

Electrochemistry



电化学

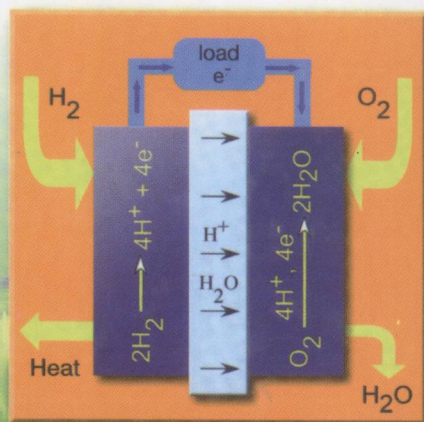
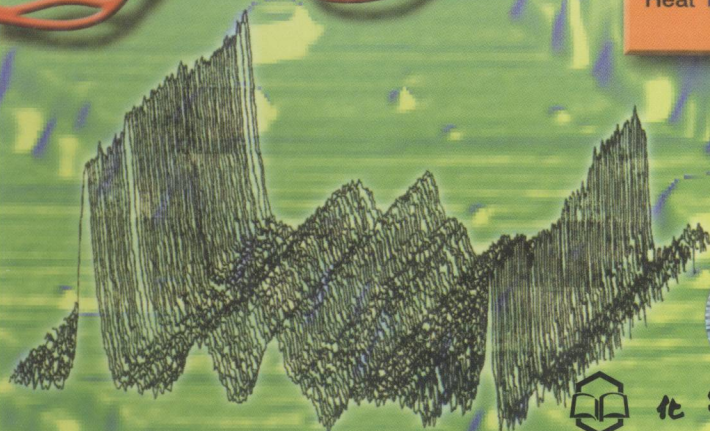
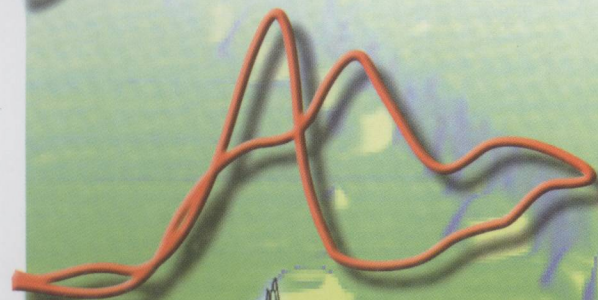
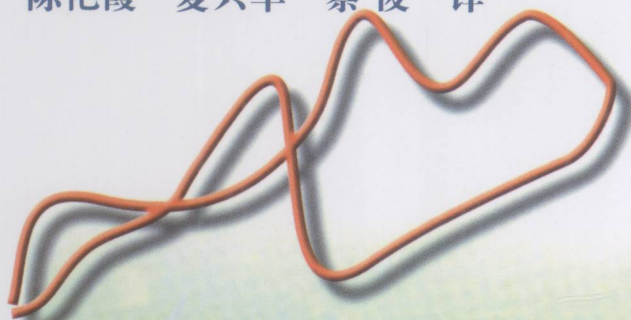
(原著第二版)

[德] 卡尔·H. 哈曼 (Carl H. Hamann)

[英] 安德鲁·哈姆内特 (Andrew Hamnett) 著

[德] 沃尔夫·菲尔施蒂希 (Wolf Vielstich)

