

电化学阻抗法的原理

介绍

这个应用报告介绍了EIS的理论，并且尽量不从数学和电工理论方面来阐述。如果你仍然觉得这里阐述的材料难以理解也不要停止阅读。即使你不了解所有的讨论内容，也可以从这篇应用报告中得到有用的信息。

这篇应用报告主要包括四个部分：

- 交流电路理论和复阻抗值的表示方法
- 物理电化学和电路元件
- 常用的等效电路模型
- 从阻抗数据中提取模型参数

假定读者没有电路理论或者电化学基础。每个题目从比较初级的水平开始，扩展至涵盖更多先进材料。

交流电路理论和复阻抗值的表示方法

大家几乎都知道电阻的概念。它是指在电路中对电流阻碍作用的大小。欧姆定律（式1）定义了电阻是电压和电流的比值。

$$R \equiv \frac{E}{I} \quad (1)$$

欧姆定律的应用仅限于只有一个电路元件—理想电阻。理想电阻有以下几个特点：

- 在任何电流和电位水平下都要遵循欧姆定律。
- 电阻值大小与频率无关
- 交流电的电流和电位信号通过电阻器的相位相同。

然而现实中的电路元件展现的特性要更加复杂。这些迫使我们摒弃简单的电阻概念，转用更加常见的电路参数—阻抗来替代。与电阻相同的是，阻抗也是表示电流阻力大小的方法，不同的是，它不受上述所列特点的限制。

电化学阻抗是通过在电路上施加交流电位，测量电流得到的。假设施加正弦波电位激发信号，对应此电位响应的是交流电流信号。此电流信号可用正弦方程的总和来分析（傅里叶级数）。

电化学阻抗通常用很小的激发信号测得。因此，电极的响应是非线性的。在线性（或非线性）系统中，对应正弦波电位信号响应的电流在同样频率也是正弦波信号，除了相位有所移动（见图一）。更多细节将会在以后内容中描述。

$$E_t = E_0 \sin(\omega t) \quad (2)$$

激发信号是关于时间的函数，如式2所示。

$$\omega = 2\pi f \quad (3)$$

E_t 是在时间 t 时的电位， E_0 表示振幅， ω 是角频率。角频率与频率的关系如式3所示。

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad (4)$$

在线性系统中，响应信号 I_t 随之相位角移动，振幅改变。

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (5)$$

一个类似与欧姆定律的表达可以计算出系统的阻抗，如式5所示。因此，阻抗大小与 Z_0 和 ϕ 有关。

将正弦函数 $E(t)$ 画在X轴， $I(t)$ 画在Y轴，结果如图2所示。这个椭圆就是“李沙育图”。在使用先进的EIS仪器分析阻抗之前，示波器上分析李沙育图是一种阻抗测量公认的方法。

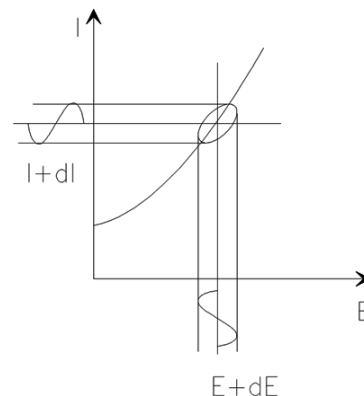


Figure 2. Origin of Lissajous Figure

$$\exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi \quad (6)$$

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t) \quad (7)$$

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (8)$$

根据欧拉关系（式6），可以将阻抗用一个复杂函数来表达。电位用式7描述，响应电流为式8。

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi) \quad (8)$$

根据欧拉关系（式6），可以将阻抗用一个复杂函数来表达。电位用式7描述，响应电流为式8。

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos\phi + j\sin\phi) \quad (9)$$

阻抗则表示一个如式9所示的复杂函数。

数据显示

观察式9可以看出， $Z(\omega)$ 是由实部和虚部两部分组成。以实部为X轴，虚部为Y轴，可以得到如图3所示的Nyquist图。注意图中Y轴是负向的，Nyquist图的每一点对应于阻抗中的一个频率。图3表示出，低频率在右，高频率在左。

