高等学校化学学报
CHEMICAL JOURNAL OF CHINESE UNIVERSITIES
综合评述

伏安分析法在电化学机理解析中的应用

孙小萱[1]，骆明川[1]，吴雨辰[2]
（1. 北京大学材料科学与工程学院，北京 100871；2. 吉林大学化学学院，长春 130012）

摘要 多相电催化涉及质子-电子转移、吸附-脱附及物质传输的复杂耦合. 伏安法因其能够原位监测界面反应的电位-电流变化，为解析界面过程提供了参数可控的实验手段. 本文从热力学与动力学角度阐述了伏安法中电位与电流的物理本质，揭示了二者与反应自由能和速率常数的内在联系. 在此基础上，分析了伏安曲线的典型波形特征、峰位变化及伏安趋势所反映的反应动力学信息，将其从实验参数转化为机理判据. 结合电催化前沿案例，阐明其对反应物种识别及复杂机理的解析作用，并对伏安法分析策略的挑战及未来发展方向进行了分析和展望.

关键词 伏安曲线；电化学；界面反应；电催化
中图分类号 O646 **文献标志码** A doi：10.7503/cjcu20260232

Voltammetric Analysis in Elucidating Electrochemical Mechanisms

SUN Xiaoxuan[1], LUO Mingchuan[1*], WU Yuchen[2]
(*1. School of Materials Science and Engineering, Peking University, Beijing* 100871, *China*;
2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, *China*)

Abstract Heterogeneous electrocatalysis entails the intricate coupling of electron/proton transfer, adsorption/desorption processes, and mass transport. By enabling *in situ* monitoring of current-potential responses, voltammetry serves as a highly tunable experimental platform to deconvolute complex interfacial reactions. This review elucidates the fundamental physical significance of the potential and current from both thermodynamic and kinetic perspectives, explicitly correlating them with reaction free energies and rate constants. Accordingly, we analyze how peak shapes, peak positions, and voltammetric trends reflect the underlying reaction kinetics and pathways—thereby translating macroscopic observables into mechanistic descriptors. Drawing upon state-of-the-art electrocatalytic case studies, we elucidate the utility of voltammetry in identifying active species and resolving complex catalytic networks. Finally, we provide a comprehensive outlook on the enduring challenges and future evolution of voltammetry.

Keywords Voltammogram; Electrochemistry; Interfacial reaction; Electrocatalysis

电化学界面过程是驱动能源转化[1]、化学合成[2]和生物传感[3]等反应的核心，其本质在于质子-电子转移、吸附/脱附及质量传递的多重耦合[4]. 理解这些界面机制不仅是设计高效电催化剂的前提，也是推动电化学科学发展的重中之重[5]. 然而，界面过程的瞬时性和复杂性往往使得其难以通过常规分析手段直接表征[6~8].

在众多分析方法中，电化学伏安法以“可编程电位-原位电流响应”为核心优势[9]，其可调参数丰富（pH、离子强度、温度、扫描速率、电位区间等），成为研究界面电化学过程的核心工具[10,11]. 通过控制

收稿日期：2026-06-08. 网络首发日期：2026-08-03.
联系人简介：骆明川，男，博士，助理教授，主要从事固/液界面电化学过程解析及能源电催化应用方面的研究.
E-mail：m.luo@pku.edu.cn
基金项目：中国博士后面上资助项目（批准号：2024M760076）和国家重点研发计划项目（批准号：2023YFB4006200）资助.
Supported by the General Program of the China Postdoctoral Science Foundation(No.2024M760076) and the National Key Research and Development Program of China(No.2023YFB4006200).

电极电位并记录电流响应，伏安法能够同时揭示体系的热力学参数（如起始电位、平衡电位）和动力学特征（如吸附/脱附峰）. 基于电流-电位曲线的进一步分析，如峰电流强度、波形特征、峰位移动等，还能提取界面反应的表观速率常数[12]、转移系数[13]及pH依赖[14]性等，从而在热力学-动力学之间建立清晰关联.

回溯伏安法的发展历程，其方法学演进一直围绕着一个核心问题，即如何解耦传质限制、逼近本征动力学响应. 极谱法利用滴汞电极的可再生表面和宽阴极窗口[15]，开启了阴极还原的定量研究[16]. 但其液态界面的不可控对流与不断更新牺牲了信号重现性，且测量受限于传质主导区，本征动力学信息被传质掩蔽. 固体电极（石墨、铂、金等）提供了稳定、可修饰的界面[17]，为有机分子氧化还原、无机离子动力学研究提供了可靠的实验平台[18]，但宏观尺寸下的半无限线性扩散使电流响应仍受扩散速率支配. 超微电极（半径<25 μm）以径向扩散取代线性扩散，传质在毫秒级即达稳态[19]，然而，其制备工艺复杂，成本高昂，应用广度受限. 旋转圆盘电极（Rotating disk electrode，RDE）通过强制对流建立厚度可控的层流扩散层，基于Levich方程定量解析传质通量，从而剥离扩散贡献、提取电子转移数及动力学常数[20]. 旋转环盘电极（Rotating ring-disk electrode，RRDE）进一步将主反应与副产物检测在空间上解耦[21]，使伏安法具备了同时追踪平行反应路径的能力.

与方法演进相呼应，已有电催化综述多按反应类型，如氧还原（Oxygen reduction reaction，ORR）[22,23]、二氧化碳还原（Carbon dioxide reduction reaction，CO_2RR）[24,25]和硝酸盐还原（Nitrate reduction reaction，NO_3RR）[26,27]，归纳伏安法揭示的催化性能与机理结论，而对导致这些结果的实验方法和解析逻辑涉及较少. 本文聚焦伏安实验设计与数据解析的逻辑，释放伏安法作为电催化过程研究工具的潜力.

本文以伏安法的实验设计与数据解析逻辑作为框架，从基本电化学关系出发，推导关键公式并标明其对实验条件（传质模式、扫描速率和电极构型）的约束，以此明确伏安法可变参数的物理依据. 在此基础上，进一步阐明电位是电子化学势的外部体现，因此承载体系的热力学信息；电流作为反应通量的直接度量，体现驱动力在动力学层面的映射. 由此，伏安曲线实质上是热力学驱动力与动力学行为耦合的可实验化投影. 基于这一理解，系统解析了以峰形、峰位等伏安特征为核心的分析策略及定性原理，并结合电催化过程中界面反应物种的判别、质子转移路径的解析、碱金属阳离子的界面作用，以及传质耦合下的动力学-传质解耦等前沿议题，具体阐明了伏安法在复杂电催化机理解析中的应用.

1 伏安法电位与电流的物理本质

1.1 伏安法电位的热力学信息

在三电极体系中[图1(A)][28]，恒电位仪在工作电极与参比电极之间施加并维持确定的电极电位E[图1(B)和(C)][29]. E实际上是工作电极和参比电极之间电子费米能级的宏观相对差值[30]，因此，该电位直接决定了界面物种的电化学势[31]. 改变工作电极的外加电位E，将导致电解液中氧化还原物种之间的吉布斯自由能差值改变，从而改变电子转移反应的驱动力[32]. 对于任一电极半反应，平衡条件下反应物与产物的电化学势相等，由此导出电极电位与吉布斯自由能变化的关系，进而得到Nernst方程[33]：

$$E_{eq}=E^{\theta}-\frac{RT}{zF}\ln Q \tag{1}$$

式中：$E^{\theta}(V)$为标准电极电位；Q为反应商，数值上等于为氧化态与还原态的活度商；z为电子转移数；F(C/mol)为法拉第常数；R(J·mol^{-1}·K^{-1})为气体常数；$T(K)$为温度. 由电化学势推导Nernst方程的详细过程见本文支持信息S1.

式(1)的推导表明，平衡条件下，电极电位E与反应商Q存在热力学约束关系. 换言之，平衡电位由界面反应物与产物的(电)化学势共同决定，由此导出伏安法中数据解析的热力学规律，平衡电位的pH依赖性取决于反应是否涉及H^+或OH^-[34]. 当半反应无H^+/OH^-参与时[如$[Fe(CN)_6]^{3-}+e^-$ ⇌

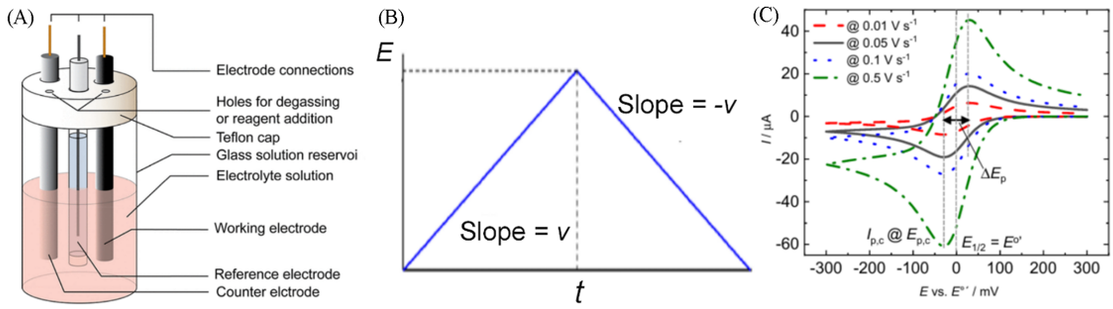


Fig. 1　Principle of voltammetric measurement and thermodynamic mapping of potential

(A) Voltammetry is typically conducted in a classical three-electrode system, where the working and counter electrodes form a closed electronic pathway, and the reference electrode provides a fixed benchmark of the applied potential[28]; (B) the potential waveform in cyclic voltammetry[29]; (C) the variations in the scan rate distinctly shape the voltammetric profiles[29].

(A) Copyright 2018, American Chemical Society; (B, C) Copyright 2022, the Electrochemical Society of Japan.

$[Fe(CN)_6]^{4-}$], 反应商Q不含H^+活度项, 其平衡电位在标准氢电极(Standard hydrogen electrode, SHE)标尺下对pH不敏感[35], 而当反应涉及质子耦合电子转移(Proton-coupled electron transfer, PCET)时, 平衡电位在SHE标尺下表现为约59 mV/pH的能斯特响应[12]. 此时, 引入可逆氢电极(Reversible hydrogen electrode, RHE)作为标尺. RHE同时包含了质子与电子的化学势, 在RHE标尺下, 反应的平衡电位不随pH变化[36]. 若平衡电位随pH变化规律偏离上述两种情况(如斜率介于0~59 mV/pH之间或呈非线性变化), 则提示界面双电层(Electric double layer, EDL)中存在电场效应、离子特异吸附或表面位点酸碱平衡等非能斯特因素[37,38]. 当电子转移(Electron transfer, ET)与质子转移(Proton transfer, PT)分步进行或二者能垒相近时, 体系的平衡电位不仅受电解质pH控制, 还受电极表面吸附态及酸碱平衡的影响. 在这种非理想情况下, Nernst方程在微观层面依然成立, 但其反应商Q必须被重构[39], 以平衡表面吸附物种的覆盖度及界面质子化平衡的影响. 这直接导致了宏观测量时更为复杂的pH响应行为(详细见本文支持信息S2).

为了将上述热力学观点与真实的电极/电解液界面行为建立联系, 通常引入Gouy-Chapman-Stern (GCS)模型来描述界面结构[图2(A)][40,41]. 该模型将电极表面至电解液体相依次划分为内亥姆霍兹平面(Inner Helmholtz plane, IHP)、外亥姆霍兹平面(Outer Helmholtz plane, OHP)[42]、以及扩散层(Diffusion layer, DL)[43]. 紧密层的厚度仅约0.5~1.5 nm[图2(B)][44], 局域电场强度可高达10^8~10^9 V/m[45], 从而显著调控其中物种的质子/电子转移行为[46].

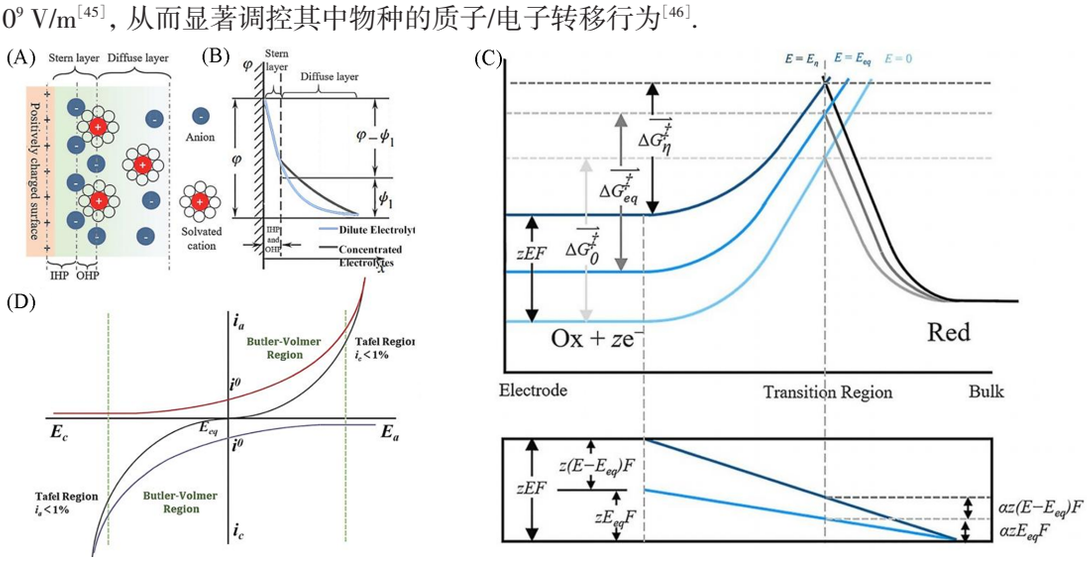


Fig. 2　EDL structure and the extraction of kinetic current

(A) GCS model[40]; (B) schematic representation showing the spatial distribution of the electrostatic field across the EDL[44]; (C) relationship between potential-current characteristics; (D) the calculated Tafel region[44].

