

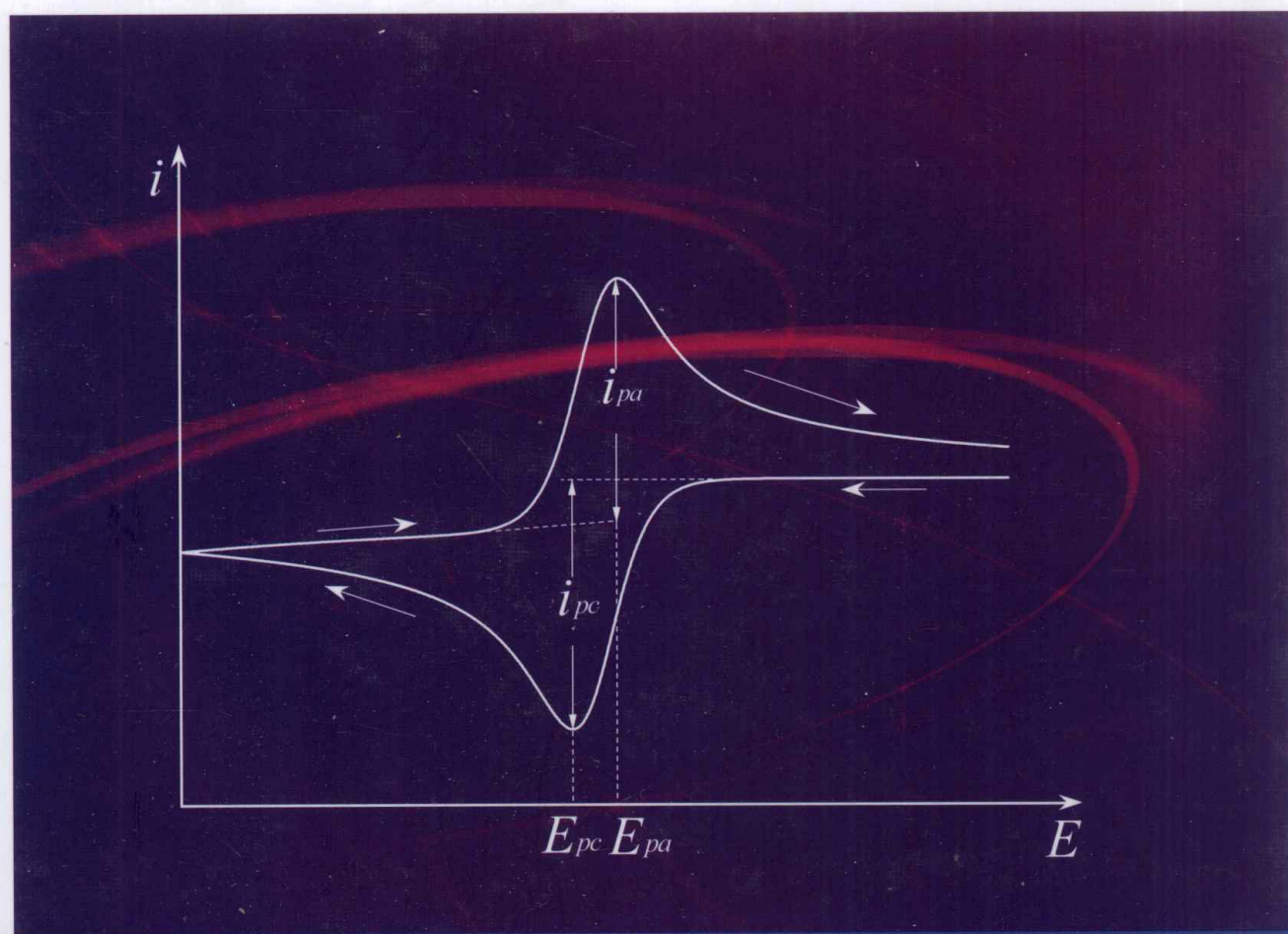
电 / 化 / 学 / 丛 / 书



电化学测试技术

Electrochemical
Measurement Technology

■ 张鉴清 等编著



化学工业出版社

电 / 化 / 学 / 丛 / 书



电化学测试技术

Electrochemical
Measurement Technology

■ 张鉴清 等编著



化学工业出版社

· 北 京 ·

本书系统介绍了目前电化学研究中的基本原理与方法及最新研究成果,包括电极系统与电极结构、电化学测量基础、稳态测量技术、暂态测量技术、电化学阻抗谱技术、电化学阻抗谱在电化学研究中的应用、电化学噪声技术以及电化学噪声技术的应用等内容。其中电化学阻抗谱技术与电化学噪声技术是本书的重点,并且添加了作者研究团队在过去10年间的大量研究成果与实例,多数研究实例第一次出现在专著中。