陈艳霞 夏兴华 蔡俊 译



化学工业出版社

Electrochemistry

电化学

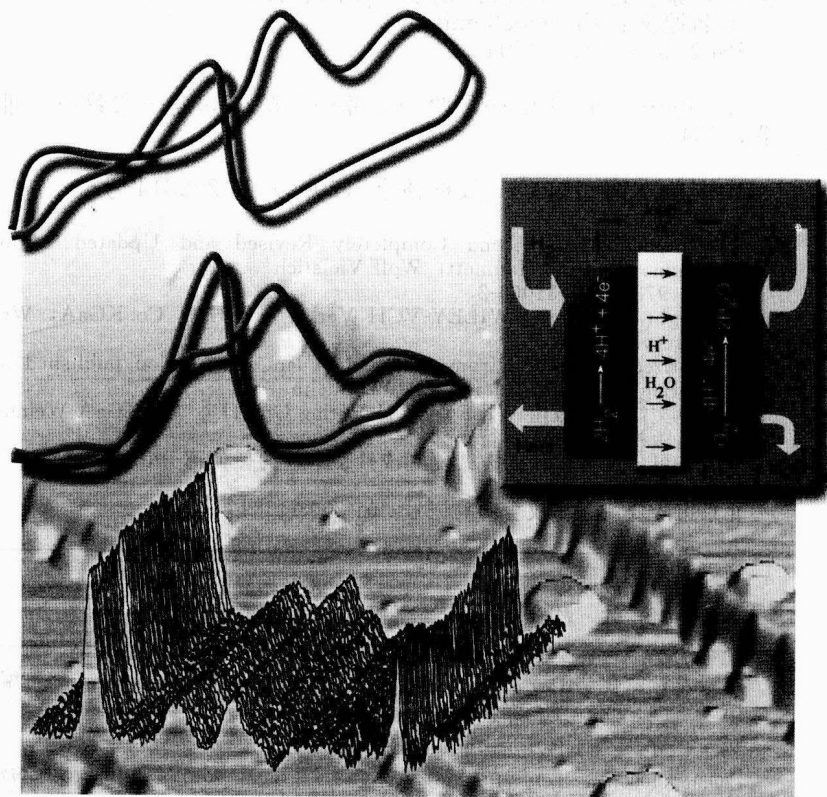
(原著第二版)

[德] 卡尔·H. 哈曼 (Carl H. Hamann)

[英] 安德鲁·哈姆内特 (Andrew Hamnett) 著

[德] 沃尔夫·菲尔施蒂希 (Wolf Vielstich)

陈艳霞 夏兴华 蔡俊 译



化学工业出版社

· 北京 ·

本书为 Wiley-VCH 公司出版的经典教科书《电化学》第二版。为了将现代电化学的概貌和前沿呈现给读者,作者对原著第一版进行了全面和彻底的更新。本书介绍了物理化学的基本概念及其在不同科研领域中的延伸和拓展,例如半导体、生物电化学、电催化、新溶剂和新材料、新的理论研究方法以及电化学振荡体系等。贯穿本书的中心思想是突出电化学在当代工业中的最新应用,例如燃料电池、锂电池、超级电容器和实用型电催化剂等。

本书全面而深入地介绍了电化学的各种研究方法,包括传统的电化学技术以及现代的光学、谱学、质谱和扫描探测技术。因此,本书可以作为化学、化工、材料学和物理学专业学生和科研工作者的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

电化学:第2版./[德]哈曼(Hamann, C. H.),[英]哈姆内特(Hamnett, A.),[德]菲尔施蒂希(Vielstich, W.)著;陈艳霞,夏兴华,蔡俊译.—北京:化学工业出版社,2010.1

书名原文:Electrochemistry

ISBN 978-7-122-07045-6

I. 电… II. ①哈…②哈…③菲…④陈…⑤夏…⑥蔡… III. 电化学
IV. 0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 202814 号

Electrochemistry, Second Completely Revised and Updated edition/by Carl H. Hamann, Andrew Hamnett, Wolf Vielstich

ISBN 978-3-527-31069-2

Copyright © 2007 by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

本书中文简体字版由 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分,违者必究。

北京市版权局著作权合同登记号:01-2008-1689

责任编辑:成荣霞

文字编辑:刘志茹

责任校对:陈静

装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张26¼ 字数517千字 2010年1月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:88.00 元