(A) Copyright 2024, Chinese Chemical Society; (B, D) Copyright 1947, American Chemical Society.

在紧密层内，当反应发生在OHP时，通常遵循外球电子转移机制，反应物不与电极表面形成化学键或强吸附，保持溶剂化壳层，电子通过隧穿完成电子转移；而内球电子转移机制则要求反应物进入IHP，并通过吸附、配位或桥键与电极表面形成直接化学作用，电子也在较短的距离和更强的耦合下转移，伴随吸附或结构重组. 外球电子转移反应(如$[Fe(CN)_6]^{3-/4-}$)，其电子转移主要取决于局域电势ϕ，因此在不同惰性电极(如Pt与玻碳)上的循环伏安特征几乎一致[47]. 而内球电子转移反应(Fe^{3+}/Fe^{2+})，其电子转移不仅取决于局域电势ϕ，还依赖于界面吸附与溶剂化层重排，在不同电极上呈现显著不同的峰形与峰位(详细见本文支持信息S3)[47].

1.2 伏安法电流-热力学驱动力到反应速率的映射

不同电极材料上所观察到的伏安峰位置差异，反映了电子转移所需驱动力的不同，而电极电位E在本质上对应于界面电子转移的热力学驱动力. E改变时，局域电势ϕ的空间分布也随之改变[图2(B)][44]，从而重塑带电物种在界面的自由能势垒. 只有当电极费米能级与OHP或IHP中氧化还原物种的电子态密度在能量上发生重叠时，电子转移才在热力学上成为可行过程[48].

然而，对于电极界面过程，“是否被允许发生”只能提供定性信息，无法提供关于反应速率与路径的定量信息. 因此，伏安法不仅关注电位本身，更关注过电位η对活化自由能势垒的调控[图2(C)][32]. 该调控直接决定了界面的电荷转移速率，使宏观电流成为热力学驱动力的直观映射，从而获得关于活化自由能、速率常数等关键指标的洞见[49]. 在这个框架下，过电位η(定义为外加电位相对平衡电位的偏离，$\eta=E-E_{eq}$)不只是一个静态的热力学量，而是直接作用于反应的活化自由能，并通过对活化自由能的调控体现到速率常数上.

在该框架下，电极表面过渡态对电势变化的敏感性由传递系数α($0<\alpha<1$)表征[50]，其物理含义是活化自由能$\Delta G_\eta^{\neq}$(J/mol)对过电位η(V)的响应程度，即过电位变化在多大比例上用于降低反应势垒. 对于理想的外球电子转移过程，界面电场分布均匀、吸附作用弱，α可视为常数[51]. 而在内球电子转移过程中，α会随电位、表面覆盖度及界面结构变化而变化，使得$\Delta G_\eta^{\neq}$与过电位η的关系偏离理想的线性形式[52].

基于过渡态理论，将“活化自由能势垒高度”与“速率常数”建立联系，并将平衡电位下的绝对电流定义为交换电流密度i_0(A). 以阴极电流i_c(A)为例，经推导可得电流-过电位关系：

$$i_c = i^0 \cdot \{\exp\left(\frac{\alpha z F\eta}{RT}\right) \cdot \left(\alpha_{Ox}/\alpha_{Ox,eq}\right)^m - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right] \cdot \left(\alpha_{Red}/\alpha_{Red,eq}\right)^n\} \tag{2}$$

式中：m和n分别为氧化态和还原态物种活度的反应级数. 在实验可控的条件下(高支撑电解液、强对流、IR补偿、远离强吸附电位区间)，对于外球电子转移或弱吸附内球电子转移反应，传递系数α在考察电位窗口内表现为近常数，活度比项可视为1. 此时，电流主要由电势驱动的活化自由能势垒变化决定，广义电流式(2)可以简写为经典的Butler-Volmer形式(详细推导过程见本文支持信息S4)，即在动力学控制区间内，电流随过电位η的指数依赖关系[53]：

$$i_c = i^0 \cdot \{\exp\left(\frac{\alpha z F\eta}{RT}\right) - \exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right]\} \tag{3}$$

需指出，式(3)中的z对应于基元电子转移步骤的电子数，通常为1. 对于多电子电催化过程，假设多步质子电子转移过程只有一个速率决定步骤(Rate determining step，RDS)[54]，且电极表面吸附物的覆盖度不随过电位变化而变化，当过电位η数值很大时，即反应发生单向强极化时，相当于双曲函数的x值很大[图2(D)][32,44]，即正反应速率远大于逆反应速率而可以将后者忽略不计，整理得到经典的Tafel方程形式[55]：

$$\eta = -\frac{2.3RT}{\alpha F}\lg i^0 + \frac{2.3RT}{\alpha F}\lg i \tag{4}$$

对于实际情况，通常认为$\dfrac{\exp\left(\frac{\alpha z F\eta}{RT}\right)}{\exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right]} \geqslant 100$时，可忽略$\exp\left[-\frac{(1-\alpha)zF\eta}{RT}\right]$项，假设$\alpha \approx 0.5$，$T$=298 K，则适用式(4)的条件为$\eta > 0.116$ V.

综上所述，在可控实验条件下，电位与电流之间建立了从热力学驱动力到动力学速率的完整映射．这一映射是伏安法波形分析、峰位诊断与伏安趋势解析的物理基础．

2 伏安法实验调控与数据分析

伏安法作为最基础且应用最广泛的电化学表征技术，其独特优势为在同一实验框架下同步获取界面反应的热力学势垒与动力学速率信息．其诊断能力根植于其对实验参数的系统可控性，在一次伏安测量中，可调控的参数包括：电位窗口[56]与扫描速率[57]、电解质 pH 与浓度[58]、阳/阴离子种类与浓度[59]、底物浓度[60]、底物同位素效应[14]、毒化物种[61]、温度[62]，以及强制对流条件下的电极转速[63]等(图 3)[14,56,57,59,61~65]．这些参数各自作用于界面过程的不同物理环节——电位窗口选定反应的热力学区间，扫描速率与转动速率调制传质与表面过程的相对权重，pH 与离子种类/浓度调控质子供应与双电层结构，温度影响各基元步骤的活化能垒．伏安曲线波形形态[66]、峰位偏移[67]以及电流随电位的变化趋势[68]，正是这些物理环节在电流-电位平面上的耦合投影．接下来，将从电极界面吸附物种的识别、电子与质子转移过程的探究、电极表面微环境的探测以及传质过程的探测，逐一阐明如何通过参数调控将伏安曲线的形貌特征转化为机理信息．

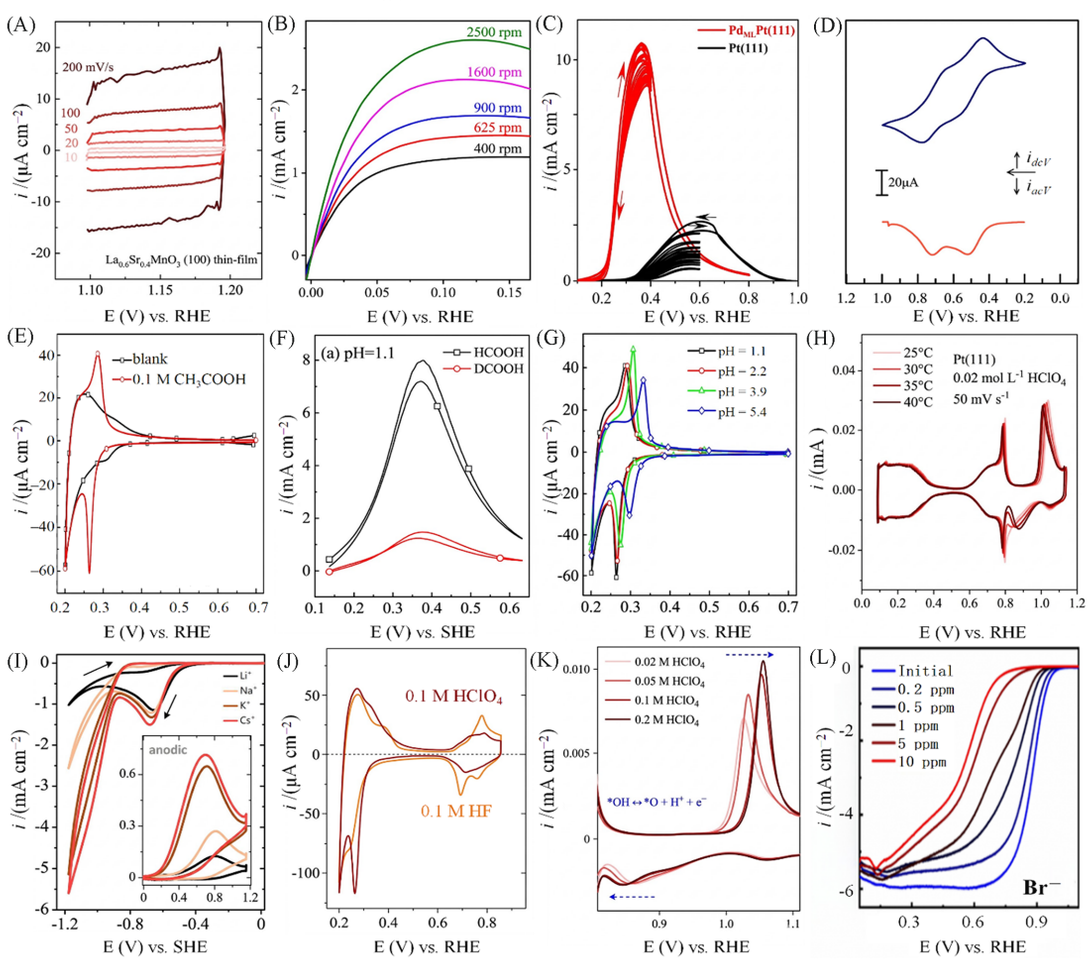


Fig. 3 Tunable parameters in voltammetric measurements

(A) Scan rate[57]; (B) RDE rotation rate[63]; (C) potential window[56]; (D) direct current (DC) and alternating current (AC) voltages[64]; (E) presence or absence of substrate[14]; (F) isotope effect[14]; (G) electrolyte pH[14]; (H) reaction temperature[62]; (I) cation identity[65]; (J) anion identity[59]; (K) electrolyte concentration[62]; (L) poisoning agents[61].

(A) Copyright 2016, American Chemical Society; (B) Copyright 2024, Springer Nature; (C) Copyright 2022, Springer Nature; (D) Copyright 2017, American Chemical Society; (E—G) Copyright 2024, American Chemical Society; (H) Copyright 2022, Springer Nature; (I) Copyright 2022, American Chemical Society; (J) Copyright 2023, American Chemical Society; (K) Copyright 2022, Springer Nature; (L) Copyright 2023, American Chemical Society.

2.1 界面吸附物种的识别

界面吸附物种的化学身份、覆盖度与吸附自由能是电催化机理分析的起点[69]. 通过改变扫描速率、引入探针分子探针/毒化物种及调控电解质类型及浓度[70]，伏安分析法可对时间(扩散限制与动力学限制边界)、空间(原子构型与配位环境)及能量(波形极化与热力学状态)进行多维解耦[71].

基于动力学标度律的本征差异，即表面限域过程(吸附/脱附)的电流与扫描速率成正比($i\propto v$)，而当电荷转移步骤的动力学速率常数较低时，法拉第电流在超高扫速下趋于饱和，几乎不再随扫描速率增长[72]. 因此，施加高扫描速率时，可将吸附等非法拉第过程与电子转移的法拉第过程在时间上分离(反应表面限域控制、扩散控制、动力学控制的分析详见本文支持信息图S1)[73]. Chen等[56]在甲酸氧化研究中以常规扫描速率(50 mV/s)进行循环伏安(Cyclic voltammetry，CV)扫描时，$HCOO^-/^*HCOO$在$Pd_{ML}/Pt(111)$电极上的可逆吸附/脱附信号完全被甲酸氧化的法拉第电流所淹没[图4(A)]；而当扫描速率推升至50 V/s时，法拉第电流受限于本征动力学速率恒定而几乎不随扫描速率增长，吸附/脱附电流则因$i\propto v$标度律而线性激增并占据主导，从而提取了无干扰的$HCOO^-/^*HCOO$吸附等温线，证实了伏安扫描速率变化在提取纯表面响应中的价值.

