



“ 十二五 ” 国家重点图书

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

电 / 化 / 学 / 丛 / 书



电 催 化

Electrocatalysis

■ 孙世刚 陈胜利 主编

反应物

产物

nFE

化学工业出版社

014005634

0643.3
11

“十二五”国家重点图书

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

电/化/学/丛/书

电催化

Electrocatalysis

孙世刚 陈胜利 主编



0643.3
11



化学工业出版社



北航

C1692380

014002834

本书由电催化基础和重要电催化过程两部分组成。内容包括从纳米结构、表面结构、电子结构出发认识电催化过程和催化剂材料的性质，到电催化剂的理论设计、理论模拟和制备；从氢、氧及有机分子电催化基础，到燃料电池、太阳能电池、生物电化学乃至工业电化学过程等电催化应用。本书在内容的选择上，既注重基础知识和研究方法的介绍，同时又紧紧围绕前沿方向。

本书既适合选择电催化、电化学、催化化学、表面科学、材料科学等学科作为研究方向的研究生，也适合从事电催化及相关领域科学研究和技术研发的科技工作者参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

电催化/孙世刚, 陈胜利主编. —北京: 化学工业出版社, 2013. 6
(电化学丛书)
ISBN 978-7-122-17183-2

I. ①电… II. ①孙…②陈… III. ①电催化
IV. ①O643. 3

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 086780 号

责任编辑: 成荣霞
责任校对: 王素芹

文字编辑: 向东
装帧设计: 刘丽华

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

710mm×1000mm 1/16 印张 42½ 字数 883 千字 2013 年 11 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: 168.00 元

版权所有 违者必究

《电化学丛书》编委会

顾 问 田昭武 查全性 曹楚南

主 任 田中群

副主任 孙世刚 马淳安 万立骏

委 员 (按姓氏汉语拼音排序)

陈胜利 鞠焯先 林昌健 林海波 陆天虹

马淳安 孙世刚 田中群 万立骏 吴祖成

杨汉西 杨 勇 张鉴清

《电催化》编写人员名单（按姓氏汉语拼音排序）

- 蔡称心 南京师范大学
蔡文斌 复旦大学
陈胜利 武汉大学
陈艳霞 中国科学技术大学
程 璇 厦门大学
黄云杰 中科院长春应用化学研究所
姜艳霞 厦门大学
赖廷清 中南大学
李明芳 中国科学技术大学
廖玲文 中国科学技术大学
刘 鸿 中科院重庆绿色智能技术研究院
刘业翔 中南大学
孙世刚 厦门大学
田 娜 厦门大学
王 川 中科院重庆绿色智能技术研究院
魏子洞 重庆大学
邢 巍 中科院长春应用化学研究所
杨 帆 中国科学技术大学
杨汉西 武汉大学
阳耀月 复旦大学
姚 瑶 中国科学技术大学
张涵轩 复旦大学
赵 晓 中科院长春应用化学研究所
周志有 厦门大学
庄 林 武汉大学

序

《电化学丛书》的策划与出版，可以说是电化学科学大好发展形势下的“有识之举”，其中包括如下两个方面的意义。

首先，从基础学科的发展看，电化学一般被认为是隶属物理化学（二级学科）的一门三级学科，其发展重点往往从属物理化学的发展重点。例如，电化学发展早期从属原子分子学说的发展（如法拉第定律和电化学当量）；19世纪起则依附化学热力学的发展而着重电化学热力学的发展（如能斯特公式和电解质理论）。20世纪40年代后，“电极过程动力学”异军突起，曾领风骚四五十年。约从20世纪80年代起，形势又有新的变化：一方面是固体物理理论和第一性原理计算方法的更广泛应用与取得实用性成果；另一方面是对具有各种特殊功能的新材料的迫切要求与大量新材料的制备合成。一门以综合材料学基本理论、实验方法与计算方法为基础的电化学新学科似乎正在形成。在《电化学丛书》的选题中，显然也反映了这一重大形势发展。