版权所有 违者必究

译者前言

本书为英文原著“Electrochemistry”第二版的中文翻译稿。原著第一版于1998年由Wiley-VCH公司出版,内容涉及了电化学基本概念、基本原理与研究方法、电催化、固体电解质、工业电化学过程、化学电源以及电分析等十分广泛的领域。2008年,原作者根据第一版发行后读者的意见并结合电化学近年来的飞速发展,对许多章节进行了重新撰写而出版了该书的第二版,基本涵盖当前国际电化学最前沿发展的状况,例如谱学电化学、电分析、现代工业生产技术、化学电源/燃料电池、微/纳米技术等。本书最大的特点是简明扼要又通俗易懂地介绍了电化学的基本概念、基本原理和研究方法;在介绍电化学的有关应用时将着重点放在人们普遍关注的能源技术应用方面,不但深入浅出地将电化学的基本原理和方法贯穿其中,而且引用了很多最新的研究成果。可以帮助读者在掌握电化学的基本方法和原理的同时,又能了解到电化学领域的近期研究热点,在国际电化学界很受欢迎。该书对大学三、四年级本科生或研究生以及电化学专业研究人员来说,是一本很好的电化学教材和参考书。

受原作者之一,德国电化学界的资深专家 Vielstich 教授的邀请,我们从2006年秋季开始翻译原著的第一版,本书的翻译过程中,Vielstich 教授等又对原著第一版进行了进一步的修改和扩展,我们又根据修订的第二版进行了重新审议。译者在翻译过程中遇到的一些不明之处或有不同意见之处都及时与 Vielstich 教授进行讨论和交流,以保证译稿的准确性,在此译者谨向 Vielstich 教授致以诚挚的谢意。但由于我们水平有限,书中难免会有疏漏之处,欢迎各位读者提出宝贵意见和建议。

本译著第一、二章由南京大学的夏兴华教授,第三至十章由中国科学技术大学陈艳霞和蔡俊分别负责翻译,蔡俊还负责了第三至十章全部插图的绘制和中文标注工作。日本北海道大学催化研究中心的叶深准教授、中国科学技术大学的王文楼副教授以及谱学电化学实验室的全体同学认真、仔细地阅读了本译著的初稿,并提出了宝贵的修改意见,在此对他们致以诚挚的谢意。本书的责任编辑等工作人员为提高本书的编辑出版质量做出了大量细致的工作,在此译者也对他们的支持和努力表示衷心的感谢。

译者

二〇〇九年九月

中 译 本 序

我们三人合著的电化学专业教科书“Electrochemistry”自从1998年由Wiley-VCH出版以后,受到了读者的广泛好评。在此基础上,我们又对原著进行了改进,于2007年出版了该书的第二版。我们非常高兴地看到,该书最新版的中译本,在我们的好友和同事陈艳霞教授、夏兴华教授以及蔡俊教授的不懈努力下,今天终于能和中国读者见面了。希望该书在帮助中国相关专业的广大科研工作者和学生们在掌握电化学基本原理的同时,也能够快速了解现代电化学在工业生产以及日常生活中的广泛应用。

在电化学理论发展日臻完善的今天,电化学学科的发展已大大超越了传统电化学的研究范畴。现代电化学侧重于利用各种原位的谱学电化学研究方法,从原子、分子层面上获取电化学界面的结构、电极反应机理及动力学的有关信息;另外,现代电化学发展的一个重要趋势是通过电化学理论和研究方法与生命科学、材料科学、能源科学等研究领域的结合,衍生出一批新兴交叉学科领域。

本书在概述了电化学基本原理的基础上,详细阐述了各种原子、分子水平的电化学研究方法,重点介绍了电化学清洁能源技术,尤其是燃料电池的基本原理以及当今发展动态,另外,也尽可能多地介绍了上述各交叉领域的最新研究成果。全书共分10章,内容包括组成电化学体系的溶液和电极的基本性质、电极/溶液界面结构和性质、电极过程动力学、电化学研究方法,特别是最近建立起来的电化学研究方法和固态电化学体系的基本性质,以及应用电化学的基本原理、电极过程和基于电化学原理的各种化工技术,诸如化学电源、工业电解、金属电沉积、表面处理与防护以及电分析化学等应用领域。

我们谨以此书献给广大的中国读者,并希望该书能够为中国电化学及其相关领域(包括能源、材料和生命等领域)科研工作者以及学生们提供一些帮助和支持!