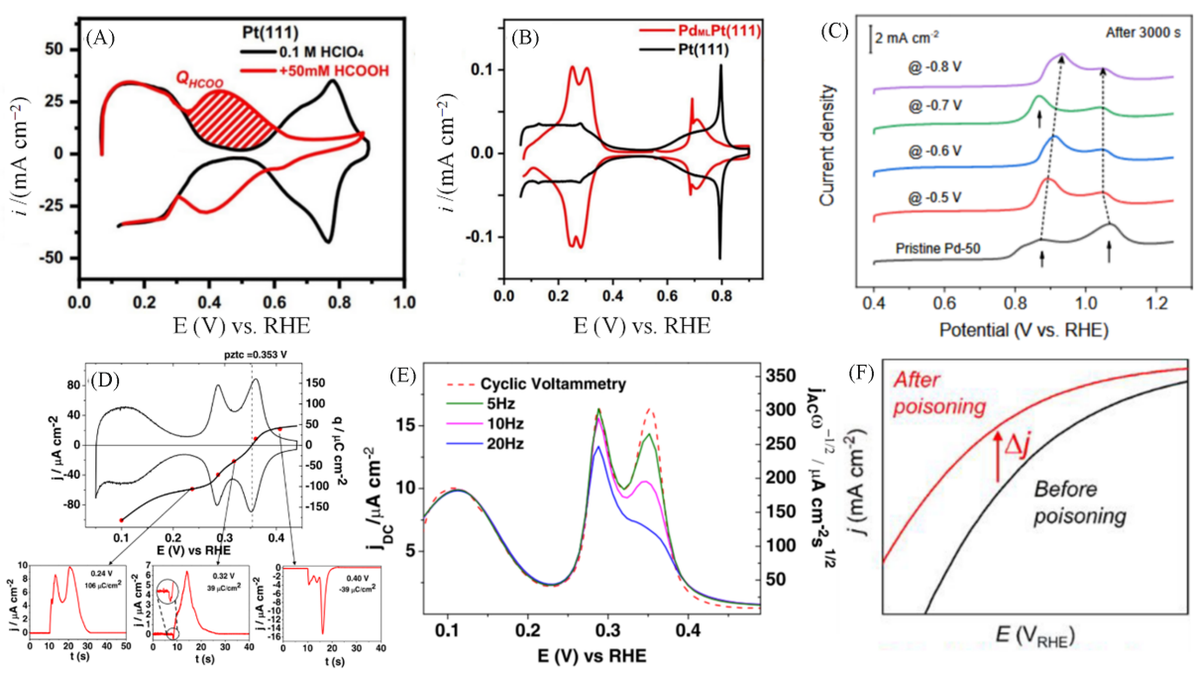


Fig. 4 Voltammetric characterization of interfacial species

(A) Decoupling formic acid adsorption from oxidation on Pt(111) *via* fast-scan voltammetry[56]; (B) voltammograms of Pt(111) and $Pd_{ML}Pt(111)$, symmetrical peaks indicate surface species adsorption and desorption[56]; (C) CO stripping voltammograms of pristine and reconstructed Pd catalysts across various potentials[75]; (D) potential-dependent CVs and total charge curves for Pt(311), alongside CO displacement experiments in 0.1 mol/L $HClO_4$[76]; (E) frequency-dependent ACV tests of Pt(311)[76]; (F) linear sweep voltammetrys (LSVs) of Fe-N-C for ORR with(red) and without(black) CN^-[78].

(A, B) Copyright 2022, Springer Nature; (C) Copyright 2020, Wiley-VCH; (D, E) Copyright 2022, Springer Nature; (F) Copyright 2021, American Chemical Society.

伏安波形的形貌学特征为吸附/脱附行为提供了更为精细的诊断窗口. 理想可逆表面限域过程呈现窄而近似对称的正/逆峰对[图4(B)][56]，峰位重合($\Delta E_p\rightarrow 0$)[32]. 然而，需要指出的是，峰位对称与重合特征仅适用于表面限域过程，对于扩散控制反应，即便ET过程完全可逆，ΔE_p仍然存在偏移. 在表面限域的前提下，偏离这一理想行为，则表明吸附物种间可能存在横向相互作用[74]，导致吸附自由能随覆盖度变化；或ET步骤后伴随复杂的化学耦合步骤[38]，改变了表面物种的化学身份.

此外，可以利用具有极强吸附焓的分子(如CO)作为“化学探针”. 一方面，CO溶出伏安法(CO-stripping)能敏锐捕捉表面配位环境(如平台与台阶位点)差异引发的d带中心差异，将界面的空间几何

构型直接映射为宏观电化学信号．以Pd为例，反应前后Pd催化剂的CO-stripping峰位置和峰面积变化指示催化剂表面发生了深刻重构[图4(C)][75]．另一方面，CO位置换实验(CO displacement)在目标电位下通入CO气体，凭借热力学优势强制剥离取代表面预先吸附的处于平衡态的其它物种，并通过捕获置换瞬间的极化瞬态电流定量吸附中间体的覆盖度[图4(D)][76]，避免传统电位扫描中因多物种氧化还原峰重叠而导致的积分歧义．此外，通过施加交流电压(Alternating current voltage，ACV)分离特异性与非特异性吸附物种[图4(E)][76]，实现了对界面吸附层化学组成的无损、精确解码．

除了利用探针分子直接定量外，还可利用不可逆的惰性吸附网络(如CN^-)毒化催化剂活性位点[77]．通过伏安法评价引入掩蔽层后特定宏观催化路径的阻断情况[图4(F)][78]，可反向推演该微观反应所需的活性位点条件，从而将伏安法的解析能力从宏观吸附量推进至微观位点要求．

2.2 电子与质子转移路径探究

判别质子-电子转移机理的第一步，是确立体系的热力学演化路径．在经由分步路径(Stepwise ET-PT)介导的电催化过程中，催化剂优先在电极表面氧化或还原生成高能中间体(如带负电的活性中心M^{2-})，随后结合质子完成底物活化[图5(A)][79]．这种非协同PCET机制导致底物活化的最大驱动力被锚定于催化剂的本征氧化还原电位$E^{\ominus}(M^{0/2-})$上，外加电位的进一步极化无法提升后续质子化步骤的热力学驱动力(ΔG_{M-H})．因此，精准判别ET-PT与PCET路径是突破活性壁垒的前提[80]．在此，平衡电位(E_{eq})随pH的变化构成了量化PCET计量比的核心热力学探针．以蒽醌-2-磺酸(Anthraquinone-2-sulfonic acid，2-AQMS)构筑的内球PCET模型为例，Compton等[81]在宽pH范围(0~14)内系统采集CV曲线．以SHE为参考标度时，2-AQMS的平衡电位呈现约−60 mV/pH的理想Nernst位移[图5(B)和(C)]，该值与25 ℃下单电子单质子协同转移的理论预期(−59 mV/pH)高度吻合．该解析逻辑的核心在于区分参考标度的物理内涵：若E_{RHE}不随pH变化，指示质子与电子以等计量协同迁移；而E_{SHE}保持恒定，则

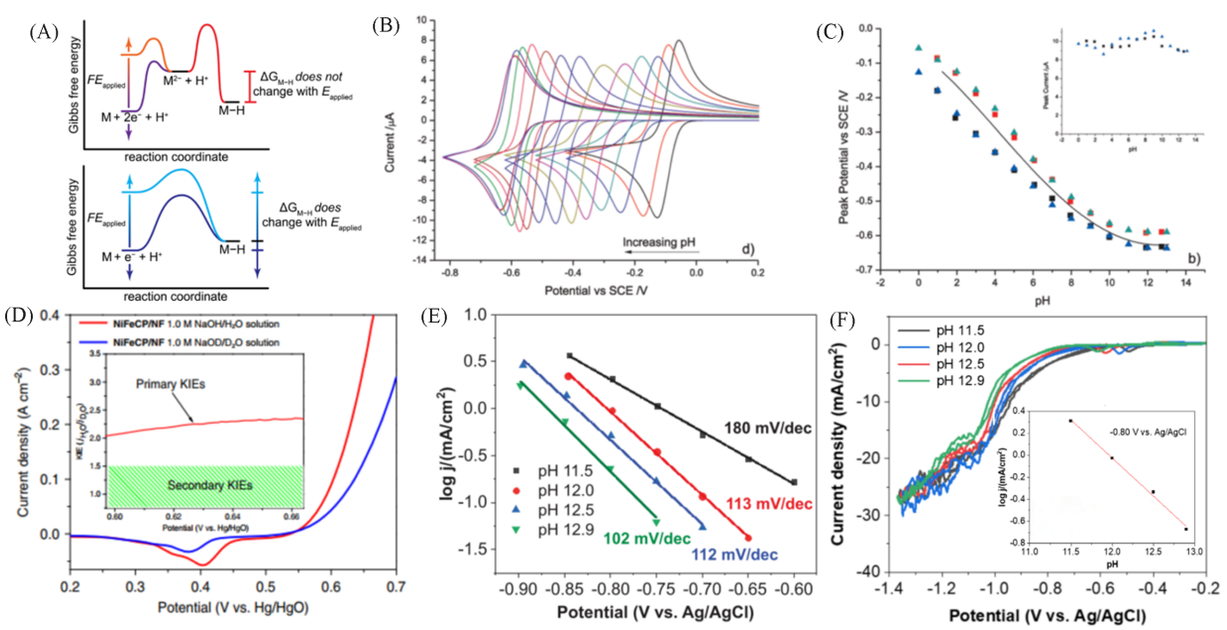


Fig. 5 Voltammetric characterization of interfacial PCET and stepwise transfer dynamics

(A) Energy landscapes for stepwise electron-proton transfer (top) and PCET (bottom), respectively[79]; (B) equilibrium CV of anthraquinone-2-sulfonic acid (2-AQMS) over the full pH range 1—13, revealing inner-sphere PCET events[81]; (C) pH-dependent reversible equilibrium potential of the 2-AQMS [reductive peak: black squares (experimental) and blue triangles (simulated); oxidative peak: red squares (experimental) and green triangles (simulated); the black line represents the E_0 values as taken from Fig.5(B)], exhibiting a near-Nernstian slope (around −60 mV/pH)[81]; (D) KIE measurements of NiFeCP/NF (Insets plot KIE as a function of applied potential)[84]; (E) pH-dependent Tafel plots for Cu_2O-catalyzed NO_3RR[85]; (F) LSVs of Cu_2O-catalyzed NO_3RR with stirring across various pH values (Inset: Cu^+/Cu reduction peak potential *versus* electrolyte pH)[85].

(A) Copyright 2019, American Chemical Society; (B, C) Copyright 2010, American Chemical Society; (D) Copyright 2019, Springer Nature; (E, F) Copyright 2024, American Chemical Society.

意味电子转移与质子化在热力学上发生解耦[34].

为在原子尺度确证质子的参与机制，基于CV的H/D动力学同位素效应(Kinetic isotope effect，KIE)已广泛应用[82]. KIE的物理本源在于质子供受体间振动波函数的重叠，即当O—H键与O—D键的零点能差异在过渡态中被部分保留时，质子与氘核的转移速率即产生宏观可测的差别[83]. 在NiFe基氧析出反应(Oxygen evolution reaction，OER)催化体系中，Li等[84]在严密扣除介质解离常数差异引发的热力学偏移后，对比了相同过电位下的线性扫描伏安法(Linear sweep voltammetry，LSV)催化电流，测得KIE≈2.2，直接确证了O—H键断裂深度参与RDS[图5(D)]. 值得注意的是，对于复杂的电催化体系，KIE数值与质子供受体间距呈强负相关：间距越短，波函数重叠度越大，KIE越小且本征动力学越快. 因此，KIE并非仅为判定质子是否参与的二元指标，其绝对数值实质上编码了过渡态几何构型的精细物理信息.

Tafel斜率则是甄别RDS中质子与电子转移次序的核心动力学判据[图5(E)][85]. 不同的Tafel斜率值严格对应特定的动力学路径[71]. 如，118 mV/dec指示第一步ET为RDS(设对称系数$\alpha\approx0.5$)[72]，此时电极费米能级与受体分子轨道的极化耦合直接决定反应速率；59 mV/dec对应单电子预平衡后的化学步骤(如纯质子转移或化学重组)为RDS[86]，外加电场仅通过Nernst关系间接调控中间体覆盖度，而非直接降低活化能垒；当Tafel斜率低于59 mV/dec或远高于118 mV/dec时，则指向电子预平衡后的化学限速步骤[9]. 将Tafel斜率与pH变量耦合，可进一步升维至PCET机理诊断[图5(F)][85]. 若Tafel斜率在宽pH范围内保持恒定，且质子反应级数$\left(\partial \lg_j/\partial \mathrm{pH}\right)_E$非零，表明RDS属于PCET类型；反之，若Tafel斜率随pH发生阶跃，则表明RDS随双电层质子活度发生切换(如由ET转向纯化学步骤).

2.3 电极表面微环境探测

常规循环伏安法在面对复杂的EDL效应时常存在盲区. 在碱性ORR中，Ji等[86]发现Ketjenblack(KB)电极在不同浓度的$NaOH/NaClO_4$体系中，若仅采用RHE标度，极化曲线彼此分散，缺乏统一的电位依赖规律[图6(A)]. 其物理根源在于RHE标度仅校正了体相质子活度，却忽略了阳离子在紧密层聚集所引发的界面局部静电势变化. 为解决这一问题，他们引入了阳离子浓度校正电极(AM^+ Concentration-corrected electrode，CCE)标度[图6(B)][86]. 这一坐标变换的实质是热力学参考态的重构，将阳离子浓度作为独立变量纳入Nernst参比体系，从而在伏安法框架内分离了界面局域静电屏蔽效应与pH效应.

常规CV的净电流由法拉第反应主导，EDL的溶剂偶极响应被淹没在mA级催化电流之下[44]. Ledezma-Yanez等[87]利用激光诱导库仑静态电势瞬态法，基于界面熵的热力学关系$\partial E/\partial T=-\Delta S/nF$进行探测. 纳秒级脉冲激光瞬间加热电极界面，引发EDL热膨胀与局部氢键网络的快速弛豫. 在开路电位下(法拉第电流为零)，记录到的电势跃迁正比于界面水分子偶极的净取向度. 当瞬态信号由负向正翻转时[图6(C)][46]，直接反映了界面水分子从H-down向H-up的构型转变. 进一步地，当水分子净偶极矩为零时，该热力学特征点确定了零电荷电位(Potential of zero charge，PZC)，其结果与常规CV提取的零电流电位吻合良好[图6(D)][88].