其次，电化学从诞生初期起就是一门与实际紧密结合的学科，这一学科在解决当代人类持续性发展“世纪性难题”（能源与环境）征途中重要性位置的提升和受到期待之热切，的确令人印象深刻。可以不夸张地说，从历史发展看，电化学当今所受到的重视是空前的。探讨如何利用这一大好形势发展电化学在各方面的应用，以及结合应用研究发展学科，应该是《电化学丛书》不容推脱的任务。另一方面，尽管形势大好，我仍然期望各位编委在介绍和讨论发展电化学科学和技术以解决人类持续发展难题时，要有大家风度，即对电化学科学和技术的优点、特点、难点和缺点的介绍要“面面俱到”，切不可“卖瓜的只说瓜甜”，反而贻笑大方。

《电化学丛书》的编撰和发行还反映了电化学科学发展形势大好的另一重要方面，即我国电化学人才发展之兴旺。丛书各分册均由各该领域学有专攻的科学家执笔。可以期望：各分册将不仅能在较高水平上梳理各分支学科的框架与发展，同时也将提供较系统的材料，供读者了解我国学者的工作与取得的成就。

总之，我热切希望《电化学丛书》的策划与出版将使我国电化学科学书籍跃进至新的水平。

查全性

二〇一〇夏于珞珈山

前 言

经过近 100 年的发展，电催化从最初作为电化学科学的一个分支，目前已经成 为一门交叉性极强的学科。电催化的基础涉及电化学、催化科学、表面科学以及材料科学等众多科学分支的内容和知识，其应用则广泛存在于能源转换与储存（燃料电池、超级电容器、化学电池、水解制氢、太阳能电池等），环境工程（水处理、土壤修复、传感器、污染治理、臭氧发生等），绿色合成与新物质创造（有机和无机电合成、氯碱工业、新材料等），表面处理，微米与纳米尺度加工，以及生物医学与分析传感等重要技术领域。随着社会和经济的飞速发展，能源资源短缺和环境污染等问题日益突出。发展高效、清洁的能源获取与转化技术，绿色物质合成技术成为当前科学与技术研究的首要任务之一，电催化无疑在这些技术中处于关键 的地位。

无论是电催化的基础研究还是应用研究，催化剂均是核心。电催化研究的重要任务是设计并制备出对特定反应具有高活性、高选择性和长寿命的电催化剂。在电催化条件下，除通过控制电极电位来控制涉及界面电荷转移的氧化或还原反应外，关键还在于调控电催化剂与反应分子的相互作用，以实现反应活化能或反应途径的改变。因此，电催化剂的表面结构（化学结构、原子排列结构和电子结构）和界面双电层结构等对电催化反应的效率和选择性有直接影响。研究这些结构及其演化和性能构成了电催化的主要研究内容。

电催化 的重要性使得其在过去几十年间得到了广泛的关注，尤其在过去十多年间吸引了来自电化学、材料、纳米、表面等众多学科领域的广泛兴趣，从而无论是在基础理论还是在材料与技术的应用方面均取得了长足的进步。特别是随着各种原位谱学方法的建立和发展，以及基于量子化学原理的计算模拟技术的应用，我们对电催化过程和催化剂材料性质的认识不断深入。研究者不仅能在原子、分子水平上探索电催化的本质，而且新型催化剂的研究逐渐从传统“炒菜式”的材料合成与性能测试模式向基于对“结构-性能（构效）”关系认识的理性设计和性能调控模式转变。

对过去十多年来浩瀚的研究结果和认识的总结，无论是对电催化学科的发展，还是对推动相关技术的进步均十分重要。目前，专门系统介绍电催化基础及研究进展的书籍，特别是中文书籍，尚比较缺乏。基于此，我们邀集了国内在第一线从事电催化研究的中青年电化学工作者，以他们丰富的研究结果为主，总结、撰写我国科学家取得的研究成果和进展，同时介绍必要的相关基础知

