

## 内 容 简 介

电极过程动力学主要研究电极与电解质溶液接触形成的界面的基本物理化学性质,特别是通过电流时这一界面上发生的过程——电极过程。

本书由两部分组成:第一部分(第一至六章)为基础篇,主要阐述“电极/电解质溶液”界面的基本结构和性质、电极过程的基本动力学性质、动力学参数的测定方法、控制步骤及研究方法等;第二部分(第七至十章)为应用篇,侧重实际电极过程和电极体系的介绍与分析,包括在化学电源、工业电解、金属表面处理及防护等应用领域中的一些重要电极过程和电极体系。

本书主要供高等学校物理化学(电化学)专业研究生和化学专业高年级大学生作参考教材使用,也可供电化学和物理化学专业的科研、教学人员及化学电源、工业电解、金属表面处理和电分析工作者参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

电极过程动力学导论/查全性等著. —3版. —北京:科学出版社,2002  
(普通高等教育“九五”国家教委重点教材)

ISBN 7-03-010013-1

I. 电… II. 查… III. 电极-电化学反应-高等学校-教材  
IV. O646.54

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 001095 号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

双青印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

1976年12月第 一 版 开本:B5(720×1 000)

1987年6月第 二 版 印张:28 1/2

2002年6月第 三 版 字数:528 000

2002年6月第三次印刷 印数:8 431—11 430

定价:40.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈环伟〉)

### 第三版前言

《电极过程动力学导论》(第二版)一书问世已十多年了.由于近年来我国电化学教学与研究队伍快速成长,该书较快售罄,早已无法满足读者的需要.另一方面,电化学科学虽已有百年以上的历史,近来的发展仍方兴未艾.第二版的部分内容已有必要补充或更新.遂有再次修订出版之议.

然而,对再次整理出版本书,作者仍不免有所顾虑,主要是电化学文献日益浩瀚,涉及的学科也日益繁多.即使不考虑自然规律对作者能力的限制,不断更新一本能基本反映电化学科学发展水平的教材,已成为一项愈来愈繁重的任务.

综合考虑以上两方面的情况,目前版本仍定位为最基础的研究生用电化学动力学教材,目的在于为从事有关电化学研究和阅读各种更专门的专著和科学论文提供最基本的电化学知识系统.

与第一版、第二版相比,第三版的主要变化大致有以下两个方面:

一、补充和更新了部分内容,如微电极方法、电子交换机理、酶电极、时域和频域方法、固体电极/电解质溶液界面结构等等.第七、九、十章(电化学催化、多孔电极和固体活性电极材料)则基本上是新建的,其内容的选择一方面与近年来化学电源的迅速发展密切相关,另一方面也反映了作者及武汉大学电化学研究室近年的研究兴趣.这些选择希望能得到一定数量读者的首肯.

二、有些内容则有所删减.例如,由于滴汞电极的实际应用已显著减少,取消了“极谱方法”一章而改为第三章中的一节.此外,有些内容则由于发展较快,且已有高水平专著问世,已无必要也不可能在本书中用较少篇幅来实现较完整的阐述,就索性割爱了.属于后一类的有第二版中曾列入的有关“波谱电化学”及“半导体电化学和光电化学”两章.这样就使目前版本更具有“经典电化学”的特色,是否恰当则尚待读者评议.

在目前版本的成稿过程中,部分内容曾得到陆君涛(电子交换机理)、吴秉亮(时域、频域方法)、陈永言(金属电结晶)和杨汉西(固体活性材料)的大力支持.邹津耘和肖莉芬认真校阅了打印稿.肖莉芬、周琴、汪海川、董华等人还精心绘制了全部图稿,并由庄林统一制图.作者在此向他们表示衷心感谢.

查全性

2001年7月于武昌珞珈山

## 第二版前言

本书的第一版是根据作者在 60 年代初期对高年级大学生讲课的讲稿整理,于 1966 年完成的.由于众所周知的原因,延误到 1976 年底才略加增补后出版.因此,第一版主要反映了直到 60 年代中期这一学科的发展情况.

以后十多年间,电极过程动力学发展相当迅速.一方面是基础研究和新的实验方法的进展;更重要的是,它们对于研究各种新材料、新体系、新问题和新领域的广泛应用.迄今累积的大量资料,远远超过了 60 年代初期所能预期的情况.

在本书第二版的整理过程中,一方面努力试图增加一些新内容,如波谱方法的应用和半导体电化学及光电化学等;另一方面,仍将主要精力集中在对基本原理和基本概念的介绍和讨论,对于文献的引用则更注意精选.