针对反应过程中质子消耗速率远超体相传质速率所引发的局域pH变化，可利用扫描电化学显微镜(Scanning electrochemical microscopy，SECM)联合超微电极(Ultramicroelectrode，UME)进行界面探测[图6(E)][89]. SECM将UME探针置于距工作面微米级位置，在扩散层内直接采样. Au-UME通过离子选择性膜电位响应检测H^+活度；Pt-UME则利用CO电氧化峰的pH依赖性($CO+H_2O\longrightarrow CO_2+2H^++2e^-$)作为内置pH指示剂. 两种探针的换能原理不同，但在同一微区给出pH读数.

原位表面增强红外吸收光谱(Surface-enhanced infrared absorption spectroscopy，SEIRAS)虽不属于伏安法范畴，但其物理原理与EDL表征直接相关[图6(F)][90]. O—H伸缩频率是氢键强度的敏感探针[91]，氢键越强，O—H键越弱，振动频率越低[92]. 在电极/电解液界面，O—H振动峰展宽并分裂为3个组分，分别对应3种不同化学环境的水分子：与阳离子和电极表面配位的第一层水(受Stark效应和配位效应双重调制，位于低频)、氢键断裂的“空隙”区水(高频)、氢键完整的体相类水(中频). 3种组

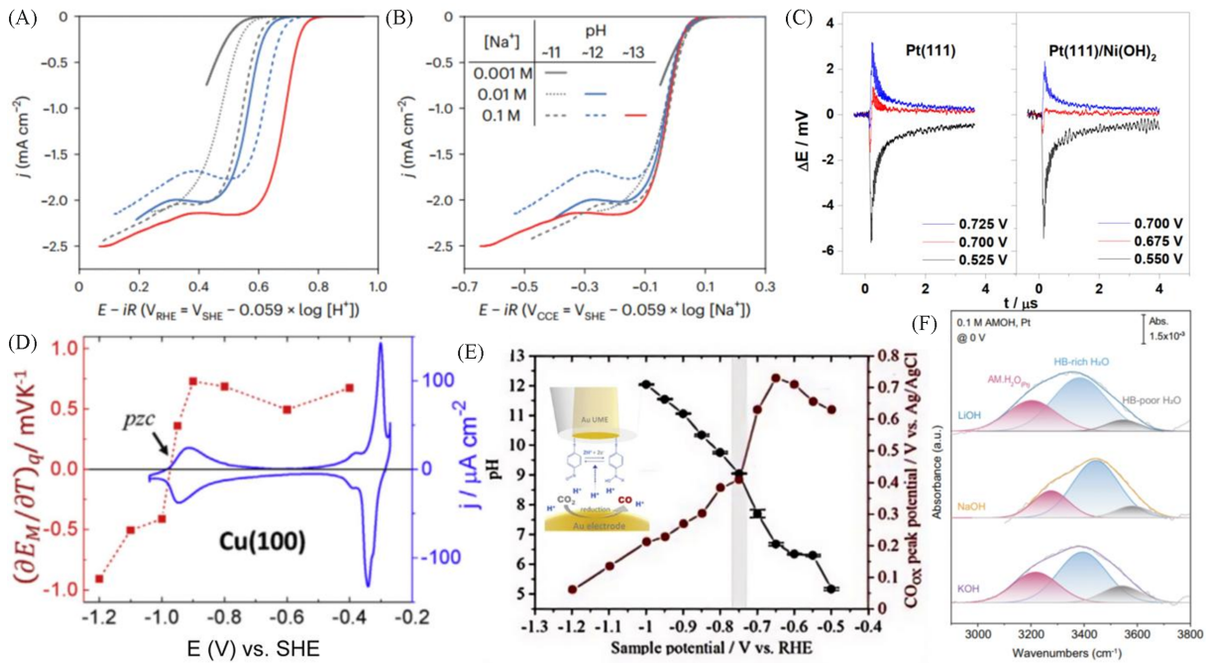


Fig. 6　Voltammetric characterization of EDL

ORR polarization curves of KB in 0.001, 0.01, and 0.1 mol/L NaOH with varying $NaClO_4$ concentrations, plotted against the RHE (A) and CCE scales (B)[86]; (C) laser-induced coulostatic potential transients of bare Pt(111) electrode (left) and $Ni(OH)_2$-decorated Pt(111) electrode (right), respectively (beam energy: 1 mJ)[87]; (D) overlay of the zero-current potential from the Cu(100) CV with the potential of zero charge (PZC) determined *via* laser-induced coulostatic transients[88]; (E) schematic of a functionalized Au ultramicroelectrode (UME) for local pH sensing, alongside the correlation between UME-measured pH (black circles) and Pt-UME-derived CO oxidation peak potentials (red circles) during CO_2 reduction on Au[89]; (F) deconvoluted O—H stretching bands at 0 V in various alkaline electrolytes[90].

(A, B) Copyright 2024, Springer Nature; (C) Copyright 2017, Springer Nature; (D) Copyright 2020, American Chemical Society; (E) Copyright 2020, American Chemical Society; (F) Copyright 2025, Springer Nature.

分比例随阳离子种类($Li^+/Na^+/K^+$)呈现系统差异，直接反映了EDL内水网络从相对完整到显著断裂的结构演化[93]，为伏安法观测到的动力学趋势提供了独立的结构约束.

依托电位标度、界面熵变、H^+活度、O—H振动频率等参数，伏安法成功将多维的界面微环境特征具象化为实验可读的物理信号.

2.4　传质与动力学解耦

宏观极化电流是本征电荷转移动力学与界面传质通量深度耦合的结果. 通过连续调制时间与空间尺度，伏安法将限域在EDL与扩散层内的传质过程从表观动力学中剥离.

循环伏安法中的扫描速率不仅是电位扰动参数，更界定了瞬态扩散层厚度. 当体系处于半无限线性扩散状态时，法拉第通量严格遵循$v^{1/2}$的标度规律[图7(A)和(B)][85]. 而当极化时间极短(超高扫描速率)以至于扩散层厚度被极限压缩时，物质传输模式将从体相扩散向表面限域过程演化，导致电流响应向$i \propto v$的纯吸附或动力学控制特征偏移[94]. 利用这种跨越时间尺度的伏安诊断，研究者得以在不改变体系热力学状态的前提下，精准提取扩散系数，并甄别均相化学耦合步骤或多孔催化剂内部的局域传质阻力.

在高极化过电位下，界面浓差极化往往会掩盖本征的催化动力学信息，导致Tafel分析的失效. 此时，结合流体力学模型，伏安法可以将宏观流体力学参量转化为界面微观诊断信号. 通过引入高通量电极流动池(Analytical electrochemistry, ANEC)，其物理实质是施加强制对流以主动剥离并重塑Nernst扩散边界层. 在这类流体力学调制的伏安实验中，扩散路径被物理截断，而伏安曲线极其敏锐地记录了这一空间几何干预带来的直接后果，即扩散极限电流平台发生规律性推移[图7(C)][95]. 正是基于对

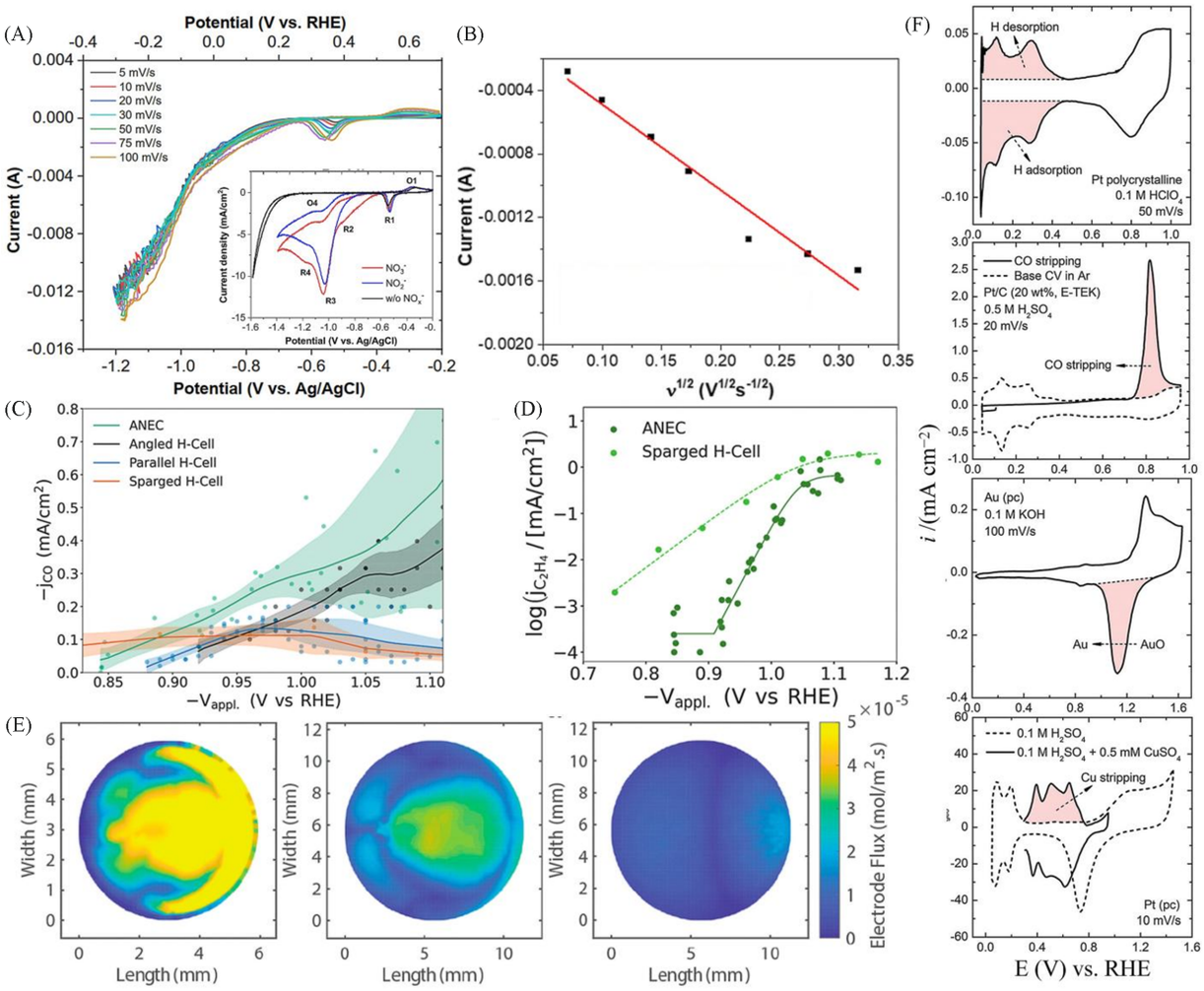


Fig. 7　Voltammetric characterization of mass transport dynamics

(A) Scan-rate-dependent CVs of Cu_2O for NO_3RR in 0.1 mol/L Na_2SO_4 (pH=12.0) with stirring [Inset: CVs comparing the baseline (black) against 8 mmol/L $NaNO_3$ (red) and $NaNO_2$ (blue)]; (B) NO_3RR kinetics on Cu_2O, showing the linear dependence of the Cu^+/Cu cathodic peak current on the square root of the scan rate[85]; (C) potential-dependent CO partial current densities during CO_2RR across various cell geometries; (D) ethylene Tafel plots comparing the high-throughput ANEC and sparged H-cell (The ANEC low-current plateau reflects instrumental noise limits); (E) COMSOL hydrodynamic simulations of surface fluxes for the ANEC (left), angled-flow H-cell (middle), and parallel-flow H-cell (right), respectively[95]; (F) electrochemical active surface area (ECSA) measurements[97].

(A, B) Copyright 2024, American Chemical Society; (C—E) Copyright 2023, American Chemical Society; (F) Copyright 2019, the Royal Society of Chemistry.

不同对流条件下的连续伏安响应进行比对与外推，伏安法成功剥离了传质限制的掩盖，使体系的本征动力学电流在更宽的电位区间内得以彻底暴露[图7(D)][95]. 这种不同几何流道下的伏安响应对比，为评估多相界面的质量通量极限提供了度量参数.

宏观伏安电流是整个电极表面复杂物理过程的空间积分，而有限元连续介质模拟则是这一积分过程的逆推[图7(E)][95]. 将实验测得的极限电流与传质过电位导入模型，可实现对电解池内部速度场与浓度梯度的具象化. 基于伏安实验数据的模型验证不仅使流体力学对传质的干预更具象化，更能在理论层面解析微观形貌如何介导边界层内的传质行为，从而为电解槽几何结构的设计提供物理约束.

任何传质通量的精确量化，都必须建立在对表观几何形貌的解耦之上. 伏安法对双电层电容的非法拉第区间扫描[94]，或利用特征探针(如CO-stripping、欠电位沉积)的法拉第积分[96]，来直接获取电化学活性面积(Electrochemically active surface area，ECSA)[图7(F)][97,98]. 测定ECSA的核心目的在于归

一化，将其作为物理标尺，把表观电流密度转化为本征电流密度或转换频率，从而为不同体系间的电化学动力学建立可比性.

3 伏安法在电催化前沿问题中的应用

3.1 界面反应物种及催化路径解析

在多相电催化体系中，确定界面反应物种与RDS是构建构效关系的基础. 然而，实际催化界面常存在多条动力学平行的路径，反应物种难以直接确定. 如，在涉及质子耦合电子转移的过程(如HER，OER)中，H_3O^+、H_2O或界面缓冲分子均可能作为微观质子源[99]. 尽管在特定pH下Nernst平衡电位(E_{eq})是唯一的，但不同质子源的标准速率常数k^0相差可达数个数量级，导致仅凭平衡电位难以确定真实反应物种[100]. 原位谱学表征在应对该复杂体系时同样面临限制：一方面，复杂介质中供体基团的振动特征峰易严重重叠(如H_3O^+与NH_4^+)；另一方面，谱学信号主要检测表面覆盖度高的稳态中间体，而RDS对应能量最高的过渡态，二者本质上没有相关性[101]. 若误判反应物种与RDS，理论计算与催化剂设计将产生偏差，导致筛选出的催化剂在实际工况中性能不及预期.

