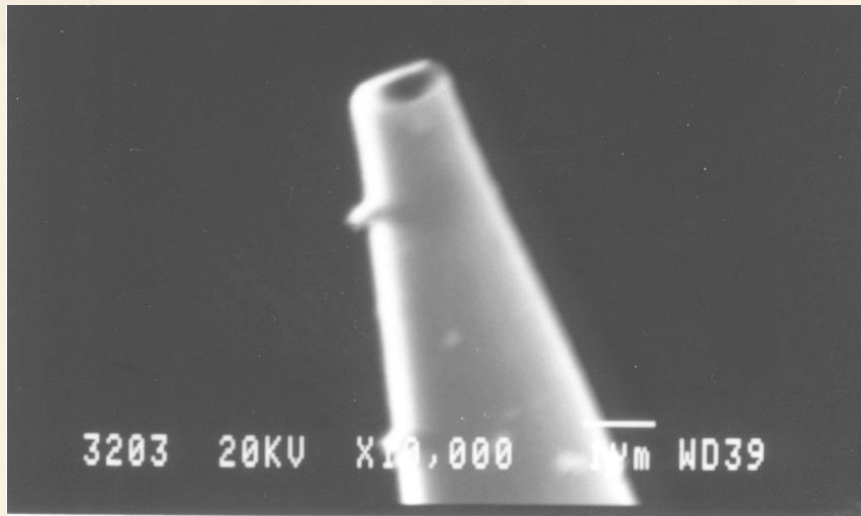




The SEM diagrams of Nano- and Micropipettes



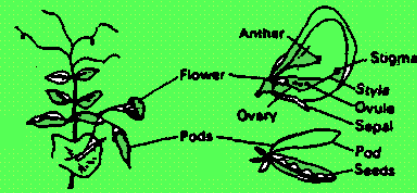
← Micropipettes



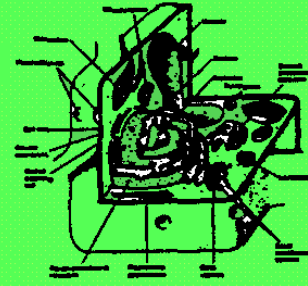
← Nanopipettes

邵无华group可以制备内径从几个nm到十几个μm的玻璃纳、微米管

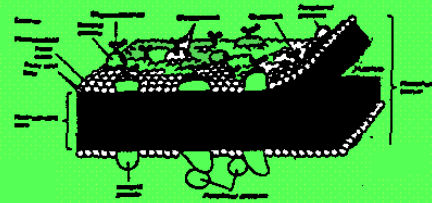
m



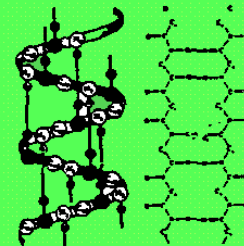
cm



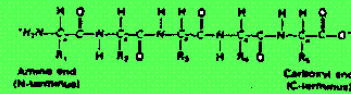
mm



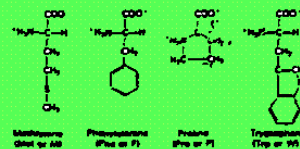
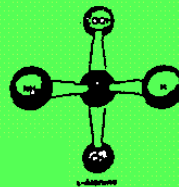
μm



nm



o
A



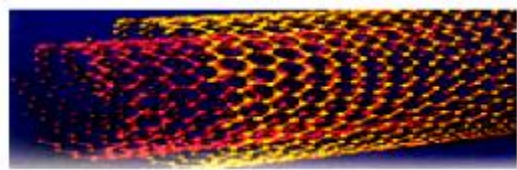


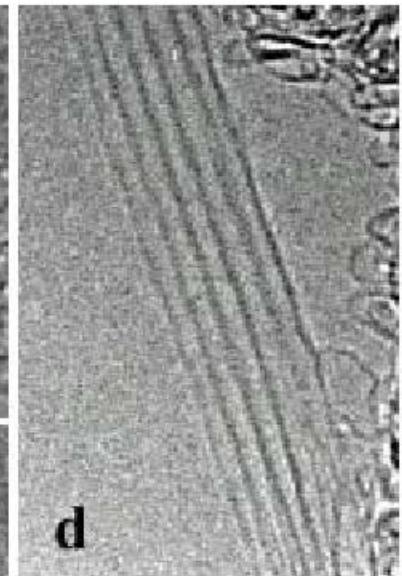
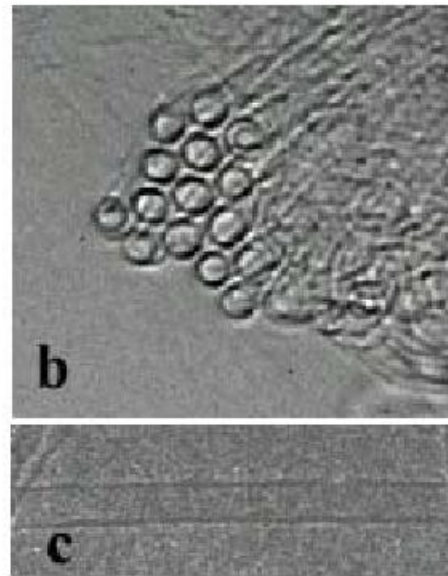
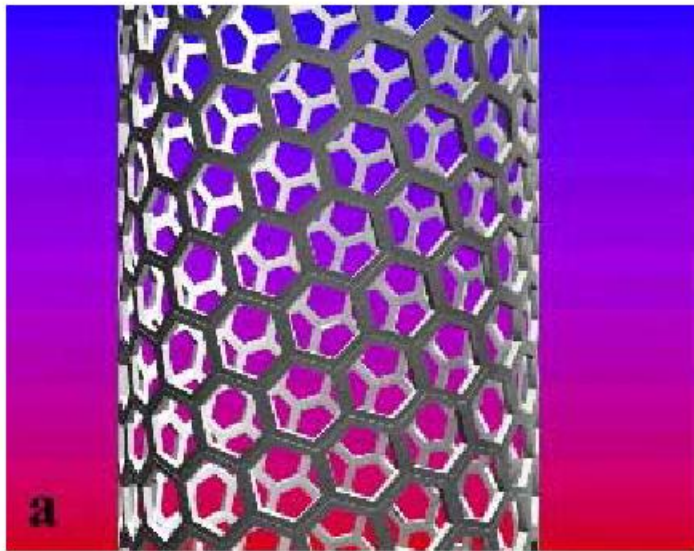
Cell probe

Introduction of Carbon Nanotube

In 1991, S. Iijima discovered carbon nanotubes (multi-walled carbon nanotubes MWNTs).

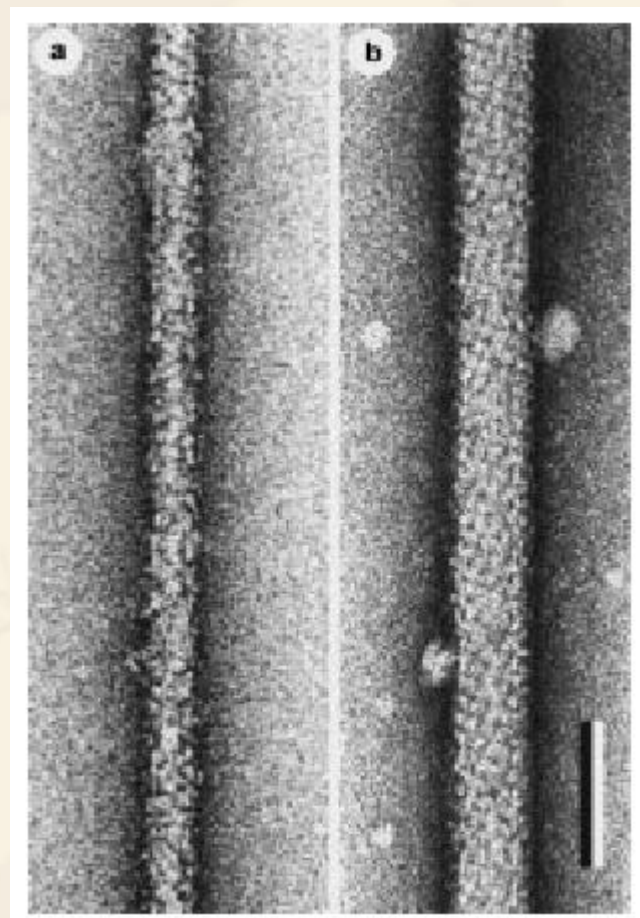
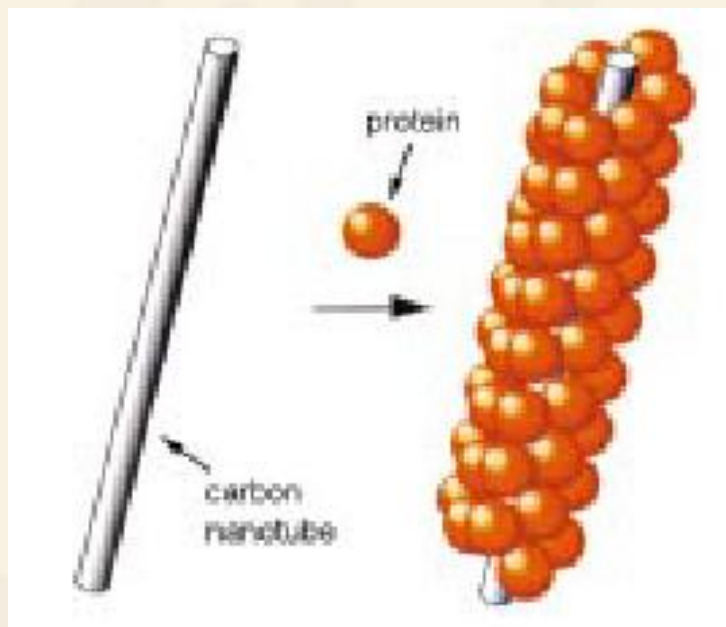
In 1993, single-walled carbon nanotubes (SWNTs) were found.





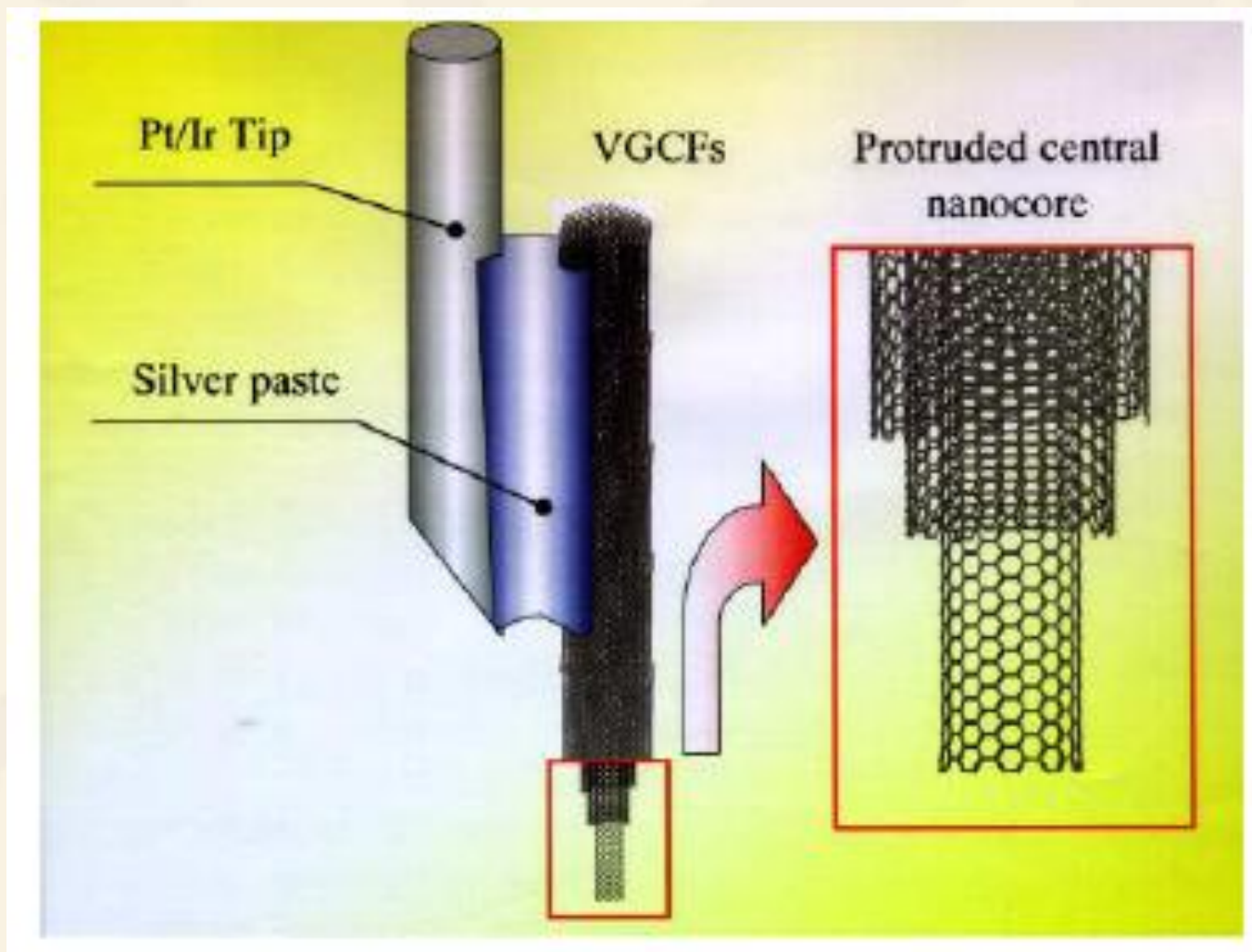
M.S.Dresselhaus et al. *Topics Appl. Phys.* 80,391-425(2001)