本书第二版内容主要是根据作者近年对物理化学专业低年级研究生讲课的讲稿内容整理而成.与第一版比较,对基本原理的阐述和讨论要略深一些.但作者仍然希望本书能对高年级大学生及从事实际电化学生产与应用研究的同志有所裨益,也希望他们能对本书中存在的问题和缺点批评指正.

在第二版中,请陆君涛同志编写了波谱技术应用一章(第十三章);刘佩芳同志编写了半导体电化学与光电化学一章(第十二章);由陈永言同志协助修改了第十和第十一两章;并由周仲伯同志校阅大部分原稿;科学出版社白明珠同志则为本书的定稿和印刷出版做了大量的工作.作者在此向他们表示衷心感谢.

查全性

1984 年 12 月于武昌珞珈山

## 第一版前言

电极过程动力学是一门由于实际需要而发展起来的学科.它在电化学实践,特别是化学电源、电镀、电解等工业中以及金属保护、电分析化学等方面得到广泛的应用.

本书的主要目的在于向初学者介绍这一学科的基本理论,并结合若干实际电极过程来说明这些理论的应用.全书主要分为两大部分:第一至七章介绍组成电极过程各类分部步骤及其研究方法;第八至十一章则介绍研究电极反应历程的基本方法及若干应用.

由于这一学科还处在发展的阶段,目前对某些问题尚缺乏一致的看法.为了不使初学者感到繁琐,本书中并未企图详尽地罗列各种不同的看法以及有关文献,而用了较多的篇幅来介绍和讨论作者认为是最基本的一些概念,引用的文献也只限于说明问题和进一步学习所必需的.还有,由于作者水平及篇幅的限制,本书中对许多重要的实际问题或者未曾涉及,或者只限于泛论处理这些问题的一般原则而未深入其细节.这样,为了解决某些实际问题,或者是深入了解某些方面的动向,还必须考虑更多的具体问题和参阅更多的文献.作者只是企图使本书中所介绍的基本概念和分析方法多少有助于读者正确地解决所遇到的问题以及运用和评价有关文献.

在书稿的准备过程中,陆君涛、罗明道、陈永言、李少丰、易应文、刘佩芳、黄清安、蔡年生、李国栋、严河清、费锡民、白力军、邹津耘和周运鸿等同志曾参加抄稿及核对工作,尤其是陆君涛同志精心绘制了全部插图,作者在此向他们表示衷心的感谢.

书中必然还存在不少缺点和谬误,希望广大读者指正.

1974年8月于武汉大学

## 符 号 表

|       |                                                                                                                                                            |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $a$   | 常数(Tafel 公式、Фрумкин 吸附等温式等中的常数项)                                                                                                                           |
| $b$   | 半对数极化曲线的斜率( $= \frac{2.303kT}{anF}$ )、半覆盖浓度                                                                                                                |
| $c$   | 浓度(一般用 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 表示,但计算流量时常用 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ 表示)<br>真空中光速( $2.998 \times 10^{10} \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$ ) |
| $e_0$ | 单元正电荷( $= 4.80 \times 10^{-10} \text{esu}$ ①)                                                                                                              |
| $e^-$ | 电子                                                                                                                                                         |
| $f$   | 作用力/N<br>活度系数                                                                                                                                              |
| $g$   | 重力加速度                                                                                                                                                      |
| $h$   | 高度/cm<br>Plank 常量                                                                                                                                          |
| $i$   | 电流强度/A(多用于微电极)<br>相应于某一方向绝对反应速度的电流密度/ $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$                                                                                      |
| $i^0$ | 交换电流密度/ $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$                                                                                                                    |
| $j$   | $\sqrt{-1}$                                                                                                                                                |
| $k$   | Boltzmann 常量<br>动力学公式中的指前因子,反应速度常数                                                                                                                         |
| $l$   | 长度/cm<br>粉末微电极深度/cm                                                                                                                                        |
| $m$   | 质量/g<br>流速速度/ $\text{mg} \cdot \text{s}^{-1}$                                                                                                              |
| $n$   | 反应电子数<br>半导体中的载流子浓度                                                                                                                                        |
| $p^+$ | 半导体中的空穴                                                                                                                                                    |
| $q$   | 电荷面密度/ $\text{C} \cdot \text{cm}^{-2}$<br>统一反应坐标,溶剂化坐标                                                                                                     |
| $r$   | 半径/cm                                                                                                                                                      |
| $s$   | 面积、电极表面积/ $\text{cm}^2$                                                                                                                                    |

---

① esu 为非法定单位,  $1 \text{esu} = 3.335\,641 \times 10^{-10} \text{C}$ .

