

从商业软件拟合得到的阻抗结果中确定正确的 Cd1 值

介绍

引入常相位角元件 (CPE) 来代替 EIS 测试中的电容元件, 大多数商业软件 (Gamry, Scribner, Solartron 等) 都可以拟合 EIS 数据。与使用纯电容获得的拟合结果相比, CPE 获得的结果要好得多。

考虑到 CPE 定义了电化学 EIS 实验中表面的不均匀性以及固态 EIS 测试中电荷分布不均匀性, 在真实体系中使用 CPE 能获得更好的拟合是合理的。最主要的问题是, 在商业软件中使用 CPE 拟合得到的电容没有容量的单位, 即 $F\text{ cm}^{-2}$ 或者 $\Omega^{-1}\text{ cm}^{-2}$, 而是 $\Omega^{-1}\text{ cm}^{-2}\text{ s}^a$, 其中 a 是 CPE [1] ($Z_{CPE} = Z_{dl}(j\omega)^{-a}$) 方程式中的指数。

论文 [2-4] 已讨论过这一问题, 最近, Hsu 和 Mansfield [5] 通过使用公式 (1), 在 CPE 与 R 并联情况下, 开发了将容量和其真实值进行校正的公式。

$$C_{dl} = A_{dl} (\omega_{max}'')^{\alpha-1} \quad (1)$$

其中 ω_{max}'' 表示 $-Z'$ 最大时的角频率, 此时与指数 a 无关, A_{dl} 表示拟合结果。

在讨论对时间常数分布不同的处理方法时, M. Orazem 等 [6] 指出, CPE 与 R 并联时等效电路的阻抗可用公式 (2) 或 (3) 表示。

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega CR)^\alpha} \quad (2)$$

$$Z(\omega) = \frac{R}{1 + (j\omega)^\alpha CR} \quad (3)$$

重要的是要注意, 所有商业软件拟合阻抗数据时都用的公式 (3)。

最近的研究表明, 在 0.01M NaCl 溶液中的 Ag [111] [7] 和在 0.1M NaOH 溶液中的 Cu 单晶 [8] 甚至不能将单晶表面视为均质, 并且用 C_{diff} 对 f 曲线分析研究阴离

子吸附时, 应该引入 CPE 代替 C_{dl} 。公式 (4) 是用 CPE 代替 C_{dl} , 并使用商业软件定义的 CPE 得到的。

$$C_{diff} = \frac{Y''}{\omega} = A_{dl} \omega^{\alpha-1} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + \frac{C_{ad}}{1 + \omega^2 C_{ad}^2 R_{ad}^2} \quad (4)$$

式中 A_{dl} 没有容量单位, 因此有必要通过拟合 C_{diff} VS f 曲线来校正 A_{dl} 值。根据 G. J. Brug 等 [9] 的研究结果, 对于 CPE 与 R_s 串联 (溶液电阻), C_{dl} 的值可以通过公式 (5) [7] 得到

$$C_{dl} = \left[A_{dl} R_s^{-(\alpha-1)} \right]^{1/\alpha} \quad (5)$$

在这项工作中, 为了确定电容真实值和用商业软件拟合 EIS 得到的拟合值之间的关系, 分析了对应于 CPE 与 R 并联的电化学过程的微分电容和阻抗。

结果和讨论

考虑公式 (2) 和 (3), 可以得出结论, 公式 (2) 似乎更加正确, 因为在该等式中, 由表面不均匀性导致的电容频率分散与同一表面电荷转移分布密切相关, 这两个因素是互相依赖的。由公式 (2) 得到的微分电容为:

$$C_{diff} = (C_{dl})^\alpha (\omega R)^{\alpha-1} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \quad (6)$$

由公式 (3) 得到的微分电容为:

$$C_{diff} = A_{dl} \omega^{\alpha-1} \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \quad (7)$$

因此，公式（6）在单位上是正确的，而公式（7）是不正确的，需要额外的校正。

同时，阻抗的实部（ Z' ）和虚部（ Z'' ）分别由公式（8）和（9）定义。

$$Z' = \frac{R \left[1 + (\omega CR)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]}{1 + 2(\omega CR)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega CR)^{2\alpha}} \quad (8)$$

$$Z'' = - \frac{R(\omega CR)^\alpha \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + 2(\omega CR)^\alpha \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega CR)^{2\alpha}} \quad (9)$$

在将 CPE 视为独立参数的条件下，如商业软件使用的公式（3）那样，微分电容公式如式（9）所示， Z' 和 Z'' 由公式（10）和（11）定义，在单位上是不正确的。

$$Z' = \frac{R \left[1 + \omega^\alpha CR \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right]}{1 + 2\omega^\alpha CR \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega^\alpha CR)^2} \quad (10)$$

$$Z'' = - \frac{R\omega^\alpha CR^2 \sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right)}{1 + 2\omega^\alpha CR \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + (\omega^\alpha CR)^2} \quad (11)$$