本书主要供高等学校物理化学(电化学)、分析化学(电分析)、材料学(腐蚀与防护)等方向的研究生及高年级本科生作参考教材使用,也可供上述相关专业的科研、教学人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

电化学测试技术/张鉴清等编著. —北京: 化学工业出版社, 2010.4

(电化学丛书)

ISBN 978-7-122-07605-2

I. 电… II. 张… III. 电化学-测试技术
IV. 0646

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 007204 号

责任编辑: 成荣霞 梁 虹

文字编辑: 咎景岩

责任校对: 顾淑云

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

720mm×1000mm 1/16 印张24³/₄ 字数512千字 2010年9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

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，虽然电化学科学从诞生初期起就是一门与实际紧密结合的学科，这一学科近年来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。可以并不夸张地说，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科学在各方面的应用，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”，而切不可“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

电化学技术作为化学、材料、能源、环境、生命等多个学科领域的重要研究与应用手段,已经日益得到研究与生产工作者的重视。市面上已经出现一些专门介绍电化学测试技术方面的专著,然而与这些书籍不同的是,本书除了介绍常规的电化学测试方法的原理、测量技术和数据分析方法外,还重点介绍电化学阻抗谱(EIS)和电化学噪声技术(EN)。尤其以编者在1994年从中国科学院金属腐蚀与防护研究所调入浙江大学化学系后与其学术团队在腐蚀电化学、化学电源与光电化学等领域取得的研究成果为基础,系统详尽地阐述了EIS与EN技术的应用。这些工作得到973项目、国家自然科学基金重大与面上项目等的资助。

与曹楚南先生和编者合著的《电化学阻抗谱导论》不同的是,本书对于EIS在多个电化学研究领域的应用均有较为细致、清晰的举例,丰富了这种技术的科学内涵;作为本书另一内容特色的电化学噪声技术,则在其他的同类书籍中未曾见到有专门的系统阐述。

全书共分为8章,其中第1~4章分别为电极系统与电极结构、电化学测量基础知识,稳态和暂态过程的动力学特征以及稳态和暂态技术在电化学研究中的应用;第5章系统介绍了电化学阻抗谱技术(特别是不可逆电极反应的阻抗理论),以及电化学阻抗谱的等效电路模型和数学解析模型两种数据处理方法;第6章为电化学阻抗谱在电化学研究中的应用,主要包括电化学阻抗谱在金属阳极溶解、局部腐蚀行为、涂层/金属体系、化学电源研究、电沉积和光电化学中的应用;第7、8章分别系统介绍了电化学噪声技术的定义、分类和分析方法及其在金属腐蚀(稳定和非稳态点蚀的区分、局部腐蚀类型的转化和自然环境模拟腐蚀等)、化学电源和金属电沉积等领域研究中的应用。

本书第1、2、5章由冷文华副教授编写,第3章由曹发和副教授编写,第4章由刘惊博士和胡吉明教授编写,第6章由邵海波副研究员、曹发和副教授和胡吉明教授编写,第7、8章由张昭教授编写,最后由张鉴清教授和胡吉明教授统稿。限于水平和时间,书中不当之处在所难免,欢迎读者批评指正。

张鉴清

2010年5月

于浙江大学

目 录

第 1 章 电极系统与电极结构

1.1 电极系统、电极电位	1
1.2 电极反应的特点	7
1.3 电极界面的双电层结构	9
1.3.1 双电层的形成	9
1.3.2 电毛细管曲线和双电层电容	10
1.3.3 电极/溶液界面上的吸附现象	13
1.3.4 双电层结构模型	18
参考文献	21

第 2 章 电化学测量基础

2.1 单电极反应的动力学方程	22
2.1.1 电极过程与控制步骤	22
2.1.2 传质方式	23
2.1.3 稳态扩散	24
2.1.4 非稳态扩散	27
2.1.5 电化学极化条件下的动力学方程	27
2.1.6 浓差极化条件下的动力学方程	35
2.1.7 混合极化条件下的动力学方程	37
2.1.8 多电子转移步骤和复杂电极过程	39
2.2 腐蚀金属电极的极化曲线方程	40
2.2.1 混合电位与电极反应耦合	40
2.2.2 腐蚀金属电极的极化曲线方程	43
2.3 半导体电极	45
2.3.1 能带模型	45
2.3.2 半导体/电解质界面	48
2.3.3 无光照下半导体电极反应动力学	51
2.3.4 半导体电极的光效应	54
2.3.5 半导体电极与金属电极的差别	55