Nyquist图中的阻抗可描述为矢量模值 $|Z|$ 。矢量与X轴的夹角为相位角。

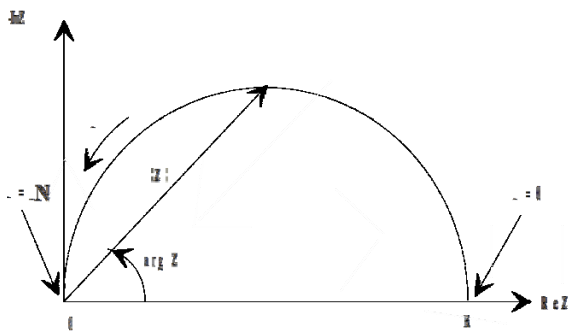


Figure 3. Nyquist Plot with Impedance Vector

Nyquist图的一个主要缺点就是不能看出图中任意一点所对应的频率。

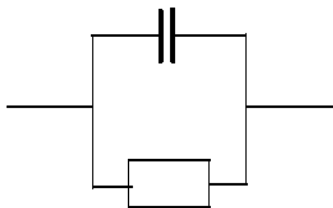


Figure 4. Simple Equivalent Circuit with One Time Constant

图3中的Nyquist图是由图4中的电路造成。半圆是一个时间常数信号的特征。电化学阻抗图通常包含几个半圆。并且往往只看到半圆的一部分。

另一种常用的图示方法叫Bode图。阻抗显示为以频率对数为X轴，以阻抗的绝对值 $|Z|=Z_0$ 和相角为Y轴。

图4中电路对应的Bode图为图5所示。Bode图会显示频率信息。

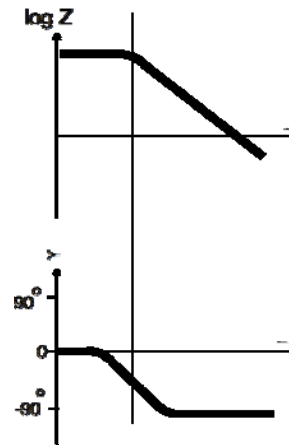


Figure 5. Bode Plot with One Time Constant

电化学系统的线性度

电路理论区别为线性和非线性电路。线性电路的阻抗分析比非线性的要容易多。

下述线性系统的定义出自于Oppenheim and Willsky所著《信号和系统》一文中：

线性系统有一个重要特征就是叠加性。如果输入是多个信号的加权和，则输出就是简单的叠加，也就是说，系统对每个信号响应的加权和。用数学来表达就是，时间的连续函数 $y_1(t)$ 是对 $x_1(t)$ 的响应， $y_2(t)$ 是对输入 $x_2(t)$ 响应的输出。如果是线性系统，则：

- 1) $y_1(t) + y_2(t) = x_1(t) + x_2(t)$
- 2) $ay_1(t) = ax_1(t)$

对于一个稳压电化学系统，输入是电压，输出是电流。电化学系统则不是线性的。两倍电压不一定对应两倍的电流。

然而，图6显示电化学系统怎样近似为线性系统。取足够小一段电位电流曲线，则近似为线性的。

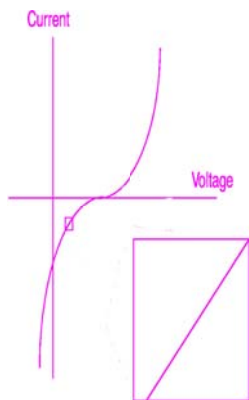


Figure 6. Current versus Voltage Curve Showing Pseudo-Linearity

在一般的EIS测试中，向系统施加1-10mV的交流信号。在如此小的电位影响下，系统可近似看作式线性的。

如果系统不是线性的，则电流响应将包含激发频率的谐波。谐波是一个基频整数倍的频率。例如，二次谐波的频率等于基频的两倍。

一些研究者已经运用这个现象。线性系统不应该产生谐波，因此显著谐波响应的存在与否决定系统是否线性。其他一些研究人员特意使用较大的激发信号。他们使用谐波响应来估计系统电流电压曲线的曲率

稳态系统

EIS的测量需要一定的时间（通常达到数小时）。在整个EIS测量时间里被测体系必须是稳定系统。在EIS测量和分析过程中出现问题的常见原因是被测体系不稳定。

实际上稳态系统很难获得。测试体系随着溶液杂质的吸附，氧化层的生长，溶液中反应物生成，涂层的溶解或者温度的变化而变化，所列只是其中一些影响因素。

在非稳态系统中，EIS标准分析工具可能会获得极不准确的结果。

时间，频率域和转换

信号处理理论参考数据表示域。不同域中显示的数据相同。在电化学阻抗谱中，使用其中两种域，时间域和频率域。

在时间域中，信号图显示为信号振幅对时间图。图7显示的是由两个正弦波叠加的信号图。

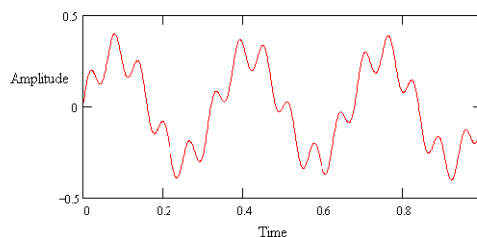


Figure 7. Two Sine Waves in the Time Domain

图8显示的是在频率域中相同的数据。数据绘制为振幅对频率图。

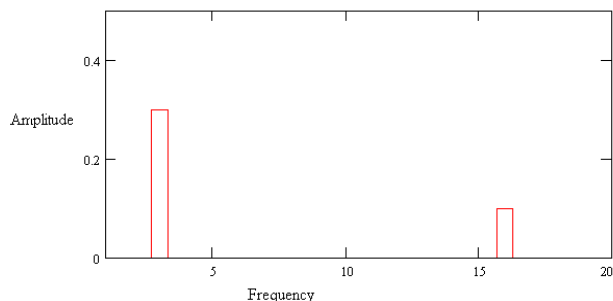


Figure 8. Two Sine Waves in the Frequency Domain

你可以使用一种变化来切换两种域。傅里叶变换可将时间域转换成等效的频率域数据。常见的术语，快速傅立叶变换，指的是一种快速的，电脑执行的傅里叶变换。傅里叶逆变换是将频率域数据转换成时间域数据。

在现代电化学阻抗系统中，低频数据是在时间域中测量。计算机通过数字-模拟转换器将数字近似正弦波应用于电池系统中。通过模拟-数字转换器来测得响应电流。运用FFT将电流信号转换成频率域。

变换的具体细节不在本应用报告中。

电路元件

电化学阻抗数据通常是通过拟合等效电路模型分析得到的。模型中大多数电路元件都是通用电气元件，例如电阻，电容和电感。模型中的元件应该具有物理电化学原理。例如诸多模型都用电阻来模拟测试系统的溶液电阻。

因此，有关标准电路元件阻抗的知识是非常有用的。表1列出了常见的电路元件，电压电流的关系式及其阻抗。

Table 1. Common Electrical Elements

Component	Current Vs.Voltage	Impedance
resistor	$E = IR$	$Z = R$
inductor	$E = L di/dt$	$Z = j\omega L$
capacitor	$I = C dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