---

|                  |                                                                                                                 |
|------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $t$              | 时间(s)<br>离子迁移数                                                                                                  |
| $u^0$            | 离子的淌度<br>液体的对流速度(平行于电极表面的)                                                                                      |
| $v$              | 反应速度<br>速度/ $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$<br>电势扫描速度/ $\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$<br>反应粒子的反应数<br>控制步骤的“计算数” |
| $x$              | 垂直于电极表面的坐标方向                                                                                                    |
| $y$              | 平行于电极表面的坐标方向                                                                                                    |
| $z$              | 粒子所带电荷数(包括符号)                                                                                                   |
| $A$              | 电子亲合势<br>电极面积                                                                                                   |
| $B$              | 吸附平衡常数                                                                                                          |
| $C_d$            | 界面微分电容/ $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$                                                                      |
| $D$              | 扩散系数/ $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$                                                                         |
| $E$              | 电场强度<br>能量,能级位置                                                                                                 |
| $E_F$            | Fermi 能量, Fermi 能级                                                                                              |
| $E_{F, O/R}$     | 溶液中 O/R 电对的 $E_F$                                                                                               |
| $E_{F, O/R}^0$   | 溶液中标准 O/R 电对的 $E_F$                                                                                             |
| $E_g$            | 禁带宽度                                                                                                            |
| $F$              | Faraday 常量                                                                                                      |
| $F(E)$           | Fermi 分布函数                                                                                                      |
| $G$              | Gibbs 自由能                                                                                                       |
| $H$              | 焓                                                                                                               |
| $I$              | 电流密度/ $\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 一般选择阴极电流为正电流<br>电离势                                                     |
| $I_D$            | 旋转环盘电极中的盘电流强度                                                                                                   |
| $I_d$            | 由极限扩散速度控制的电流密度                                                                                                  |
| $I_k$            | 由表面反应速度控制的电流密度                                                                                                  |
| $I_p$            | 峰值电流密度                                                                                                          |
| $I_R$            | 旋转环盘电极中的环电流强度                                                                                                   |
| $I_{\text{溶}}^0$ | 不通过外电流时金属的自溶解速度(用电流密度表示)                                                                                        |

---

|                 |                                                                                                              |
|-----------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $J$             | 流量/( $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ )                                                 |
| $K$             | 平衡常数<br>标准平衡电极电势下( $\varphi = \varphi_{\mp}^0$ )的反应速度常数                                                      |
| $K'$            | 平衡电极电势下( $\varphi = \varphi_{\mp}$ )的反应速度常数                                                                  |
| $K^0$           | 相对电极电势等于零( $\varphi = 0$ )时的反应速度常数                                                                           |
| $K^*$           | 任一电势下( $\varphi = \varphi$ )的反应速度常数                                                                          |
| $L$             | 特征长度/cm<br>多孔电极中反应层的有效厚度<br>反应深度                                                                             |
| $N$             | Avogadro 常量( $= 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )<br>晶核活性点密度, 晶格点位密度<br>半导体中杂质能级的浓度<br>旋转环盘电极中环电极的收集系数 |
| $N^0$           | 旋转环盘电极中环电极的理论收集系数                                                                                            |
| $N(E)$          | 电子能级密度分布函数                                                                                                   |
| $P$             | 压力, 渗透压力                                                                                                     |
| $Q$             | 净电荷总量<br>反应热                                                                                                 |
| $R$             | 摩尔气体常数<br>电阻/ $\Omega$                                                                                       |
| $S$             | 熵<br>电极面积<br>比表面                                                                                             |
| $T$             | 温度/K                                                                                                         |
| $V$             | 电压, 电池电动势/V<br>体积, 摩尔体积/( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ )                                              |
| $W$             | 功<br>活化能                                                                                                     |
| $W_{\text{e-}}$ | 电子脱出功                                                                                                        |
| $W(E)$          | 溶液中电子能级密度分布函数                                                                                                |
| $X$             | 嵌入度<br>摩尔分数                                                                                                  |
| $Z$             | 电化学反应级数<br>交流阻抗                                                                                              |
| $Z(E)$          | 固体中电子能级密度分布函数                                                                                                |