2.4 电化学信号的测量	55
2.4.1 电极电位的测量	56
2.4.2 极化电流的测量和控制	57
2.4.3 工作电极	60
2.4.4 参比电极	64
2.4.5 Luggin 毛细管	66
2.4.6 电解质溶液	67
2.4.7 辅助电极	68
2.4.8 盐桥	68
2.4.9 电解池	69
参考文献	72

第 3 章 稳态测量技术

3.1 电化学过程的分类	73
3.2 稳态过程	74
3.2.1 稳态	74
3.2.2 稳态过程的特点	75
3.3 稳态极化测量的分类	77
3.4 恒电势稳态测量	78
3.5 恒电流稳态测量	79
3.6 稳态测量数据处理	79
3.7 稳态测量方法在电极过程动力学研究中的应用	84
3.7.1 测定电极过程动力学参数	84
3.7.2 测定电极反应活化能	87
3.7.3 评价化学电源及其活性材料放电性能	87
3.8 金属电沉积中 Hull Cell 的阴极电流分布规律	89
3.8.1 理论模型	89
3.8.2 在金属电沉积中的应用	93
3.9 稳态测量技术在腐蚀电化学研究中的应用	95
3.9.1 金属的钝化	95
3.9.2 缓蚀剂及其缓蚀机理	97
3.9.3 稳态测量技术在钢筋混凝土研究中的应用	104
附录 Origin 自定义函数拟合	106
参考文献	106

第 4 章 暂态测量技术

4.1 暂态过程	108
4.2 暂态测量技术的分类	109
4.3 控制电流暂态测量技术	113
4.3.1 控制电流暂态测量技术的分类	113
4.3.2 恒电流阶跃法	113
4.3.3 电化学控制条件下的对称方波电流法	120
4.3.4 电化学控制条件下的双脉冲电流法	121
4.4 控制电位暂态测量技术	122
4.4.1 控制电位暂态测量技术的分类	122
4.4.2 恒电位阶跃法	124
4.4.3 电化学控制条件下的对称方波电位法	129
4.4.4 线性电位扫描法	130
4.4.5 三角波电位扫描法	134
4.5 控制电量测试技术	141
4.6 暂态测量的数据处理	142
4.6.1 多个状态变量线性体系恒电位阶跃测量	142
4.6.2 暂态测量数据的数值模拟——有限差分法	146
4.7 暂态测量技术在金属阳极氧化研究中的应用	149
4.8 暂态测量技术在金属腐蚀研究中的应用	152
4.8.1 恒电量法	152
4.8.2 电位阶跃	153
4.8.3 电流阶跃	155
4.8.4 循环伏安	157
参考文献	158

第 5 章 电化学阻抗谱技术

5.1 电化学阻抗谱的基本概念	160
5.1.1 阻抗与导纳	160
5.1.2 电化学阻抗谱	162
5.1.3 等效电路、等效元件及其连接方式	162
5.1.4 Kramers-Kronig 转换	167
5.1.5 法拉第导纳的数学模型	169
5.1.6 混合电位下的电化学阻抗谱	172

5.1.7 电化学阻抗谱的时间常数	174
5.1.8 扩散过程引起的阻抗	175
5.2 电化学阻抗谱的测量方法	180
5.2.1 以正弦波激励信号测量交流阻抗的方法	180
5.2.2 时-频转换	184
5.3 电化学阻抗谱的数据处理和解析	193
5.3.1 阻抗数据处理的目的与途径	193
5.3.2 阻纳数据的非线性最小二乘法拟合原理	194
5.3.3 等效电路法	195
参考文献	203

第 6 章 电化学阻抗谱技术在电化学研究中的应用

6.1 电化学阻抗谱技术在金属腐蚀研究中的应用	204
6.1.1 电化学阻抗谱技术在阳极溶解和缓蚀剂研究中的应用	204
6.1.2 电化学阻抗谱技术在金属阳极氧化研究中的应用	226
6.1.3 电化学阻抗谱技术在局部腐蚀研究中的应用	229
6.1.4 涂层/金属体系的 EIS 模型及其演化	256
6.1.5 涂层防护性能的 EIS 评价	264
6.1.6 水及侵蚀性粒子在涂层中传输行为的 EIS 研究	268
6.1.7 局部电化学阻抗谱	282
6.2 电化学阻抗谱技术在化学电源研究中的应用	286
6.3 电化学阻抗谱技术在光电化学中的应用	293
6.3.1 在半导体电极能带结构等参数确定中的应用	293
6.3.2 在光电催化反应中的应用	294
6.3.3 在染料敏化太阳能电池研究中的应用	295
参考文献	297