识和综述学科发展前沿。

本书由电催化基础和重要电催化过程两部分组成。内容包括从纳米结构、表面结构、电子结构出发认识电催化过程和催化剂材料的性质，到电催化剂的理论设计、理论模拟和制备；从氢、氧及有机分子电催化基础，到燃料电池、太阳能电池、生物电化学乃至工业电化学过程等电催化应用。

本书在内容的选择上，既注重基础知识和研究方法的介绍，同时又紧紧围绕前沿方向。本书既适合选择电催化、电化学、催化化学、表面科学、材料科学等学科作为研究方向的研究生，也适合从事电催化及相关领域科学研究和技术研发的科技工作者参考。本书还有助于发展基础理论和应用的创新思维，以面对电化学和电催化未来的挑战。

在本书出版之际，我们要感谢国家科学技术学术著作出版基金的资助，感谢化学工业出版社的支持。本书各专章的作者都在第一线从事科学研究，时间紧、任务重，他们为保证本书的质量和顺利出版付出了艰辛的劳动，在此一并致谢。

由于编者水平和时间有限，疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正，不胜感激。

孙世刚 陈胜利

2013年5月

目 录

第 1 章 电催化基础与应用研究进展

1.1 电化学的发展历史	1
1.2 电催化反应的基本规律和两类电催化反应及其共同特点	3
1.3 研究电极过程的经典电化学方法、表面分析技术和电化学原位谱学方法	5
1.3.1 经典电化学研究方法	5
1.3.2 非传统电化学研究方法及其进展	7
1.4 电催化剂的电子结构效应和表面结构效应	12
1.4.1 电子结构效应对电催化反应速度的影响	12
1.4.2 表面结构效应对电催化反应速度的影响	15
1.5 一些实际电催化体系的分析和讨论	20
1.5.1 纳米粒子的组成及其对电催化性能的影响	20
1.5.2 催化剂载体对电催化性能的影响	21
1.5.3 纳米粒子的表面结构对其电催化性能的影响	22
1.5.4 纳米尺度电催化剂活性的比较与关联	25
1.6 总结与展望	28
参考文献	29

第 2 章 电催化表面结构效应与金属纳米粒子催化剂表面结构控制合成

2.1 电催化表面结构效应	33
2.1.1 金属单晶面及其表面原子排列结构	33
2.1.2 晶面结构效应	34
2.2 金属纳米粒子的表面结构控制合成及其电催化	39
2.2.1 纳米粒子形状与晶面的关系	39
2.2.2 晶体生长规律	41
2.2.3 低表面能金属纳米粒子的控制合成及其催化性能研究	44
2.2.4 高表面能金属纳米粒子的控制合成及其电催化	51
2.3 总结与展望	67
参考文献	69

第3章 电催化中的电子效应与协同效应

3.1 金属表面吸附作用的物理化学基础	75
3.1.1 金属的电子能带结构	75
3.1.2 吸附质与金属表面的相互作用	79
3.1.3 吸附作用的密度泛函理论计算	82
3.2 催化作用中的电子效应与协同效应	85
3.2.1 吸附作用的电子特征描述	85
3.2.2 金属表面反应性及其电子效应调控	89
3.2.3 催化作用中的协同效应	91
3.3 研究实例	93
3.3.1 氧化还原反应 Pt 合金催化剂的电子效应	93
3.3.2 甲酸氧化反应 Pd 合金催化剂的表面反应性调控	98
3.3.3 氢氧化反应 Ni 催化剂 d 带反应性的选择性抑制	101
3.3.4 利用几何效应调控 Pt 催化甲醇氧化的反应选择性	103
3.3.5 Pt-Ru 电催化协同效应的直接观测	105
3.3.6 Pd-Au 合金表面 H 吸附与 CO 吸附所需的最小 Pd 原子聚集体	108
参考文献	110

