



## 涂层金属材料的电化学阻抗谱

第4部分



腐蚀



电池测试



涂料



太阳能



## 目录

---

涂层金属材料的电化学阻抗谱.....	3
从数据中提取模型参数.....	7
Kramers-Kronig分析.....	11
参考文献.....	13
其他资源.....	15



## 涂层金属材料的电化学阻抗谱

纯电容性涂层的阻抗行为在我们EIS系列白皮书的第三部分已经讨论了。大多数涂料会随着时间降解，引起更加复杂的表现。

经过一定的时间，水会穿透涂层并在涂层下形成一个新的液体/金属界面。腐蚀现象会在这个新界面处发生。

涂层金属的阻抗得到了广泛的研究。失效涂层阻抗数据的解释是非常复杂的，所以本文仅讨论图22所示的简单等效电路。即便是这个简单模型在文献中也有一些争议。研究人员对发生在电解池中的物理过程的阻抗分配没有达成一致。因此，下文中的讨论只是这个模型众多解释中的一种。

Gamry的科学家们在JCT CoatingsTech ([www.coatingstech.org](http://www.coatingstech.org)) 发表了三篇关于有机涂层EIS评估的文章：

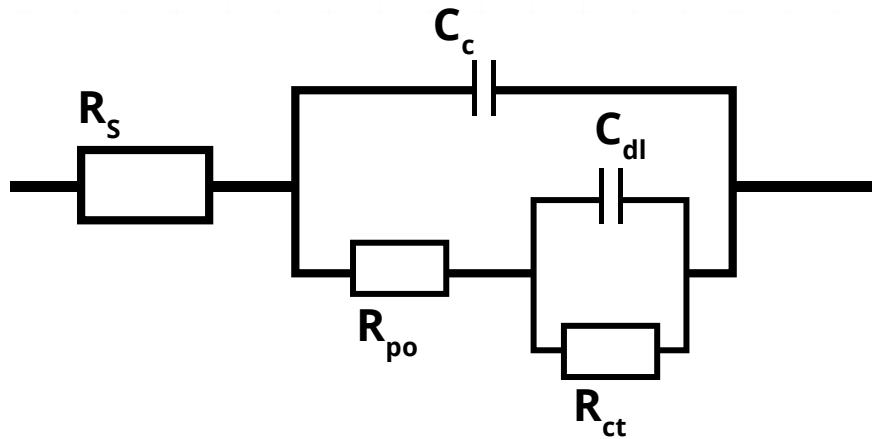
- *Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy, August 2004.*
- *Application of EIS to Coatings, October 2004.*
- *Protocols for Testing Coatings with EIS, February 2005.*

完整涂层的电容用Cc来表示。它的数值比典型双电层电容要小得多。单位为pF或nF，而不是 $\mu F$ 。R<sub>po</sub>（孔隙电阻）是涂层内离子传导通道的电阻。这些通道可能是填满电解液的物理孔洞。孔洞的金属侧，我们假设涂层的一个区域已经脱层，而且一个充满电解液的口袋状结构形成。



这个电解液可以与涂层外的主体溶液非常不同。介于溶液口袋和裸金属间的界面被模型化为一个与动力学控制电荷转移反应相并联的双电层电容。

图22 失效涂层的等效电路



当使用EIS测试一个涂层时，您将数据曲线放进这个模型进行拟合。拟合结果返回模型参数的估算值，例如空隙电阻和双电层电容。然后您可以用这些参数来评估涂层失效的程度。

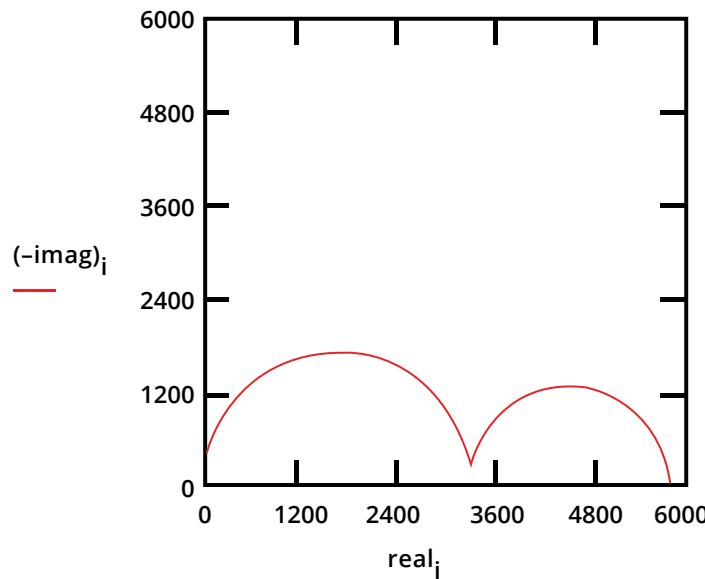
为了显示真实的数据曲线，我们需要反过来操作。假设我们有一个包覆了 $12 \mu\text{m}$ 厚薄膜，面积为 $10 \text{ cm}^2$ 的金属样品。假设我们有五处分层损伤，总计占金属表面积的1%。薄膜里的空隙为这些分层损伤提供通道，可以表示为充满溶液的圆柱，圆柱直径为 $30 \mu\text{m}$ 。