Carl H. Hamann

Andrew Hamnett

Wolf Vielstich

2009年8月

第 二 版 序

本书第二版的出版距离第一版的发行时间已近十年，在此期间，电化学前沿又扩展到了更广泛的科学领域，并得到了飞速的发展。现代电化学所涉及和影响的领域离传统电化学关注的焦点已越来越远，所以，这就要求当代的电化学家们必须将他们的专业知识范围及时扩展到这些新的领域，例如，二三十年前，除了某些光学技术，光谱学与电化学基本没有什么交叉，如今光谱学却在电化学领域中起着极其重要的作用，这方面的内容也占据了本书很大的篇幅。在电化学基础理论领域，利用量子力学从头算的方法，我们已经可以计算出电极表面附近分子的基元过程并提供这些分子有关行为的直接信息，在不久之前这方面的研究中我们还只能以较粗糙的近似法来建立相关模型。扫描隧道显微镜的发明使我们有能力研究表面上的原子和分子的结构，以及界面结构是如何随电势和电解质溶液而变化的。另外，它也为我们研究诸如腐蚀这类与电极表面晶体结构上的非均一性密切相关的电化学过程提供了新的信息。一些为其他目的开发的新型材料也让我们开发了很多电化学新技术，例如低温固体燃料电池，反过来，电化学家开发的新材料，如电活性聚合物，也将对其他很多学科领域及技术产生广泛而深远的影响。

我们在本版改编过程中尝试将这些新的热点内容增加进来。同时，为了避免新增内容影响本书整体的简洁性，我们对前一版在内容上进行了必要的调整，删除了一些过时的材料，并保证其不会对阅读和理解本版内容造成困难。与前一版相比，本版前几章的主要更新在于引进了基于量子力学从头算的理论方法的一些新思想。这是一个崭新及重要的领域，且已取得了一些令人激动的成果。第四和第五章在保持物理化学核心思想的同时，增加了许多能够反映当代技术、方法的新内容，并新增了一节生物电化学，突出了与长程电荷传递相关的电化学行为特性。第六章有关机理方面的内容经过了重写，例如，对甲醇和 CO 的电氧化机理方面的解释基本体现了该领域一些最新研究成果。另外，我们还增加了电化学聚合反应和电化学振荡等内容。第七章新增了当代电池中常用的固体电解质膜的最新研究进展，还简要介绍了室温熔融盐研究领域的一些重要成果。第八、九、十章更新了前一版中介绍的各种电化学技术，融入了这些技术的新进展。我们非常关注生物电化学领域的成果对未来各种传感器研制方面的深远影响，同时，我们也坚信电化学科学必将对其他学科的进一步发展提供可靠的支持和帮助。

本书第一版的英文版本是由 A. Hamnett 翻译和修订了由 C. H. Hamann 和 W. Vielstich 撰写的德文《电化学》第三版，这两个语言版本均于 1998 年出版发行。C. H. Hamann 负责了该书德文第四版的编撰工作，该版本于 2005 年出版，

W. Vielstich 和 A. Hamnett 负责了本书英文第二版的编撰工作。所以，这两个语言版本在内容上有所差异。

作者感谢所有为本书提供帮助的人们，并特别感谢 Teresa Iwasita 和 Paul Christensen 教授，他们无私地抽出宝贵时间阅读了本书许多章节，并提出了宝贵的意见。感谢 Cordoba 大学的 Velia Solis 教授对生物电化学一节的帮助，同样也感谢 Hamilton Valera 博士、Demetrius Profeti 博士、Roberto Batista de Lima 博士、Bruno Carreira Batista 博士和 Eduardo Ciapina 博士的帮助。最后，我们还要感谢本书第一版读者的批评指正。

Carl H. Hamann

Andrew Hamnett

Wolf Vielstich

2007 年 1 月

书中采用的符号和单位

符号

a_i	活度
A	面积
A_v	单位池体积的电极表面积
c	浓度
C	电容
C_D	双电层电容
C_d	微分电容
C_S^{th}	理论比电容
e_0	元电荷
E	电势
E_0	开路电势
E^0	标准电势
E_r	静电势
E_{PZC}	零电荷电势
E_c	池压
$E_{c,0}$	开路电压, EMF
E_c^0	热力学池压
E_D	分解电压
E	电场
F	法拉第
F	法拉第常数
F	力
G	摩尔自由能
$\Delta_f G$	反应的摩尔自由能
$\Delta_f G^0$	反应的标准摩尔自由能
i	电流
i_0	交换电流
I	离子强度
j	电流密度
j_0	交换电流密度