Carbon Nanotubes as Electrochemical sensors

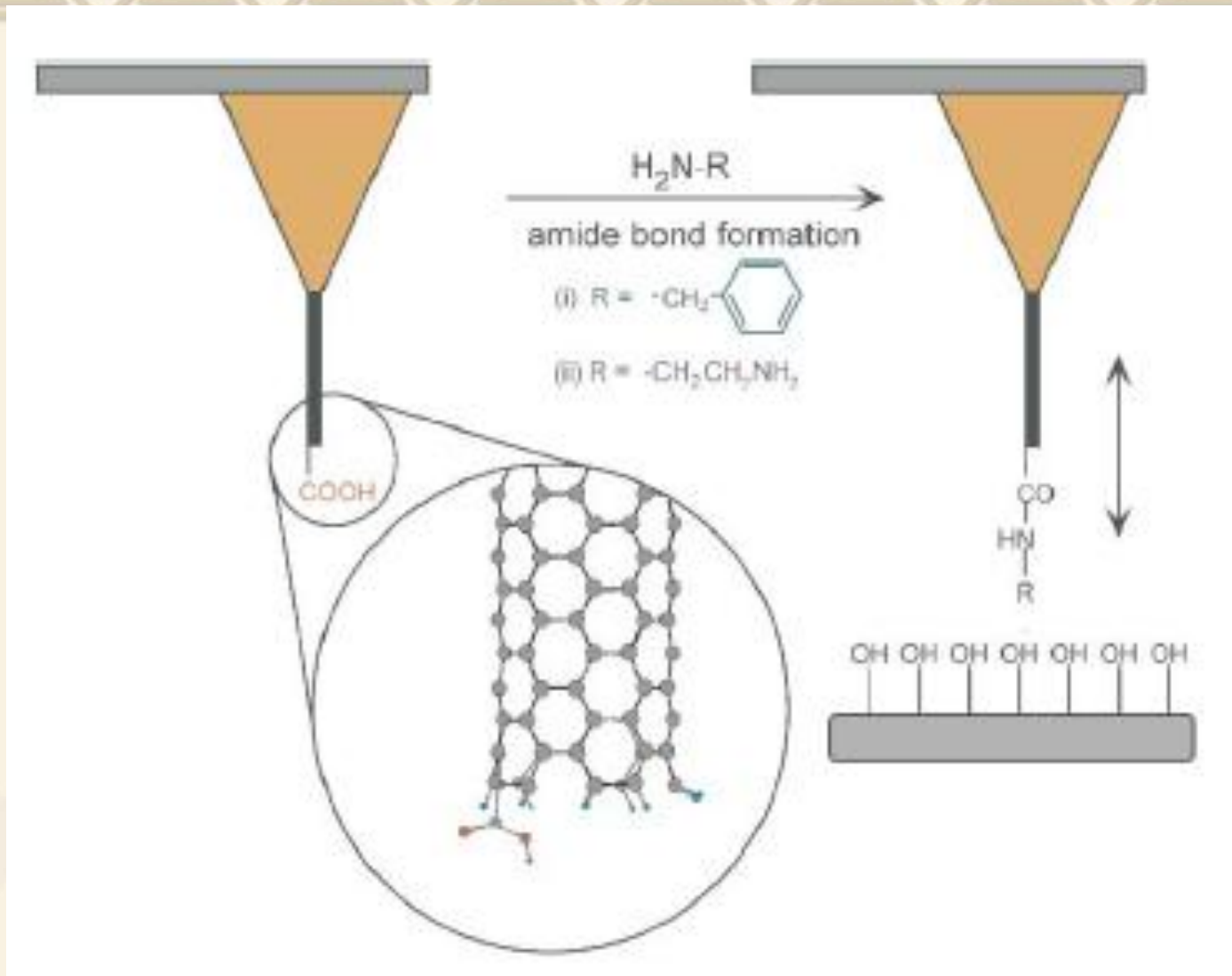


F. Balavoine et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* 1999, 38, No. 13/14, 1912-1915

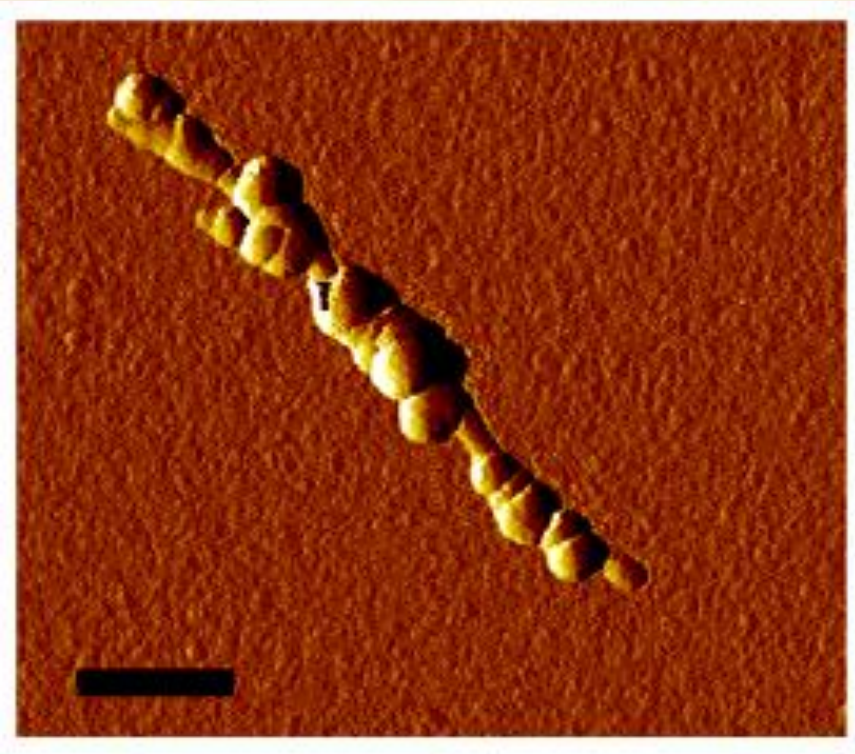
Carbon Nanotubes as Nanoprobes



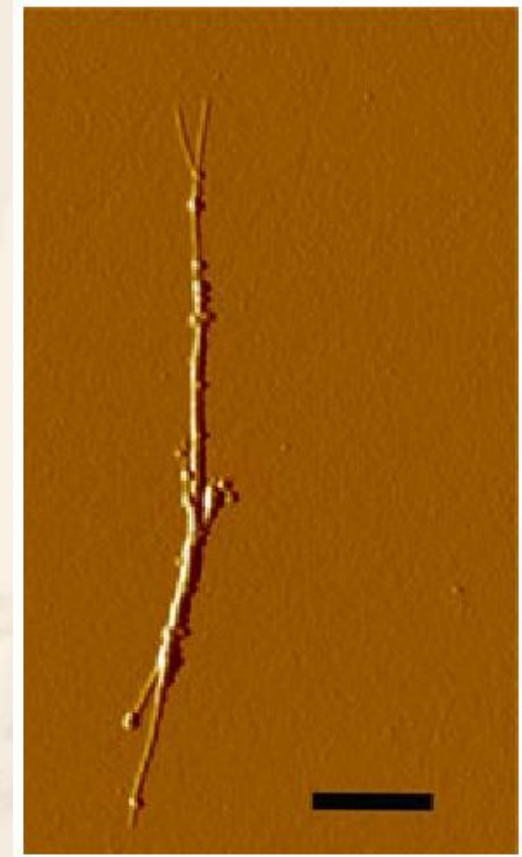
M.S.Dresselhaus et al. *Topics Appl. Phys.* 80, 391-425 (2001)



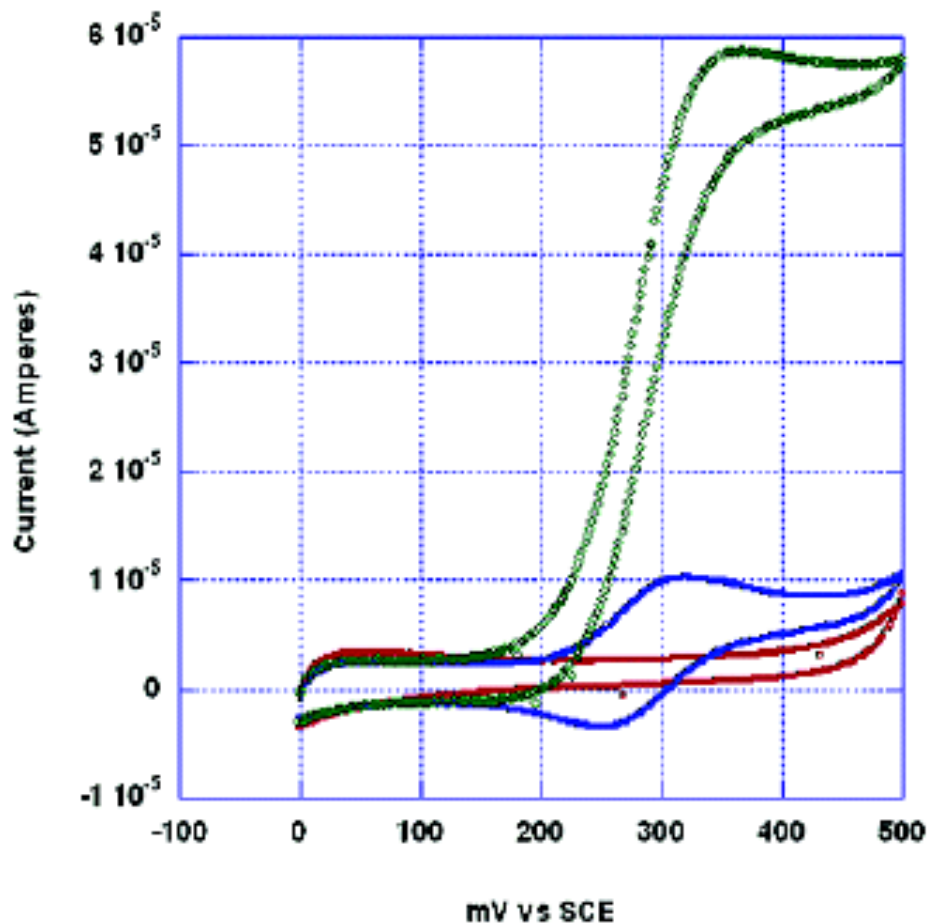
J.H.Hafner,C.L.Cheung,A.T.Woolley,C.M.Lieber *Progress in Biophysics & Molecular Biology* 2001,77,73-110



Ferritin (pI 4.6) -modified oxidized SWNT, Scale bar 150 nm



Ferritin modified vacuum annealed SWNTs, Scale bar 300 nm



Voltammetric response of a GOX-SWNT-modified GC electrode in the absence (red) and presence (blue) of 0.5 mM FMCA. The catalytic response (green) is observed on the addition of 50 mM glucose.

第七章 电化学联用技术

- ❖ 光谱电化学
- ❖ 色谱电化学
- ❖ 电化学石英晶体微天平
- ❖ 电化学扫描隧道显微镜
- ❖ 电化学原子力显微镜
- ❖ 扫描电化学显微镜

一、光谱电化学

❖ 1、概述

- ❖ 1960年，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？”。
- ❖ 这个创新思想在1964年由Kuwana 实现。

- ❖ 他们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 SnO_2 玻璃（Nesa玻璃）。光谱电化学从此得到了迅速发展，已成为电化学的一个重要分支。它是各种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方法。
- ❖ 特点是同时具有电化学和波谱学二者的特性，可以在电极反应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，检测反应中间体、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，提供了非常有力的研究手段。

- ❖ 光谱电化学方法可分为非现场型（*ex situ*）和现场型（*in situ*）。
- ❖ 非现场法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，但是这些方法不能满足电化学机理的研究的需要。
- ❖ 在电解池中，在电极反应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。能够获得分子水平的、实时的信息。

- ❖ 光谱电化学方法可以就地获得多种信息，所得的光谱直接反映了电极表面发生的电化学反应，突破了传统电化学方法仅仅依靠测量电流、电位、电容、表面张力、电流电压曲线等数据的局限性。
- ❖ 光谱电化学在研究无机物、有机物和生物体的电极过程机理、电极表面性质、鉴定中间体和吸光质点的性质，测量电化学参数起重要作用，发展迅速。

❖ 2、电极和电池结构

- ❖ 电极：光谱电化学所用的电极，为特殊的光透电极（**optically transparent electrodes, OTE**）。理想的光透电极是透光性能好，电阻值低。常用薄膜电极和微栅电极。
- ❖ 薄膜电极是将导电材料(SnO_2 、 In_2O_3 、Au、Pt等)涂或镀一薄层于透明体（玻璃或石英）上而制成。电极的膜越薄，透光性越好，但电极的电阻相应增加，一般为数十纳米。这种电极的重现性差，电阻较大。

❖ 微栅电极：由金属丝编制网状而成，有大量的细小网孔，入射光束从网孔通过，具有相当的透光率，电极经一定时间电解，其扩散层厚度比小孔的尺寸大得多时，可看成平板电极。如每cm约400条细金丝的网，在电位阶跃 $10\sim 20\ \mu\text{s}$ 后，其扩散情况与平板电极一样。

电极优点：重现性好，电阻值小。

- ❖ 多孔材料光透电极：如用0.5 mm厚的RVC碳（一种孔率为90%的玻璃碳）片制成的电极，透光率达45%。
- ❖ 泡沫型的金属材料被切成片，也可制成光透电极。