第4章 电催化剂的设计与理论模拟

4.1 电极/溶液界面电荷传递过程的量子效应	114
4.1.1 电子转移反应的基本类型	114
4.1.2 电子转移的基本原理	115
4.1.3 Marcus 的电子转移理论	117
4.1.4 电极/溶液界面电子的隧道效应	123
4.2 电极/溶液界面的量子化学模拟	128
4.2.1 计算方法与模型	128
4.2.2 催化剂的反应活性和电子构型的计算	134
4.2.3 溶剂效应	150
4.2.4 电极电势的模拟	159
4.3 电极过程动力学模拟及其应用	169
4.3.1 氧气电催化还原	169
4.3.2 甲醇电催化氧化	176
4.3.3 电催化非线性动力学过程模拟	180
4.4 总结与展望	190
参考文献	190

第5章 燃料电池催化剂新材料

5.1 质子交换膜燃料电池及催化剂概述	196
5.2 阳极催化剂	200
5.2.1 氢-氧燃料电池阳极催化剂	200
5.2.2 DMFC 阳极催化剂	202
5.2.3 DFAFC 阳极催化剂	212
5.2.4 DEFC 阳极催化剂	220
5.3 阴极催化剂	224
5.3.1 阴极氧电还原机理	224
5.3.2 铂基催化剂	225
5.3.3 非铂基金属催化剂	227
5.4 催化剂制备方法	231
5.4.1 浸渍-液相还原法	231
5.4.2 胶体法	233
5.4.3 微乳液法	235
5.4.4 电化学法	235
5.4.5 气相还原法	236
5.4.6 气相沉积法	237
5.4.7 高温合金化法	237
5.4.8 羰基簇合物法	237
5.4.9 预沉淀法	238
5.4.10 离子液体法	238
5.4.11 喷雾热解法	238
5.4.12 固相反应法	239
5.4.13 多醇过程法	240
5.4.14 微波法	240
5.4.15 组合法	241
5.4.16 离子交换法	241
5.4.17 辐照法	241
5.5 载体	242
5.5.1 炭黑	242
5.5.2 中孔碳	243
5.5.3 CNTs	245
5.5.4 碳凝胶	247
5.5.5 空心碳	247

5.5.6	碳卷	249
5.5.7	碳纤维	250
5.5.8	碳纳米分子筛	250
5.5.9	碳化钨	251
5.5.10	硬碳	252
5.5.11	碳纳米笼	252
5.5.12	金刚石	252
5.5.13	富勒烯	252
5.5.14	石墨烯	253
	参考文献	253

第6章 氢电极电催化

6.1	氢电极反应及其电催化概述	270
6.2	氢的电化学吸附	273
6.2.1	氢的欠电势吸附	274
6.2.2	氢的过电势吸附	278
6.2.3	氢吸附的谱学技术研究	280
6.2.4	氢吸附的理论计算研究	281
6.3	氢电极反应机理	286
6.4	氢电极反应动力学	288
6.4.1	氢电极反应交换电流密度的测量	288
6.4.2	交换电流密度的火山关系图	290
6.4.3	温度对氢电极反应动力学的影响	294
6.5	氢电催化的Pt表面结构效应	296
6.6	氢电催化的铂纳米粒径效应	297
6.7	总结与展望	302
	参考文献	304

第7章 铂基催化剂上的氧还原电催化

7.1	概述	307
7.2	Pt单质金属催化剂	309
7.2.1	Pt单晶的晶面取向、阴离子吸附对氧还原性能的影响	309
7.2.2	Pt纳米催化剂的粒径效应	314
7.3	铂基二元模型电催化剂的氧还原行为	323