j_0^0	标准交换电流密度
k_r, k_d	速率常数
k_B	玻耳兹曼常数
L	电导, 膜厚
m	质量摩尔浓度
m^0	标准质量摩尔浓度
M	摩尔质量
N_A	阿伏加德罗常数
Q	电荷
q_i	粒子荷电
r	半径
$\mathbf{r}$	矢量
R	摩尔气体常数
R	电阻
R_i	内阻
R_E	电解(质、液)电阻
R_e	外阻
R_{CT}	电荷转移电阻
RF	粗糙因子, 实际表面
RHE	可逆氢电极(采用与研究体系相同的溶液作为氢电极的溶液)
S	熵
SCE	饱和甘汞电极
SHE	标准氢电极
t^+, t^-	迁移数
U	相互作用能
u	迁移率
v	速度
z	电荷数
Z	阻抗
α	解离度
β	传递系数(非对称参量)
δ_N	能斯特扩散层
δ_{Pr}	普朗特层
δ_R	反应层
ϵ_r	相对介电常数

ϵ_0	真空介电常数
κ_1	离子电导率
κ^{-1}	离子云半径
Λ	摩尔电导率
Λ_0	极限摩尔电导率
Λ_{eq}	当量电导率
λ^+, λ^-	离子电导率
λ_0^+, λ_0^-	当量离子电导率
μ_i	化学势
$\tilde{\mu}_i$	电化学势
μ_i^{0+}	具有标准质量摩尔浓度为 m^0 的离子间无相互作用的假想溶液的化学势
ν	运动黏度
ν_i	反应物的化学计量数
φ	内电势
φ_S	溶液内电势
φ_M	金属内电势
φ_{OHP}	外 Helmholtz 面电势
φ_{mix}	混合电势
$\Delta\varphi$	内电势差
$\Delta\varphi_{diff}$	扩散电势
$\Delta\varphi_H$	Helmholtz 层电压降
$\Delta\varphi_S$	液接电势
$\Delta\varphi_{SC}$	外加反向电压下半导体的内电压降
γ	表面张力
γ_i	活度系数
η	超电势
η_r	反应的超电势
η	黏度
ρ	电阻率
ρ	密度
θ	吸附物的覆盖度

单位

力=质量×加速度

能量=力×距离=功

$$1\text{N}=1\text{kg}\cdot\text{m}/\text{s}^2$$

$$1\text{V}\cdot\text{A}\cdot\text{s}=1\text{W}\cdot\text{s}=1\text{J}=1\text{N}\cdot\text{m}=10^7\text{erg}$$

$$1\text{eV}=1.602\times 10^{-19}\text{J}$$

压力

$$1\text{cal}=4.1868\text{J}$$

$$1\text{Pa}=1\text{N}/\text{m}^2$$

$$1\text{bar}=10\text{N}/\text{cm}^2=10^5\text{N}/\text{m}^2=10^5\text{Pa}$$

$$1\text{atm}=1013\text{mbar}=760\text{Torr}$$

电荷

$$1\text{C}=1\text{A}\cdot\text{s}$$

电容

$$1\text{F}=1\text{A}\cdot\text{s}/\text{V}$$

基础物理常数

真空中的光束

$$c=2.99792\times10^8\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$$

基本电荷

$$e_0=1.60218\times10^{-19}\text{C}$$

阿伏加德罗常数

$$N_A=6.022\times10^{23}\text{mol}^{-1}$$

法拉第常数

$$F=N_Ae=0.964853\times10^{15}\text{C}\cdot\text{mol}^{-1}$$

玻耳兹曼常数

$$k_B=1.38065\times10^{-23}\text{J}\cdot\text{K}^{-1}$$

气体常数

$$R=N_Ak_B=8.31447\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

真空介电常数

$$\epsilon_0=8.85419\times10^{-12}\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{V}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$$

25℃(298.15K)温度下

$$RT/F=k_BT/e=25.693\text{mV}$$

$$2.303RT/F=59.16\text{mV}$$

$$k_BT=4.116\times10^{21}\text{J}$$

$$RT=N_Ak_BT=2.478\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}=592\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$$