第 7 章 电化学噪声技术原理

7.1 电化学噪声的分类	300
7.2 电化学噪声的测定	302
7.3 电化学噪声的分析	303
7.3.1 频域分析	303
7.3.2 时域分析	309
7.3.3 电化学噪声的分形分析	311

7.3.4 电化学噪声的小波分析	313
7.3.5 腐蚀指标 S_E 和 S_G	318
7.3.6 电化学发射光谱法	326
7.4 材料腐蚀 EN 研究的数据量化处理及测量中的常见问题	327
参考文献	329

第 8 章 电化学噪声技术的应用

8.1 电化学噪声技术在金属腐蚀研究中的应用	333
8.1.1 点蚀的特征	333
8.1.2 点蚀过程的电化学噪声机制	336
8.1.3 非稳定点蚀和稳定点蚀的区分	339
8.1.4 材料应力腐蚀和裂蚀等局部腐蚀的 EN 特征	340
8.1.5 腐蚀类型及其转换的电化学噪声研究	342
8.1.6 电化学噪声在金属自然环境模拟研究中的应用	351
8.2 电化学噪声技术在涂层性能评价和缓蚀剂筛选研究中的应用	368
8.3 电化学噪声在金属电沉积研究中的应用	369
8.3.1 金属电沉积噪声与镀层结构的关系	369
8.3.2 金属电沉积噪声特征与电沉积速率控制步骤的关系	370
8.3.3 2D/3D 成核生长过程的电化学噪声特征	370
8.4 电化学噪声在化学电源及其它领域中的应用	381
8.5 展望	381
参考文献	382

第1章

电极系统与电极结构

1.1 电极系统、电极电位

电化学是物理化学的一个分支学科。物理化学的基本原理也适用于电化学中的化学变化。但是，与一般的物理化学变化相比，电化学反应中由于出现了一个新的自由度——电极电位，所以电化学研究有些不同。电极电位是电化学中最基础、最重要的概念，它对电化学反应具有非常重要的影响。因此，在研究电极反应之前，我们对它要有一个明确的概念。但是，在讨论这个概念之前，还应先讨论一下我们的研究对象——电极系统，以及电化学位等概念。

能够导电的物体称为导体。从导体中形成电流的荷电粒子来看，可以将导体分成两类：在电场的作用下向一定方向移动的荷电粒子是电子或带正电荷的电子空穴，这一类导体叫做电子导体。它既包括普通的金属导体，也包括半导体。在电场作用下向一定方向移动的荷电粒子是带正电荷或带负电荷的离子，这一类导体叫做离子导体。电解质溶液和熔融盐就是这类导体。

物理化学中已讲过，一个系统中物理化学性质完全相同的部分称为一相。如果一个系统由两个相组成，其中一个相是电子导体，称为电子导体相，而另一个相是离子导体，称为离子导体相，而且在这个系统中有电荷从一个相通过两个相的界面转移到另一个相，这个系统就叫做电极系统，有时简称电极。可见电极系统是一个异相体系。这样定义的电极系统的主要特征是：伴随着电荷在两相之间转移，不可避免地同时会在两相之间的界面上发生物质的变化——由一种物质变为另一种物质，即化学变化。如果互相接触的两个相都是电子导体相，虽然两个相由不同的物质组成，但在两个相之间有电荷转移时，只不过是电子从一个电子导体相穿越两相之间的界面进入另一个电子导体相，在两相界面上并不发生化学变化。但是如果互

相接触的是两种非同类的导体，则在电荷从一个导体相穿越界面转移到另一个导体相中时，这个过程必然要依靠两种不同类型的荷电粒子——电子和离子之间互相转移电荷的过程来实现。这个过程也就是某种物质得到或失去价电子的过程，而这正是化学变化的基本特征。因此，我们可这样来定义电极反应：在电极系统中伴随着两个非同类导体之间的电荷转移而在两相界面上发生的化学反应，称为电极反应。

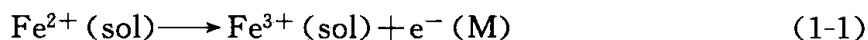
上述关于电极系统和电极反应这两个术语的意义是明确的。但是，在电化学文献中经常用到的术语“电极”，含义却并不是很肯定。实际上，在电化学文献中视场合的不同，术语“电极”具有两个不同的含义：

① 在多数场合下，仅指组成电极系统的电子导体相或电子导体材料。在说明电化学测量实验装置时，我们常遇到“工作电极”、“辅助电极”等术语，就是前者的例子；而我们常常遇到的“铂电极”、“石墨电极”、“铁电极”等提法就是后者的例子。通常把电极系统中电子导体相与同它接触的离子导体相之间的界面称为“电极表面”，也来源于这个含义。