注意，电阻的阻抗值与频率无关，且没有虚部。通过仅有的实部，电流通过电阻时保持相和电阻两端电压不变。

电感的阻抗值随频率的增加而增加。电感的阻抗只有虚部。因此，电流通过电感后，相对于电压，相角移90度。

电容的阻抗变化刚好与电感相反。电容的阻抗值随着频率的增加而减小。电容的阻抗也只有虚部。相对于电压，电流通过电容后，相位正移90度。

电路元件的串联和并联

很少有电化学系统能用单个等效电路元件来模拟。相反，电化学阻抗谱通常有很多个元件。元件的串联（图9）和并联（图10）都有。

一些简单的公式可以用来表述电路元件阻抗的串联和并联。

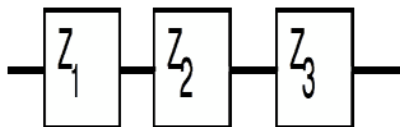


Figure 9. Impedances in Series

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3 \quad (10)$$

对于线性元件阻抗的串联，可以通过式10得到等效阻抗。

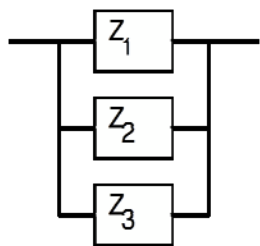


Figure 10. Impedances in Parallel

$$\frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} \quad (11)$$

对于线性元件阻抗的并联，可以通过式11得到等效阻抗值。

$$Z_{eq} = Z_1 + Z_2 = R_1 + R_2 = 1 \Omega + 4 \Omega = 5 \Omega \quad (12)$$

举两个例子来解释有关电路元件连接的问题。假设将1 Ω和4 Ω的电阻串联。电阻的阻抗值和电阻值相等（见表1）。因此如式12所示计算总阻抗值。

电阻串联时，电阻值和阻抗值都增长。

$$\begin{aligned} Z_{eq} &= Z_1 + Z_2 = 1/j\omega C_1 + 1/j\omega C_2 \\ &= 1/j\omega(2e-6) + 1/j\omega(2e-6) \\ &= 1/j\omega(1e-6) \end{aligned} \quad (13)$$

假设两个2μF的电容串联，则总电容值为1μF。

当电容串联时，阻抗值增大，而电容值减小。这是由于电容值和阻抗呈反比关系。

物理电化学和等效电路元件

溶液电阻

溶液电阻是影响电化学测试系统阻抗的显著原因。带有三电极的恒电位仪补偿了对电极和参比电极之间的溶液电阻。然而，在测试时，参比电极与工作电极之间的溶液电阻也要考虑。

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (14)$$

离子型溶液的电阻依赖于离子浓度，离子类型，温度和电流流经的面积。在一个有界区域，面积为A，长度为l，流经的电流均匀，则电阻为式14。

$$R = \frac{1}{\kappa} \cdot \frac{l}{A} \Rightarrow \kappa = \frac{l}{RA} \quad (15)$$

ρ是溶液电阻率。ρ (κ)的倒数更加常用。κ叫作溶液的电导率，它和电阻率的关系如式15所示。

标准化学手册通常会列出特殊溶液的κ值。对于其他溶液，你可以通过特定离子电导率计算出κ值。κ的单位为S/m。西门子是欧米伽的倒数，因此1 S = 1/ohm。

大多数电化学测试系统在电流通过某一确定的溶液面积时分布不均匀。因此，计算溶液电阻的主要问题包括测定电流流动通道和电流

流经溶液的几何形状。更加全面的有关通过离子电导率来计算溶液实际电阻的方法不在本应用报告中。

通常不通过离子电导率来计算溶液电阻。可以通过拟合电化学阻抗数据得到。

双电层电容

双电层存在于电极和溶液的界面上。此双电层是溶液中的离子吸附到电极表面形成的。绝缘空间隔开带电电极和带电离子，按照埃的顺序。被绝缘体隔开的电荷形成电容，因此，浸泡在溶液中的金属表面会形成电容。尽管影响双电层电容的因素很多，每平方厘米的电极表面的电容大概在20 to 60 μF 范围内。电极电位，温度，离子浓度，离子浓度，氧化层，电极表面粗糙度，杂质吸附等等都会影响双电层电容。

极化电阻

当电极电位偏离开路电位时就叫作电极的极化。如果电流流过在电极表面发生的电化学反应，电极就被极化。电流流量由反应动力学和反应物扩散控制。

当电极在断路下发生均匀腐蚀，则开路电位受两个电化学反应之间的平衡控制。其中一个反应产生阴极电流，另一个产生阳极电流。当阴极电流和阳极电流相等时，开路电位达到平衡。开路电位又被称为混合电位。如果电极发生活性溶解，两者之中任一反应产生的电流值都被称为腐蚀电流。

在电极没有发生腐蚀的系统中，也会产生混合电位控制。在此部分讨论的腐蚀反应，术语的修改也是得它适用于在以后部分讨论的非腐蚀情况。

当只有简单的，受动力学控制的反应发生时，电极系统的电位与以下等式有关。

$$I = I_{corr} \left(e^{\frac{2.303(E-E_{oc})}{\beta_a}} - e^{-\frac{2.303(E-E_{oc})}{\beta_c}} \right) \quad (16)$$

- I: 电极系统所测得的电流
- I_{corr} : 腐蚀电流
- E_{oc} : 开路电位
- β_a : 阳极 β 系数（塔菲尔斜率）
- β_c : 阴极 β 系数

$$I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \cdot \left(\frac{1}{R_p} \right) \quad (17)$$

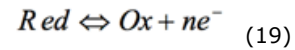
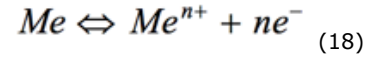
施加一个很小的电位信号，式16可近似得到式17，式17中引入一个新的参数，极化电阻 R_p 。从名称上来看，极化电阻的行为也许类似一个电阻器。