相比于其它方法[102~105]，伏安法通过对传质、微环境与热力学参数的系统调控，为解析反应路径提供了可靠手段. 在复杂电解质中，缓冲剂的引入常引起伏安曲线变化，极易被误判为新物种的氧化还原峰. Yuan等[99]在研究温和pH下$Ni(OH)_2$/NiOOH电极的OER过程时，极化曲线依次出现Ni^{2+}/Ni^{3+}氧化峰(*ca.* 0.8 V *vs.* SHE)、中间氧化峰(*ca.* 1.15 V *vs.* SHE)以及水氧化峰(起始*ca.* 1.35 V *vs.* SHE)[图8(A)]. 此前，文献常将1.15 V *vs.* SHE处的峰归结为溶液中氨分子的直接氧化[图8(B)][99]，然而，Yuan等[99]在无氨的溶液中施加强烈搅拌(pH=12)，通过提升传质速率强制补充界面消耗的OH^-，

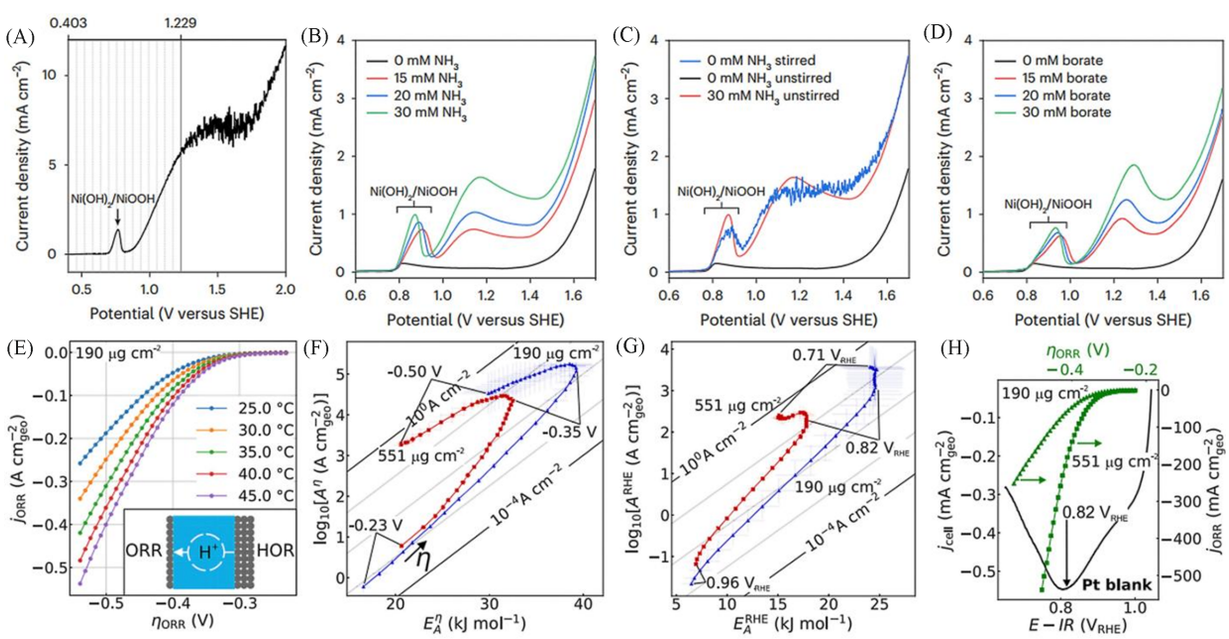


Fig. 8 Voltammetric determination of interfacial reaction pathways

(A—D) LSV peak assignments for $Ni(OH)_2$-catalyzed water oxidation reaction (OER) across various electrolytes[99]: (A) unbuffered 0.1 mol/L $KClO_4$ (pH=12) with stirring; (B, D) 0.5 mol/L K_2SO_4 (pH=11) titrated with 0—30 mmol/L ammonium sulfate (B) or borate (D); (C) 0.5 mol/L K_2SO_4 (pH=11) under varying stirring and ammonia conditions. (E—H) Dynamic RDS transitions revealed *via* steady-state kinetics and CVs[111]: (E) mass-transport-free, temperature-dependent ORR polarization curves in a MEA; (F) kinetic map of the activation energy, E_A^{η}, and the Arrhenius pre-exponential factor, $\lg A^{\eta}$, as function of overpotential, η, for two loadings; (G) kinetic map of the (formal) activation energy, E_A^{RHE}, and the Arrhenius pre-exponential factor, $\lg_A^{RHE}$, as function of absolute potential, E_{RHE}, for two loadings; (H) overlay of steady-state ORR current with a background Pt CV.

(A—D) Copyright 2025, Springer Nature; (E—H) Copyright 2025, Springer Nature.

结果在相同电位区间再现了该氧化平台[图8(C)]. 随后，用pK_a相似但无氧化活性的硼酸根替代氨，中间峰再次出现，且与加氨时近乎重合[图8(D)][99]. 在温和pH下，界面OH^-因阳极极化被迅速耗竭，导致OH^-氧化呈现尖峰而非持续上升；而氨或硼酸根的加入实际发挥了局部质子受体的缓冲作用，维持了界面微环境的局域碱性，从而使OH^-本征氧化峰重新显现.

除了探究电解界面反应物种的化学归属，电催化的另一难题在于探究反应路径是否随极化电位动态变化[44]. 尽管理论计算已经证明ORR的限速步骤在低电位($E<0.85$ V *vs.* RHE)下为O_2活化，在高电位($E>0.95$ V *vs.* RHE)下为OH脱附[106,107]；但是，传统研究常依赖RDE结合Butler-Volmer模型对反应机理进行推演，然而，受限于气态反应物在液相中的低溶解度[108]，RDE体系的电流密度被限制在mA/cm^2级别，其有效的极化窗口被压缩在近平衡区[109]，导致研究者难以在实验层面直接检验高过电位下的真实反应路径[110]. Silva Olaya等[111]将ORR测量推进至膜电极组件(Membrane electrode assembly，MEA)催化层，电流密度可达500 mA/cm^2[图8(E)]. 通过变化温度和O_2的压强(p_{O_2})，对每个过电位η进行Arrhenius拟合，获得了活化能E_A^η与指前因子$\lg A^\eta$随η连续变化的动力学谱图[图8(F)和(G)][111]. 针对Pt/C电极，在$\eta<0.35$ V的低过电位区($E>0.82$ V *vs.* RHE)，E_A^η与$\lg A^\eta$随偏压增大不降反升，不符合Butler-Volmer模型的单调递减规律，表明电流增长由指前因子主导；当η增至0.35~0.40 V时，二者同时达到最大值，此后进入活化能递减区间. 将ORR电流与Pt/C的空白CV进行对比，转折电位精确对应Pt还原的赝电容峰[图8(H)][111]，表明低过电位下Pt表面被含氧物种占据(η<0.35 V)，RDS为含氧物种的还原脱附；高过电位下表面趋近金属态，RDS切换为O_2吸附与电子转移. 由此可见，RDS是电位和表面氧化态的函数，并非催化剂的绝对固有属性.

伏安法结合传质调控与缓冲替换等多维干预，能够有效弥补谱学表征的局限，明确真实的界面反应物种. 同时，通过在多孔催化层中获取宽电位窗口内的连续动力学参数，伏安法能够在实验层面揭示RDS随极化演变的动态切换过程，为复杂界面机理解析提供了依据.

3.2 质子转移路径对催化性能的影响

多相电催化剂的宏观活性差异亟需微观物理起源的解释. 常规LSV虽可快速评估过电位与Tafel斜率，但单一的电化学参量无法揭示活性的内在机制. Li等[84]以泡沫镍负载的铁/镍对苯二甲酸配位聚合物(Iron/ nickel terephthalate coordination polymer on nickel foam，NiFeCP/NF)催化剂体系为例，通过系统耦合LSV、pH依赖性分析与质子依赖性分析，系统解析了宏观性能提升的微观质子电子转移成因.

基于LSV分析[图9(A)][84]，在严格扣除ECSA引发的几何干扰后，NiFeCP/NF在碱性介质中依然展现出远超目前报道的性能最优的泡沫镍负载镍铁氢氧化物(NiFe layered double hydroxide on nickel foam，NiFe LDH)的本征OER活性，说明两者对于OER的催化过程存在差异. pH是甄别界面热力学与动力学路径的关键变量. 通过在RHE标度下监测极化曲线随pH的演化，发现两类催化剂的催化电流均呈现零pH依赖性[图9(B)和(C)][84]，确证二者的RDS均遵循PCET机制. 该结论排除了机理路径存在宏观分歧(如协同与分步)的可能性，将活性的悬殊差异严格限域在PCET框架内部的微观质子传输动力学层面.

H/D动力学同位素测试为验证质子在RDS中的参与状态提供了实验判据. NiFeCP/NF较低的KIE值在物理上暗示其催化中心附近存在特定官能团，有效缩短了质子供受体距离，增大了振动波函数的重叠率. 为超越KIE单一数值的局限，该研究进一步引入质子依赖性分析，通过测定归一化催化电流(j_n/j_0)随电解液中氘摩尔分数(n)的变化，定量区分两类催化剂的质子转移模式. NiFe LDH/NF的线性衰减指示单一溶剂水分子参与RDS[图9(D)]；而NiFeCP/NF的穹顶状响应则提供了多质子位点协同参与过渡态同位素分馏的证据[图9(E)]，定量确证了未配位羧酸根作为质子中继位点的结构功能[图9(F)][84].

纵观该解析流程，基于LSV表征性能，利用pH依赖性分析判断质子电子转移路径，通过KIE确认质子参与RDS，最后通过质子依赖性分析确定质子中继网络的作用. 该策略实现了从宏观电荷通量到微观质子传输构型的精确推演，从而为探究复杂固液界面电催化机理提供了原位物理化学工具.

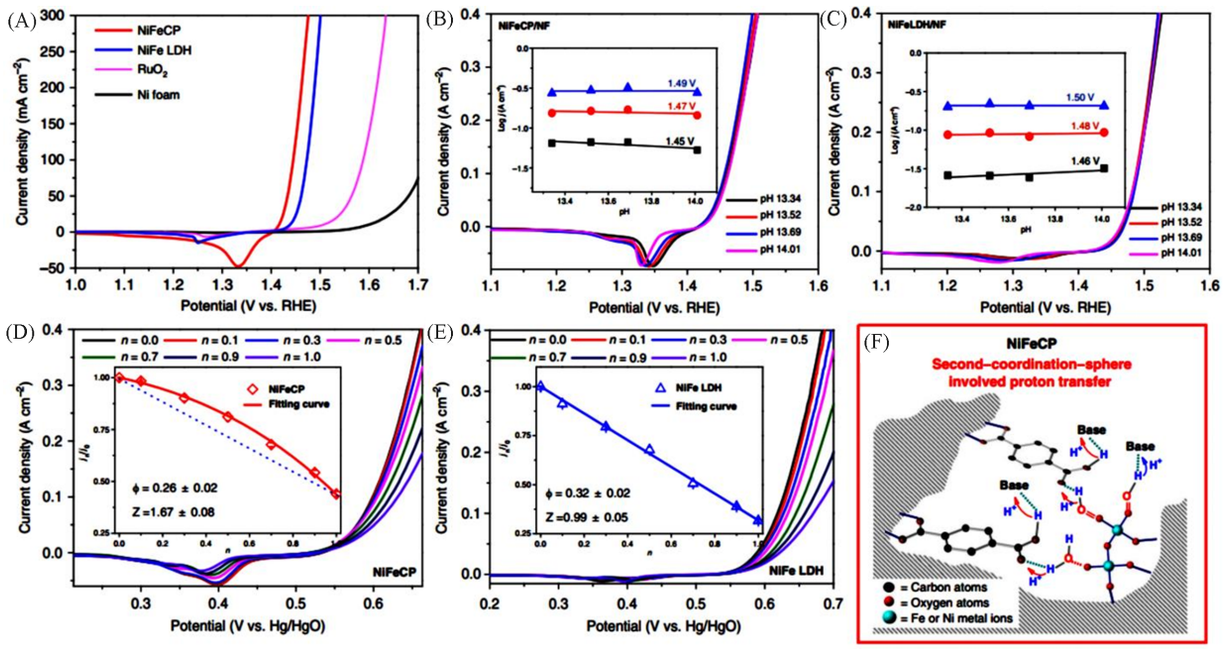


Fig. 9　Voltammetric characterization of OER mechanistic pathways[84]

(A) LSVs of NiFeCP/NF, NiFe LDH/NF, RuO_2/NF, and bare Ni foam; (B, C) pH-dependent LSVs of NiFeCP/NF(B) and NiFe LDH/NF(C) in KOH electrolytes(Insets: corresponding proton reaction orders extracted from the pH-dependent currents); (D, E) proton inventory studies: LSVs of NiFeCP/NF(D) and NiFe LDH/NF(E) in H_2O/D_2O mixtures(1.0 mol/L AM^+) as a function of deuterium atom fraction n[Insets plot j_n/j_0 *vs.* n[n=[D]/([D]+[H]); j_0 denotes the current in pure H_2O]; (F) schematic of the proposed OER proton transfer mechanism, highlighting the second-coordination-sphere-mediated pathway in NiFeCP.