❖ 光谱电化学按光的入射方式可分为投射法、反射法和平行入射法

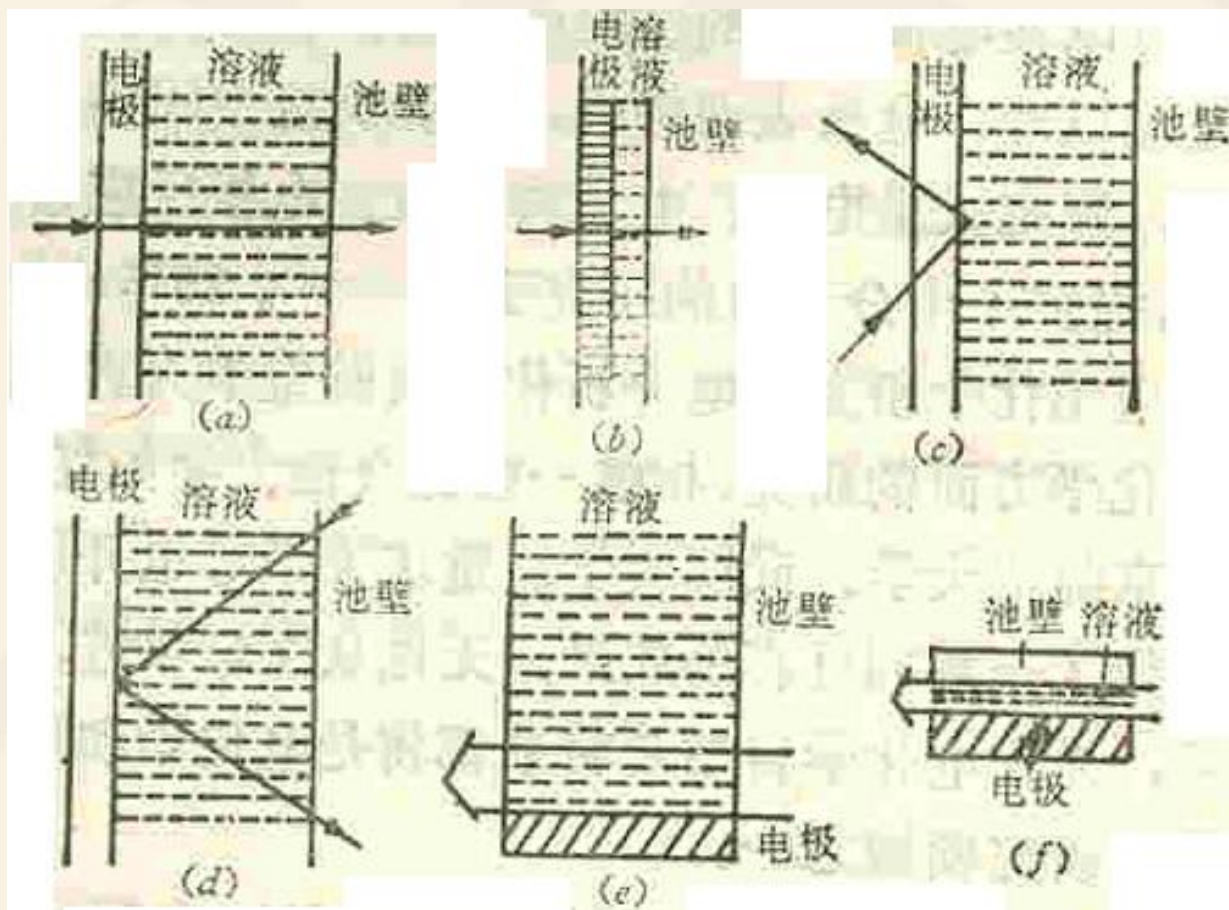
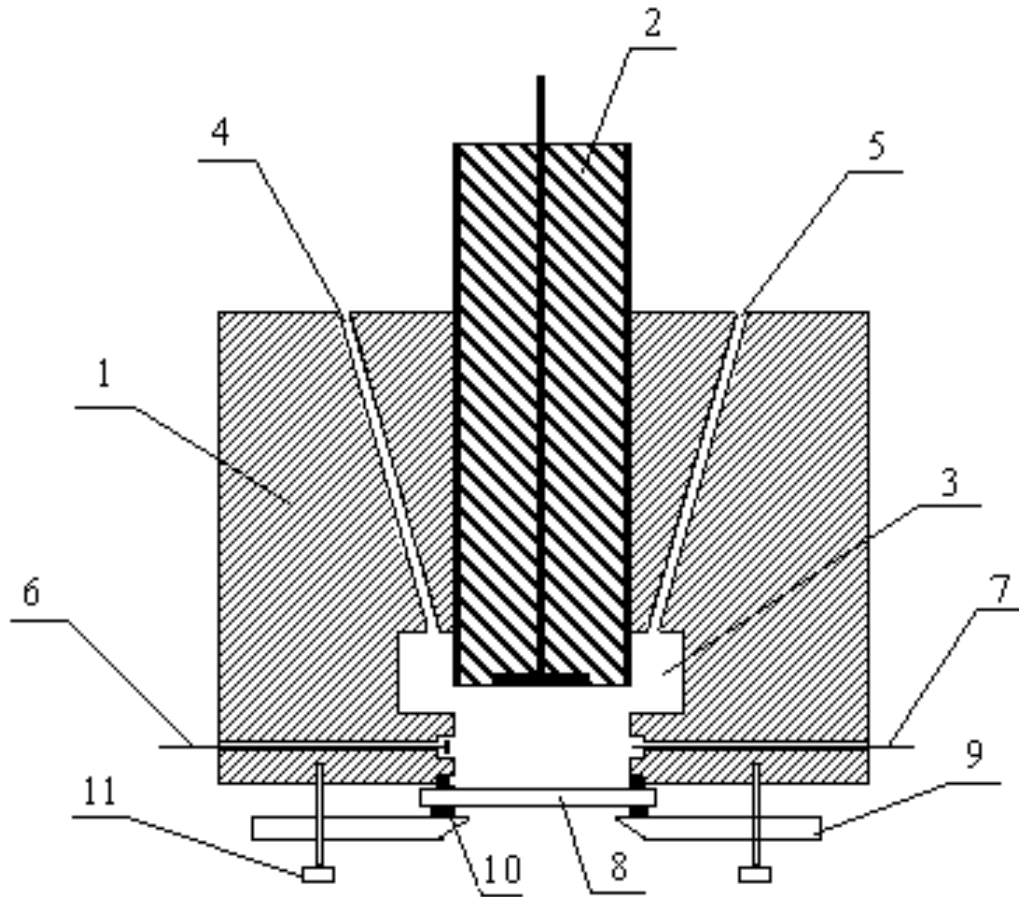


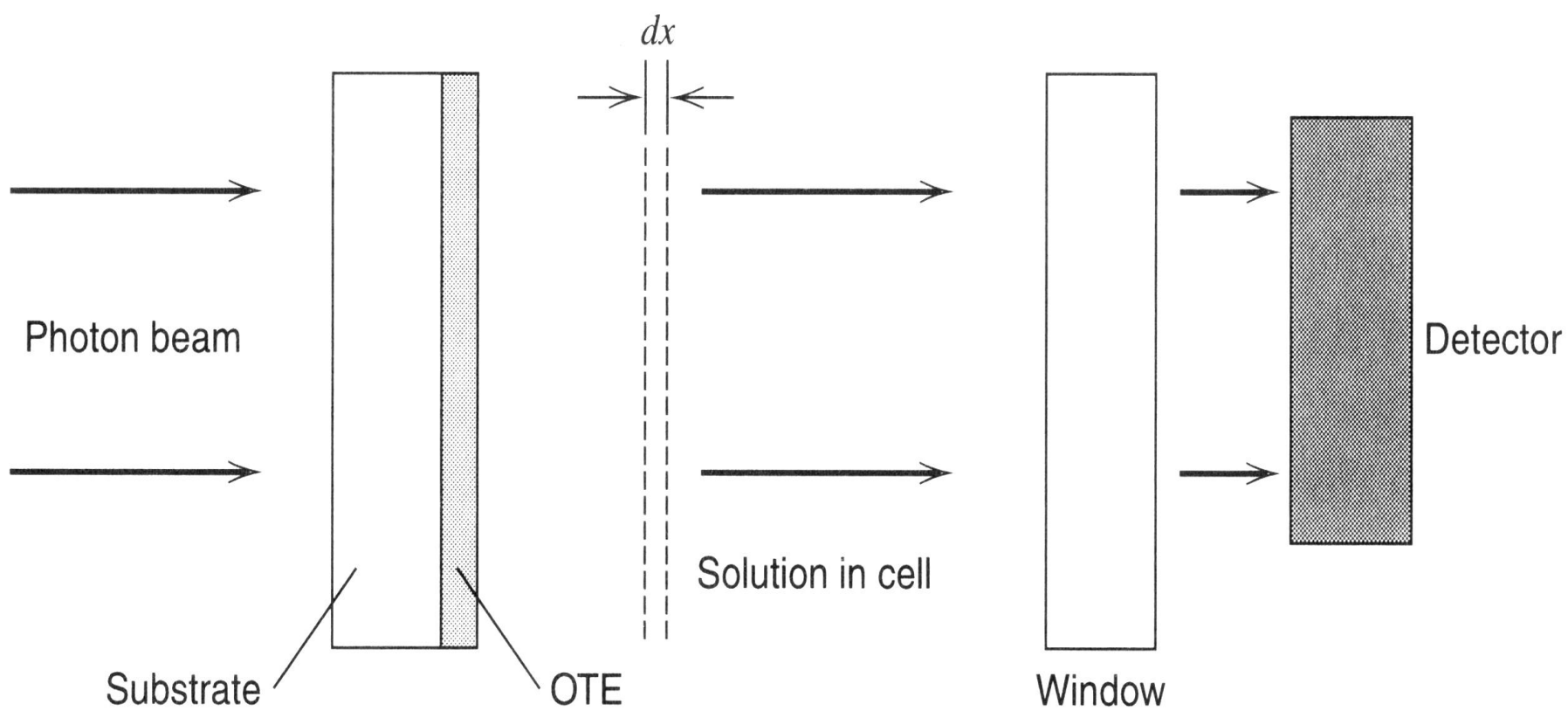
图 各种光谱电化学方法原理图

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

❖ 实现光谱电化学研究的关键技术之一是如何制得合适的电解池。如光透薄层光谱电化学池在设计上应主要考虑阻抗效应和边缘效应；整体式全玻璃或石英电解池结构，不用粘合剂，对水和有机体系都合适，有实用价值；红外光谱电化学池研制的难点在于溶剂水对信号的强烈吸收，往往得不到良好的薄层伏安响应；整体式红外光谱电化学池结构，以 CaF_2 晶体制作薄层池体并作光学窗口，兼顾了水和有机溶剂，同时其光学窗口宽，值得推广。



简易常规反射式现场红外光谱电化学薄层池的结构示意图
1、池体；2、工作电极；3、溶液主腔；4、进液/气口；5、
出液/气口；6、对电极；7、参比电极；8、红外光窗；9、
托片；10、硅橡胶垫片；11、螺栓。



透射光谱电化学实验装置

3、紫外可见光谱电化学

- ❖ 原理:
- ❖ 光谱电化学的理论基础是Nernst方程和Lambert-Beer定律。在光透薄层电极表面，电极反应符合Nernst方程:
- ❖ $\phi = \phi_0 + RT/zF \cdot \ln(c_0/c_R)$ 表面

❖ 在溶液中被测物则符合Lambert-Beer定律:

❖ $A = \epsilon l c$ 溶液

❖ 当溶液中完全为氧化态时:

❖ $A_0 = \epsilon_0 l c_0 = \epsilon l c$

❖ 当溶液中完全为还原态时:

❖ $A_R = \epsilon_R l c_R = \epsilon l c$

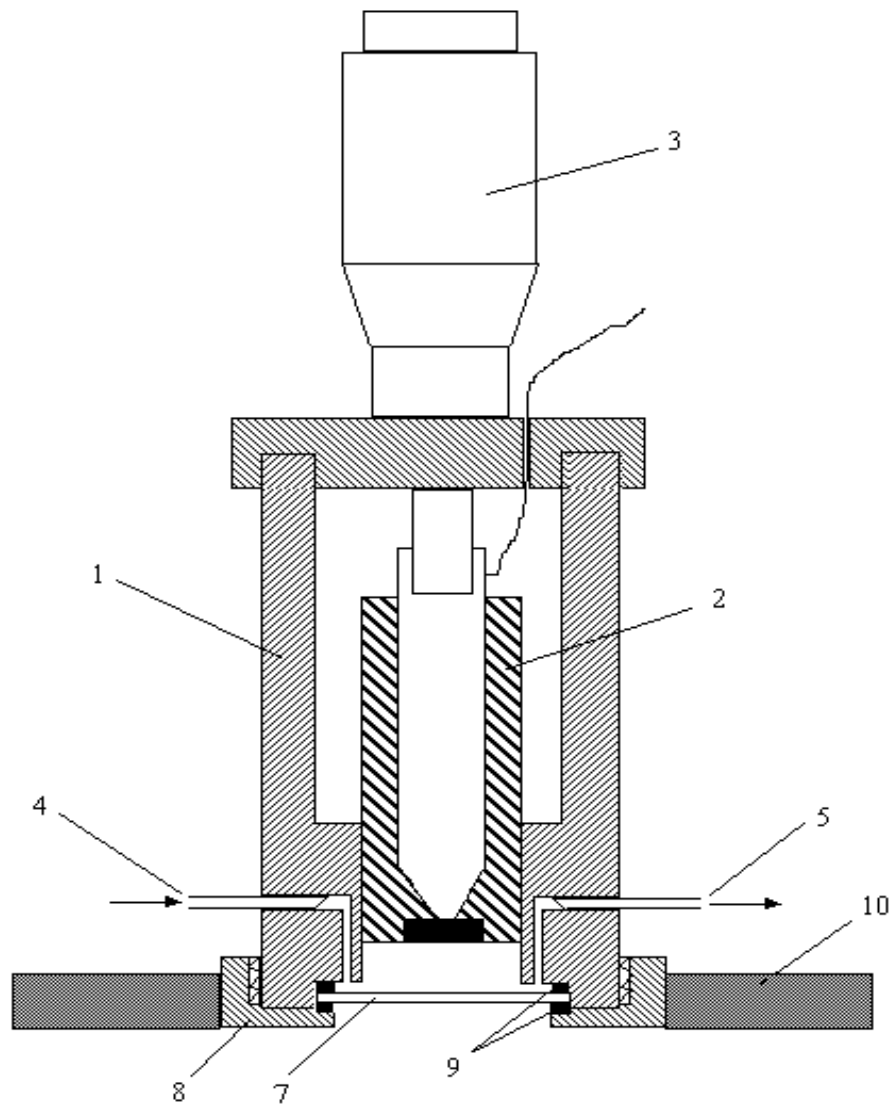
- ❖ 当溶液中既有氧化态又有还原态时:
- ❖ $A_i = 1 (\varepsilon_0 c_0 + \varepsilon_R c_R)$
- ❖ 由于电解池很薄，体积很小，故在很短的电解时间内即可实现:
- ❖ $(c_0/c_R)_{\text{表面}} = (c_0/c_R)_{\text{溶液}}$
- ❖ 而在溶液及电极表面:
- ❖ $c_0 + c_R = c$
- ❖ 联合上面的方程式并整理得光谱电化学理论方程:
- ❖ $\phi = \phi_0 + RT/zF \cdot \ln[(A_i - A_R)/(A_0 - A_i)]$

- ❖ 应用：
- ❖ 光谱电化学是研究电极反应机理很好的手段，如测 ϕ_0 和 z 等。薄层光谱电化学能借控制电位而快速准确地调整小体积中氧化态和还原态的浓度比，而且用光谱的方法能很好地测定。利用
- ❖ $\phi = \phi_0 + RT/zF \cdot \ln(c_0/c_R)$ 表面
- ❖ 以 ϕ 对 $\ln(c_0/c_R)$ 作图得直线，可由截距求 ϕ_0 ，由斜率求 z 。

- ❖ 例：邻二甲基二胺基联苯在+0.80V和+0.40V间，出现一清晰的氧化还原波。
- ❖ 当外加电压由+0.4V向正方向扫描，每改变一次电压，待平衡后记录一次吸收光谱，记录吸光度A。
- ❖ 当电压为+0.40V时， $c_0/c_R < 0.001$ ，为完全还原态的吸光度 A_R ；当电压为+0.80V时， $c_0/c_R > 1000$ ，为完全氧化态的吸光度 A_0 。
- ❖ 以 ϕ 对 $\ln[(A_i - A_R)/(A_0 - A_i)]$ 作图得一直线，可由截距求 ϕ_0 ，由斜率求 z 。上述体系在25°C时，斜率为30.8，求出 $z = 1.92 \approx 2$ ，即两电子反应，截距为0.612V (vs SCE)，相当于 $\phi_0' = 0.854V$ (vs NHE)。