如果知道 β 系数，也是塔菲尔斜率，就可以通过式17由 R_p 计算出 I_{corr} 。

我们在讨论电极系统模型时来具体讨论参数 R_p 。

电荷转移电阻

由单一、动力学控制的电化学反应也能得到类似的电阻。在这种情况下没有混合电位，只有一个反应到达平衡。



假设一金属基体浸泡在溶液中。根据式18或者更普遍一点的式19，金属发生电离，溶解到溶液中。

发生正向反应时，电子进入金属中，金属离子扩散溶液中。电荷正在转移。

电荷转移反应具有一定速度。此速度决定于反应种类，温度，反应物的浓度和电位。

电位和电流之间的关系如式20所示（直接与电子数和法拉第定律有关）

$$i = i_0 \left(\frac{C_O}{C_O^*} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \left(\frac{C_R}{C_R^*} \exp\left(\frac{-(1-\alpha)n F \eta}{RT}\right) \right) \right) \quad (20)$$

i_0 交换电流密度

C_O 电极表面氧化剂的浓度

C_O^* 本体溶液中氧化剂的浓度

C_R 电极表面还原剂的浓度

η 过电位 $E_{app} - E_{oc}$

F 法拉第常数

T 温度

R 气体常数

a 反应常数

n 摩尔数

$$i = i_0 \left(\exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\left(1-\alpha\right) \frac{nF}{RT} \eta\right) \right) \quad (21)$$

当本体溶液中的离子浓度和电极表面相等， $C_o=C_o^*$ and $C_R=C_R^*$ 。将式20简化成式21。

式21叫作Butler-Volmer公式。该公式只适用于电荷转移动力学引起的极化。搅拌溶液，减小扩散层厚度，减小浓度极化。

$$R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0} \quad (22)$$

当过电位 η 很小，电化学系统处于平衡状态，电荷转移电阻表达式转变为式22。

当知道电荷转移电阻时就可以计算出交换电流密度。

扩散

扩散也能造成阻抗，叫Warburg阻抗。此阻抗取决于电位扰动的频率。高频时，因反应物不必扩散太远，Warburg阻抗很小。低频时，反应物需扩散很远，造成Warburg阻抗增大。

$$Z_w = \sigma (\omega)^{-1/2} (1-j) \quad (23)$$

式23为无限Warburg阻抗。

在Nyquist图中，Warburg阻抗是与X轴呈45°的斜线。Bode图中，Warburg阻抗呈现45°的相移。

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C_o^* \sqrt{D_o}} + \frac{1}{C_R^* \sqrt{D_R}} \right) \quad (24)$$

式23中， σ 是Warburg系数，定义为式24。

ω 角频率

D_o 氧化剂扩散系数

D_R 还原剂扩散系数

A 电极表面积

n 摩尔数

如果扩散层的厚度是无限的，Warburg阻抗的这种形式才有效。然而，情况不总是这样。如果扩散层是有限的（如薄层电池或者涂层样品），低频的阻抗不再遵循上述等式。反而得到式25。

$$Z_o = \sigma \omega^{-1/2} (1-j) \tanh\left(\delta \left(\frac{j\omega}{D}\right)^{1/2}\right) \quad (25)$$

δ 能斯特扩散层

D 扩散物质的扩散系数平均值

这种更常见的等式叫有限Warburg阻抗。高频时角频率趋向于无穷大，或者无限扩散层时 δ 趋向于无穷大， $\tanh\left(\delta \left(\frac{j\omega}{D}\right)^{1/2}\right) \rightarrow 1$ ，式23简化为有限Warburg阻抗。有时候等式写成导纳形式。

涂层电容

两个导电平板被一非导电介质隔开，形成电容，所谓电介质。电容大小取决于平板大小，平板间距离和电介质性能。关系如式26所示：

$$C = \frac{\epsilon_o \epsilon_r A}{d} \quad (26)$$

ϵ_o 真空介电常数

ϵ_r 相对介电常数

A 平板面积

d 两平板间的距离

真空介电常数是一个物理常数，相对介电常数取决于材料。表2列出一些有用的 ϵ_r 值。

Table 2. Typical Dielectric Constants

Material	ϵ_r
vacuum	1
water	80.1 (20°C)
organic coating	4 - 8

注意水和有机涂层之间介电常数的巨大差异。附有涂层的基体吸附水分子时，其电容会发生变化，电化学阻抗谱能够测出其变化。

恒相位元件

电化学阻抗实验中的电容有时并不理想。有时候表面为如下定义的恒相位元件。

恒相位元件的阻抗表示为：

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Y_0} \quad (27)$$

对恒相位元件来说，指数 α 小于1。实际电化学测试系统中的双电层电容表现像恒相位元件。考虑到双电层非理想行为，已提出几种理论（表面粗糙度，漏电电容，不均匀的电流分布等等），可能最好的方法是将 α 看作无物理意义的经验常数。

虚拟电感器

有时电化学测试系统的阻抗表现出电感性。有研究人员将电感行为归因于表面吸附层的形成，像钝化层或污垢层。另外人认为电感是测试误差造成的，包括不理想的恒电位仪。

常见的等效电路模型

以下部分我们将介绍一些常用的等效电路模型。这些模型可以用来解释简单的电化学阻抗数据。许多这些模型已被列为Gamry EIS300电化学阻抗谱软件的标准模型。

表3列出了等效电路用到的元件。同时给出每个元件导纳和阻抗的等式。

Table 3. Circuit Elements Used in the Models

Equivalent Element	Admittance	Impedance
R	1/R	R
C	$j\omega C$	$1/j\omega C$
L	$1/j\omega L$	$j\omega L$
W (infinite Warbur)	$Y_0\sqrt{j\omega}$	$1/Y_0\sqrt{j\omega}$
O (finite Warbur g)	$Y_0\sqrt{j\omega} \coth(B\sqrt{j\omega})$	$\frac{\tanh(B\sqrt{j\omega})}{Y_0\sqrt{j\omega}}$
Q (CPE)	$Y_0(j\omega)^\alpha$	$1/Y_0(j\omega)^\alpha$