---

|                     |                                       |
|---------------------|---------------------------------------|
| $\alpha$            | 阴极反应的传递系数                             |
| $\beta$             | 阳极反应的传递系数                             |
|                     | 多孔体中某一相的曲折系数                          |
| $\gamma$            | 活度系数                                  |
| $\delta$            | 扩散层厚度/cm                              |
| $\delta_{\text{表}}$ | 表面层厚度/cm                              |
| $\epsilon$          | 介电常数                                  |
| $\epsilon^0$        | 真空的电容率                                |
| $\eta$              | 超电势/V, 一般选择阴极超电势为正值                   |
|                     | 黏滞系数                                  |
|                     | 能量转换效率, 电流效率/%                        |
| $\theta$            | 表面覆盖度                                 |
|                     | 离子点位占据度                               |
|                     | 相位移角                                  |
| $\kappa$            | 比电导                                   |
| $\lambda$           | 跃迁距离                                  |
|                     | 波长                                    |
|                     | 改组能                                   |
| $\mu$               | 化学势                                   |
|                     | 反应区厚度                                 |
|                     | 偶极矩                                   |
| $\bar{\mu}$         | 电化学势                                  |
| $\nu$               | 动力黏度( $=\eta/\rho$ )                  |
|                     | 电磁波频率/ $\text{s}^{-1}$                |
| $\pi$               | 3.1416                                |
| $\rho$              | 密度                                    |
|                     | 比电阻                                   |
|                     | 体电荷密度                                 |
| $\sigma$            | 界面张力/ $\text{N}\cdot\text{cm}^{-1}$   |
|                     | 电导率/ $\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ |
| $\tau$              | 过渡时间, 暂态过程的时间常数                       |
|                     | 非平衡载流子的寿命                             |
| $\varphi$           | 相对电极电势                                |
| $\varphi^0$         | 平衡电极电势                                |
| $\varphi_{\mp}^0$   | 标准平衡电极电势                              |
| $\varphi_0$         | 零电荷电势                                 |



---

|                 |                                        |
|-----------------|----------------------------------------|
| $\varphi_p$     | 相应于峰值电流的电势                             |
| $\varphi_{1/2}$ | 半波电势                                   |
| $\varphi_{p/2}$ | 半峰电势                                   |
| $\varphi_{ph}$  | 光生电势                                   |
| $\chi$          | 表面电势                                   |
| $\phi$          | 内部电势<br>角坐标, 角度                        |
| $\psi$          | 溶液中任一点的电势(相对于距电极表面无穷远处的溶液而言)<br>外部电势   |
| $\psi_1$        | 距电极表面距离等于粒子半径处的电势                      |
| $\psi^o$        | “外层”的电势                                |
| $\psi^i$        | “内层”的电势                                |
| $\omega$        | 角速度<br>角频率                             |
| $\Gamma$        | 吸附量/ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ |
| $\Lambda$       | 当量比电导                                  |
| $\Phi$          | 量子效率/%                                 |
| $\Psi$          | 波函数                                    |

# 目 录

第三版前言

第二版前言

第一版前言

|                                           |      |
|-------------------------------------------|------|
| 第一章 绪论                                    | (1)  |
| § 1.1 电极过程动力学的发展                          | (1)  |
| § 1.2 电池反应与电极过程                           | (2)  |
| § 1.3 电极过程的主要特征及其研究方法                     | (4)  |
| § 1.4 附录:连续反应中控制步骤的分析                     | (7)  |
| 参考文献                                      | (11) |
| 第二章 “电极/溶液”界面的基本性质                        | (13) |
| § 2.1 研究“电极/溶液”界面性质的意义                    | (13) |
| § 2.2 相间电势和电极电势                           | (14) |
| § 2.2.1 实物相的电势                            | (14) |
| § 2.2.2 相间电势差                             | (18) |
| § 2.2.3 电极电势                              | (20) |
| § 2.3 采用理想极化电极研究“电极/溶液”界面结构的实验方法及<br>主要结论 | (23) |
| § 2.3.1 理想极化电极                            | (23) |
| § 2.3.2 电毛细曲线                             | (24) |
| § 2.3.3 微分电容法                             | (27) |
| § 2.3.4 界面离子剩余电荷                          | (29) |
| § 2.4 “电极/溶液”界面模型的发展                      | (31) |
| § 2.4.1 “电极/溶液”界面的基本图像                    | (32) |
| § 2.4.2 GCS 分散层模型                         | (34) |
| § 2.4.3 不存在离子特性吸附时的内层模型                   | (38) |
| § 2.4.4 离子的特性吸附及其对界面电势分布的影响               | (41) |
| § 2.4.5 “电极/溶液”界面模型概要                     | (45) |
| § 2.5 固体金属“电极/溶液”界面                       | (45) |