一个单层的原子数

$$\text{Au}(111)=1.5\times10^{15}\text{原子}\cdot\text{cm}^{-2}$$

常用数学关系

$$e=2.71828$$

$$e^{ix}=\cos x+i\sin x$$

$$e^x=1+x+x^2/2!+x^3/3!+\dots$$

$$\pi=3.14159$$

$$\frac{dx^n}{dx}=nx^{n-1}; \frac{d\ln x}{dx}=\frac{1}{x}; \frac{d(e^{ax})}{dx}=ae^{ax}$$

目 录

书中采用的符号和单位

第 1 章 基础、定义和概念	1
1.1 离子、电解质和电荷的量子化	1
1.2 电化学池中从电子导电到离子导电的转换	2
1.3 电解池与原电池：分解电势与电动势 (<i>emf</i>)	4
1.4 法拉第定律	5
1.5 量度单位制	7
参考文献	9
第 2 章 电导率和离子间的相互作用	10
2.1 电解质基础	10
2.1.1 电解质导电的基本概念	10
2.1.2 电解质溶液电导的测量	11
2.1.3 电导率	14
2.1.4 电导率值	15
2.2 电解质电导率的经验定律	16
2.2.1 电导率与浓度的关系	16
2.2.2 摩尔电导率和当量电导率	16
2.2.3 科尔劳施定律和强电解质极限电导率的测定	17
2.2.4 自由离子独立迁移定律和弱电解质摩尔电导率的测定	19
2.3 离子迁移率和希托夫传输	20
2.3.1 迁移数以及离子极限电导的测定	20
2.3.2 离子迁移数的实验测定	22
2.3.3 迁移数和离子极限电导的数值	23
2.3.4 离子水化作用	23
2.3.5 质子异常的电导率, H_3O^+ 的结构和质子水合数	25
2.3.6 离子迁移速率和离子半径的测定：瓦尔登法则	27
2.4 电解质电导理论（稀电解质溶液的德拜-休克尔-昂萨格理论）	28
2.4.1 模型描述：离子氛、弛豫效应和电泳效应	28
2.4.2 计算中心离子和离子氛产生的电势：离子强度、离子半径和离子云 ...	29
2.4.3 适用于稀电解质溶液电导的德拜-昂萨格方程	32
2.4.4 交流电场和强电场对电解质电导的影响	34
2.5 电化学中的活度概念	34

2.5.1	活度系数	34
2.5.2	计算浓度依赖的活度系数	35
2.5.3	浓电解质溶液的活度系数	38
2.6	弱电解质性质	46
2.6.1	奥斯特瓦尔德稀释定律	46
2.6.2	电离受电场的影响	48
2.7	pH 值的定义和缓冲溶液	48
2.8	非水溶液	51
2.8.1	非水溶剂中的离子溶化作用	51
2.8.2	非水溶液电解质的电导率	52
2.8.3	含质子非水溶液的 pH-标度	53
2.9	电导率测量的应用	54
2.9.1	水的离子积的测定	54
2.9.2	难溶盐溶度积的测定	55
2.9.3	难溶盐溶解热的测定	55
2.9.4	弱电解质热力学电离平衡常数的测定	55
2.9.5	电导滴定原理	56
	参考文献	57
第 3 章	电极电势和相边界的双电层结构	58
3.1	电极电势及其与浓度、气体压力和温度的关系	58
3.1.1	电池的电动势和化学反应的最大可用能量	58
3.1.2	电极电势的本质, Galvanic 电势差和电化学势	59
3.1.3	电极电势以及金属与含该金属离子的溶液间的平衡电势差的 计算——Nernst 方程	61
3.1.4	氧化还原电极的 Nernst 方程	61
3.1.5	气体电极的 Nernst 方程	63
3.1.6	电极电势和电池电动势的测定	63
3.1.7	原电池的示意表示	64
3.1.8	从热力学数据计算电池的电动势	66
3.1.9	电动势与温度的关系	67
3.1.10	电池电动势与压力的关系——水溶液电解时的残余电流	68
3.1.11	参比电极与电化学序列	70
3.1.12	第二类参比电极	73
3.1.13	非水溶剂中的电化学序列	76
3.1.14	非水溶剂的参比电极以及工作的电势范围	78
3.2	液接电势	78
3.2.1	液接电势的起源	78