Copyright 2019, Springer Nature.

3.3　碱金属阳离子的作用机制

碱金属阳离子在电催化中的微观机制长期存在争议[112]. 依托伏安法对EDL变量的独立调控, 研究者得以剥离复杂的界面效应, 逐步确立阳离子在不同反应中的真实物理图像.

传统观点多将阳离子效应归因于其对中间体吸附能的直接改变. 然而, 电化学动力学诊断表明界面水结构的作用更为关键. Ledezma-Yanez等[87]在宽pH范围内的极化测试显示, 尽管Pt(111)表面的氢欠电位沉积特征波形维持不变[图10(A)], 但电荷转移电阻却随碱性增强而急剧增大[图10(B)], 这表明碱性HER的Volmer步骤受阻源于界面微环境的异变而非本征位点失效. 引入微量$Ni(OH)_2$修饰层重塑界面水取向后, 碱性HER的Tafel斜率(120 mV/dec)恢复至酸性水平(60 mV/dec)[图10(C)][87]. 激光诱导电势瞬态表征结果显示$Ni(OH)_2$修饰使界面水取向翻转电位偏移, 同时碱性HER活性恢复至酸性水平[图10(D)][87]. 进一步, Li等[90]提取了碱性HER表观交换电流密度, 并与原位光谱解析的氢键缺失水比例及理论界面"空隙"宽度进行关联, 发现三者呈严格的线性映射[图10(E)~(G)]. 这种宏观动力学与谱学结构的交叉印证表明, 阳离子的核心作用是维系界面水氢键网络的连续性, 以介导跨EDL的质子转移[图10(H)][90], 而非直接调控反应物的本征热力学.

针对阳离子是否为CO_2RR发生必要条件的探讨, Monteiro等[113]在有无阳离子的电解质中进行了一系列对比实验, 在彻底排除金属阳离子的酸性介质中(1 mmol/L H_2SO_4, pH=3), 体系在CO_2与Ar饱和下的极化曲线高度重合, 阳极回扫亦无CO氧化峰[图10(I)]; 而仅需补入280 μmol/L Cs^+, 特征氧化峰便立即显现[图10(J)].

利用循环伏安在单次扫描中同步覆盖阴极还原与阳极氧化的特性, 氧化峰的有无构成了免去光谱拟合与背景扣除的直观物理判据. 结合CO产率对Cs^+浓度的非线性依赖[图10(K)]、阳离子种类对应的活性序列(Cs^+>K^+>Na^+>Li^+)[图10(L)]以及SECM的空间分辨数据[图10(M)], 该工作证实阳离子是触发CO_2RR的必要基元, 而非单纯的动力学促进剂[图10(N)][113].

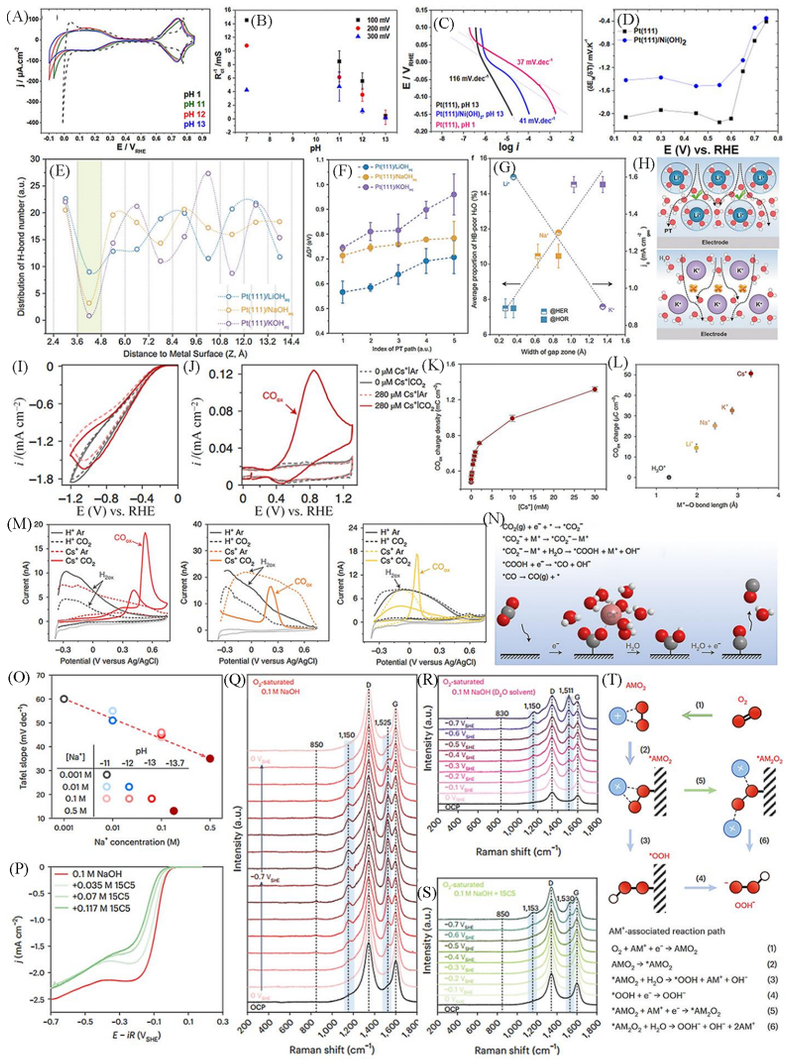


Fig. 10　Cation effects on the electrical double-layer in electrocatalysis

(A—H) Cation-mediated proton transport *via* interfacial hydrogen-bond networks in the alkaline HER. (A) CVs of Pt(111) in 0.1 mol/L $HClO_4$ and various NaOH/$NaClO_4$ electrolytes (pH=11—13); (B) pH-dependent inverse charge transfer resistance ($1/R_{ct}$) derived from admittance fits (Error bars denote the standard deviation of triplicate measurements); (C) HER Tafel plots for bare Pt(111) at pH=1 and 13, and 0.1 mL $Ni(OH)_2$-decorated Pt(111) at pH=13; (D) double-layer potential temperature coefficients for bare and $Ni(OH)_2$-decorated Pt(111)[87]; (E) statistical distribution of hydrogen bonds along the surface normal, green shaded areas represent gap zones; (F) SEIRAS-derived proportions of H-bond-poor interfacial water; (G) correlation of H-bond-poor water proportions and exchange current densities (j_0) with simulated gap zone widths; (H) schematics of the EDL structures at the Pt(111)/LiOH(aq) and Pt(111)/KOH (aq) interfaces[90]. (I—N) Cation prerequisites for the CO_2RR. (I, J) CVs of Au in Ar- and CO_2-saturated electrolytes with and without 280 μmol/L Cs^+: (I) cathodic scans for CO_2RR and (J) subsequent anodic scans for CO oxidation; (K) Cs^+-concentration-dependent CO production at −1.0 V *vs.* RHE (0.1 mol/L total cation concentration in Li_2SO_4 background electrolyte, pH=3); (L) CO production following CO_2RR in 1 mmol/L M_2SO_4 (M=H, Li, Na, K, Cs) plotted against theoretical M^+—O bond lengths; (M) SECM profiles of the Pt UME detecting CO after CO_2RR on Au (left), Ag (middle), and Cu (right) (Grey traces represent pre-polarization background voltammograms); (N) proposed CO_2RR mechanism, highlighting the stabilization of the in situ generated $CO_2^{\cdot-}$ intermediate by hydrated cations[113]. (O—T) Cation-mediated RDS in the alkaline ORR. (O) Tafel slopes across various NaOH/$NaClO_4$ electrolytes (0.001—0.5 mol/L total Na^+) to decouple pH and cation effects; (P) ORR polarization curves of KB in 0.1 mol/L NaOH upon confining Na^+ with 0—0.117 mol/L 15-crown-5 (15C5); potential-dependent in situ Raman spectra (0 to −0.7 V *vs.* SHE, alongside open-circuit potential) of KB in O_2-saturated 0.1 mol/L NaOH (Q), Ar-saturated 0.1 mol/L NaOH in a 1∶1 H_2O/D_2O mixture (R), and O_2-saturated 0.1 mol/L NaOH with 0.07 mol/L 15C5 (S); (T) proposed ORR mechanistic pathway on KB, highlighting the cation coupled electron transfer (CCET) step (green arrow)[86].

(A—D) Copyright 2017, Springer Nature; (E—H) Copyright 2025, Springer Nature; (I—N) Copyright 2021, Springer Nature; (O—T) Copyright 2024, Springer Nature.

在ORR体系中，体相pH与阳离子浓度的天然耦合常导致动力学解析出现偏差. Ji等[86]通过混合电解质($NaOH/NaClO_4$)策略，在恒定pH下实现了Na^+浓度的连续独立调控. 体系中Tafel斜率随Na^+浓度的偏移直接反映了决速步随阳离子浓度发生的切换[图10(O)]，这超出了传统PCET理论的预测范畴. 通过冠醚强制螯合Na^+的对照实验[图10(P)]，以及原位Raman光谱中不随D_2O同位素取代发生红移的NaO_2特征峰[图10(Q)和(S)][86]，共同证实了阳离子耦合电子转移(Cation coupled electron transfer，CCET)机制的存在：Na^+与O_2通过外层电子转移协同生成NaO_2，从而替代PCET成为了反应的RDS[图10(T)][86].

通过系统改变阳离子的种类与浓度，在不干扰体相pH和过电位的前提下，研究者实现了对双电层微环境的单一维度干预，从而为真实工况下的电催化过程提供了重要的研究基础.

3.4 传质对本征动力学的影响及校正

在电催化过程中，表观动力学性能与传质过程之间普遍相互耦合，影响了本征活性评价与反应机理解析. 对于涉及低溶解度气体的反应(如CO_2，O_2，H_2等)，反应物向电极表面的扩散速率往往低于电荷转移速率. 如果不加区分，测得的电流密度、Tafel斜率等参数必然会混入传质影响. 随着气体扩散电极(Gas diffusion electrode，GDE)与MEA的广泛应用，催化层内部传质成为新焦点. 离聚物薄膜的局域气体渗透阻抗、三相边界的限域效应，以及孔隙内的局域pH变化及阳离子浓度梯度，都在亚微米尺度上干扰了表观动力学，其物理机制远比传统RDE扩散层模型复杂. 剥离传质对表观动力学的影响是准确提取本征催化参数的前提.

Goyal等[114]对多晶Au上CO_2RR/析氢反应(Hydrogen evolution reaction，HER)竞争选择性的研究为涉及气体扩散反应的传质与动力学解耦提供了示例. Au表面CO_2RR/HER的选择性曾被归因于$^*CO$结合能差异[115]，但不同研究报告的CO法拉第效率相差可达30%以上[116~119]，远超合理误差. 研究者以RDE将扩散层厚度从不可控变量转化为可控参数($\delta \propto \omega^{-1/2}$)[120]，在图11(A)中[114]，CO法拉第效率(Faradaic efficiency，FE)随转动速率上升而单调增加，H_2的FE同步下降. 电极表面相同、仅传质速率变化，由此排除$^*CO$结合能主导的猜想. 对Au表面CO_2RR和HER进行单独实验，Ar气氛下不同转动速率的HER曲线显示HER电流随转动速率增加而下降[图11(B)][114]；而CO_2RR饱和电解质中，生成CO的电流几乎不随转动速率变化而变化[图11(B)插图][114]. 跨pH实验进一步表明，相同转动速率下HER电流随电解质pH升高而增加[图11(C)][114]. 增强的传质使得反应在电极表面生成的OH^-离子被加速转移离开电极表面，进而抑制了Au电极上的水还原反应，从而将选择性控制变量从表面中间体结合能纠正为传质调控的局域碱性微环境.

与选择性类似，传质同样会系统性扭曲MEA构型中的活化能测量. 文献中ORR表观活化能分布极其发散(0.2~0.5 eV)[121~123]，其根源在于提取的活化能是纯动力学与传质贡献的加权叠加，且两者的比重随过电位发生变化. 低过电位下传质限制弱，表观值接近本征值；高过电位下传质主导，扩散系数的温度依赖性混入其中，导致结果偏离本征动力学. 为实现解耦，Silva Olaya等[111]引入O_2分压(p_{O_2})作为独立调控变量，鉴于p_{O_2}对传质项和动力学项的影响函数存在差异，研究者在过电位(η)、温度(T)和p_{O_2} 3个维度构建稳态极化数据矩阵[图11(D)]，从而在数学上实现传质与动力学贡献分离.

数据分离需要先在各过电位下进行Arrhenius拟合，将提取的$\lg A^n$与E_A^n数据点绘制于同一坐标系[图11(E)][111]. 数据点沿恒定电流对角线发生系统性漂移，这证实了文献中活化能的巨大差异，实质源于各实验测试条件在传质-动力学连续谱上的采样位置不同. 其次，利用$\lg j$-$\lg p_{O_2}$双对数图确定反应级数n，以此量化纯动力学途径的贡献份额[图11(F)][111]. 最后，利用n校正表观速率常数[图11(G)][111]，消除浓度与级数依赖，提取出仅受表面化学控制的本征参量.