|                                       |             |
|---------------------------------------|-------------|
| § 2.6 零电荷电势·····                      | (49)        |
| § 2.6.1 测量方法·····                     | (49)        |
| § 2.6.2 $\varphi_0$ 的实验数据·····        | (51)        |
| § 2.6.3 $\varphi_0$ 与电子脱出功·····       | (53)        |
| § 2.6.4 研究零电荷电势的意义·····               | (55)        |
| § 2.7 有机分子在“电极/溶液”界面上的吸附·····         | (56)        |
| § 2.7.1 测定有机分子表面活性的实验方法·····          | (56)        |
| § 2.7.2 “电极/溶液”界面上的吸附自由能·····         | (61)        |
| § 2.7.3 “电极/溶液”界面上有机分子的吸附等温线·····     | (64)        |
| § 2.7.4 电极电势对界面吸附的影响·····             | (67)        |
| § 2.7.5 电极材料的影响·····                  | (69)        |
| 参考文献·····                             | (72)        |
| <b>第三章 “电极/溶液”界面附近液相中的传质过程·····</b>   | <b>(74)</b> |
| § 3.1 研究液相中传质动力学的意义·····              | (74)        |
| § 3.2 有关液相传质过程的若干基本概念·····            | (75)        |
| § 3.2.1 对流、扩散、电迁移·····                | (75)        |
| § 3.2.2 传质过程引起的浓度变化·····              | (77)        |
| § 3.2.3 稳态过程和非稳态过程·····               | (79)        |
| § 3.3 理想情况下的稳态过程·····                 | (80)        |
| § 3.4 实际情况下的稳态对流扩散过程和旋转圆盘电极·····      | (84)        |
| § 3.4.1 平面电极上切向液流中的传质过程·····          | (85)        |
| § 3.4.2 旋转圆盘电极·····                   | (88)        |
| § 3.5 当电极反应速度由液相传质步骤控制时稳态极化曲线的形式····· | (91)        |
| § 3.5.1 反应产物生成独立相·····                | (92)        |
| § 3.5.2 反应产物可溶·····                   | (93)        |
| § 3.6 扩散层中电场对稳态传质速度和电流的影响·····        | (95)        |
| § 3.7 静止液体中平面电极上的非稳态扩散过程·····         | (97)        |
| § 3.7.1 反应粒子表面浓度为定值时的非稳态扩散过程·····     | (98)        |
| § 3.7.2 “恒电流”极化时的非稳态扩散过程·····         | (101)       |
| § 3.7.3 双电层充放电(“电容电流”)对暂态电极过程的影响····· | (103)       |
| § 3.8 线性电势扫描方法·····                   | (104)       |
| § 3.9 球状电极表面上的非稳态扩散过程·····            | (107)       |
| § 3.10 滴汞电极和极谱方法·····                 | (110)       |

|                                                          |       |
|----------------------------------------------------------|-------|
| § 3.10.1 流速速度( $m$ )、滴下时间( $t_{\text{滴下}}$ )和电极面积( $s$ ) | (110) |
| § 3.10.2 瞬间电流和平均电流                                       | (111) |
| § 3.10.3 扩散极谱电流                                          | (112) |
| § 3.10.4 极谱曲线(极谱波)公式                                     | (113) |
| § 3.10.5 峰值电流(“极谱极大”现象)                                  | (115) |
| § 3.11 微盘电极                                              | (118) |
| § 3.12 附录:本章中若干公式的推导                                     | (122) |
| § 3.12.1 式(3.46)和(3.51)的推导                               | (122) |
| § 3.12.2 式(3.28)的推导                                      | (124) |
| § 3.12.3 Ilković 公式[式(3.81)]的推导                          | (125) |
| 参考文献                                                     | (128) |
| <b>第四章 电化学步骤的动力学</b>                                     | (129) |
| § 4.1 电极电势对电化学步骤反应速度的影响                                  | (129) |
| § 4.1.1 改变电极电势对电化学步骤活化能的影响                               | (129) |
| § 4.1.2 改变电极电势对电极反应速度的影响                                 | (132) |
| § 4.1.3 电化学步骤的基本动力学参数                                    | (133) |
| § 4.2 平衡电势与电极电势的“电化学极化”                                  | (136) |
| § 4.2.1 平衡电势                                             | (136) |
| § 4.2.2 电极电势的电化学极化                                       | (137) |
| § 4.2.3 根据极化曲线测定电极反应动力学参数                                | (140) |
| § 4.2.4 如何建立平衡电极电势                                       | (141) |
| § 4.3 浓度极化对电化学步骤反应速度和极化曲线的影响                             | (143) |
| § 4.4 测量电化学步骤动力学参数的暂态方法                                  | (146) |
| § 4.4.1 电流阶跃法                                            | (147) |
| § 4.4.2 电势阶跃法                                            | (149) |
| § 4.4.3 循环伏安法                                            | (151) |
| § 4.5 相间电势分布对电化学步骤反应速度的影响——“ $\psi_1$ 效应”                | (153) |
| § 4.6 电子交换步骤的反应机理                                        | (159) |
| § 4.6.1 电子迁移反应与 Frank-Condon 原理                          | (160) |
| § 4.6.2 等能级电子迁移原则和均相氧化还原反应的活化能                           | (161) |
| § 4.6.3 电极反应中电子迁移步骤的活化能                                  | (163) |
| § 4.6.4 从电极和溶液中电子能级的匹配看电化学极化                             | (164) |
| § 4.6.5 关于隧道效应                                           | (168) |
| 参考文献                                                     | (170) |