7.4 Pt 及其合金的氧还原活性趋势的理论预期	329
7.5 Pt 基金属纳米催化剂	334
7.6 ORR 机理的研究进展	338
7.7 总结与展望	343
参考文献	344

第 8 章 几种代氢燃料分子的直接电催化氧化

8.1 硼氢化物的直接电催化氧化	353
8.1.1 硼氢化物作为代氢阳极燃料的优势与问题	353
8.1.2 不同金属上硼氢化物电氧化的基本行为	354
8.1.3 BH_4^- 在金属电极上的电氧化模型	360
8.1.4 硼氢化物的直接电催化氧化小结	364
8.2 氨的直接电催化氧化	364
8.2.1 氨的直接电催化氧化概述	364
8.2.2 氨在 Pt 及其合金上的电氧化行为	365
8.2.3 氨在金属镍上的电氧化行为	371
8.3 硼氮烷作为阳极燃料的电催化	376
8.3.1 硼氮烷作为阳极燃料的电催化概述	376
8.3.2 BH_3NH_3 在 Ag 电极上的电氧化	377
8.3.3 几种典型催化剂上硼氮烷的直接电氧化	381
8.3.4 总结与展望	385
参考文献	385

第 9 章 有机小分子电催化

9.1 概述	388
9.2 CO 的电催化氧化	390
9.2.1 CO 在金属表面的吸附	390
9.2.2 CO 在 Pt 表面电氧化	391
9.2.3 纳米 Pt 表面 CO 的电氧化: 尺寸及晶面效应	394
9.2.4 Pt-Ru 合金表面 CO 电氧化的“双功能机理”	395
9.2.5 d 带能级与表面偏析对电催化的影响	397
9.3 甲醇的阳极氧化	399
9.3.1 甲醇的电氧化机理	399
9.3.2 甲醇电氧化催化剂的设计	400

9.4 甲酸电催化氧化	402
9.4.1 Pt 表面甲酸电氧化机理	402
9.4.2 Pd 表面甲酸电氧化	404
9.4.3 甲酸电氧化催化剂的设计	405
9.5 乙醇的电催化氧化	407
9.6 碱性环境中 C₁ 小分子的电氧化	408
9.6.1 碱性条件下 CO 电催化氧化	409
9.6.2 碱性条件下甲醇的电催化氧化	409
9.7 总结与展望	411
参考文献	412

第 10 章 酶电催化

10.1 酶的基本结构与功能	418
10.1.1 酶的基本概念	418
10.1.2 酶的活性中心	418
10.1.3 酶的一级结构与催化功能的关系	419
10.1.4 酶的二级和三级结构与催化功能的关系	419
10.1.5 酶的四级结构与催化功能的关系	421
10.2 酶催化反应的一般理论	422
10.2.1 酶催化反应理论	422
10.2.2 酶催化反应的动力学	424
10.2.3 酶催化反应的动力学参数的求取	426
10.3 酶催化反应的电化学	427
10.3.1 酶催化反应的电化学研究方法	427
10.3.2 酶催化反应的电流理论	434
10.3.3 酶在电极表面的固定	439
10.4 酶催化电化学研究的几个重要例子	451
10.4.1 葡萄糖氧化酶	452
10.4.2 反丁烯二酸还原酶和丁二酸脱氢酶	454
10.4.3 过氧化物酶	459
10.4.4 钼氧转移酶	462
10.4.5 细胞色素 P450 酶	467
10.4.6 氢酶	469
10.4.7 含铜氧化酶	471
10.5 酶电化学催化的应用	472

10.5.1	用于底物的定量测定	473
10.5.2	用作生物燃料电池的电极催化剂	478
10.5.3	电化学免疫分析	482
10.5.4	DNA 杂交检测	483
	参考文献	484