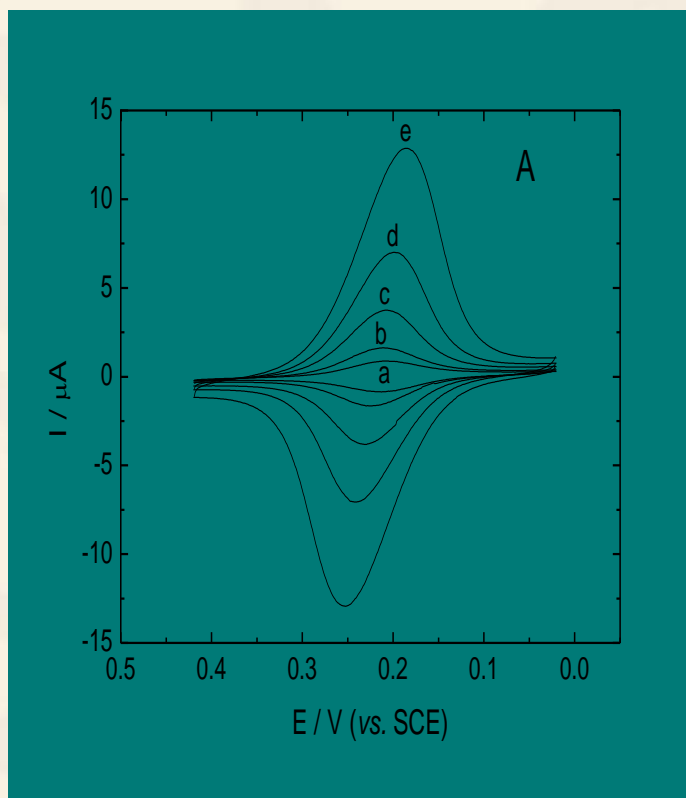
4、红外光谱电化学

- ❖ 已建立的现场红外光谱电化学方法主要有：
- ❖ 电化学调制红外光谱法（EMIRS）
- ❖ 差减归一化界面傅里叶变换红外光谱法(SNIFTIRS)
- ❖ 线性电位扫描反射光谱法（LPSIRS）
- ❖ 偏振调制红外光谱法（PMIRS或IRRAS）
- ❖ 傅里叶变换红外反射吸收光谱法（FTIRRAS）
- ❖ 时间分辨光谱电化学法（TRFTIRS）
- ❖ 二维红外光谱（2D IR）
- ❖ 显微红外光谱电化学法（MFTIRS）等。



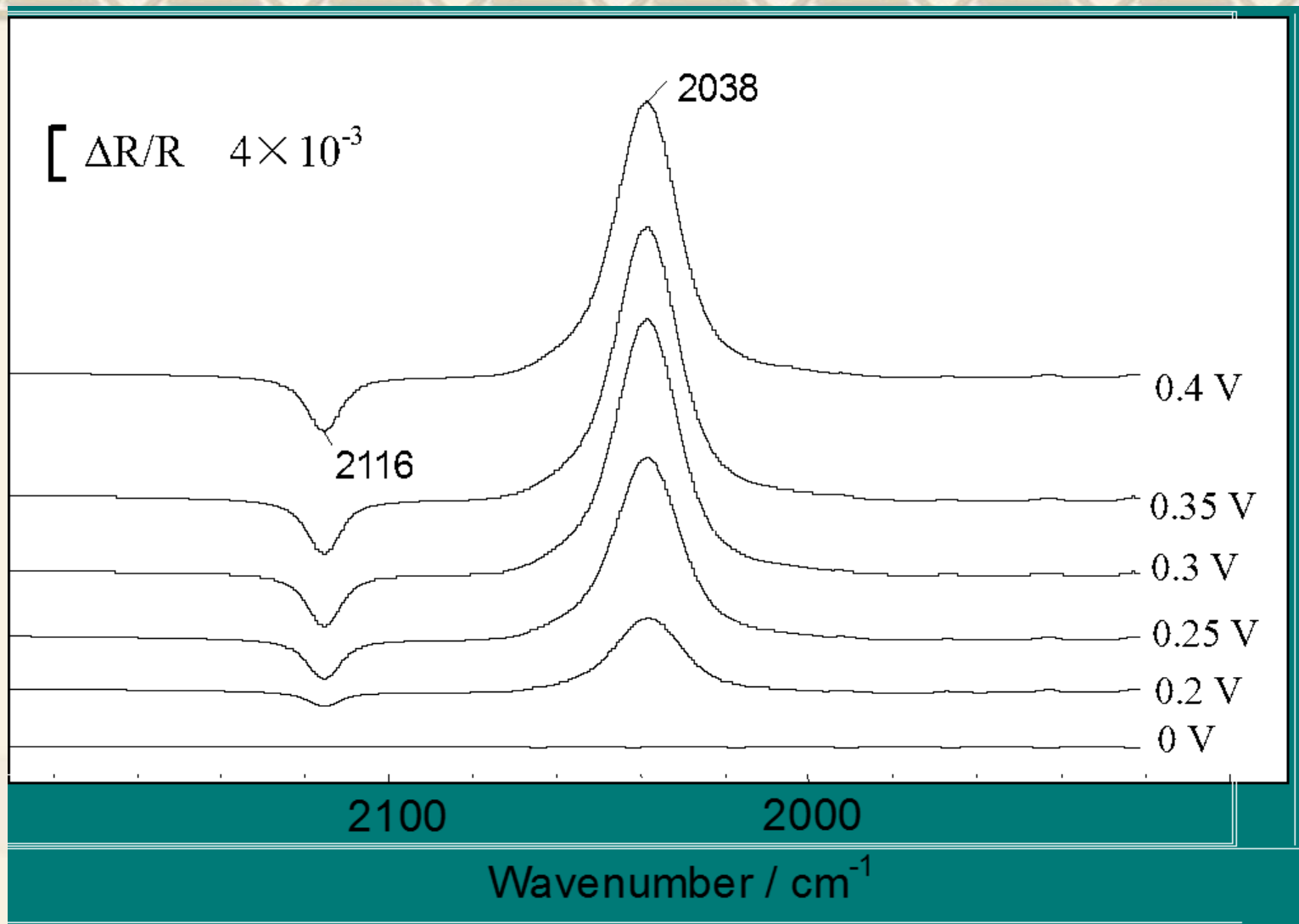
流通式溶液薄层厚度可调现场红外光谱电化学池

❖ 电解池的电化学表征



- ❖ 5mM $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ /0.5MKCl 溶液于玻碳电极上在不同扫速下的循环伏安图

- ❖ 在不同扫速下 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6/\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 电对的氧化、还原峰均是对称峰。对于理想状况下，阳极峰电位与阴极峰电位的差值（ ΔE_p ）应为0，而实际实验结果却与理想状况产生偏移，这是由于薄层池中普遍存在的阻抗效应所致。
- ❖ 当扫速1 mV/s增加到20 mV/s时， (i_{pa}/i_{pc}) 位于0.969—1.04范围内。扫速为1 mV/s时，峰峰电位差为6 mV。由阳极、阴极峰电位可计算出形式电位 $E^{\circ'}$ 为0.211V (vs. SCE)



- $5 \text{ mmol/L K}_3\text{Fe(CN)}_6 + 0.5 \text{ mol/L KCl}$ 体系的电化学现场红外光谱，参比电位： -0.2 V

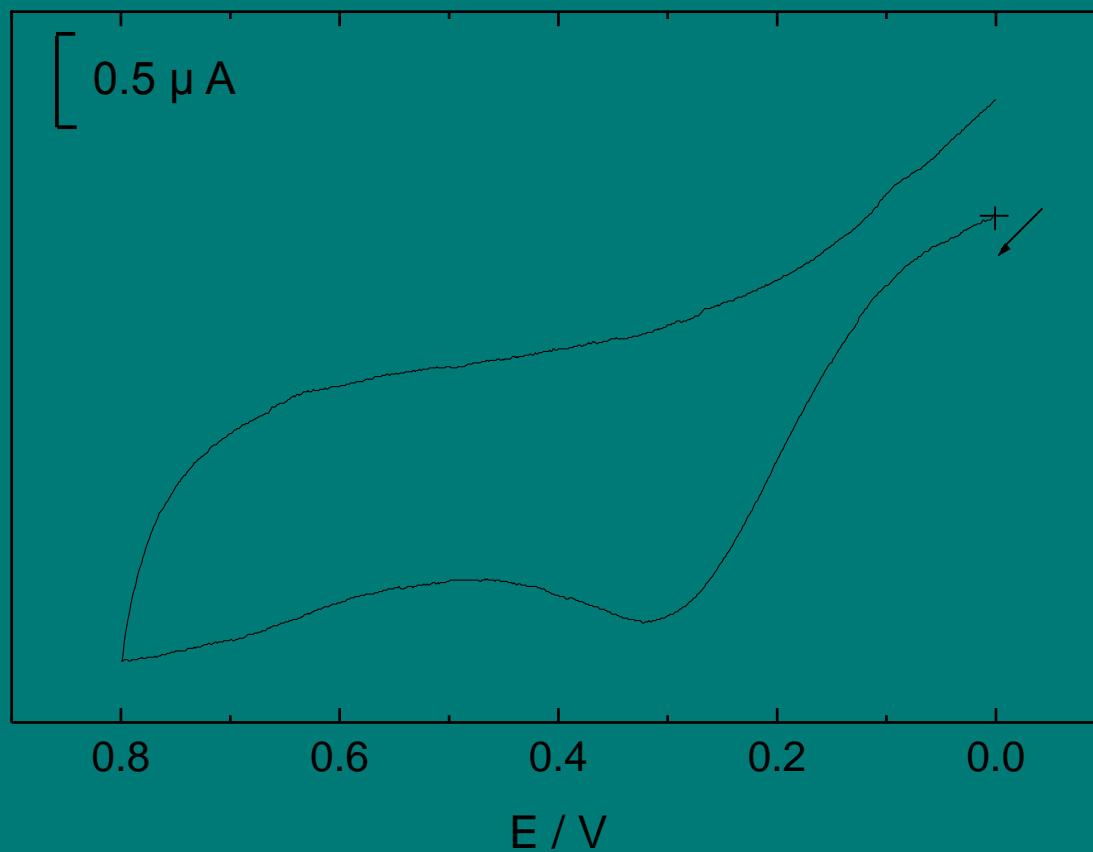
❖ 位于 2038 cm^{-1} 的正向峰为薄层中消耗掉的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动模式，位于 2115 cm^{-1} 的负向峰为电生成的 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 的伸缩振动峰。随着电极电位的逐渐增大，两个峰的强度也逐渐增强，表明在铂盘电极上发生了 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} - \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 反应过程。随着电位的增加，电极表面的溶液中 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 浓度不断降低，而 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 的浓度不断增大。

❖ 应用:

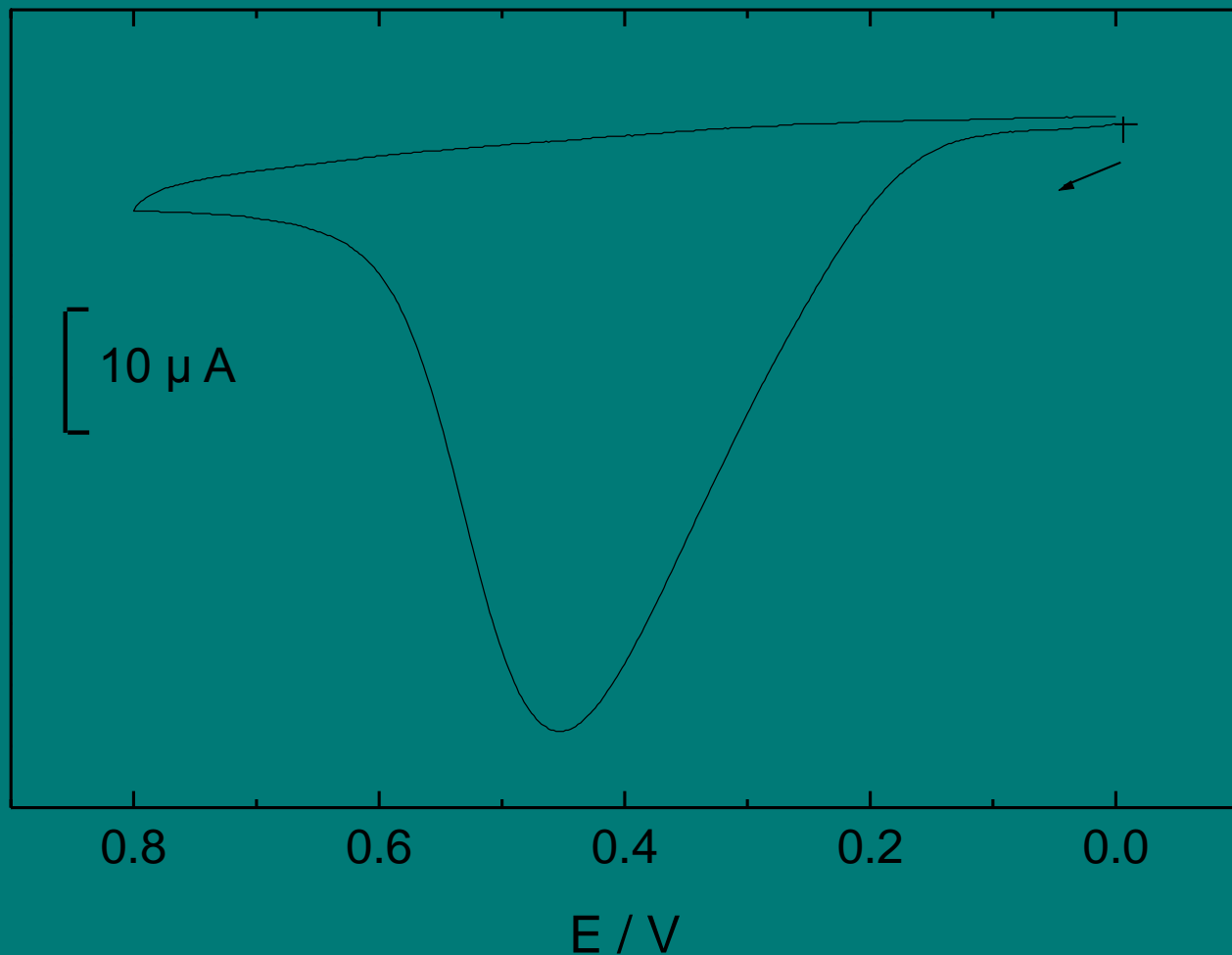
❖ 抗坏血酸的电化学氧化机理研究

❖ 抗坏血酸(AA)是生物化学和生物医学中的一种重要生理物质，因而在电催化和电化学传感器方面得到了广泛的研究。

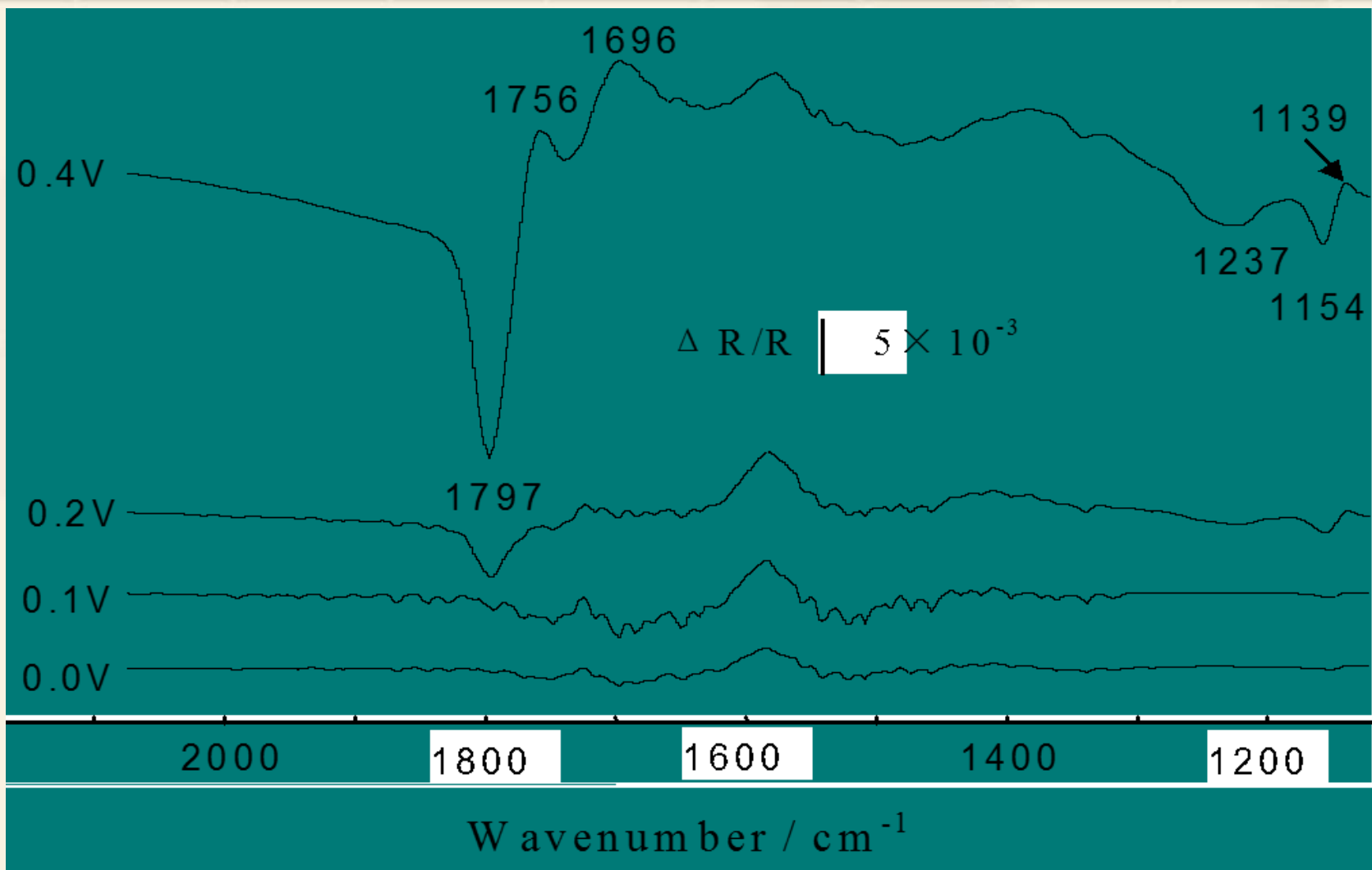
❖ 运用现场红外反射吸收光谱可以研究中性溶液中AA 在电极上的电氧化机理。



- 1 mmol/L AA的0.1 mol/L KCl溶液在裸铂电极上的循环伏安图(vs.Ag/AgCl), 扫速: 50mv/s

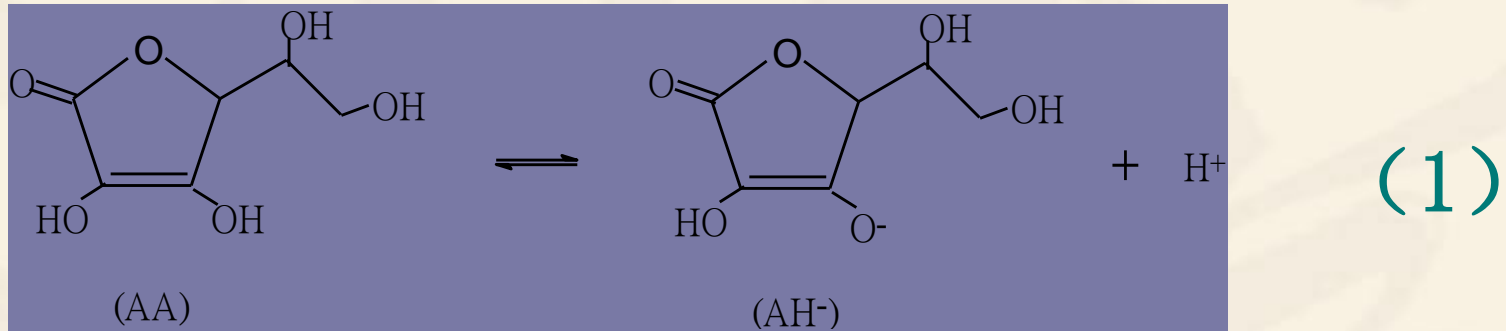


- 0.02 mol/L AA 的 1.0 mol/L KCl 溶液在裸 Pt 电极上的薄层循环伏安图 (vs. Ag/AgCl) $E_R = -0.1$ V, 扫速: 2 mV/s

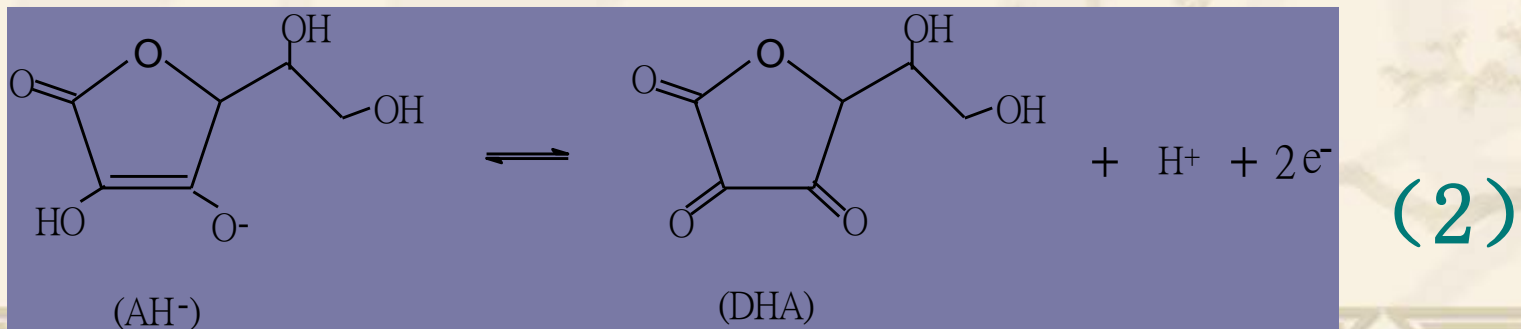


- 0.02 mol/L AA的1.0 mol/L KCl在裸Pt电极上氧化过程的现场红外光谱图 (分辨率: 4 cm⁻¹; 入射角: 60。), vs.Ag/AgCl, ER = -0.1 V)

- ❖ 一般认为在中性溶液中AA以阴离子状态存在，存在以下平衡：

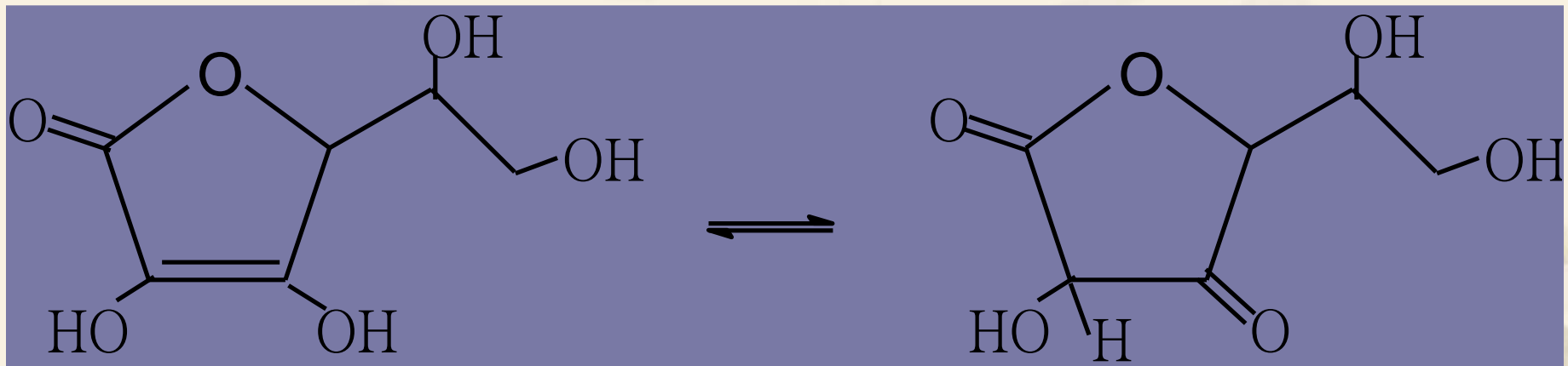


- ❖ AA阴离子失去两个电子和一个质子后就形成DHA。

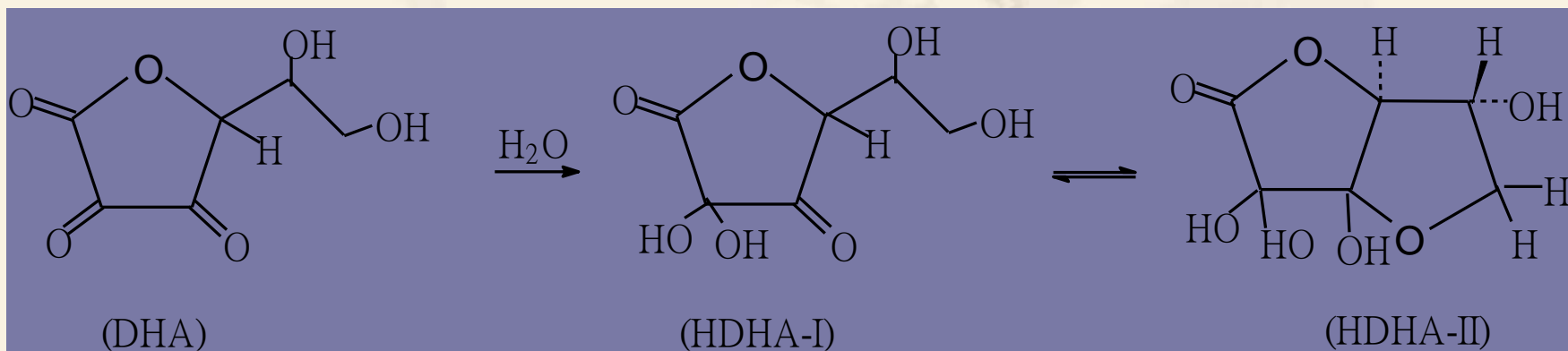


- 1797 (-) $\nu\text{C}=\text{O}$ of carboxy group of DHA
- 1757 $\nu\text{C}=\text{O}$ of carboxy group of AA
- 1696 $\nu\text{C}=\text{O}$ of carboxy group of AA
- 1360-1380 C-H bending or O-H deformation
vibration of AA
- 1237 (-) $\nu\text{C}-\text{O}$ of carboxylic acid
- 1154 (-) asym $\nu\text{C}-\text{O}-\text{C}$ of ethers

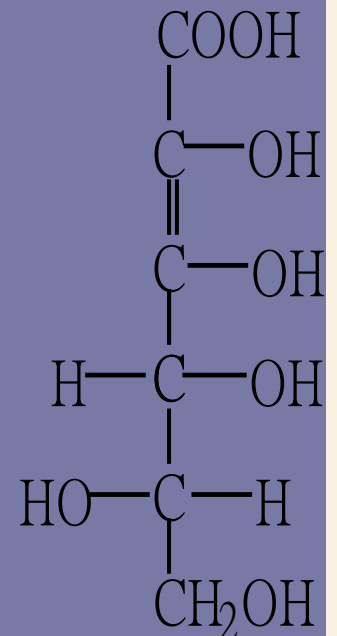
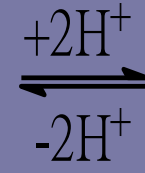
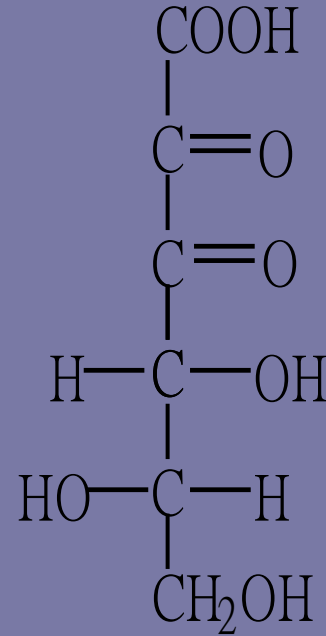
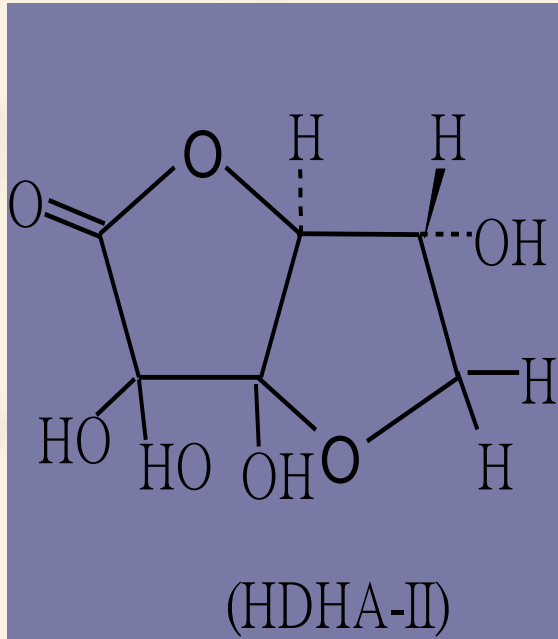
❖ AA的C=O伸缩振动在谱图上出现一对吸收峰，
说明AA在这种实验条件下可能发生了如下的
形变反应