② 但在少数场合下，当我们说到某种电极时，指的是电极反应或整个电极系统而不只是指电子导体材料。例如，我们往往以“氢电极”表示在某种金属（铂）表面上进行的氢与氢离子互相转化的电极反应。又如在电化学中常常使用的术语“参考电极”，指的也是某一特定的电极系统及相应的电极反应，而不是仅指电子导体材料。

在本书中，也将随情况的不同，按上述两种不同的含义使用术语“电极”。

当然，电极也可以分为电子电极和离子电极。电子电极中在相界面上发生电子转移。例如，由一块铂片浸在含有铁离子（ Fe^{3+} ）和亚铁离子（ Fe^{2+} ）的水溶液中构成的电极系统中，发生的反应是：



离子电极出现离子转移。例如



实际中，电子和离子可以同时电极界面转移。有时，电极上也可以既没有电子转移也没有离子转移，这样的电极称极化电极。反之，如发生电子和/或离子转移的电极，则称非极化电极。值得指出的是，电化学中的极化概念不同于物理学中的双极子极化，它是指电极电位偏离某一特定电位的现象。该特定电位通常是指电极界面没有电流通过时的电位。极化分为阳极极化和阴极极化。对非极化电极而言，由于电荷转移产生电流而不会引起电极电位很大变化，所以一般不会出现很大的极化。

电极电位是实物相之间电位差的一个特例，所以我们得从相电位、相间电位差等问题谈起。我们先讨论孤立相的电势。在真空中任何一点的“电位”等于将一个单位正电荷自无穷远处移至该点时所作的功。这时可以完全不考虑非库仑力的作用。而实物相中的一点则不同。以金属为例，现在我们来讨论将一个单位正电荷从无穷远处移入其内部所需作的功。设金属是带有电荷的且电荷完全均匀分布在表面上（在图

1-1 中以金属表面层中的“ $\oplus$ ”表示), 试验电荷的迁移过程可分为两个阶段。

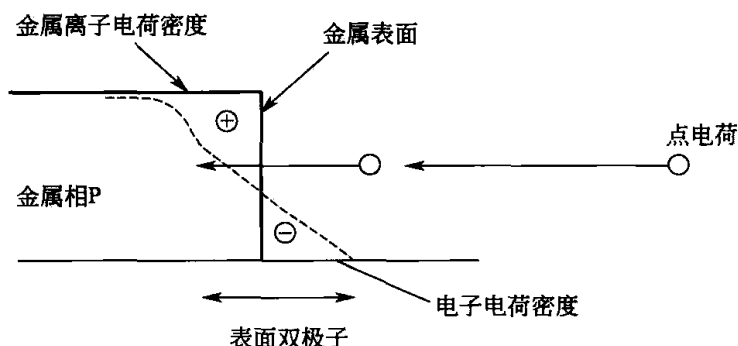


图 1-1 将单位正电荷自无穷远处移至金属相 P 中所作的功

首先, 设想将试验电荷自无穷远处移至金属表面附近处。为了克服金属外部电场的作用而将单位正电荷移向金属, 就需要对体系作电功。这个功, 叫做金属的外电位, 用 ψ 表示。然后, 设想试验电荷越过金属表面而达到其内部。这一过程所涉及的能量变化包括两个部分, 即越过表面时, 由于表面存在一层偶极子层 (由于金属中电子溢出金属表面形成) 需要克服表面电位 (χ) 作电功以及由于试验电荷与金属粒子之间的短程相互作用 (“化学作用”) 而引起的吉布斯自由能变化 (μ)。所以将一个单位正电荷从无穷远处移入金属相内部所涉及的全部能量变化为 $\bar{\mu} = \psi + \chi + \mu$ 。 $\bar{\mu}$ 称为该电位试验电荷在金属内部的电化学位。显然, 电化学位与孤立相所带电荷的数量及分布、试验电荷及其组成孤立相物质的化学本质有关。将一个单位正电荷从无穷远处移入金属相内部所作的电功为

$$\phi = \psi + \chi \quad (1-3)$$

式中, ϕ 称为金属的内电位。

另一个常用到的参数是粒子的逸出功 (W_i), 它定义为将 i 粒子从实物相内部逸出至表面近处真空中所需要的功。显然 $-W_i = \mu_i + z_i e_0 \chi$, 其中 $z_i e_0$ 为粒子 i 所带的电量。最常用到的是电子的逸出功 W_{e^-} 。