|                                             |       |
|---------------------------------------------|-------|
| <b>第五章 复杂电极反应与反应机理研究</b> .....              | (171) |
| § 5.1 多电子步骤与控制步骤的“计算数” .....                | (171) |
| § 5.1.1 简单多电子反应 .....                       | (171) |
| § 5.1.2 多电子反应中控制步骤的“计算数” .....              | (174) |
| § 5.2 均相表面转化步骤(一):前置转化步骤 .....              | (175) |
| § 5.3 均相表面转化步骤(二):平行和随后转化步骤 .....           | (183) |
| § 5.3.1 平行转化步骤——“催化电流” .....                | (183) |
| § 5.3.2 均相随后转化步骤 .....                      | (189) |
| § 5.4 涉及表面吸附态的表面转化步骤 .....                  | (192) |
| § 5.5 电极反应机理及其研究方法 .....                    | (198) |
| § 5.6 利用电化学反应级数法确定电极反应历程 .....              | (202) |
| § 5.7 中间价态粒子的电化学检测 .....                    | (208) |
| § 5.7.1 旋转环盘电极 .....                        | (209) |
| § 5.7.2 在同一电极上检测中间价态粒子的电化学方法 .....          | (211) |
| 参考文献 .....                                  | (212) |
| <b>第六章 交流阻抗方法</b> .....                     | (213) |
| § 6.1 电解池的等效阻抗 .....                        | (213) |
| § 6.2 交变电流信号所引起的表面浓度波动和电极反应完全可逆时的电解阻抗 ..... | (216) |
| § 6.3 电化学步骤和表面转化步骤对电解阻抗的影响 .....            | (220) |
| § 6.4 表示电极交流阻抗的“复数平面图” .....                | (224) |
| § 6.5 测量电化学体系阻抗的时域方法与频域方法 .....             | (227) |
| § 6.6 有关电化学阻抗谱数据处理若干问题的讨论 .....             | (229) |
| § 6.7 利用非线性响应测量电化学反应的动力学参数 .....            | (231) |
| 参考文献 .....                                  | (234) |
| <b>第七章 若干重要电极过程的反应机理与电化学催化</b> .....        | (236) |
| § 7.1 氢析出反应 .....                           | (236) |
| § 7.1.1 基本实验规律 .....                        | (237) |
| § 7.1.2 氢析出过程的可能反应机理 .....                  | (237) |
| § 7.1.3 汞电极上的氢析出反应机理 .....                  | (239) |
| § 7.1.4 在低超电势和中超电势金属电极上的氢析出反应机理 .....       | (244) |
| § 7.1.5 氢析出反应的电化学催化 .....                   | (249) |
| § 7.1.6 氢的阳极氧化 .....                        | (253) |
| § 7.2 氧还原反应 .....                           | (257) |