❖ 氧化产物中只出现一个羰基峰 (1797cm^{-1}) 说明水合脱氢抗坏血酸 (HDHA) 主要以双环结构 (II) 形式存在, 而侧链开链结构 (I) 形式较少。产物中羰基吸收峰移向高波数可能是由于双环结构产物的形成引起较大的环张力所致。



- ❖ 1154cm^{-1} 处谱峰可归属为C-O-C的反对称伸缩振动峰，而且此峰负向，说明在AA氧化过程中C-O-C不断增加。因此，可认为产物HDHA主要以双环结构形式存在。
- ❖ 1237cm^{-1} 处谱峰可归属为羧酸的C=O反对称伸缩振动峰，这表明AA在Pt电极上的氧化产物中也包含羧酸。HDHA能进一步进行部分水解经内酯开环反应形成2,3-二酮古洛糖酸(DKG)和它的烯醇形式(KGA)。



二、色谱电化学

❖ 1、概述

- ❖ 色谱电化学是液相色谱与电化学技术相结合，实际上电化学技术是作为色谱的检测器。即色谱电化学是液相色谱/电化学检测器联用形成的。色谱电化学是利用液相色谱具有很高的分辨能力，弥补传统电化学方法选择性的局限，而电化学检测器则以高灵敏度和测量精度，为液相色谱提供简单而经济的方法。

❖ 2、电化学检测器的分类及性能

- ❖ 电导检测器：电导检测器是通过测量样品的电导或电阻进行分析检测的，故只能用于检测能生成离子的电解质浓度的变化，溶液的比电导只在无限稀的溶液中才能表示为各导电质点电导贡献的加和，即电导与浓度间有直接的依赖关系。因此溶液的电导变化只有在很窄的范围内才与某种离子的浓度有近似的线性关系。

- ❖ 由于多种组分均对电导有贡献，样品有较高的本底值，限制了检测器测量的下限。
- ❖ 电导检测器结构简单，死体积小，适用性广，但温度系数较大。

- ❖ **电容检测器：** 也称高频阻抗检测器或介电常数检测器。它是利用溶质和溶剂具有不同的介电常数，测量流动相中介电常数的变化进行测定。
- ❖ 在测量电路中，检测池本身是一个电容器，电极置于检测池外面，与溶液无直接接触，因而避免了电极的钝化。流动相介电常数的测量可采用干涉原理或交流电桥，也可利用共振频率的变化。

- ❖ 由于介电常数与沉降组成间存在复杂的关系，因此用电容检测器测量组分浓度变化时有很大的经验性。
- ❖ 电容检测器灵敏度不高，测量范围小，温度系数大，应用不多。
- ❖ 主要特点：能适用介电常数低的介质（如有机溶剂），设备简单，对流速变化不敏感。

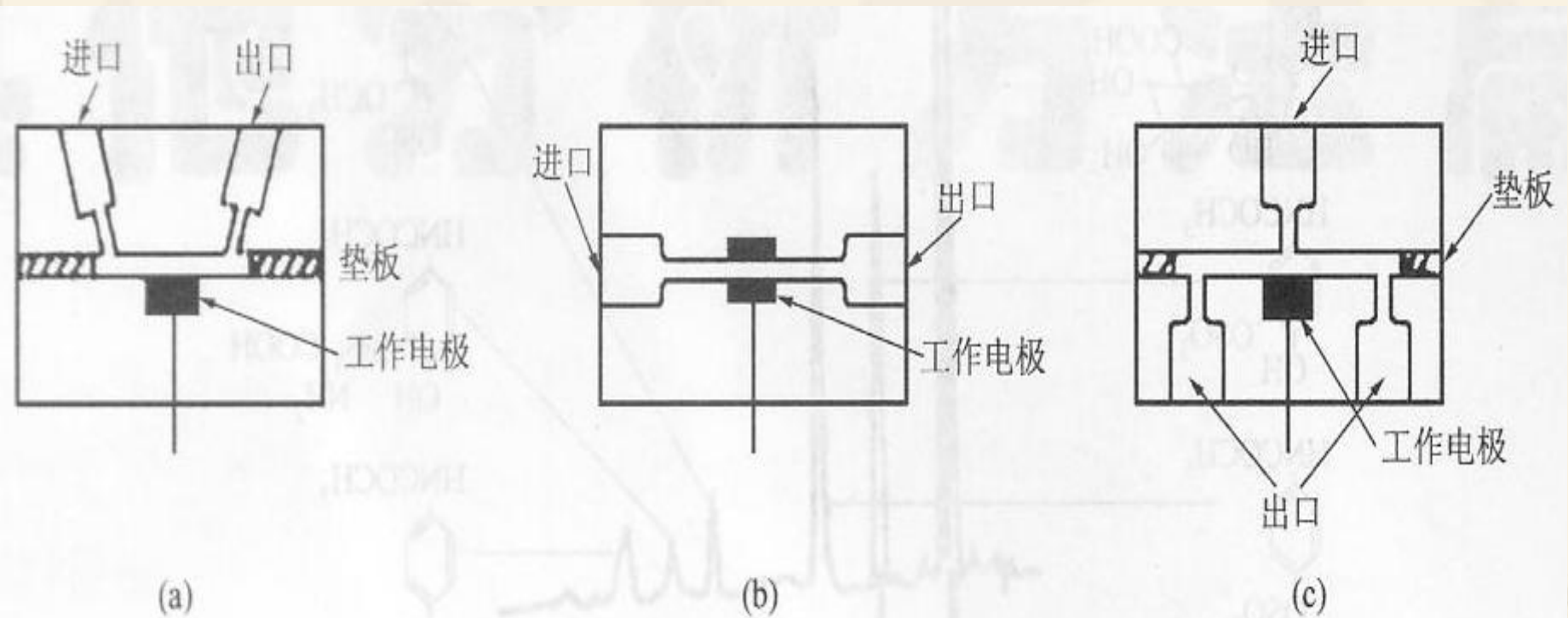
- ❖ 电位检测器：利用能响应被测组分浓度（活度）变化的指示电极电位的变化进行检测。
- ❖ 常用离子选择性电极，也可用第一、二类电极和氧化还原电极。
- ❖ 适用：直接测定各种无机离子和有机离子，间接测定中性分子。
- ❖ 优点：结构简单，测量方便，信号易处理。
- ❖ 由于通常在零电流下工作，因而不象安培检测器有电解产物污染和要求电压降补偿。

- ❖ 不足：灵敏度不高，响应不够快，电位漂移引起的基线变化，电位信号与浓度之间的关系为对数关系，不是线性关系。
- ❖ 离子选择性电极的高选择性对于流动注射分析和其它自动在线分析十分有利，但**HPLC**要求检测器有良好的通用性，因此需选择选择性较低的电极，以便能检出更多的组分。

- ❖ **库仑检测器**：通过测量电活性物质在电极表面发生氧化或还原反应所消耗的电量进行检测。它基于法拉第电解定律。在电解过程中，在电极上起反应的物质的量与通过电解池的电量成正比。
- ❖ **优点**：不受检测池的形状、样品流速、粘度、扩散系数和温度的影响，动态响应范围宽，易在梯度淋洗下应用。
- ❖ **不足**：电极面积要求大，被测液不应有高的补偿电阻。

- ❖ **安培检测器：**是电化学检测器中应用最广的一种检测器。它要求在电解池内发生电解反应，即在外加电压作用下，利用待测物质在电极表面发生氧化还原反应引起电流的变化进行检测。
- ❖ **优点：**灵敏度高，最小检测限可达 $10^{-9}\sim 10^{-12}$ g；选择性好；线性范围宽，一般4~5个数量级；结构简单；检测池体积小噪声低，响应速率快。

❖ 不足：所使用的流动相必须具有导电性，流动相电解质浓度在 $0.01\sim 0.1\text{mol/L}$ ；对流动相反流速、温度、pH等因素变化敏感；测量还原电流时，要除去流动相中的氧；由于电极表面可能会发生吸附现象，需要经常清洗或更换。



常见的安培型电化学检测器
(a)薄层式, (b)管式, (c)喷壁式

- ❖ 3、应用
- ❖ 主要用于分析生物物质。
- ❖ 安培检测器和库仑检测器广泛用于测定生物胺、氨基酸、抗坏血酸、尿素、酚类、甾族化合物、有机碱、肽及其衍生物、嘌呤化合物、药物等。也用于测定有机离子和无机离子。
- ❖ 电导检测器和电位检测器多用于一价和两价离子的测定。
- ❖ 电容检测器用于非极性化合物的测定。

三、电化学石英晶体微天平

❖ 1、概述

- ❖ 石英晶体微天平(quartz crystal microbalance QCM), 也称压电石英晶体传感器或厚度剪切模式传感器, 是一种检测质量、粘度、电导率等变化的高灵敏检测器, 它相当于一架超微量的电子天平。

❖ 20世纪60年代该法已广泛用于真空和气相中物质的分析和质量检测。1981年Nomura T将石英晶体一面接触液体，另一面保持在所想中，实现了液相中QCM的稳定振荡。1985年Bruckenstein S用QCM研究了金电极上单分子层氧的吸附机理，并首先将现场测定电解过程电极质量变化的QCM称为电化学石英晶体微天平EQCM，实现了QCM与电化学技术的联用。它可同时获得电极表面质量变化和有关电化学信息成为一种研究电极/溶液界面的重要手段。

- ❖ 电化学石英晶体微天平是一种新型有效的电极表面分析方法，它具有如下的特点：
- ❖ 灵敏度高。可检测 10^{-9} g物质，相当于晶体电极表面单原子或亚原子/分子层的精确传感检测，不仅可测电活性物质，也可测定非电活性物质。
- ❖ 可同时得到电极表面质量、电流和电量与电位的关系。为判断电极反应机理提供丰富的信息。

- ❖ 可研究非电活性物质在电极上的行为，有助于认识电极表面的非电化学过程。它从另一个角度对电极表面的变化和反应历程提供定量的数据，对电化学反应机理、新型材料、有机电合成、电聚合和表面电化学研究具有重要作用。
- ❖ 仪器结构简单、成本低，操作简便，不需要任何标记。
- ❖ 应用广泛。可用于化学、环境、材料、生物、医药等领域。

❖ 2、基本原理

- ❖ 压电效应：当某些晶体受到外力作用时，在其表面会产生电荷现象，这种现象称为压电效应(piezoelectric effect)。
- ❖ 1988年Currier兄弟首先发现石英晶体的压电现象。且表面所产生的电荷与外力成正比，这种将机械能转化为电能的现象，称正压电效应。次年他们又证实了逆压电效应，即晶体受电场作用时，晶体会产生正比于电场强度的机械变形。正、逆压电效应的压电系数相等。

- ❖ 压电效应与晶体的结构有关：
- ❖ 凡具有对称中心的晶体，均无压电效应，因为这类晶体受外力作用时，内部只发生均匀的变形，仍保持质点间的对称排列，即没有不对称的相对位移，不产生极化，电偶极矩为0，晶体表面没有电性。
- ❖ 如晶体不具有对称中心，在外力作用下会发生变形，晶体内部原子发生相对位移，形成新的电偶极矩，在其表面产生电荷，呈现压电效应。

- ❖ 具有压电效应的材料称为压电材料，可分为压电石英晶体和电陶瓷。其中压电石英性能稳定、机械强度高、绝缘性好，应用最广。
- ❖ Sauerbrey方程：
- ❖ 晶体振荡频率的变化与电极表面质量的变化之间存在如下的线性关系：

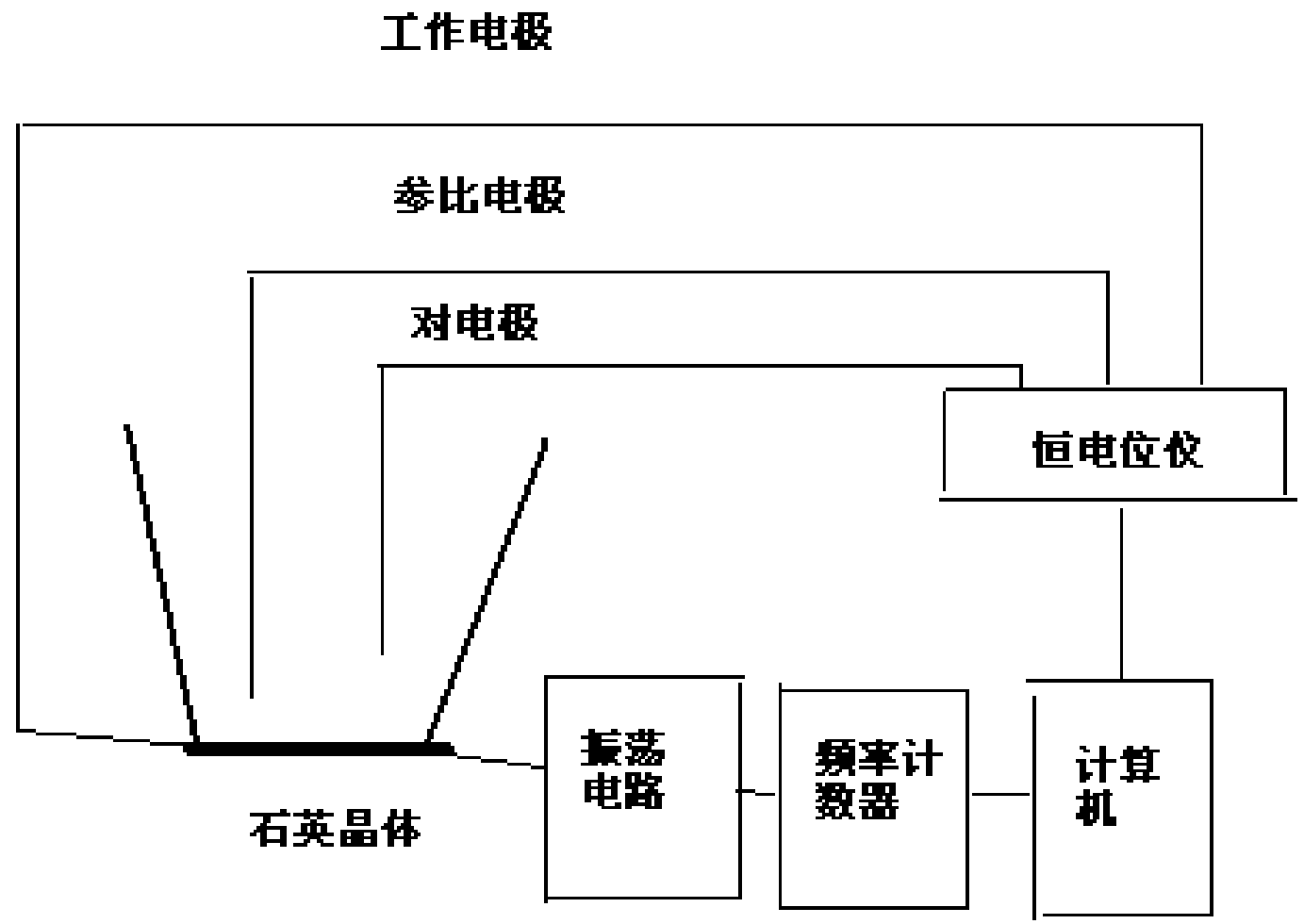
$$\Delta f = - \frac{2 f_0^2}{\sqrt{\rho_q \mu_q}} \cdot \frac{\Delta m}{A}$$