值得指出的是, 尽管功不是状态函数, 但电位和电化学位都是状态函数, 所以上面的推导方式可以理解为设计可逆过程或途径来求这些物理量的值。

当然, 我们也可以从物理化学的角度来理解电化学位。从热力学知道, 粒子系统中不荷电粒子的化学位用下式来表示:

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P} \quad (1-4)$$

式中, G 表示所考虑相的吉布斯自由能; P 表示压力; T 表示温度; N_i 表示物种 i 粒子数目。上式表示化学位就是在等温等压下向系统添加一个粒子时所做的功。如果物种 i 粒子带电荷, 这时我们用电化学位 $\bar{\mu}_i$ 来表示所作的功, 与上述不荷电粒子所作的功相比, 这里多作了电功, $z_i e_0 \phi$, 所以

$$\bar{\mu}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T,P} = \mu_i + z_i e_0 \phi \quad (1-5)$$

从上式可以看出，电化学位是化学位和内电位的函数， $\bar{\mu}_i = \bar{\mu}_i(\mu_i, \phi)$ ，正是从这个意义上讲，我们可以说电化学反应中出现了一个新的状态变量——电位。所以，我们不妨将式(1-3)所定义的电化学位看作是包括了化学位在内的更为广义的定义。因为对于不带电荷的物质来说， $z_i = 0$ ，于是从式(1-5)就自然得到对于化学位的定义式(1-4)。

图 1-2 综合了上述各种参数值随位置的变化，以及粒子在各个位置之间转移时涉及的能量变化。下标表示“粒子”。

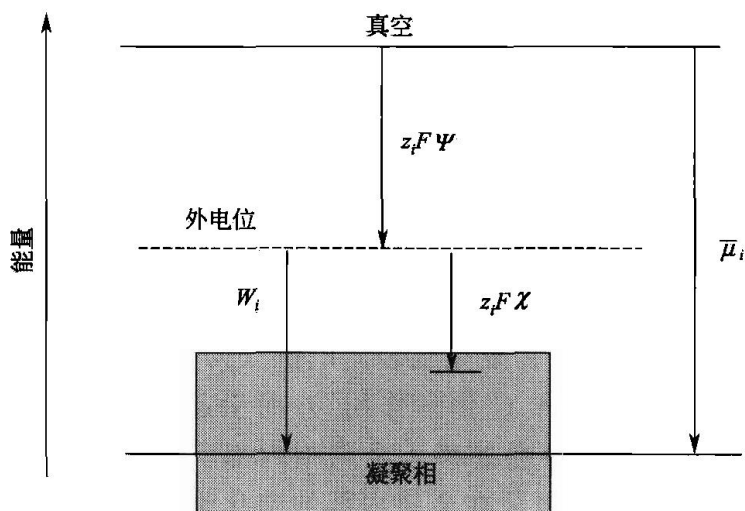


图 1-2 带电粒子 i 在凝聚相中的电子能级图

因为有时需要关联固态的电化学和物理化学性质，所以有必要了解电化学位和功函、费米 (Fermi) 能级之间的关系。电化学科学里，电极电位代表电极中电子或离子的能级而不仅仅代表电极的静电位。由于凝聚相中的电子可以离域而构成电子系统，电子分布在不同能量的各个能级上，所以应确定凝聚相中电子能级才可从能量的观点理解电极电位。我们知道，电子是费米子，它在各能级上的分布服从 Fermi-Dirac 统计分布。在导电良好的实物相中，在电子能量为 E 的能级上的态密度为 $CE^{1/2}$ ，其中 C 为常数，而在能量为 E 的能级上电子的充填度为

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{\kappa T}\right)} \quad (1-6)$$

式中， E_F 表示费米能级上电子的能量，相当于电子的充填程度等于 $1/2$ 时的能级。可见在 $(E - E_F) \gg \kappa T$ 的低能级上电子完全充满。根据 Pauli 不相容原理，一个量子态最多只能容纳一个电子，因此能量为 E 的电子体积浓度 $n_e(E)$ 为

$$n_e(E) = CE^{1/2} f(E) = \frac{CE^{1/2}}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{\kappa T}\right)} \quad (1-7)$$

因此能量为 E 与 $E + dE$ 之间的电子体积浓度为 $\frac{CE^{1/2}}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{\kappa T}\right)} dE$ 。

图 1-3 中阴影区标出了能级被电子占据的情况。由图可以看出，对金属而言，由于其费米温度 (E_F/κ) 高达 10000K，所以充填电子浓度只在 $E=E_F$ 附近宽度约为几个 κT 的范围内明显变化。因此，如果向电子系统增减少量电子，则变化必然发生在紧靠 E_F 的能级上，由此引起的能量变化则决定于费米能级上电子的能量。因此，可以用费米能级来表征电子系统的化学位与电化学位。事实上，温度为 0K 时，固体中的电子总是占据最低能级，最高占据能级就是费米能级。对金属而言，0K 时，费米能级和电化学位是相同的，在有限温度时，它们之间只相差 $(\kappa T)^2$ 项，此项经常可以忽略不计。由上可见，电子系统的化学位和电化学位并非电子系统中诸电子能量的平均值所决定，而决定于处在能级分布高端的费米能级上的电子能量。