这些方程中使用的因变量为R, C, L, Y_0 , B, 和 α 。EIS300软件包运用这些因变量来拟合参数。

纯电容涂层

金属表面覆有未损害的涂层时会表现出很高的阻抗。图11显示该情况下的等效电路。



Figure 11. Purely Capacitive Coating

该模型由一个电阻（溶液引起）和涂层电容串联而成。

图12显示的是该模型的Nyquist图。

$R = 500 \Omega$ 有点大但是符合导电率不好的溶液

$C = 200 \text{ pF}$ 1 cm^2 样品，涂层厚度 $25\mu\text{m}$ ，介电常数 $\epsilon_r = 6$

$F_i = 0.1 \text{ Hz}$ 最低频率比典型的高一点

$F_f = 1 \text{ MHz}$ EIS300软件包限制的最高频率

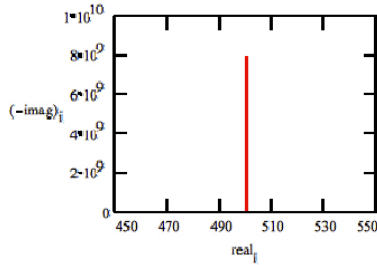


Figure 12. Typical Nyquist Plot for an Excellent Coating

电容值不能从Nyquist图得到。它可以通过曲线拟合或者数据点的确认而得到。注意，可从曲线与实轴的截距来估算溶液电阻。

图13显示与之对应的。从图中可以估算电容大小但是得不到溶液电阻值。甚至频率达到100kHz时，涂层阻抗值远大于溶液电阻。

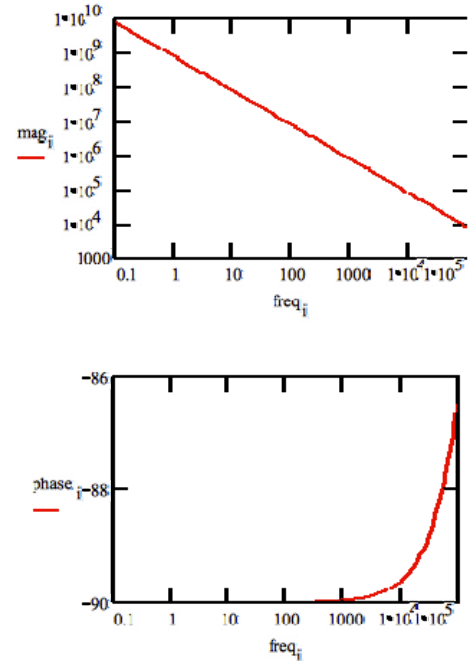


Figure 13. Typical Bode Plot for an Excellent Coating

水分子吸附成膜通常是缓慢的过程。它可以通过电化学阻抗法在设定的时间间隔测量得到。膜层电容的逐渐增大归因于水分子吸附。

简单Randles电池

此简单Randles电池是其中一个常见的电路模型。包括溶液电阻，双电层电容和电荷转移电阻。双电层电容与电荷转移电阻并联。Randles电池除自身是一个很有用的电路外，也可以在此基础上建立其它更复杂的模型。图14是Randles电池的模拟等效电路。

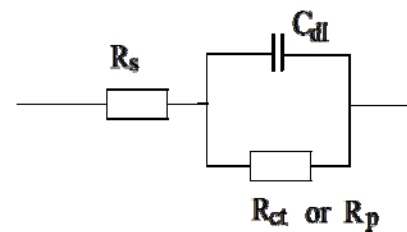


Figure 14. Simplified Randles Cell Schematic Diagram

图15显示了典型简单Randles电路的Nyquist图。图中的参数是假设面积为 1 cm^2 的电极以 1 mm/a 的速度发生均匀腐蚀而得到的。为Tafel系数，金属密度和化学当量作合理假设。在此条件下测得的极化电阻值为 250Ω 。电容值为 $40 \mu\text{F/cm}^2$ ，溶液阻抗为 20Ω 。

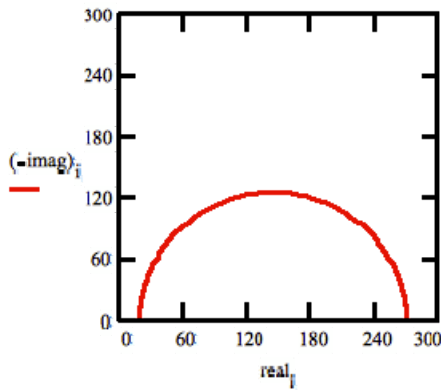


Figure 15. Nyquist Plot for 1 mm/year Corrosion Rate

简单Randles电路在Nyquist图中总是显示为半圆。高频区实轴的截距就是溶液电阻。截距靠近原点。此结果是假设 $R_s = 20 \Omega$ and $R_p = 250 \Omega$ 。

低频时实轴的截距是极化电阻和溶液电阻之和。因此，半圆的直径长度就是极化电阻值。图16是相同电路图的波特图。

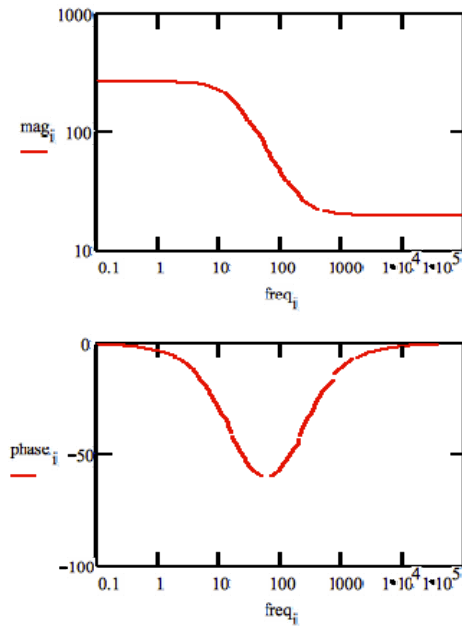


Figure 16. Bode Plot for 1 mm/year Corrosion Rate

动力学和扩散混合控制

假设半无限扩散是决速步骤，其他电池阻抗只有溶液电阻。

此假设下电化学体系的Nyquist图如图17所示。假设溶液电阻值为 20Ω ，溶液浓度为 $100 \mu\text{M}$ ，典型扩散系数为 $1.6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ ，由此计算出Warburg系数大致为150。Warburg阻抗是一条与X轴呈 45° 的直线。