3.2.2	扩散电势的计算	80
3.2.3	有或没有迁移的浓差电池	81
3.2.4	Henderson 方程	82
3.2.5	扩散电势的消除	83
3.3	膜电势	84
3.4	双电层和电动力学效应	86
3.4.1	Helmholtz 和扩散双电层: Zeta-电势	86
3.4.2	离子、偶极和中性分子的吸附——零电荷电势	89
3.4.3	双电层电容	89
3.4.4	电化学双电层的一些数据	91
3.4.5	电毛细现象	92
3.4.6	电动力学效应——电泳、电渗析、Dorn 效应以及离子流电压	94
3.4.7	双电层的理论研究	96
3.5	半导体电极的电势及相边界行为	98
3.5.1	金属导体、半导体和绝缘体	98
3.5.2	半导体电极的电化学平衡	101
3.6	电势差测量的应用	102
3.6.1	标准电势与平均活度系数的测定	102
3.6.2	难溶盐的溶度积	104
3.6.3	水的离子积的确定	104
3.6.4	弱酸的解离常数	105
3.6.5	热力学状态函数 ($\Delta_r G^\circ$ 、 $\Delta_r H^\circ$ 和 $\Delta_r S^\circ$) 以及化学反应相应的平衡常数的确定	106
3.6.6	用氢电极来测量 pH 值	107
3.6.7	用玻璃电极测量 pH 值	110
3.6.8	电势滴定的原理	113
	参考文献	114
第 4 章	电势与电流	115
4.1	流过电流时的电池电压与电极电势的概述	115
4.1.1	超电势的概念	117
4.1.2	超电势的测量: 单电极的电流-电势曲线	117
4.2	伏安曲线中的电荷转移区	118
4.2.1	借助 Arrhenius 方程来理解电荷转移控制下的电流-电势曲线	119
4.2.2	交换电流密度 j_0 与不对称因子 β 的意义	122
4.2.3	交换电流密度与浓度的关系	124
4.2.4	涉及多电子连续转移的电极反应	125
4.2.5	耦合化学平衡的电荷转移: 电化学反应级数	127

4.2.6	有关电荷转移问题的进一步理论考虑	133
4.2.7	活化参数的确定以及电化学反应与温度的关系	136
4.3	浓差超电势——物质的传质对伏安曲线的影响	137
4.3.1	浓差超电势与 Butler-Volmer 方程式的关系	138
4.3.2	扩散超电势与扩散层	138
4.3.3	在恒电势和恒定表面浓度 c^* 下的电流-时间关系	140
4.3.4	在恒电流条件下的电势-时间关系：恒电流电解法	141
4.3.5	对流传质与旋转电极	142
4.3.6	通过电迁移的传质过程：Nernst-Plank 方程	147
4.3.7	球形扩散	147
4.3.8	微电极	149
4.4	同时发生的化学过程对伏安曲线的影响	151
4.4.1	反应超电势、反应极限电流和反应层厚度	151
4.5	吸附过程	154
4.5.1	吸附等温线的几种形式	154
4.5.2	吸附焓和 Pauling 公式	156
4.5.3	电流-电势行为和吸附极限电流	157
4.5.4	交换电流密度与吸附焓的关系，火山曲线	158
4.6	电化学结晶-金属的沉积与溶解	158
4.6.1	金属沉积的简单模型	159
4.6.2	螺旋位错存在下的晶体生长	162
4.6.3	欠电势沉积	163
4.6.4	金属溶解与钝化的反应动力学	164
4.6.5	电化学材料科学与电化学表面技术	166
4.7	混合电极与腐蚀	168
4.7.1	酸腐蚀的机理	168
4.7.2	氧腐蚀	169
4.7.3	电势-pH 值关系图 (Pourbaix 图)	170
4.7.4	腐蚀防护	171
4.8	半导体电极上的电流	173
4.8.1	半导体上的光效应	174
4.8.2	光电化学	175
4.8.3	光伏电池	176
4.8.4	太阳光能的捕获利用	177
4.8.5	利用光电化学技术消毒	179
4.9	生物电化学	180
4.9.1	一种典型的氧化还原酶：葡萄糖氧化酶的生物电化学	181