|                                          |              |
|------------------------------------------|--------------|
| § 7.2.1 氧还原反应的“直接四电子”与“二电子”途径 .....      | (258)        |
| § 7.2.2 混合“二电子”/“直接四电子”反应的 RRDE 研究 ..... | (262)        |
| § 7.2.3 若干电极上的实验结果及其分析 .....             | (267)        |
| § 7.2.4 氧还原反应的电催化 .....                  | (271)        |
| § 7.3 甲醇的电化学氧化 .....                     | (274)        |
| § 7.3.1 基本实验现象 .....                     | (275)        |
| § 7.3.2 甲醇阳极氧化时在铂电极上形成的吸附态中间粒子 .....     | (276)        |
| § 7.3.3 甲醇的电氧化机理与电催化 .....               | (279)        |
| § 7.3.4 适用于直接甲醇燃料电池的氧阴极催化剂 .....         | (280)        |
| § 7.4 氯的阳极析出反应 .....                     | (281)        |
| 参考文献 .....                               | (285)        |
| <b>第八章 金属电极过程</b> .....                  | <b>(288)</b> |
| § 8.1 研究金属电极过程时所遇到的特殊问题 .....            | (288)        |
| § 8.2 有关金属离子还原过程的若干基本实验事实 .....          | (289)        |
| § 8.3 简单金属离子的还原过程与阴离子的影响 .....           | (291)        |
| § 8.4 金属络离子的还原 .....                     | (295)        |
| § 8.5 有机表面活性物质对金属还原过程的影响 .....           | (298)        |
| § 8.6 电结晶过程的动力学 .....                    | (301)        |
| § 8.6.1 未完成晶面上的生长过程 .....                | (302)        |
| § 8.6.2 平整晶面上晶核的形成与生长 .....              | (306)        |
| § 8.6.3 实际晶面的生长过程 .....                  | (310)        |
| § 8.7 有关电极表面上金属沉积速度分布的若干问题 .....         | (311)        |
| § 8.7.1 金属沉积速度的宏观分布 .....                | (311)        |
| § 8.7.2 整平剂与光亮剂的作用机理 .....               | (313)        |
| § 8.7.3 突出生长 .....                       | (314)        |
| § 8.8 金属的欠电势沉积 .....                     | (315)        |
| § 8.9 金属的阳极溶解与钝化现象 .....                 | (317)        |
| § 8.9.1 正常的金属阳极溶解 .....                  | (318)        |
| § 8.9.2 金属的表面钝化 .....                    | (320)        |
| § 8.10 不通过外电流时金属的溶解过程(“自溶解”过程) .....     | (329)        |
| § 8.10.1 金属电极反应交换电流密度较大的体系 .....         | (331)        |
| § 8.10.2 金属电极反应交换电流密度较小的体系 .....         | (332)        |
| § 8.10.3 由氧化剂扩散速度控制的金属自溶解过程 .....        | (334)        |
| § 8.10.4 易钝化金属的自溶解过程 .....               | (335)        |

|                                      |              |
|--------------------------------------|--------------|
| § 8.10.5 缝隙腐蚀 .....                  | (336)        |
| § 8.10.6 金属缓蚀剂 .....                 | (337)        |
| § 8.11 通过外电流对金属自溶解速度的影响 .....        | (338)        |
| § 8.12 金属自溶解速度的电化学测定 .....           | (340)        |
| § 8.12.1 极化曲线外推法 .....               | (340)        |
| § 8.12.2 线性极化法 .....                 | (341)        |
| 参考文献 .....                           | (342)        |
| <b>第九章 多孔电极</b> .....                | <b>(345)</b> |
| § 9.1 多孔电极简介 .....                   | (345)        |
| § 9.2 多孔体的基本结构和传输参数 .....            | (346)        |
| § 9.3 全浸没多孔电极 .....                  | (348)        |
| § 9.3.1 固、液相电阻所引起的不均匀极化 .....        | (348)        |
| § 9.3.2 粉层中反应粒子浓度变化所引起的不均匀极化 .....   | (353)        |
| § 9.3.3 电化学活性粒子组成的多孔电极 .....         | (356)        |
| § 9.4 气体扩散电极 .....                   | (358)        |
| § 9.4.1 高效气体电极的反应机理——薄液膜理论 .....     | (358)        |
| § 9.4.2 高效气体电极的结构 .....              | (359)        |
| § 9.4.3 气体扩散电极中气、液相的传质能力 .....       | (361)        |
| § 9.4.4 气体扩散电极极化的模型 .....            | (362)        |
| § 9.5 “多孔电极/固态聚合物电解质膜”界面上的反应机理 ..... | (364)        |
| § 9.6 粉末微电极 .....                    | (368)        |
| § 9.6.1 粉末微电极的制备方法与特点 .....          | (368)        |
| § 9.6.2 电催化粉末微电极 .....               | (369)        |
| § 9.6.3 电活性粉末微电极 .....               | (371)        |
| § 9.6.4 粉末微电极上的“薄层电流”与“吸附电流” .....   | (374)        |
| 参考文献 .....                           | (376)        |
| <b>第十章 固态化合物电极活性材料的电化学</b> .....     | <b>(378)</b> |
| § 10.1 固态化合物中的电子和离子导电现象 .....        | (378)        |
| § 10.1.1 固体中的电子状态 .....              | (378)        |
| § 10.1.2 固态化合物中的离子导电过程 .....         | (380)        |
| § 10.1.3 化学掺杂的效果 .....               | (382)        |
| § 10.2 “固态化合物电极/溶液”界面 .....          | (384)        |
| § 10.2.1 “半导体/溶液”界面的能带描述 .....       | (385)        |
| § 10.2.2 固/液界面上的表面态 .....            | (387)        |