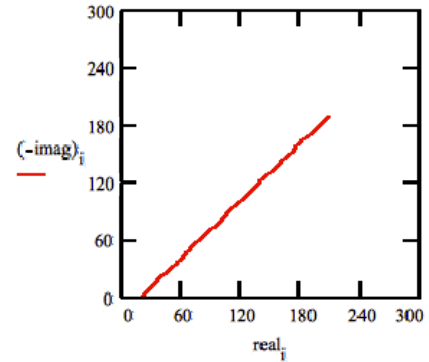


Figure 17. Nyquist Plot for a Warburg Impedance

图18是Warburg阻抗的Bode图。图中可看出Warburg阻抗的相角为 45° 。

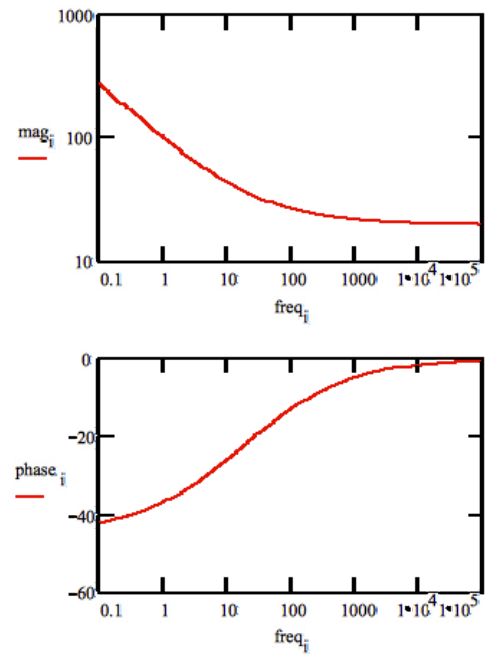


Figure 18. Bode Plot for a Warburg Impedance

加上双电层电容和电荷转移电阻，就可以得到如图19所示模拟等效电路图。因没有一简单电路元件可以模拟Warburg阻抗，所以建一个模拟Randles电路的dummy cell是不可能的。

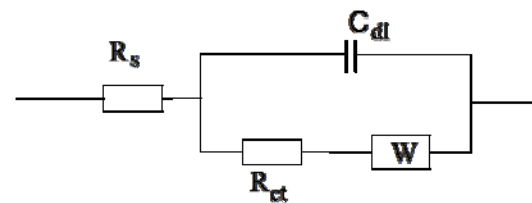


Figure 19. Randles Cell: Equivalent Circuit with Mixed Kinetic and Charge-Transfer Control

这个电路模拟了由动力学和扩散过程共同引起极化现象的电

池。和上述例子相同，Warburg系数 σ 为150。假设 $R_s = 20 \Omega$ $R_{ct} = 250 \Omega$ and $C_{dl} = 40 \mu F$ 。

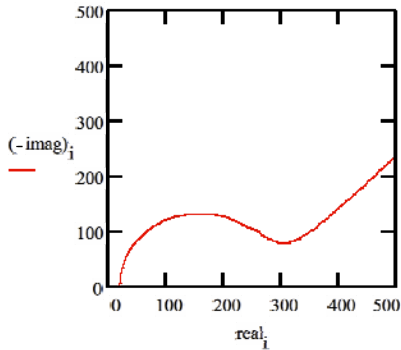


Figure 20. Nyquist Diagram for Mixed Control Circuit

图21是所对应的Bode图。频率范围的低频区下调至1 mHz，更好地说明了双电层电容和Warburg斜率和相角的不同。

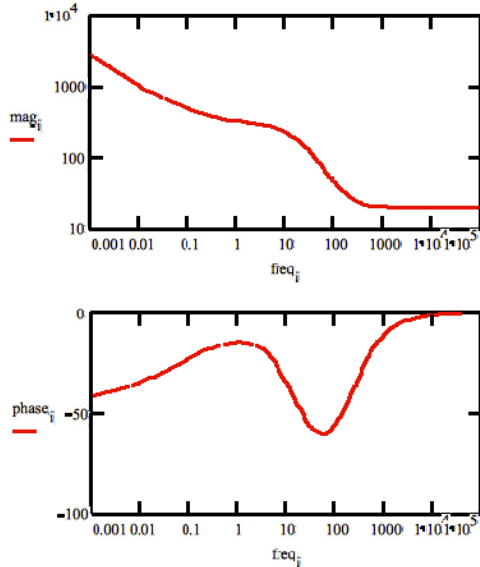


Figure 21. Bode Plot for the Mixed Control Circuit

带有涂层的金属的EIS

上面已讨论过纯电容涂层的阻抗行为。大多数涂层会随着时间的增长而降解，导致更加复杂的阻抗行为。

经过一段时间后，水分子渗透到涂层中，在涂层下面形成新的液相/金属界面。在这新的界面上会发生腐蚀现象。

涂层的阻抗行为已被广泛研究。失效涂层阻抗数据的解释非常复杂，所以这里只讨论图22所示的简单模拟等效电路图。即使这一简单模型在文献中也有争议。研究人员对阻抗对应分配的物理过程还未达成一致。因此以下讨论只是对这种模型的其中一种解释。

Gamry的科学家已经在JCT CoatingsTech公开发表过3篇关于评价有机涂层性能的文章。文章如下：

电化学阻抗谱的基本原理，2004年8月
EIS在涂层方面的应用，2004年10月
EIS测试涂层的协议，2005年2月

C_c 表示完整涂层的电容。其大小远远小于双电层电容值。单位是pF or nF，不是 μF 。 R_{po} 表示涂层中形成的电子转移通道的电阻，这些通道是充满溶液的小孔。小孔对应的金属表面那一面，假设涂层已剥离的区域形成充满溶液的容器。该溶液与涂层外的本体溶液不同。这一溶液与基体金属之间的界面可模拟为与由动力学控制的电荷转移过程并联的双电层电容。