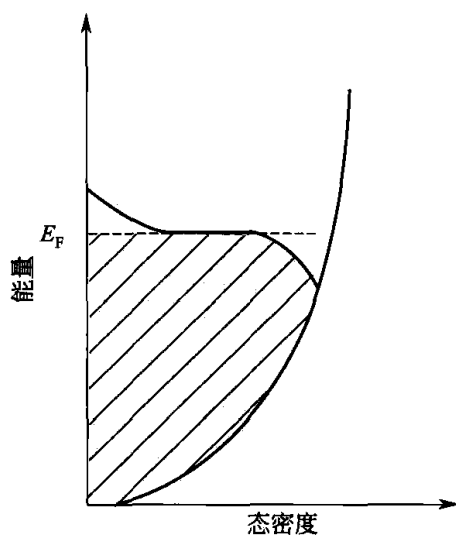


图 1-3 金属费米能级附近电子能量分布

阴影部分表示占据电子态密度

电子系统中总的电子体积浓度为所有能级上的电子的加和，即

$$n_e = \int_{E_0}^{+\infty} 2CE^{1/2} f(E) dE = \int_{E_0}^{+\infty} \frac{2CE^{1/2}}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{\kappa T}\right)} dE \quad (1-8)$$

式中， E_0 为电子填充最低允许能级。根据固体物理学知识，把态密度代入上式并积分后得到费米能级

$$E_F = E_0 + \frac{(3\pi^2 n_e)^{2/3} \hbar^2}{2m_e} \quad (1-9)$$

式中， m_e 为电子质量； $\hbar = h/2\pi$ ， h 为普朗克常数。所以费米能级与电子体积浓度有关。如金属钠与铜，由于核外电子数不同，它们的费米能级自然不同。固体物理学书中常采用上式来表示 Fermi 能级的位置。

以上所述只涉及单个孤立相的电位，包括不同电位和电化学位的定义。可以想到，两相 (α , β) 之间的电位差也会有几种定义，其中常用的有：①外电位差，

$\Delta^a \phi^b = \phi^a - \phi^b$, 又称 Volta 电位; ②内部电位差, $\Delta^a \phi^b = \phi^a - \phi^b$, 又称 Galvani 电位; ③电化学位差, $\Delta^a \mu^b = \mu_i^a - \mu_i^b$ 。

如果两相孤立, 则各相的电位只与其荷电状态及所在位置的电位有关。在此情况下, 可通过由外部进行的充、放电或改变其相对位置来改变两相之间的电位差(如物理平板电容器)。如果 α 、 β 两相之间可以发生某些粒子的转移, 当达到平衡后, 粒子在两相的电化学位应相等。例如对电子而言, 则有:

$$\mu_{e-}^a = \mu_{e-}^b \quad (1-10)$$

$$\mu_{e-}^a - e\phi^a = \mu_{e-}^b - e\phi^b \quad (1-11)$$

$$\Delta^a E_F^b = E_F^a - E_F^b = 0 \quad (1-12)$$

式(1-10) 表示两相中的 Fermi 能级具有同样的高度。由式(1-5) 还可得到两相接触平衡时内电位差与两相中电子的化学位相联系, 即

$$\Delta^a \phi^b = \phi^a - \phi^b = (\mu_{e-}^a - \mu_{e-}^b) / e_0 \quad (1-13)$$

利用图 1-2 所示的 $\mu_{e-}^a = -W_{e-}^a - e\phi^a$ 和式(1-9) 还可导出

$$\Delta^a \phi^b = \phi^a - \phi^b = -(W_{e-}^a - W_{e-}^b) / e_0 \quad (1-14)$$

上式表示相互接触的两相之间的外部电位差(又称接触电位差), 是与两相中电子的逸出功之差相联系的。采用 Kelvin 探针可测定接触电位差。如通过测定该电位差可以研究导电基底上自组装单分子膜的行为。