用于制定曲线的参数如下所示：

$C_c = 4 \text{ nF}$	(由面积为10 cm <sup>2</sup> , $\epsilon_r$ 为6, 厚度为12 μm计算得到)
$R_{po} = 3400 \Omega$	(假设k (导电系数) = 0.01 S/cm计算得到)
$R_s = 20 \Omega$	(假设的)
$C_{dl} = 4 \mu\text{F}$	(由面积为10 cm <sup>2</sup> 的1%, 并假设40 μF/cm <sup>2</sup> 计算得到)
$R_{ct} = 2500 \Omega$	(由面积为10 cm <sup>2</sup> 的1%, 并使用上述讨论中的极化电阻的假定计算得到)

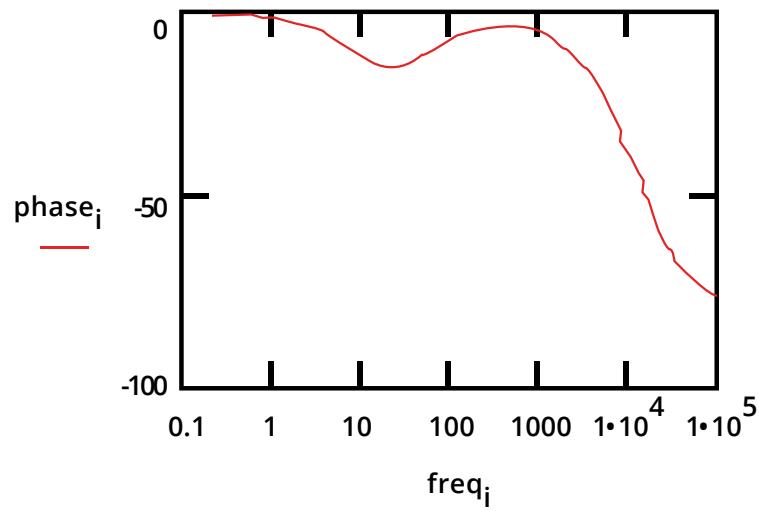
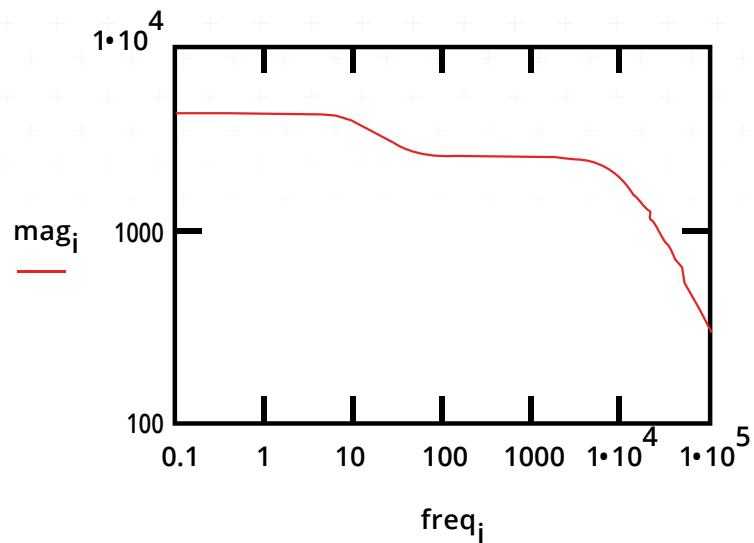
使用这些参数，该模型的Nyquist曲线如图23所示。注意在该曲线中有两个时间常数。

图23 失效涂层的Nyquist曲线



相同数据的Bode曲线如图24所示。在这个曲线上，两个时间常数不明显。曲线没有走到足够高的频域以测量溶液的电阻。在实际中这不是问题，因为溶液电阻是测试溶液和测试电解池几何的性质，而不是涂层性质。因此，我们对它没有很大兴趣。