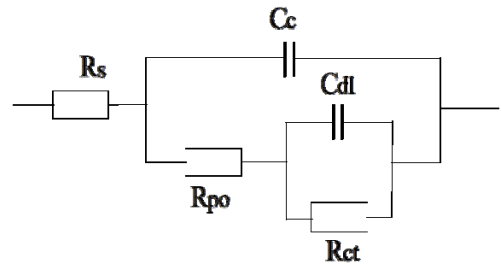


Figure 22. Equivalent Circuit for a Failed Coating

用阻抗法测试涂层时，可以通过此模拟等效电路得到一条拟合曲线。通过得到的拟合曲线估计模型的参数，如小孔电阻和双电层电容。通过这些参数评估涂层失效程度。

为了体现真实数据，需要进行逆向操作。假设面积为 10 cm^2 的金属样品表面涂覆有 $12 \mu\text{m}$ 厚的涂层。假设涂层有5处与基体面积剥离的地方，面积共为金属总面积的1%。涂层中的小孔能够使溶液进入的涂层剥离的地方，形成直径为 $30 \mu\text{m}$ 的圆柱。

这些参数得到的曲线如下：

$$C_c = 4 \text{ nF}$$

$$R_{po} = 3400 \Omega$$

$$R_s = 20 \Omega$$

$$C_{dl} = 4 \mu F$$

$$R_{ct} = 2500 \Omega$$

图23是在上述参数下模拟等效电路的Nyquist图。图中可以看出有两个时间常数。

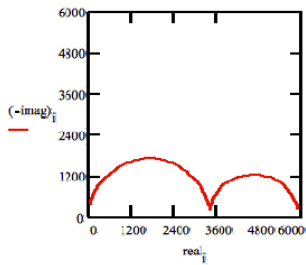


Figure 23. Nyquist Plot for a Failed Coating

图24是对应的Bode图。图中的两个时间常数不是很明显。频率没有足够高，没有测得溶液电阻。事实上这不是个问题，因为溶液电阻是某一种溶液和测试电解池几何形状的一种属性，而不是涂层的属性。因此不是那么感兴趣。

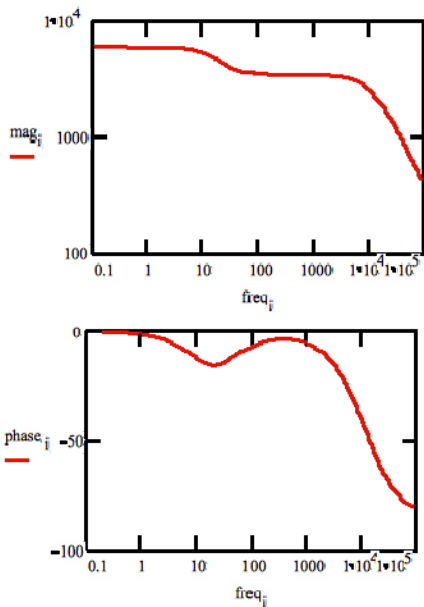


Figure 24. Bode Plot for a Failed Coating

从数据中获得模型参数

模拟概述

阻抗数据通常是通过模拟等效电路来分析。Echem Analyst软件是想找到与测试结果相匹配的等效电路。

电路元件的类型和其相互之间的连接方式都控制等效电路阻抗谱的形状。等效电路的参数（如电阻的大小）控制着阻抗谱中各特点的大小。这些因素都影响着等效电路与实际数据相匹配的程度。

在物理模型中，等效电路的每一个部件都假设来源于电

型。选择哪种物理模型应用到一个已给定电极反应过程是根据这一电极反应过程的物理特性。有经验的阻抗分析者也可根据电极反应的阻抗谱形状来选择模拟等效电路。

等效电路也可部分或全部根据经验得到。等效电路的各元件可以不分配到电极反应的各个物理过程。选择一个最可能符合实际所测数据的模型。

减少阻抗谱中的元件可以成功建立一个经验模拟等效电路。如果减少一个阻抗可以简化阻抗谱，那么这一元件需要添加到等效电路中，下一个元件的阻抗可以从简化的阻抗谱中减去。这一过程持续到整个阻抗谱消失。

从下文中可以知道，物理模型都是可取的经验模型。

非线性最小二乘法拟合

现代阻抗分析是运用电脑找到使模拟阻抗谱和测试结果相一致的等效电路各参数。非线性最小二乘法常被用到。

非线性最小二乘法初始预估等效电路各参数开始。从这一初始点开始，这一算法是改变其中一参数并得到其拟合结果。如果这一变化提高了拟合程度，则保留这一新的参数值。如果拟合程度变差了，则保留上一参数值。接着改变成另外一个不同参数值做重复选择。每一个尝试新数值的过程就是一次迭代。迭代继续进行直到拟合度超过评判标准，或者迭代次数达到一定限度。

最小二乘法不是完美的。在有些情况下并不收敛于一个有用的拟合结果。可能由以下几个原因造成：

- 装配了不正确的等效电路
- 对初始值预估较差
- 噪声

另外，把拟合得到的曲线和测试结果叠加，最小二乘法的拟合结果看上去很差。这会出现是拟合时忽略了某一区域内的数据。某一程度上是会发生这种情况的。最小二乘法优化了整个图谱的拟合结果。不在乎在某一部分图谱的拟合结果看起来很差。