4.9.2 几种生物物质的电化学研究	182
参考文献	186
第5章 电极/电解液界面的研究方法	190
5.1 稳态伏安曲线的测量	190
5.1.1 恒电位仪	190
5.1.2 利用电势阶跃法测量反应动力学数据	191
5.1.3 有效控制传质条件下的测量	192
5.1.4 利用湍流对快速反应进行稳态测量	194
5.2 准稳态测量方法	196
5.2.1 循环伏安法: 研究电极吸附和电极过程的电化学谱学法	197
5.2.2 交流 (AC) 测量法	209
5.3 研究电极表面吸附层的电化学方法	219
5.3.1 测量流过的电量	220
5.3.2 电容的测量	221
5.4 谱学电化学及其他非经典研究方法	222
5.4.1 序言	222
5.4.2 红外谱学电化学	224
5.4.3 电子自旋共振	230
5.4.4 电化学质谱	234
5.4.5 其他重要的测量方法	242
5.4.6 扫描显微技术	243
5.5 纳米结构的制备, 扫描隧道显微镜与向真空转移的结合	247
5.5.1 利用 STM 针尖制备纳米结构: SECM 实验	247
5.5.2 扫描隧道显微镜技术与向真空转移的结合	248
5.6 光学方法	250
5.6.1 椭圆偏振技术	251
5.6.2 XAS、SXS 和 XANES	254
参考文献	256
第6章 电催化与反应机理	259
6.1 电催化概述	259
6.2 氢电极	261
6.2.1 吸附中间产物对伏安曲线的影响	262
6.2.2 溶液 pH 值和催化剂表面状态的影响	263
6.2.3 铂电极上氢的氧化及氧的化学吸附	264
6.3 氧电极反应	265
6.3.1 利用旋转环-盘电极研究氧的还原反应	266
6.4 甲醇氧化	267

6.4.1	甲醇在酸性电解液中氧化的平行反应途径	268
6.4.2	甲醇吸附	269
6.4.3	甲醇氧化的反应产物及吸附的中间产物	269
6.4.4	表面结构及吸附阴离子的影响	271
6.4.5	甲醇氧化反应的机理	271
6.4.6	甲醇氧化的催化促进剂	272
6.5	CO 在铂电极表面的氧化反应	273
6.5.1	吸附在 Pt(111) 表面上的 CO 的表面结构的确定	274
6.5.2	溶解 CO 存在时 CO 的氧化	275
6.5.3	CO 氧化: Langmuir-Hinshelwood 机理	276
6.5.4	CO 在高过电势时的氧化、传质和氧覆盖度的影响	277
6.6	将乙醇的化学能转化为电能	278
6.7	有机电化学中的反应机理	279
6.7.1	一般事项	279
6.7.2	有机电化学电极过程分类	280
6.7.3	氧化过程: 电极电势、反应中间物和最终产物	282
6.7.4	还原过程: 电极电势、反应中间物和最终产物	283
6.7.5	更多的电有机反应及电极表面的影响	284
6.7.6	电化学聚合	285
6.8	电化学体系中的振荡	287
	参考文献	289
第 7 章	固体及熔融盐离子导体电解质	291
7.1	离子导电固体	291
7.1.1	固体中离子导电的原因	291
7.1.2	固体电极上的电流电压测量	293
7.2	固体聚合物膜电解质 (SPE's)	295
7.2.1	固体聚合物电解质膜体系的电流/电压测量	296
7.2.2	其他聚合物膜	296
7.3	离子导体熔融物	299
7.3.1	导电性	299
7.3.2	电流-电压研究	300
7.3.3	高温熔融物的其他应用	301
7.3.4	室温熔融盐	301
	参考文献	302
第 8 章	工业电化学过程	304
8.1	简介	304
8.1.1	电化学过程的特点	304