图24 失效涂层的Bode曲线





## 从数据中提取模型参数

### 模型概述

EIS数据通常用等效电路模型来分析。Echem Analyst尝试寻找一个阻抗能够匹配所测数据的模型。

模型中电子元件的类型和他们的相互连接方式控制着模型阻抗谱的形状。模型的参数（例如电阻器的阻值）控制了阻抗谱中每一个特征的大小。这两个因素都影响模型阻抗谱与测得EIS阻抗谱的匹配程度。

在一个物理模型中，模型的每一个元件被认为来自电化学电解池中的物理过程。在这章前面讨论的所有模型都是物理模型。具体选择哪一种物理模型应用于特定电解池是由对电解池物理特征的认知来决定的。有经验的EIS分析者也可以利用电解池EIS阻抗谱的形状来选择适合电解池的模型。

模型也可以部分或全部依靠经验来定。这类模型中的电路元件不指定给电解池中的物理过程。模型被选作来给出模型阻抗和测得阻抗间最有可能的匹配结果。

经验模型可以通过依次从阻抗谱中移除元件阻抗来建立。如果一个阻抗的减除简化了阻抗谱，该元件就加入到模型中，然后下一个元件阻抗再从简化的阻抗谱中减除。这个过程直到阻抗谱完全消失才停止。



我们将在下面看到，物理模型通常更喜欢用经验模型。

### 非线性最小二乘法拟合

现代EIS分析用电脑来寻找能使模型阻抗谱与所测阻抗谱符合得最好的模型参数。非线性最小二乘拟合算法（NLLS）被采用。

NLLS从所有模型参数的初始估值开始。从这个起始点开始，算法改变其中一个参数值，然后评估产生的拟合结果。如果这个改变提高了拟合度，新的参数值被接受。如果这个改变使拟合结果变糟糕了，就保持原先的参数值。下一步，改变一个不同的参数值，重复测试。每一次使用新值的尝试被称为一次迭代。迭代不停地进行，直到拟合的优良度超过可接受的标准，或者直到迭代次数达到极限值。

NLLS算法不是完美的。在一些案例中，它们不能收敛成一个有用的拟合结果。这可能是很多因素造成的结果，包括：

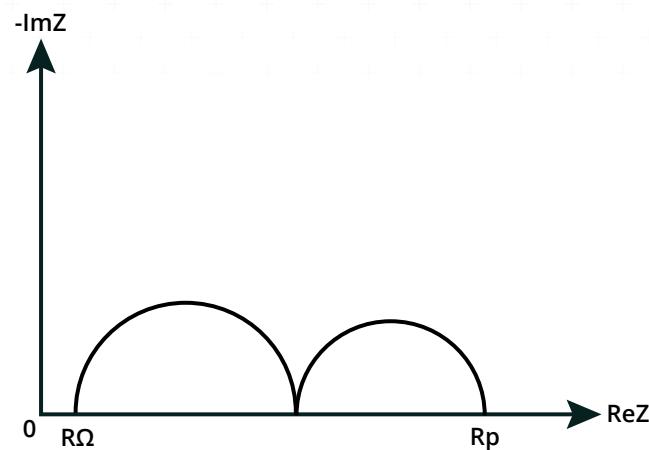
- 选择了不正确的模型
- 初始值的估值较差
- 噪声

另外，当拟合的阻抗谱叠加在数据阻抗谱上时，NLLS算法得到的拟合结果可能看起来比较差。结果看起来就像拟合过程忽略了数据中一个区域。在一定程度上，这是真实发生的事情。NLLS在整个阻抗谱上优化拟合结果。它不关心拟合在阻抗谱上一个小区域的结果好坏。