第 11 章 光电催化

11.1	概述	495
11.2	光电催化原理	498
11.2.1	太阳能光电催化原理	498
11.2.2	环境光电催化原理	503
11.3	光电催化剂与光电催化反应	507
11.3.1	TiO ₂ 光电催化剂的制备	507
11.3.2	提高 TiO ₂ 光催化活性的途径	510
11.3.3	WO ₃ 光电催化剂	512
11.3.4	CdS 光电催化剂	514
11.3.5	ZnO 光电催化剂	515
11.3.6	新型配合物半导体光电催化剂	517
11.3.7	具有光电催化功能的聚合物纳米复合材料	517
11.3.8	光电催化剂的表征	518
11.3.9	光电催化反应	527
11.4	重要的光电催化过程及应用	541
11.4.1	光电催化电解水制氢	541
11.4.2	光电催化对典型有机污染物的降解	542
11.5	光电催化的研究方法	544
11.5.1	光催化研究过程的分析方法	545
11.5.2	光电催化的动力学研究	549
11.5.3	光电化学研究方法	552
	参考文献	561

第 12 章 燃料电池电催化

12.1	燃料电池的分类和性能	567
12.1.1	燃料电池分类	568
12.1.2	燃料电池性能	568

12.2 燃料电池电催化	571
12.2.1 催化剂概述	571
12.2.2 电催化反应特点	573
12.2.3 催化剂的表征方法	578
12.2.4 催化剂的结构组成	588
12.2.5 催化剂的电催化性能	592
12.2.6 催化剂的耐久性	596
12.3 总结与展望	604
参考文献	605

第 13 章 工业过程电催化

13.1 氯碱工业过程电催化	609
13.1.1 氯碱工业概述	609
13.1.2 氯碱电解槽的析氯阳极电催化	612
13.1.3 氯碱电解槽的析氢阴极电催化	619
13.2 湿法冶金工业电积过程电催化	621
13.2.1 湿法冶金工业概述	621
13.2.2 氯化物水溶液中 Ni、Co 电积过程电催化	624
13.2.3 硫酸溶液中 Ni 电积过程电催化	625
13.2.4 硫酸溶液 Zn 电积过程电催化	629
13.3 熔盐铝电解过程电催化	639
13.3.1 熔盐铝电解工业概述	639
13.3.2 碳素阳极的掺杂电催化	640
13.3.3 碳素阳极掺杂电催化机理	645
13.3.4 锂盐阳极糊及其工业应用	649
13.3.5 预焙阳极的掺杂电催化与综合改性	651
参考文献	652
索引	659

第 1 章

电催化基础与应用研究进展

■ 姜艳霞 孙世刚

(固体表面物理化学国家重点实验室; 厦门大学化学化工学院化学系)

电化学是涉及两相界面(固/液, 液/液, 固/固, 大多数情况为电极/溶液界面)电子转移的科学, 电催化是电化学的一个重要分支。与异相催化作用相比, 电催化的显著优势是能够在常温、常压下方便地通过改变界面电场有效地改变反应体系的能量, 从而控制化学反应的方向和速度。与异相催化作用类似, 在电催化反应中反应分子通过与电催化剂表面相互作用实现反应途径的改变, 其中活化能的改变是加速或者延缓反应的关键。本章主要综述固/液界面中电极材料及其本身的结构特征对电极反应速度和机理的影响, 从而阐明如何通过设计、制备合适的电催化剂和优化反应条件来减少额外过电位引起的能量损失和改善电极的选择性。主要包括六部分内容: ①简要回顾电化学的发展历史; ②简述电催化反应的基本规律, 侧重两类电催化反应及其共同特点; ③结合一些电催化体系, 综述研究电极过程的经典电化学方法、表面分析技术和电化学原位谱学方法; ④探讨电催化剂的电子结构效应和表面结构效应; ⑤对一些实际电催化体系的分析和讨论; ⑥总结与展望。

1.1 电化学的发展历史

早在 1893 年 Thompson 发现电子以前, 电化学的基本原理和规律就已从实验中得出。电化学的起源可以追溯到 1780 年 Galvani 从生命体系中发现的“生物电”现象, 它揭示了生物学和电化学之间的深奥联系(图 1-1)。1800 年 Volta 发明了人类第一个电池, 它是利用电化学原理制成的第一个具有实用价值的连续供电装