- ❖ 其中： Δf 为频率移动， Δm 为质量变化， f_0 为石英晶体的固有频率， ρ_q 为石英晶体密度， μ_q 为剪切模量， A 为电极面积。

- ❖ 电化学石英晶体微天平：
- ❖ 在石英晶体的一面沉积所要研究的金属或半导体薄膜，并置于溶液中作为电化学测试系统中的工作电极，QCM就成为EQCM。
- ❖ 在电化学极化的条件下，可同时得到反应电量和频率变化的信息。如频率变化只由氧化还原过程引起的界面质量的变化，则由法拉第定律： $\Delta m = QM/nF$ ，代入Sauerbrey即得：
- ❖ $\Delta f = 10^6 M C_f Q/nF$
- ❖ 式中 10^6 为由Hz/ $\mu\text{g cm}^2$ 变为g/mol的转变因子， C_f 为石英晶体微天平的质量灵敏度，即每平方厘米的面积改变一微克质量所对应的频率改变值。

- ❖ 从上式可见， Δf 与 Q 成正比，以 Δf 对 Q 作图，可得到反应物质的摩尔质量和电子转移数。
- ❖ 电量反映的是氧化还原反应的总量，电流反映的是电子转移的速率，因而电流与频率之间的关系更能反映电极过程的实质。常用的循环伏安法电流与频率的关系为
- ❖ $i = (d\Delta f/dE)(10^{-6}n\nu F)/(MC_f)$
- ❖ ν 为扫描速率(V/s)。

❖ 3、仪器



❖ EQCM仪器装置示意图

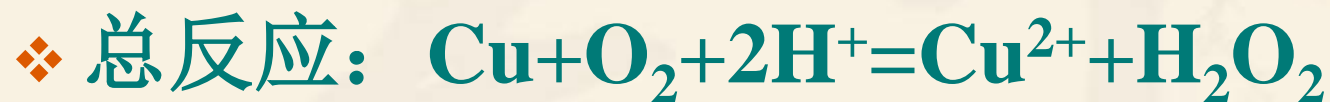
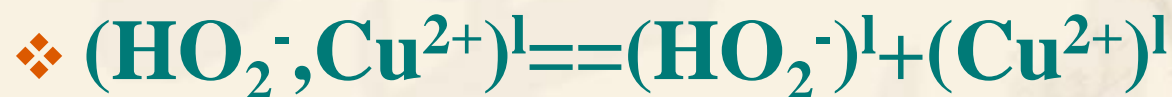
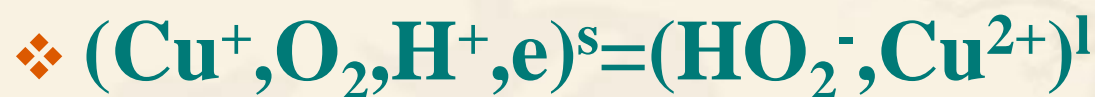
❖ 它的基本部件是一个具有压电效应的石英晶体谐振器，它由一很薄的石英晶片和喷镀于石英片两面金属的两个电极组成，其中一个电极作为电化学的工作电极，与电化学仪器相连，实现对电化学参数的测量，是电化学反应的场所，另一个电极与谐振器相连，可通过测量振荡器的频率实现对谐振频率的检测，而获得表面质量的信息。

❖ EQCM既获得电化学信息，通过频率的测定又获得质量的信息，利用QCM灵敏的质量传感性能与电化学技术结合，可以现场获得电极上质量、电流和电量随电位变化的信息。所获得的信息比单纯电化学检测丰富，EQCM还可研究非电活性物质在电极上的行为，有助于认识电极表面的非电化学过程。

❖ 4、应用：

- ❖ 欠电位金属电沉积研究：当一种金属的表面被还原时，第一个单原子层常在比本体沉积的Nernst电位较正的电位处沉积，这种现象称欠电位沉积(UPD)。Deakin用EQCM测量Pb、Bi、Cu、Cd等金属离子在0.1mol/L HClO₄溶液中，在多晶Au上欠电位沉积过程的频率变化量 Δf 和电流*i*随电位*E*的变化，得到了表面覆盖度（吸附量）和用电量对覆盖度的比率，计算了这些离子在Au上的吸附价。

❖ 金属电沉积和溶解反应机理的研究：
Schumacher用EQCM研究了Cu在氧气化的硫酸溶液中的电化学溶解，得到频率与时间的关系曲线，由曲线的斜率可算出不同的电解液组成和温度等条件下的溶解速度，同时发现，如溶液搅拌，其溶解速度会减小，得到反应历程：（s:电极表面，l: 溶液）



❖ 金属腐蚀的研究：Zakipour将EQCM与XPS联用，研究了Cu或Ni在含有SO₂、NO₂的潮湿空气中的腐蚀动力学。研究表明，腐蚀动力学 或腐蚀产物取决于污染气体的成分，而相对温度的增加和空气中含氧量的增加，均会加速腐蚀。

- ❖ 电聚合过程的研究：Kaufman首先将吡咯聚合在EQCM电极上，研究了在 1mol/L LiClO_4 和四氢呋喃中导电聚吡咯的电化学掺杂过程，结果表明，在还原过程中，聚合膜的质量增加，主要是由于电子注入聚合膜使膜的负电荷增多，因而使 Li^+ 扩散进入膜内，也表明 Li^+ 的迁移速率大于 ClO_4^- 。
- ❖ Wang用EQCM研究非导电膜聚苯酚的电聚合过程，利用聚合质量和电量的变化计算苯酚单体氧化势的表观得失电子数，并提出反应机理。

- ❖ 修饰电极的研究：EQCM是一个灵敏的质量器，可同时测定质量的变化和电化学信号，石英晶体电极上的质量变化会引起石英晶体谐振频率的变化，晶体谐振频率的降低正比于电极上物质质量的增加。
- ❖ 胡劲波用EQCM实时表征和定量检测 细胞色素C，他们在压电石英晶振表面上自组装巯基十一酸单层膜，以盐酸1-乙基-3-（3-二甲基氨基丙基）碳二亚胺和N-羟基琥珀酰亚胺活化羧基，将细胞色素C共价固定到电极表面，用EQCM监测了自组装和固化过程。测定了细胞色素C。

- ❖ Merloy用EQCM研究了普鲁士蓝类修饰电极，利用电沉积过程的电量消耗和质量增加的关系，提示了膜是以高水合形式沉积形成的，并发现在金属离子电介质中，其氧化还原时完成质量传输的主要是阳离子，可区分和检测溶液中的阳离子。
- ❖ Buttry研究了具有长烷基链的二茂铁表面活性剂在金电极表面的成膜过程，根据质量的变化，发现由还原态在电极表面强吸附形成的自组装膜上，其氧化态将脱附，通过电位循环扫描，可了解电荷补偿离子及溶剂在膜是的迁移。

❖ 分析应用的研究：姚守拙将EQCM成功用于溶液，对许多无机离子进行了测定，灵敏度一般可达 10^{-7} mol/L,有时可达 10^{-12} mol/L，也可用于药物、生物物质、抗原抗体等。

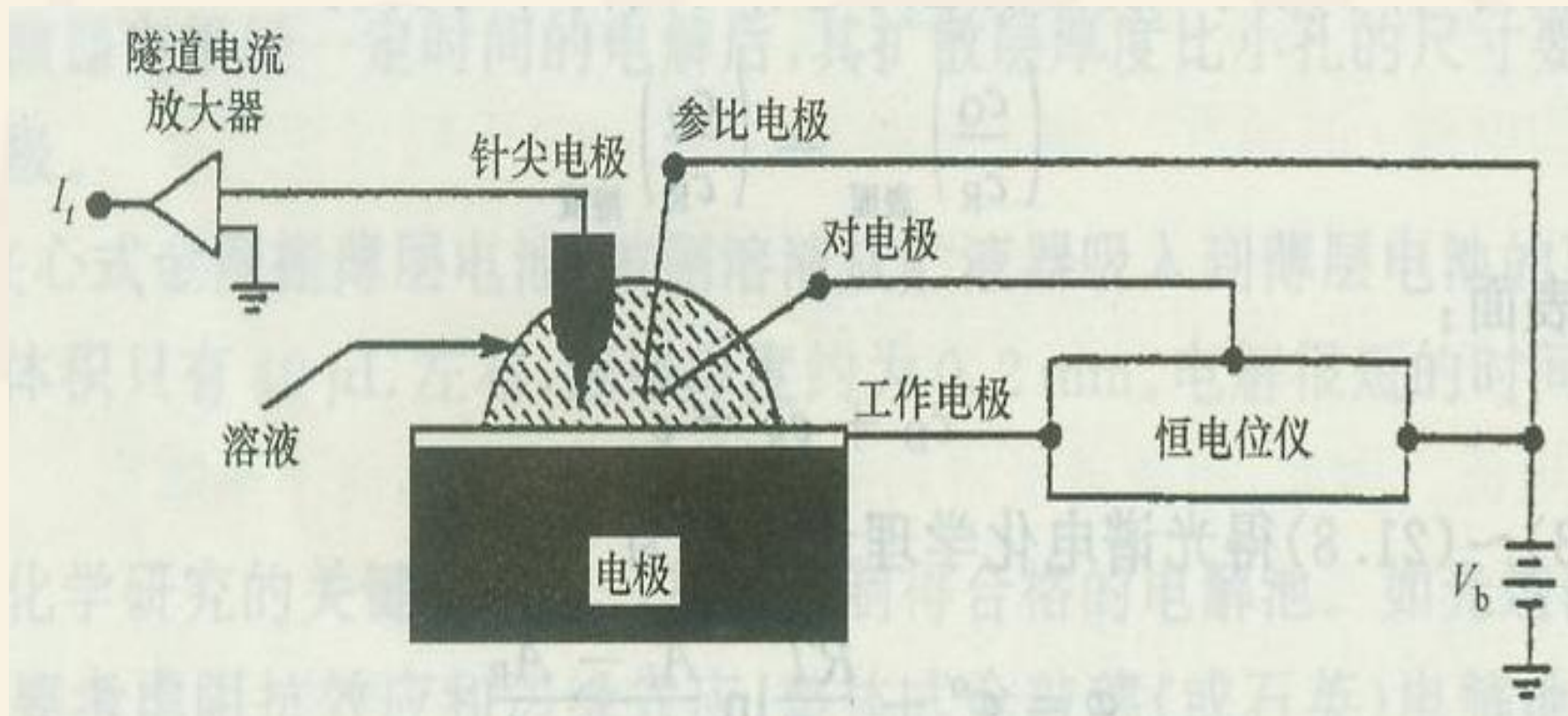
四、电化学扫描隧道显微镜

❖ 1、概述

- ❖ 扫描隧道显微镜（scanning tunneling microscopy STM）是1982年由Binnig G和Rohrer H发明的，1986年获得Nobel物理奖，STM的出现使人们第一次能够实时观察单个原子在物质表面的排列状态及与电子行为有关的物理和化学性质，在表面科学、生命科学、纳米科学、电化学等领域的研究中具有重要意义和应用前景，被誉为20世纪80年代世界十大科技成就之一。

❖ 1986年Sonnenfeld R等首次将电化学技术与STM结合，研制了电化学扫描隧道显微镜（ECSTM），用于研究电解质溶液中的固体表面，得到高度取向裂解石墨STM图像。它可以在恒电位条件下现场观察电极反应过程，实时提供原子级分辨率的电极表面形貌和相关化学信息，进一步拓宽了STM的应用范围，使人们可以在有机或无机溶液环境中研究各种表面现象和过程，将STM用于研究带电的固/液界面的结构及其性质，是电化学近十年取得的重要成果之一。

❖ 2、ECSTM工作原理



现场电化学扫描隧道显微技术示意图

❖ STM的基本原理是量子理论中的隧道效应，即将原子级的极细探针和被研究物质的表面作为两个电极，当样品与针尖间的距离非常接近时（一般小于1nm），在外加电场的作用下，电子会穿过两电极间的势垒流向另一电极，这就是隧道效应。

❖ 隧道电流 i_t 表现为:

❖ $i_t \propto \exp[(-4S\pi/h)(2m\Phi)^{1/2}]$

❖ 其中S为针尖与样品间的距离，h为Planck常数，m是电子质量， Φ 为功函数。从上式可以看出，若S减小1nm，隧道电流将增加一个数量级。因此STM具有很高的分辨率。

- ❖ STM可在恒电流和恒高度两种模式下工作。
- ❖ 恒电流模式：当针尖在样品表面扫描时，维持隧道电流恒定，根据STM原理，对于均一的样品表面，维持隧道电流恒定也就是维持针尖与样品之间的距离不变，因此针尖将随样品表面的高低起伏而抬起落下，针尖所划过的轨迹就模拟出样品的表面形貌图。样品表面或吸附的物种不同，反映出的图像特征也不同。