## 多重模型

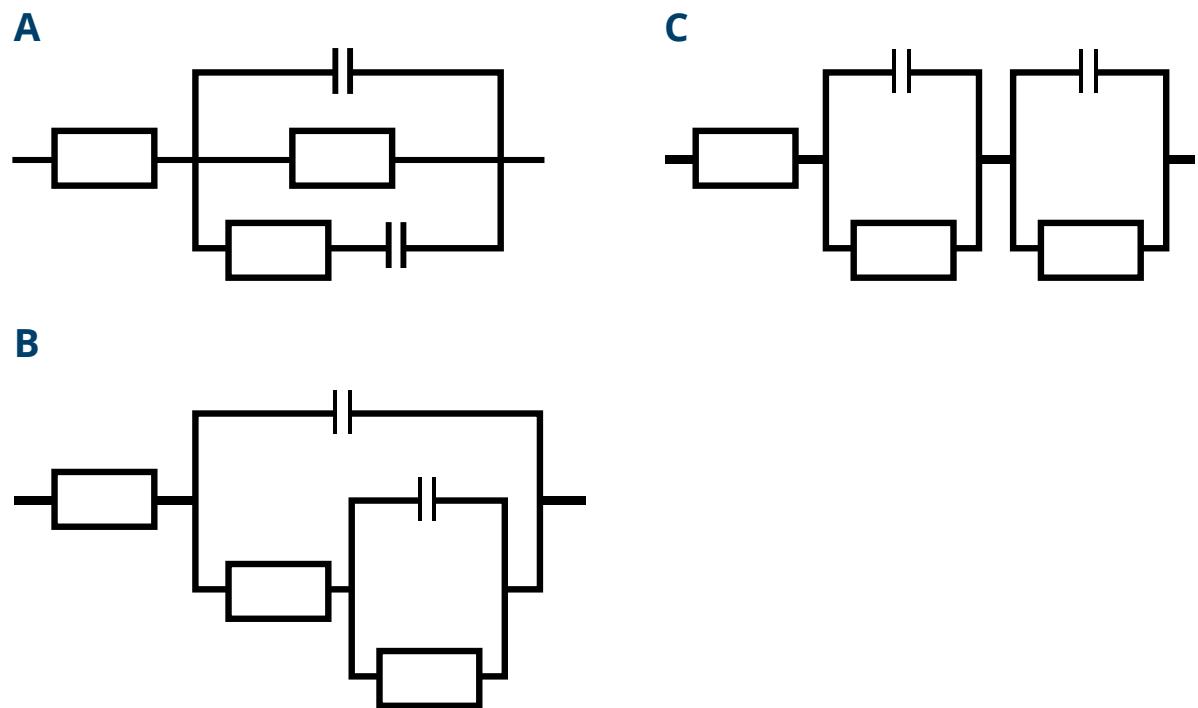
图25中的阻抗谱有两个清晰可见的时间常数。

图25 两个时间常数的阻抗谱



这个阻抗谱可以用图26中的任意等效电路来建模。

图26 两个时间常数的等效电路模型





如您所见，可以描述阻抗谱的等效电路不是唯一的。因此，您不能认为一个能产生较好数据拟合效果的等效电路就是一个精确的电解池物理模型。

在这点上即便是物理模型也值得怀疑。如果可能的话，物理模型应该在使用前被认证。认证模型的一个方法是改变其中一个单独的电解池元件（例如增加涂层厚度），然后查看是否在阻抗谱中得到了预期的改变。

经验模型应该更小心对待。您总是能通过往模型中增加其他电路元件来得到一个看起来较好的拟合结果。遗憾的是，这些元件可能与您正在研究的电解池过程没什么关系。因此，经验模型应该用尽可能少的元件。



## Kramers–Kronig分析

Kramer–Kronig (K–K) 关系式可以用来评估数据的质量。K–K关系式要求有因果性的复平面阻抗谱数据显示阻抗值和相位间的依赖关系。阻抗谱的实数部分可以通过虚部积分获得，反之亦然。

K–K关系式对于线性、因果性而且稳定的EIS数据总是正确的。如果测得的阻抗数据的实部和虚部不遵从K–K关系式的话，数据本身肯定违反了上述条件的任一条。

遗憾的是，K–K转换需要在零到无穷大的一个大频率范围上积分。因为没有人可以测量这个范围的阻抗谱数据，所以通过积分去评估K–K关系式就需要对阻抗谱在所测频率范围以外的行为做出假设。

实际上，K–K分析是通过用通用模型拟合阻抗谱数据来执行的。Agarwal等1提出使用一个包含了 $m$ 个串联Voigt元素的模型。Voigt元素是一个电阻与电容并联的结构。参数 $m$ 通常等于阻抗谱中复平面上数据的点数。这个模型被用作定义K–K一致性。如果您用这个模型去拟合数据能得到一个较好的拟合结果的话，数据肯定也具有K–K一致性。Boukamp等2提出了一个通过线性方程式来做拟合的方法，减小可能的不收敛问题。Gamry Echem Analyst软件中的K–K拟合用的就是这个方法。

Gamry Echem Analyst分析软件中，当您在阻抗菜单里选择了Kramers–Kronig，上述的模型就被用来对阻抗谱的所选区域进行拟合。如果拟合结果较差，您可以假定数据不是K–K可变换的，因此品质较差。将非K–K一致性数据与等效电路模型进行拟合是没有什么意义的。



Echem Analyst中的一个选项卡可以查看拟合结果的优良度，和误差（拟合结果与数据间的差异）相对频率的曲线。预拟合参数可以让您选择在每10倍频率中Voigt元件的数量。如果阻抗谱噪声较多，选择小于所测阻抗谱中数据密度的值可以改良拟合结果。

- 1** P. Agarwal, M.E. Orazem and L.H. Garcia-Rubio, J. Electrochem. Soc, 139, 1917 (1992).
- 2** B.A. Boukamp, J. Electrochem. Soc, 142, 1885 (1995).