Pt，Ir，Ru和Rh 4种金属均存在最大本征活化能，打破了Butler-Volmer方程中活化能随驱动力增加单调递减的理想推断. 最大本征活化能代表ORR存在两个不同RDS控制区间，与金属的空白CV对比[图11(H)]，发现其最大活化能对应的电位精确对应于各金属表面氧化物的还原赝电容峰，从而揭示表面相变引起的RDS切换[图11(I)][111]. 此外，由于不同金属(如低活性的Rh和Ru)对局部氧气浓

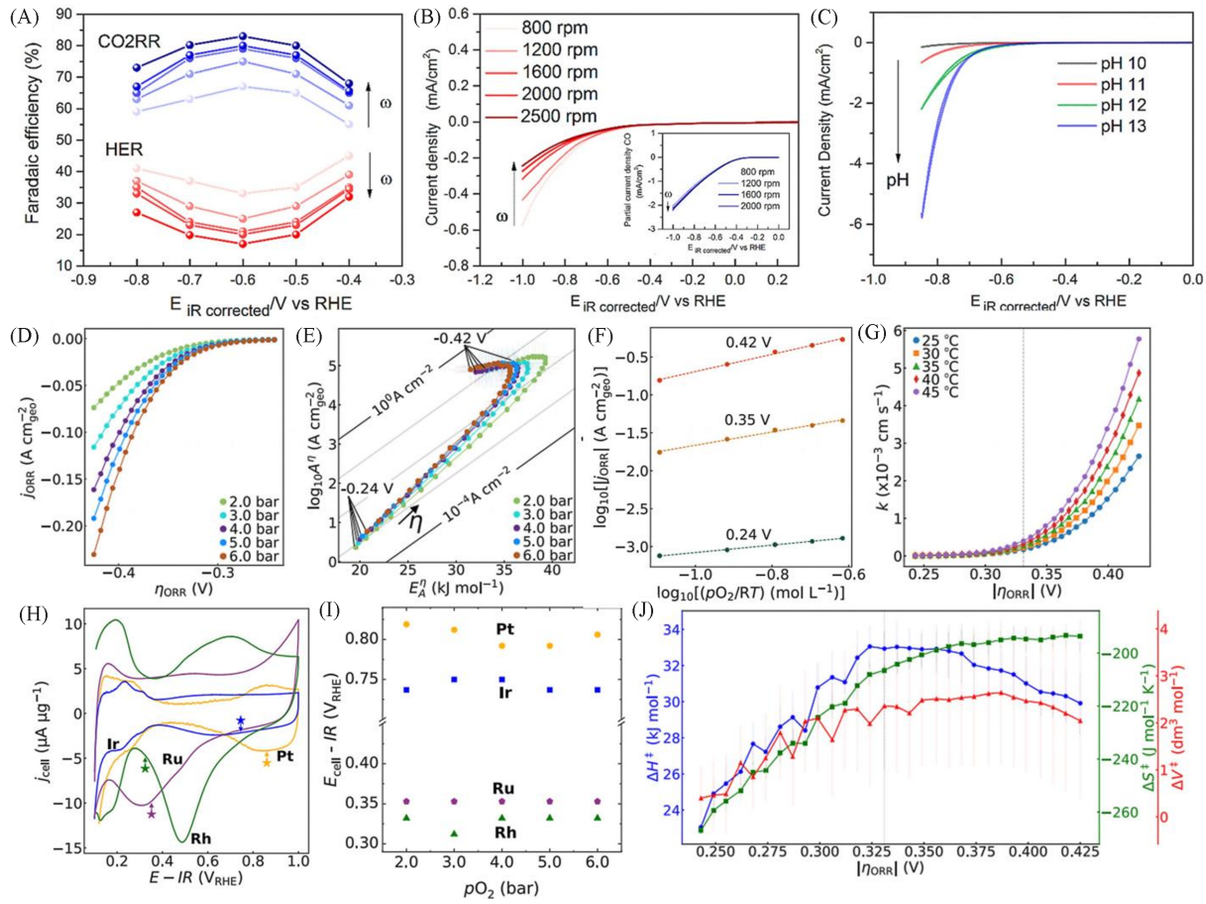


Fig. 11　Voltammetric analysis of mass transport effects on electrocatalytic performance

(A—C) Mass-transport-dictated CO_2RR/HER competition on polycrystalline Au. (A) Potential-dependent Faradaic efficiencies for CO (blue) and H_2 (red) in CO_2-saturated 0.1 mol/L $NaHCO_3$ at 800—2500 r/min (arrows); (B) rotation-rate-dependent HER CVs (Ar-saturated 0.1 mol/L $NaHCO_3$, pH=9) (Inset: RRDE CO-oxidation ring currents); (C) pH-dependent HER CVs across NaOH/$NaClO_4$ electrolytes (pH=10—13, 2500 r/min)[114]. (D—J) Mass-transport-modulated ORR activation parameters in MEAs. (D) Steady-state ORR polarization at varying O_2 pressures (p_{O_2}, 25 ℃); (E) kinetic maps of $\lg A^{\eta}$ *vs.* E_A^{η} (Diagonal lines: iso-current traces; green arrow: increasing overpotential; (F) log-log plots of ORR current *vs.* p_{O_2} yielding reaction order n; (G) concentration- and order-corrected rate constants; (H) reference CVs showing pseudocapacitive reduction peaks; (I) maximum intrinsic E_A^{RHE} and corresponding potentials for Pt (yellow), Ir (blue), Ru (purple), and Rh (green) [Stars: kinetic pinning to transitions in (H)]; (J) overpotential-dependent apparent activation enthalpy ($\Delta H_{\eta}^{\ddagger}$), entropy ($\Delta S_{\eta}^{\ddagger}$), and volume ($\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$) (Error bars: linear regression standard errors)[111].

(A—C) Copyright 2020, American Chemical Society; (D—G) Copyright 2025, Springer Nature.

度的敏感度(反应级数)存在显著差异[图11(J)][111]，如果不严格剥离浓度项对动力学参数的叠加干扰，提取出的表观活化能就会发生不同程度的失真，导致ORR真实的动力学信息被掩盖.

综上所述，跨越传质壁垒是探寻真实电催化机理的必经之路. 依托于对多维操作参量的独立干预与信号响应，伏安法已成为解耦复杂界面效应、标定本征动力学的核心实验手段.

4　总结与展望

伏安法能够成为研究电催化机理的基本工具的原因，在于其以“电位”作为能量的参照，以“电流”作为动力学的响应，从而对界面催化过程动态实时追踪. 这一原理奠定了后续所有方法扩展与应用的理论基础. 在信号解析层面，伏安曲线的波形特征(如单峰、双峰或平台形态)可反映反应机制、电子转移数与传质特性；峰位移动则对应于反应能量的变化，具有明确的热力学指向；而通过比较不同催化体系或电解质环境下的伏安响应趋势，可直观揭示材料本征活性与界面微环境的调控作用. 然而，

伏安法在实际应用中仍面临若干挑战：(1) 伏安信号易受温度波动、溶液阻抗与环境噪声等干扰，影响测量的准确性与重复性；(2) 实验设计虽操作简便，但获得可靠、可比的数据需严格控制电极状态与电位窗口，对操作一致性提出较高要求；(3) 伏安信号本质上是多步骤过程的耦合输出，难以通过简单的方法直接解耦电子转移、吸附、扩散等子过程的独立贡献，限制了其在复杂体系中的精确解析能力. 为应对上述挑战，未来研究可从三方面着力推进：(1) 推动伏安法与光谱、质谱等技术的联用，实现从电信号到物种结构与能量演化的多维度关联；(2) 引入机器学习方法，实现对海量伏安数据的高通量解析与模式识别，提升信息提取的精度与效率；(3) 拓展并修正传统伏安理论，使其适应膜电极、非水电解质等新兴体系，推动伏安分析方法的持续演进与深化，为电化学界面研究提供更坚实的方法支撑.

支持信息见 http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/cjcu20260232.

参 考 文 献

[1] Yang J., Falling L. J., Yan S., Zhang B., Verma P., Daemen L., Cheng Y., Zhao X., Zhang S., Chen J. L., Yao B., Tan S., Chae S., He Q., Nemsak S., Wu Z., Prendergast D., Guo Y., Liu J., Salmeron M., Su J., *Science*, **2025**, *388*(6746), 514—519
[2] Leow W.R., Lum Y., Ozden A., Wang Y., Nam D. H., Chen B., Wicks J., Zhuang T. T., Li F., Sinton D., Sargent E. H., *Science*, **2020**, *368*(6496), 1228—1233
[3] Heng W., Yin S., Min J., Wang C., Han H., Shirzaei Sani E., Li J., Song Y., Rossiter H. B., Gao W., *Science*, **2024**, *385*(6712), 954—961
[4] Dempsey J. L., *Science*, **2019**, *364*(6439), 436—437
[5] Lee K. J., Elgrishi N., Kandemir B., Dempsey J. L., *Nat. Rev. Chem.*, **2017**, *1*(5), 0039
[6] Shi L., LaCour R. A., Qian N., Heindel J. P., Lang X., Zhao R., Head-Gordon T., Min W., *Nature*, **2025**, *640*(8057), 87—93
[7] Chen C., Jin H., Wang P., Sun X., Jaroniec M., Zheng Y., Qiao S. Z., *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, *53*(4), 2022—2055
[8] Dasgupta B., Bagchi D., Sontheimer T., Driess M., Menezes P. W., *Nat. Rev. Chem.*, **2025**, *9*(11), 766—789
[9] Dey S., Masero F., Brack E., Fontecave M., Mougel V., *Nature*, **2022**, *607*(7919), 499—506
[10] Zhang Z., Ren Z., Hsu C. W., Chen W., Hong Z. W., Lee C. F., Penn A., Xu H., Zheng D. J., Miao S., Huang Y., Gao Y., Chen W., Smith H., Niu Y., Tian Y., Lu Y. R., Shao Y. C., Li S., Wang H. T., Abate I. I., Agrawal P., Shao-Horn Y., Li J., *Nature*, **2025**, *647*(8089), 390—396
[11] He M., Deng X., Yao F., Wang Y., Gao Y., Wang P., Wan Q., Chen K., Wang L., Yi H., Zhang H., Li W., Lei A., *Nat. Catal.*, **2025**, *8*(8), 784—793
[12] Lewis N. B., Bisbey R. P., Westendorff K. S., Soudackov A. V., Surendranath Y., *Nat. Chem.*, **2024**, *16*(3), 343—352
[13] Brandes B. A., Krishnan Y., Buchauer F. L., Hansen H. A., Hjelm J., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 7336
[14] Wei Z., Zhang M. K., Yu Y. H., Cai J., Chen Y. X., Feliu J. M., Herrero E., *ACS Catal.*, **2024**, *14*(11), 8983—8995
[15] Heyrovsky J. J. C. I., *Chemicke Listy*, **1922**, *16*, 256—264
[16] Nicholson R. S., Shain I. J. A. C., *Anal. Chem.*, **1964**, *36*(4), 706—723
[17] Laitinen H. A., Kolthoff I. M., *J. Phys. Chem.*, **1941**, *45*(7), 1061—1079
[18] Kolthoff I. M., Jordan J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, *74*(2), 382—385
[19] Wightman R. M., *Anal. Chem.*, **1981**, *53*(9), 1125A—1134A
[20] Prater K. B., Bard A. J. J. J. O. T. E. S., *J. Electrochem. Soc.*, **1970**, *117*(2), 207
[21] Johnson D. C., Napp D. T., Bruckenstein S., *Electrochim. Acta*, **1970**, *15*(9), 1493—1509
[22] Kulkarni A., Siahrostami S., Patel A., Nørskov J. K., *Chem. Rev.*, **2018**, *118*(5), 2302—2312
[23] Zhao Y., Adiyeri Saseendran D. P., Huang C., Triana C. A., Marks W. R., Chen H., Zhao H., Patzke G. R., *Chem. Rev.*, **2023**, *123*(9), 6257—6358
[24] Wang H., Kang X., Han B., *Chem. Soc. Rev.*, **2025**, *54*(21), 10156—10244
[25] Guo S. X., Bentley C. L., Kang M., Bond A. M., Unwin P. R., Zhang J., *Acc. Chem. Res.*, **2022**, *55*(3), 241—251
[26] Xu H., Ma Y., Chen J., Zhang W. X., Yang J., *Chem. Soc. Rev.*, **2022**, *51*(7), 2710—2758
[27] Chen J., Wu A., Xie Y., Zhang Y., Zheng H., Teng W., *Electrochem. Commun.*, **2025**, *177*107964
[28] Elgrishi N., Rountree K. J., McCarthy B. D., Rountree E. S., Eisenhart T. T., Dempsey J. L., *J. Chem. Educ.*, **2018**, *95*(2), 197—206
[29] Yamada H., Yoshii K., Asahi M., Chiku M., Kitazumi Y., *Electrochemistry*, **2022**, *90*(10), 102005—102005
[30] Aikens D. A., *J. Chem. Educ.*, **1983**, *60*(1), A25
[31] Jeon T. Y., Yoo S. J., Park H. Y., Kim S. K., Lim S., Peck D., Jung D. H., Sung Y. E., *Langmuir*, **2012**, *28*(7), 3664—3670
[32] Andrieux C. P., Hapiot P., Saveant J. M., *Chem. Rev.*, **1990**, *90*(5), 723—738
[33] Meites L., *J. Chem. Educ.*, **1952**, *29*(3), 142