---

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| § 10.2.3 “氧化物电极/溶液界面”的化学描述 .....  | (389) |
| § 10.3 固态化合物参加的电化学过程 .....        | (392) |
| § 10.3.1 结构发生重大变化的电极体系 .....      | (393) |
| § 10.3.2 活性材料结构基本保持不变的电极体系 .....  | (398) |
| § 10.4 嵌入型电极反应 .....              | (402) |
| § 10.4.1 嵌入型电极过程 .....            | (402) |
| § 10.4.2 嵌入化合物的结构特征 .....         | (403) |
| § 10.4.3 嵌入反应中的电子 .....           | (404) |
| § 10.4.4 嵌入型电极的热力学 .....          | (406) |
| § 10.4.5 嵌入反应的动力学特征与测量 .....      | (407) |
| § 10.5 电化学活性聚合物 .....             | (410) |
| § 10.5.1 聚合物的导电性质 .....           | (410) |
| § 10.5.2 电化学掺杂反应 .....            | (413) |
| § 10.5.3 电化学活性聚合物电极的结构和反应类型 ..... | (415) |
| § 10.6 固体电极的光电化学 .....            | (418) |
| § 10.6.1 半导体电极表面的光电效应 .....       | (418) |
| § 10.6.2 典型的光电化学反应过程 .....        | (421) |
| 参考文献 .....                        | (424) |
| 主题索引 .....                        | (426) |



# 第一章 绪 论

## § 1.1 电极过程动力学的发展

20 世纪 40 年代以来,电化学科学的主要发展方向是电极过程动力学。所谓电极过程系指在电子导体与离子导体二者之间的界面上进行的过程,包括在电化学反应器(如各种化学电池、工业电槽、实验电化学装置等)中的过程,也包括并非在电化学反应器中进行的一些过程,如金属在电解质溶液中的腐蚀过程等。因此,电极过程动力学一方面是一门基础学科,一直在不断以新的概念和新的实验方法来加深对这一界面的认识;另一方面,它在化学工业、能源研究、材料科学和环境保护等许多重要领域中有广泛的应用。在登月飞行中首先得到实际应用的燃料电池,近年来正在迅速发展成为新一代汽车的动力源。卤碱工业中高效钽钛阳极和离子交换膜电解槽已广泛推广使用。最初用于心脏起搏器的高度可靠的锂电池已发展成为便携式电器中首选的高比能二次电池。这些都是电化学科学和工艺发展的几个比较突出的例子。正是这些应用背景,使电化学科学的发展具有强大的生命力。近几十年来,这一学科一直在快速纵深发展,并形成了一系列新的学科方向,如半导体电化学和光电化学、生物电化学、波谱电化学等等。

若是仔细地考察电极过程动力学的发展过程,则大致可以看到下列一些发展阶段:

虽然早在 1905 年 Tafel 就根据实验结果总结出半对数极化曲线公式<sup>[1]</sup>,其后 Butler<sup>[2]</sup>和 Erdey-Gruz, Volmer<sup>[3]</sup>等人在 20 世纪 30 年代初期已根据电极电势对电极反应活化能的影响提出了电极反应动力学的基本公式,但电极过程动力学这一学科的主要形成时期是从 40 年代中期开始的。其中苏联 Фрумкин 学派抓住了电极和溶液的净化对电极反应动力学数据重现性有重大影响这一关键问题,首先从实验技术上开辟了新局面。他们还在分析和总结大量实验数据的基础上证实了迟缓放电理论,并着重研究了双电层结构和各类吸附现象对电极反应速度的影响<sup>[4]</sup>。稍后,当时在英国的 Bockris, Parsons, Conway 等人也在同一领域作出了奠基性的工作<sup>[5,6]</sup>。同一时期, Grahame 开创了用滴汞电极研究“电极/溶液”界面的系统工作。文献[7]至今仍然不失为界面研究工作的典范。

20 世纪 50 年代是经典电化学方法蓬勃发展和全球性电化学研究队伍迅速扩