多种模型

图25的阻抗谱显示了两个明确的时间常数。

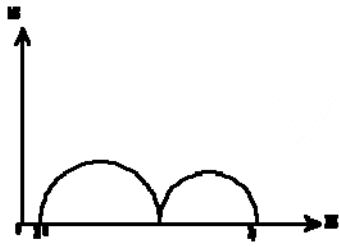


Figure 25. Two Time Constant Spectrum

这一阻抗谱可以由图26中三个等效电路来模拟。

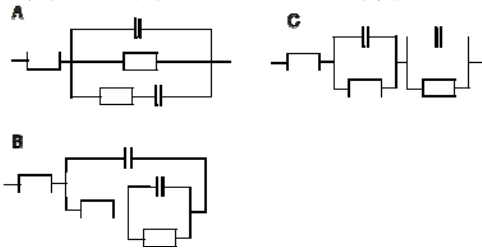


Figure 26 Equivalent Circuit Models with Two Time Constants

可以看出，没有一个唯一的等效电路来模拟这一阻抗谱。因此，不能假设有很好拟合结果的等效电路就能正确反应一个电极过程的物理模型。

在这方面即使是物理模型也值得怀疑。只要有可能，物理模型在被使用前都需要先验证。一种方法可以用来验证等效电路，那就是改变电极反应的某一部分（如增加涂层厚度），看看阻抗谱有没有得到预期的改变。

使用经验等效电路时更应谨慎。添加某一电路元件会使拟合结果看上去更好，但是，这些元件与你所研究的电极过程并无关系。因此，经验等效电路应尽可能使用最少的元件。

K-K转换分析

K-K转换可以用来评价数据质量。K-K转换具有因果性，复平面图谱数据展示了幅度和相位角的关系。实部可由虚部积分得来，反之亦然。

K-K关系适用于满足线性、因果性和稳定性条件的系统。如果测得的实部和虚部的数据不满足K-K关系时，必定是违背其中之一的条件。

k-k转换需要在从零到无穷大频率范围内积分。因为没有人能测得超出此频率范围外的数据，通过积分来评价K-K关系时通常都包含假设超出频率外所测的图谱。

事实上，K-K分析是通过拟合图谱数据的广义模型进行的。Agarwal等提出用由电阻和多个Voigt元件串联的模型。一个Voigt元件是一个由阻和一个电容并联。参

数m通常等于图谱中复平面数据点个数。此模型由K-K定义。如果测

得数据能很好的拟合此模型，则此数据符合K-K关系。

Boukamp提出一种以线性方程拟合的方法，排除可能存在的非收敛的情况。这是Gamry的Echem Analyst分析软件采用的K-K拟合方法。

在Gamry的Echem Analyst分析软件中，当选择阻抗菜单下K-K转换时就是拟合图谱中的选定范围。如果拟合结果不好，就可假定测得的数据是不能进行K-K转换的，因此数据的质量不好。没有一个无K-K关系的点能按照等效电路拟合。

Gamry分析软件Echem 中的有选项可以让你看出拟合度以及残差对频率图。可以根据预拟合的参数来选择每十进频率的点的个数。如果图谱噪声比较严重时，选择比数据密度值小的值可以提高拟合度。

P. Agarwal, M.E. Orazem and L.H. Garcia-Rubio, J. Electrochem. Soc, 139, 1917 (1992).

B.A. Boukamp, J. Electrochem. Soc, 142, 1885 (1995).

参考文献

以下是这篇应用参考的文献，读者可以查阅以获得更多的信息。

Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 1: Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy. David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers, JCT CoatingsTech, 46-52, August 2004.

Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 2: Application of EIS to Coatings.. David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers, JCT CoatingsTech, 88-93, October 2004.

Evaluation of Organic Coatings with Electrochemical Impedance Spectroscopy. Part 3: Protocols for Testing Coatings with EIS. David Loveday, Pete Peterson, and Bob Rodgers, JCT CoatingsTech, 22-27, February 2005.

Electrochemical Impedance and Noise, Robert Cottis and Stephen Turgoose, NACE International, 1440 South Creek Drive, Houston, TX 77084, US, 1999. Website: www.nace.org.

Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications, 2nd ed. , E. Barsoukov, J.R. Macdonald, eds., Wiley Interscience Publications, 2005.

Electrochemical Methods; Fundamentals and Applications, A.J. Bard, L.R. Faulkner, Wiley Interscience Publications 2000.

Electrochemical Impedance: Analysis and Interpretation, J.R. Scully, D.C. Silverman, and M.W. Kendig, editors, ASTM, 1993.

Physical Chemistry, P.W. Atkins, Oxford University Press 1990.

Signals and Systems, A.V. Oppenheim and A.S. Willsky, Prentice-Hall, 1983.

The Use of Impedance Measurements in Corrosion Research; The Corrosion Behaviour of Chromium and Iron Chromium Alloys, J.A.L. Dobbelaar, Ph-D thesis TU-Delft 1990.

Characterization of Organic Coatings with Impedance Measurements; A study of Coating Structure, Adhesion and Underfilm Corrosion, F. Geenen, Ph-D thesis, TU-Delft 1990.

Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis, C. Gabrielle, Solartron Instrumentation Group 1980.

Comprehensive Treatise of Electrochemistry; Volume 9 Electrode Processes: Experimental Techniques; E. Yeager, J.O'M. Bockris, B.E. Conway, S. Sarangapani, chapter 4 "AC Techniques", M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, Plenum Press 1984.

Mansfeld, F., "Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) as a new tool for investigation methods of corrosion protection", *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 1533.

Walter, G.W., "A review of impedance plot methods used for corrosion performance analysis of painted

metals", *Corrosion Science*, 26 (1986) 681.

Kendig, M., J. Scully, "Basic aspects of electrochemical impedance application for the life prediction of organic coatings on metals", *Corrosion*, 46 (1990) 22.

Fletcher, S., "Tables of Degenerate Electrical Networks for Use in the Equivalent-Circuit Analysis of Electrochemical Systems", *J. Electrochem. Soc.*, 141 (1994) 1823.

用报告 Rev. 1.0 2/27/2015 © Copyright 1990-2015 Gamry Instruments, Inc.