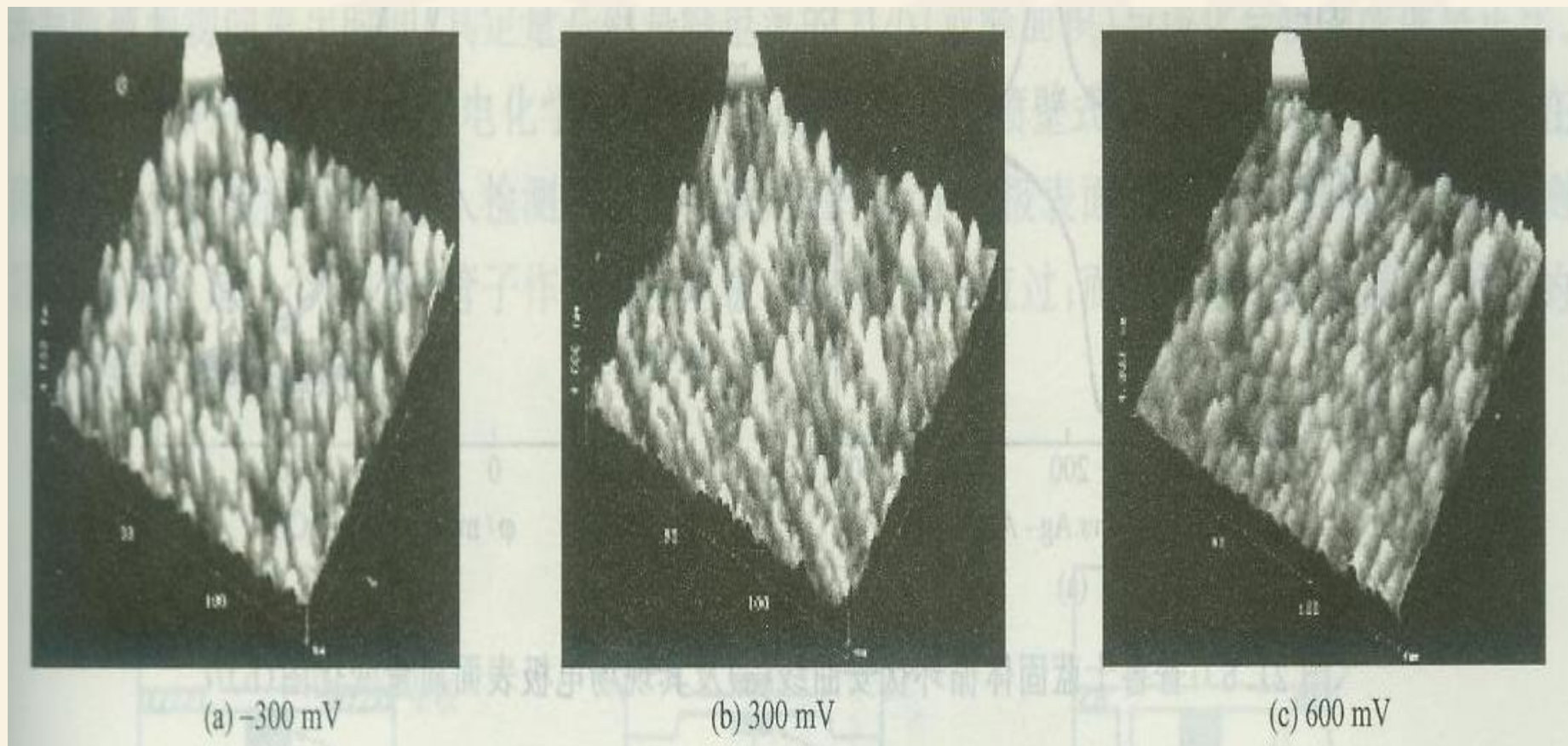
- ❖ 恒电流模式适用于表面相对粗糙和扫描范围相对较大的情况。
- ❖ 不足：样品表面微粒间的某些沟槽不能准确探测，样品表面有缺陷时，针尖易损坏。
- ❖ 恒高度模式：维持针尖与样品之间的距离不变，测量隧道电流，通过隧道电流的变化就可以得到样品表面起伏变化的信息，从而得到样品表面的原子图像。
- ❖ 优点：扫描速率快，能够减少噪音和热漂移对信号的影响。

- ❖ ECSTM是在发生电化学反应的同时观测其表面形貌。
- ❖ 被测样品作为研究电极，针尖在研究电极上扫描，样品电极、参比电极和辅助电极组成一个三电极体系，而针尖作为另一个研究电极，也与参比电极和辅助电极构成另一个三电极系统，样品研究电极的电位和针尖电极的电位由双恒电位仪分别独立控制。

- ❖ 施加一个电位于样品研究电极上，使其发生电化学反应，由偏置电压确定针尖的电位，针尖电位最好处于没有电化学生成的电位范围内，因为针尖反应的法拉第电流会干扰隧道电流的测量和控制。
- ❖ STM针尖既是一个扫描探针，又是一个工作电极，针尖的质量，对于获得高质量的图像是很重要的，针尖材料一般用膨胀系数小，直径为0.01~0.03mm的钨丝或Pt-Ir合金。

❖ 3、应用

- ❖ 可用于物质表面和吸附离子的结构研究、分子和化学反应的控制、原子加工和构筑，特别是电化学—STM在生命科学中的应用引人注目，它可获得分子、超分子和亚细胞水平的生物样品（包括DNA、氨基酸、蛋白质和酶等）的结构图像及其电子传递信息。下图给出了在不同电位下，DNA在金电极表面上的电化学STM形貌。



不同电位下DNA在金电极表面上的电化学STM形貌

五、电化学原子力显微镜

❖ 1、概述

- ❖ STM的发明虽然取得了公认的成就，但由于原理上的限制，使其研究仅限于导电物质，对非导电材料的成像则无能为力。1986年，STM的发明者Binnig G及其合作者成功研制了一种全新的显微设备—原子力显微镜（atomic force microscopy AFM）。它仍以探针观察物质表面形貌的变化，但所测量的信号不是隧道电流，是探针原子与表面原子间的作用力。

❖ 它适用于各种体系的表面分析和各种环境下的现场测定，其分辨力达到原子级水平。1991年将AFM用于电解质溶液体系，研究电极表面的形貌，实现了AFM与电化学的结合，产生了电化学原子力显微镜(ECAFM)。它成像机理是探针与样品间的作用力，不受法拉第电流的干扰，因而不用对探针进行绝缘处理，减少了干扰因素，对样品的导电性没有要求，可测定非导电聚合膜、半导体电极氧化层、有机吸附层等。ECAFM侧重于较大的电极表面（微米级）的观测，ECSTM侧重于分子原子级的分辨。

❖ 2、原理

- ❖ AFM的工作原理：将一个对微弱力极为敏感的微悬臂的一端固定，另一端接上微小针尖，针尖在样品表面扫描，针尖尖端的原子与样品表面的原子之间存在极微弱的吸引力或排斥力，而这种力可在扫描时被控制为恒定，这样带有针尖的微悬臂会随着样品表面的高低起伏而抬起落下，利用光就检测方法记录微悬臂对应于扫描各点的位置变化，从而获得样品表面形貌的信息。

❖ 要实现现场的ECAFM的测量，必须解决AFM与电化学过程的联机，其中电解池的设计至关重要，需将其固定在样品台上，使针尖能在样品表面扫描又不影响检测，同时，由于检测是利用激光反射原理，而激光在空气、玻璃和水中折射率不同，在实验中要对激光束进行调节。

❖ 3、应用

- ❖ 观察和研究单晶、多晶局部的表面结构，表面缺陷和表面重构，表面吸附物种的形态和结构，金属电极的氧化和还原过程，金属或半导体的表面电腐蚀过程，有机分子的电聚合，电极表面上的沉积。
- ❖ 例：Ward M等用ECAFM观察分子晶体四连硫富瓦烯的电化学成核和成长过程，在整个过程中控制电化学电位，可观察一维有机导体在高度取向裂解石墨电极上的成核和成长过程，晶体成长和表面形貌取决于晶体的晶面。

❖ Goss C A研究聚苯基丁二烯在裂解石墨电极上的电聚合氧化，用ECAF_M可随时监测膜的成长过程，发现苯基丁二烯在初始阶段形成分子级光滑的膜，覆盖整个电极，并重复电极本身的轮廓，包括台阶和缺陷，电化学沉积膜的形貌和结构与沉积电位、迁移电荷、介质种类和电极性质有关，而且可控制膜的厚度。

❖ Shana等用ECAF_M观察到固定在金电极上的紧密排列的巯基DNA的厚度与所加电位有关，电极上所加电压小于0.45V时，DNA厚度为5.5nm，随着电压向正方向偏移，厚度减小，直至最小值2nm，这些结果与DNA的形态变化有关，DNA链从直立状态变化到平躺在电极表面，这取决于电极表面所带的电荷。

六、扫描电化学显微镜

❖ 1、概述

- ❖ 扫描电化学显微镜 (scanning electrochemical microscopy SECM) 是20世纪80年代由Bars A在70年代超微电极和80年代STM发展的基础上提出的一种新型的扫描探针显微技术。它将一支能在三维空间移动的超微电极作为探针插入电解质溶液中，在距离固相基底很近的位置进行扫描，以研究基底的形貌和固/液表面的氧化还原过程。

❖ SECM具有更高的空间分辨力和化学灵敏性，可以研究探头与基底之间的异相反应动力学过程和本体溶液中的均相反应动力学过程，还可以通过反馈电信号描绘基底的表面形貌，对材料进行微加工作为生物传感器来研究重要的生物过程以及研究腐蚀、晶体溶解等过程。

❖ 2、原理

- ❖ SECM的工作原理与STM和AFM截然不同，它以电化学原理为基础，有多种不同的操作模式，其中最常用的模式为电流反馈模式。
- ❖ 电流反馈模式：探头插入含有电活性中间体（如还原型R）的溶液中，样品固定在基底上，当探头上施以足够正的电位时，会发生下列反应：
 - ❖ $R - ne = 0$

- ❖ 该反应的速率受R向探头扩散的控制，当探头离基底足够远时，探头上的稳态扩散电流可用下式表示：
- ❖ $i=4naFD_R C_R$ a 为探头的半径。
- ❖ 当探头不断靠近基底时，探头上的电流将随基底性质的不同而发生相应的变化。如基底是导体，则探头上的氧化产物O将在基底上被还原为R，R扩散至探头再发生氧化，使探头电流增大。如基底是绝缘体，则电流将随探头靠近基底而减小。

- ❖ 当探头在基底表面上进行恒高扫描时，探头的法拉第电流将随基底的起伏和性质的变化而发生相应的变化，SECM就通过探头的电流的正负反馈模式可反映出基底的形貌及电化活性分布。

- ❖ 产生/收集模式：在产生/收集模式中，探头和基底均可作为工作电极，其中一个电极发生反应，另一个电极对产物进行收集检测，由此可分为探头产生/基底收集(TG/SC)和基底产生/探头收集(SG/TC)两种模式。
- ❖ 现以SG/TC为例说明：SG/TC模式不仅可研究电活性物质，也可研究非电活性物质，探头的运动范围不能超出基底产物的扩散层，又由于常规的伏安式探头会对扩散层的物质浓度造成影响，因此一般采用电位式探头用于SG/TC实验。

- ❖ 穿透模式：在穿透模式中，利用非常小的SECM探头穿透微结构。
- ❖ 例：用SECM探头穿透一个含有电活性中介体的几微米厚的高分子膜，获得膜内浓度变化、动力学和热力学相关信息。当探头穿透膜以后，探头电流随探头与膜之间的距离变化而变化。

- ❖ **离子转移反馈模式：**它是通过离子转移使探头上产生反馈电流，这种模式主要用于研究界面间的离子转移和界面图像，也可用于非电活性物质。
- ❖ **平衡扰动模式：**它是利用探头上的反应快速消耗溶液中的物质从而干扰基底的平衡状态，这一过程中，探头电流对溶液平衡的变化非常敏感，可将其用于吸附/脱附体系及其它动态平衡体系。对于不能或不适用于被穿透的微结构，可用此模式获得相应的信息。

- ❖ 电位检测模式：应用离子选择性超微电极作为SECM探头，可测量各种离子的浓度变化，利用这种变化引起的电位改变获得动力学信息。这种模式主要用于研究生物膜和生化过程，也用于SECM研究酶促反应中产生的离子和膜的渗透性。
- ❖ SECM在实际应用中很难用单一的模式去研究复杂的体系，通常是各种模式的综合应用，有时还要结合其它的分析技术研究相关的问题。

❖ 3、应用

- ❖ SECM的应用相当广泛，观察样品表面的几何形貌，化学或生物活性分布，亚单分子层的吸附，测定快速异相电荷传递的速率和一级或二级随后反应的速率，研究酶中间体催化反应动力学，膜中离子扩散，溶液/膜界面和液/液界面的动力学过程，研究单分子的检测，酶和DNA的成像，光合作用，腐蚀作用，化学修饰电极，纳米级刻蚀，沉积和加工等。

❖ 例：样品表面的扫描成像：当探针在样品表面上扫描，并记录作为X-Y坐标位置函数的探针电流，可得到三维的SECM图像，SECM能被用于导体或绝缘体等各种样品表面的成像，对于性质均一的样品表面，探针电流仅与探针与样品间的距离有关，所得SECM图像为样品表面的形貌图，如样品表面分布不同的电化学反应活性，则探针电流可表征其不同的电化学反应活性分布。

- ❖ 异相电荷传递反应研究：SECM的探针可移至非常靠近样品电极表面而形成薄层池，达到很高的传质速率，而且SECM探针电流很容易达到稳态，具有很高的信噪比和测量精度，基本上不受 iR 降和充电电流的影响。
- ❖ 均相化学反应动力学研究：SECM的收集模式、反馈模式及其与计时电流法、快速扫描循环伏安法联用，可用于研究均相化学反应动力学和其它类型的与电极过程耦联的化学反应动力学。

- ❖ 薄层表征：SECM可监测微区反应，是研究电极表面薄膜的有效方法，它可以通过媒介反应进行测量，可将探针直接伸入膜中进行测量，可研究膜内传质过程。
- ❖ 液/液界面上电荷转移过程研究：SECM主要用于研究固体基底。液/液界面是一个稳定的、在尺寸上处于亚微米级的界面，可作为SECM的基底。如用SECM研究硝基苯相中的二茂铁和水相中羧酸二茂铁之间的双分子氧化还原反应。

❖ 生物体系测量和成像：用SECM可观察人工或天然的生物体系。如研究天然皮肤的离子渗透、生物酶活性的分布和测量、原生质光合作用、抗原抗体的成像、有机和生物分子微结构、活细胞和媒介反应动力学等。