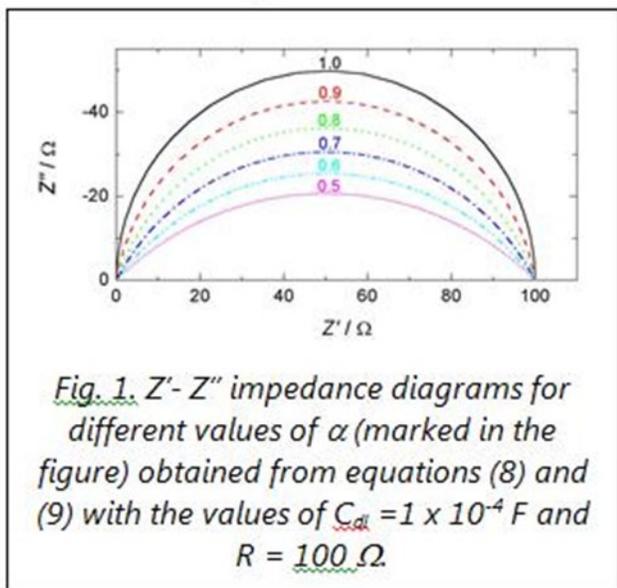
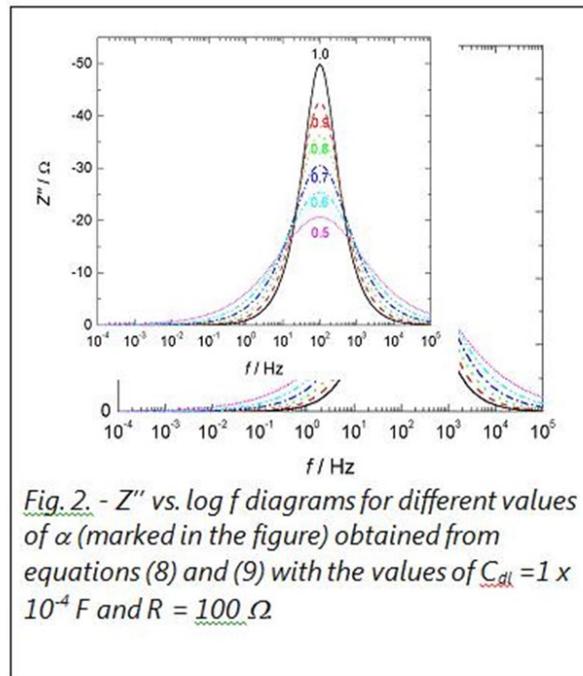
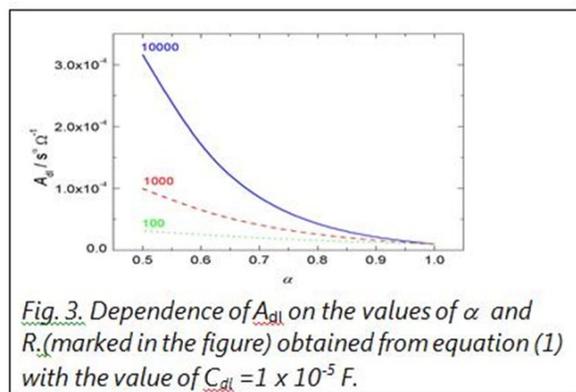


图1是 Z' VS Z'' 图，可以看到用公式（8）和（9）得到的图和用公式（10）和（11）是一样的，但是在 $-Z''$ VS $\log f$ 图中存在很大的差异。正如 Hsu 和 Mansfeld [5] 在论文中提到的那样，当使用公式（8）和（9）时，在 $-Z''$ VS $\log f$ 图（图2）中， $-Z''$ 的最大值与频率无关。通过商业软件对实验结果拟合后，可以用公式（1）获得双电层电容的正确值。



电容实际值和拟合值之间的差异是很明显的，如图3所示，这种差异取决于 R 和 a 的值。



结论

从结果和讨论中可总结为，只有在 CPE 与 R 并联时，使用公式（1）校正双电层电容的真实值才是有效的。

参考文献

1. J. R. Macdonald, Impedance Spectroscopy Emphasizing Solid Materials and Systems, Wiley, New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, 1987.
2. E. van Westing, PhD Thesis, Technical University of Delft, 1992.
3. S.F. Mertens, C. Xhoffer, B.C. De Cooman and E. Temmerman, Corrosion 53 (1997) 381.
4. G.O. Ilevbare, J.R. Scully, Corrosion 39 (1983) 466.
5. C.H. Hsu and F. Mansfeld, Corrosion 57 (2001) 747.
6. M.E. Orazem, P. Shukla and M.A. Membrino, Electrochim. Acta 47 (2002) 2027.
7. V. D. Jovic and B.M. Jovic, J. Electroanal. Chem. 541 (2003) 1.
8. V. D. Jovic and B.M. Jovic, J. Electroanal. Chem. 541 (2003) 12.
9. G.J. Brug, A.L.G. van Eeden, M. Sluyters-Rehbach and J. Sluyters, J. Electroanal. Chem. 176 (1984) 275.

Application Note Rev. 4.1 3/31/2020 © Copyright 1990 - 2020
Gamry Instruments, Inc.