[34] Olmo D. D., Pavelka M., Kosek J., *J. Non-Equilib. Thermodyn.*, **2021**, *46*(1), 91—108
[35] Kubota L. T., Gushikem Y., *Electrochim. Acta*, **1992**, *37*(13), 2477—2480
[36] Sheng W., Zhuang Z., Gao M., Zheng J., Chen J. G., Yan Y., *Nat. Commun.*, **2015**, *6*(1), 5848
[37] Tyburski R., Liu T., Glover S. D., Hammarström L., *J. Am. Chem. Soc.*, **2021**, *143*(2), 560—576
[38] Patel D. M., Kastlunger G., *Chem. Rev.*, **2025**, *125*(6), 3378—3400
[39] Hammes-Schiffer S., *Acc. Chem. Res.*, **2009**, *42*(12), 1881—1889
[40] Zhang X. C., Yu F., Ma J., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2024**, *40*(11), 2311026(张笑晨, 于飞, 马杰. 物理化学学报, **2004**, *40*(11), 2311026)
[41] Zhang C., Calegari Andrade M. F., Goldsmith Z. K., Raman A. S., Li Y., Piaggi P. M., Wu X., Car R., Selloni A., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 10270
[42] Favaro M., Jeong B., Ross P. N., Yano J., Hussain Z., Liu Z., Crumlin E. J., *Nat. Commun.*, **2016**, *7*(1), 12695
[43] Devanathan M. A. V., Tilak B. V. K. S. R. A., *Chem. Rev.*, **1965**, *65*(6), 635—684
[44] Grahame D. C., *Chem. Rev.*, **1947**, *41*(3), 441—501
[45] Parsons R., *Chem. Rev.*, **1990**, *90*(5), 813—826
[46] Björneholm O., Hansen M. H., Hodgson A., Liu L. M., Limmer D. T., Michaelides A., Pedevilla P., Rossmeisl J., Shen H., Tocci G., Tyrode E., Walz M. M., Werner J., Bluhm H., *Chem. Rev.*, **2016**, *116*(13), 7698—7726
[47] Tanimoto S., Ichimura A., *J. Chem. Educ.*, **2013**, *90*(6), 778—781
[48] Søndergaard N. C., Ulstrup J., Jortner J., *Chem. Phys.*, **1976**, *17*(4), 417—422
[49] Eyring H., *J. Chem. Phys.*, **1935**, *3*(2), 107—115
[50] Bockris J. O. M., Nagy Z., *J. Chem. Educ.*, **1973**, *50*(12), 839
[51] Maurya R., Das R., Tripathi A. K., Neergat M., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2023**, *25*(1), 700—707
[52] Marcus R. A., *J. Phys. Chem.*, **1963**, *67*(4), 853—857
[53] Dreyer W., Guhlke C., Müller R., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2016**, *18*(36), 24966—24983
[54] Fletcher S., *J. Solid State Electrochem.*, **2009**, *13*(4), 537—549
[55] Briega-Martos V., Guzman-Soriano R., Jiang J., Yang Y., *Nat. Catal.*, **2025**, *8*(9), 863—866
[56] Chen X., Granda-Marulanda L. P., McCrum I. T., Koper M. T. M., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*(1), 38
[57] Scholz J., Risch M., Stoerzinger K. A., Wartner G., Shao-Horn Y., Jooss C., *J. Phys. Chem. C*, **2016**, *120*(49), 27746—27756
[58] Chen X., Granda-Marulanda L. P., McCrum I. T., Koper M. T. M., *Chem. Sci.*, **2020**, *11*(6), 1703—1713
[59] Chen X., Ojha K., Koper M. T. M., *JACS Au*, **2023**, *3*(10), 2780—2789
[60] Baldauf M., Kolb D. M., *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*(27), 11375—11381
[61] Sun C., Wen R., Qin Y., Wang L., Wang Y., Dou M., Wang F., *ACS Appl. Energy Mater.*, **2023**, *6*(11), 5700—5709
[62] Luo M., Koper M. T. M., *Nat. Catal.*, **2022**, *5*(7), 615—623
[63] Wang X., Liu X., Fang J., Wang H., Liu X., Wang H., Chen C., Wang Y., Zhang X., Zhu W., Zhuang Z., *Nat. Commun.*, **2024**, *15*(1), 1137
[64] Ventura K., Smith M. B., Prat J. R., Echegoyen L. E., Villagrán D., *J. Chem. Educ.*, **2017**, *94*(4), 526—529
[65] Monteiro M. C. O., Dattila F., Lopez N., Koper M. T. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2022**, *144*(4), 1589—1602
[66] Batchelor-McAuley C., Kätelhön E., Barnes E. O., Compton R. G., Laborda E., Molina A., *Curr. Opin. Electrochem.*, **2015**, *4*(3), 224—260
[67] Dempsey J. L., *Acc. Chem. Res.*, **2025**, *58*(6), 947—957
[68] Rafiee M., Abrams D. J., Cardinale L., Goss Z., Romero-Arenas A., Stahl S. S., *Chem. Soc. Rev.*, **2024**, *53*(2), 566—585
[69] Mills G., Jónsson H., Schenter G. K., *Surf. Sci.*, **1995**, *324*(2), 305—337
[70] Walling J. F., *J. Chem. Educ.*, **1968**, *45*(2), A142
[71] Shinagawa T., Garcia-Esparza A. T., Takanabe K., *Sci. Rep.*, **2015**, *5*(1), 13801
[72] Gennero de Chialvo M. R., Chialvo A. C., *Electrochim. Acta*, **1998**, *44*(5), 841—851
[73] Laviron E., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **1979**, *101*(1), 19—28
[74] Guziejewski D., Stojanov L., Gulaboski R., Mirceski V., *J. Phys. Chem. C*, **2022**, *126*(12), 5584—5591
[75] Zhao Y., Tan X., Yang W., Jia C., Chen X., Ren W., Smith S. C., Zhao C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2020**, *59*(48), 21493—21498
[76] Rizo R., Fernández-Vidal J., Hardwick L. J., Attard G. A., Vidal-Iglesias F. J., Climent V., Herrero E., Feliu J. M., *Nat. Commun.*, **2022**, *13*(1), 2550
[77] Cuesta A., Escudero M., Lanova B., Baltruschat H., *Langmuir*, **2009**, *25*(11), 6500—6507
[78] Bae G., Kim H., Choi H., Jeong P., Kim D. H., Kwon H. C., Lee K. S., Choi M., Oh H. S., Jaouen F., Choi C. H., *JACS Au*, **2021**, *1*(5), 586—597
[79] Jackson M. N., Kaminsky C. J., Oh S., Melville J. F., Surendranath Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2019**, *141*(36), 14160—14167
[80] Westlake B. C., Brennaman M. K., Concepcion J. J., Paul J. J., Bettis S. E., Hampton S. D., Miller S. A., Lebedeva N. V., Forbes M. D. E., Moran A. M., Meyer T. J., Papanikolas J. M., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2011**, *108*(21), 8554—8558
[81] Batchelor-McAuley C., Li Q., Dapin S. M., Compton R. G., *J. Phys. Chem. B*, **2010**, *114*(11), 4094—4100

[82] Zhang J., Zhang C., Wang M., Mao Y., Wu B., Yang Q., Wang B., Mi Z., Zhang M., Ling N., Leow W. R., Wang Z., Lum Y., *Nat. Chem.*, **2025**, *17*(3), 334—343
[83] Hammes-Schiffer S., *Acc. Chem. Res.*, **2025**, *58*(8), 1335—1344
[84] Li W., Li F., Yang H., Wu X., Zhang P., Shan Y., Sun L., *Nat. Commun.*, **2019**, *10*(1), 5074
[85] Bai L., Franco F., Timoshenko J., Rettenmaier C., Scholten F., Jeon H. S., Yoon A., Rüscher M., Herzog A., Haase F. T., Kühl S., Chee S. W., Bergmann A., Beatriz R. C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2024**, *146*(14), 9665—9678
[86] Ji S. G., Kim M. M., Han M. H., Cho J., Son Y., Kim Y. Y., Jeong J., Kim Z. H., Chae K. H., Oh H. S., Kim H., Choi C. H., *Nat. Catal.*, **2024**, *7*(12), 1330—1338
[87] Ledezma-Yanez I., Wallace W. D. Z., Sebastián-Pascual P., Climent V., Feliu J. M., Koper M. T. M., *Nat. Energy*, **2017**, *2*(4), 17031
[88] Sebastián-Pascual P., Sarabia F. J., Climent V., Feliu J. M., Escudero-Escribano M., *J. Phys. Chem. C*, **2020**, *124*(42), 23253—23259
[89] Monteiro M. C. O., Jacobse L., Koper M. T. M., *J. Phys. Chem. Lett.*, **2020**, *11*(22), 9708—9713
[90] Li P., Jiang Y. L., Men Y., Jiao Y. Z., Chen S., *Nat. Commun.*, **2025**, *16*(1), 1844
[91] Martínez-Hincapié R., Timoshenko J., Wagner T., Ortega E., Druce J., Monteiro M. C. O., Rüscher M., Jang J., Alagöz E. Ö., Lasagna S., Jacobse L., Bergmann A., Cuenya B. R., Oener S. Z., *Nat. Chem.*, **2025**, *18*835—843
[92] Osawa M., Tsushima M., Mogami H., Samjeské G., Yamakata A., *J. Phys. Chem. C*, **2008**, *112*(11), 4248—4256
[93] Li J. F., Huang Y. F., Duan S., Pang R., Wu D. Y., Ren B., Xu X., Tian Z. Q., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2010**, *12*(10), 2493—2502
[94] Randles J. E. B., *Trans. Faraday Soc.*, **1948**, *44*(0), 327—338
[95] Watkins N. B., Schiffer Z. J., Lai Y., Musgrave C. B., Atwater H. A., Goddard W. A., Agapie T., Peters J. C., Gregoire J. M., *ACS Energy Lett.*, **2023**, *8*(5), 2185—2192
[96] Doña Rodríguez J. M., Herrera Melián J. A., Pérez Peña J., *J. Chem. Educ.*, **2000**, *77*(9), 1195
[97] Wei C., Sun S., Mandler D., Wang X., Qiao S. Z., Xu Z. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2019**, *48*(9), 2518—2534
[98] Cossar E., Houache M. S. E., Zhang Z., Baranova E. A., *J. Electroanal. Chem.*, **2020**, *870*, 114246
[99] Yuan X., Bender M. T., Ko M., Choi K. S., *Nat. Catal.*, **2025**, *8*(5), 495—506
[100] Zhang H., Raciti D., Hall A. S., *Nat. Chem.*, **2025**, *17*(8), 1161—1168
[101] Yun T. Y., Battiste A. M., Pathickal Abraham A., Hart K. D., Chandler B. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*(33), 29908—29918
[102] Burgess I. J., Morhart T. A., Flaman G. T., Boyle N. D., Deng T., Liu L., Greener J., *Anal. Chem.*, **2025**, *97*(20), 10521—10534
[103] Gautam M., Nkurunziza F., Muchharla B., Kumar B., Spurgeon J. M., *Anal. Chem.*, **2025**, *97*(10), 5372—5392
[104] Wu D., Zhao R., Li L., Cui C., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*(52), 48087—48094
[105] Yang T., Wu B., Ding C., Yan X., Tian W., Jin S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2025**, *147*(5), 4531—4540
[106] Stamenkovic V. R., Fowler B., Mun B. S., Wang G., Ross P. N., Lucas C. A., Marković N. M., *Science*, **2007**, *315*(5811), 493—497
[107] Tripković V., Skúlason E., Siahrostami S., Nørskov J. K., Rossmeisl J., *Electrochim. Acta*, **2010**, *55*(27), 7975—7981
[108] Kasuk K. A., Nerut J., Grozovski V., Lust E., Kucernak A., *ACS Catal.*, **2024**, *14*(16), 11949—11966
[109] Chen W., Cui H. W., Liao L. W., Xu Y. J., Cai J., Chen Y. X., *J. Phys. Chem. C*, **2023**, *127*(33), 16235—16248
[110] Wang J. X., Markovic N. M., Adzic R. R., *J. Phys. Chem. B*, **2004**, *108*(13), 4127—4133
[111] Silva Olaya A. R., Druce J., Gisbert-Gonzalez J. M., Ortega E., Roldan Cuenya B., Oener S. Z., *Nat. Commun.*, **2025**, *16*(1), 11170
[112] Wu Q., Xu Z. J., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2025**, *64*(28), e202505022
[113] Monteiro M. C. O., Dattila F., Hagedoorn B., García-Muelas R., López N., Koper M. T. M., *Nat. Catal.*, **2021**, *4*(8), 654—662
[114] Goyal A., Marcandalli G., Mints V. A., Koper M. T. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **2020**, *142*(9), 4154—4161
[115] Shi C., Hansen H. A., Lausche A. C., Nørskov J. K., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**, *16*(10), 4720—4727
[116] Feng X., Jiang K., Fan S., Kanan M. W., *J. Am. Chem. Soc.*, **2015**, *137*(14), 4606—4609
[117] Zhang B. A., Ozel T., Elias J. S., Costentin C., Nocera D. G., *ACS Cent. Sci.*, **2019**, *5*(6), 1097—1105
[118] Chen C., Zhang B., Zhong J., Cheng Z., *J. Mater. Chem. A*, **2017**, *5*(41), 21955—21964
[119] Todoroki N., Tei H., Tsurumaki H., Miyakawa T., Inoue T., Wadayama T., *ACS Catal.*, **2019**, *9*(2), 1383—1388
[120] Gasteiger H. A., Kocha S. S., Sompalli B., Wagner F. T., *Appl. Catal. B: Environ.*, **2005**, *56*(1), 9—35
[121] Hori Y., Wakebe H., Tsukamoto T., Koga O., *Electrochim. Acta*, **1994**, *39*(11), 1833—1839
[122] Neyerlin K. C., Gu W., Jorne J., Gasteiger H. A., *J. Electrochem. Soc.*, **2006**, *153*(10), A1955
[123] Anderson A. B., Roques J., Mukerjee S., Murthi V. S., Markovic N. M., Stamenkovic V., *J. Phys. Chem. B*, **2005**, *109*(3), 1198—1203

(Ed.: Y, K, V)