需要指出的是, 两相接触后由于电荷和双极子均可以重新分布, 所以接触后的两相的外电位差和内电位差并不一定分别等于接触前的外电位差和内电位差。

现在我们讨论电化学中的电极电位概念。物理学中, 孤立金属中的电子能级习惯上采用功函的负值表示。功函对应于孤立金属中的电子的真电位。与此类似, 电化学文献里电极中的电子能级用负的功函表示, 称电子的真电位, 例如水溶液中的金属电极的真电位可用 $-\Phi_{e(M/S/V)}$ 表示。如图 1-4 所示, 电极中电子的真电位相当于处在外电位的标准态气态电子穿过电解质到达电极内部所涉及的能量变化。因此电极电位定义为

$$\varphi = \frac{\Phi_{e(M/S/V)}}{e} = -\frac{\mu_{e(M)}}{e} + \Delta\phi_{M/S} + \chi_{S/V} \quad (1-15)$$

因为对给定的电极系统来说, $\mu_{e(M)}$ 和 $\chi_{S/V}$ 为常数, 所以电极电位只是 $\Delta\phi_{M/S}$ 的函数。式(1-15) 所定义的电位称绝对电极电位, 可见它是无法测量的。与此类似, 不难得到电子转移平衡时的电极电位为

$$\varphi_{eq} = \frac{\Phi_{e(M/S/V)}}{e} = -\frac{\mu_{e(redox, S)}}{e} + \chi_{S/V} \quad (1-16)$$

可见在此情况下, 电极电位与电极材料的性质无关。对离子和其它电极材料而言, 读者可以仿照电子情况得到电极电位的表达式。这里不再一一讨论。

虽然一个电极系统的绝对电位本身是无法测量的, 但不同的电极反应处于平衡时各电极系统的绝对电位值的相对大小以及每一个电极系统的绝对电位变化时的变化量却是可以测量的。以后的讨论会发现, 对于电极反应进行的方向和速度发生影

响的，正是绝对电位的变化量而不是绝对电位值本身。为测量电极电位，就要选择一个电极系统来同被测电极系统组成原电池。所选择的电极系统中，电极反应必须保持平衡，而且与该电极反应有关的反应物质的化学位应保持恒定。这样的电极系统叫做参考电极。由参考电极与被测电极组成的原电池的电动势，被习惯地称为被测电极的电极电位。

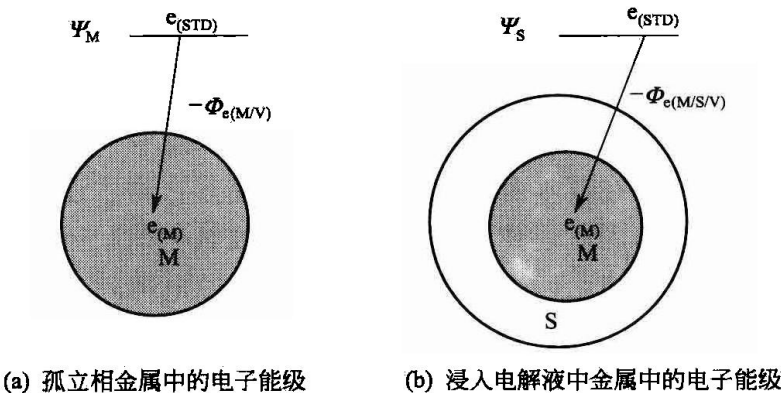


图 1-4 金属中的电子能级

M 代表金属；S 代表电解质溶液； $e_{(STD)}$ 表示标准态下气相电子；
 $e_{(M)}$ 为金属中的电子； Ψ_M 表示孤立金属的外电位；
 Ψ_S 表示电解质溶液的外电位

参考电极有很多种，电化学习惯上采用标准氢电极。而固体物理学常采用真空中无穷远处为电位参考点。标准氢电极中电子费米能级相对此参考点约为 -4.77eV 。

1.2 电极反应的特点

现在简单讨论一下电极反应的一些主要特点。

① 既然所有的电极反应都是化学反应，因此所有关于化学反应的一些基本定律如绝对反应速率理论、质量作用定律等等，也都适用于电极反应。但是，电极反应又有不同于一般的化学反应的特点。最重要的特点是，电极反应是伴随着两类不同的导体相之间的电荷转移过程发生的，因此在它的反应式中就包含有 $e_{(电极)}$ 作为反应物（其它反应物从电极获得电子并与之结合）或反应产物（其它反应物释放电子给电极）。也就是，在电极反应进行时，电极材料必须释放或接纳电子。因此电极反应受到电极系统的两个导体相之间的界面层的电学状态的影响。所以，比之一般的化学反应，电极反应多了一个表征电极系统界面层的电学状态的状态变量（或自由度），而对于电极反应来说，这是一个十分重要的状态变量。因为通过改变电极电位可以改变电化学反应的吉布斯自由能。

② 由于电极材料中的电子参与电极反应，电极反应就必须发生在电极材料的