本章节关于涂层金属电化学阻抗谱的内容到此结束。如果您想要查看我们一系列的技术报告，请访问我们的网站。



## 参考文献

---

下述资源是用于撰写该技术报告的。读者可以查阅这些文章以获得更多的信息。

*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](http://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 Electrodics: 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.*



## 其他资源

如果您需要其他信息的话，请访问我们的网站以获得我们的在线资源和支持。



### Technical Support

A compilation of technical support information by hardware and software.



### Software Updates

Licensed users can download the latest version of the Gamry Software.



### Documentation Downloads

Download manuals for hardware and software products.



### Electrochemistry Courses and Training

Information on short courses and electrochemistry training.



### Contact Technical Support

Get support from the electrochemical experts at Gamry.



### Support & Tutorial Videos

For all of our tutorial and support-related videos you can also visit Gamry Instruments YouTube



### Application Notes

A series of Application and Technical Notes to assist you in getting the most accurate results.



### Literature Database

A database of articles where people have used a Gamry System in their research



如需向我们的技术工作人员寻求帮助或者咨询我们的  
产品, 请拨打  
**021-65686006 CN.Gamry.com**



English ▾



# *Market Leader in the Support of Electrochemical Research*

## *Sign Up For Our eChem Newsletter*

Stay up-to-date on products, conferences and news.

NAME

EMAIL ADDRESS

X

S

olled off the  
rical isolation in the

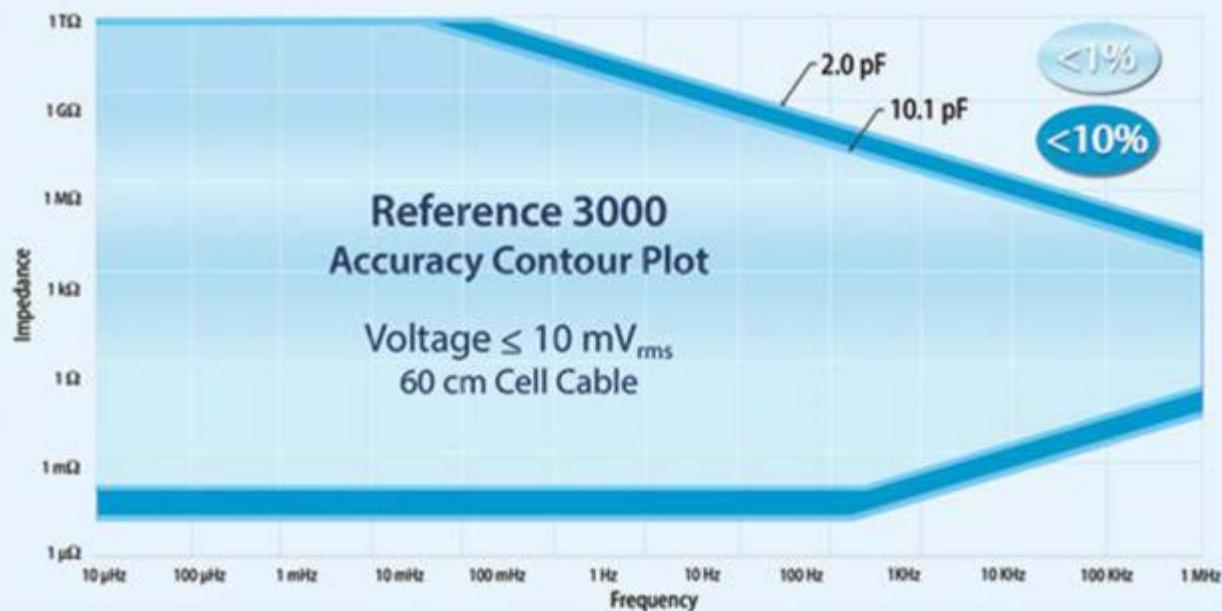
industry. The ability to couple with loads and power supplies is a good indicator of our floating capability.

[LEARN MORE](#)

## *Open-Source Scripting* for easy customization, supporting unique experiments and set ups.

Gamry Instruments has long given you the ability to modify your standard experiments as needed, or even develop your own experiments. All of our experimental scripts are written using an open-source scripting language, developed by Gamry, called Explain™.

[LEARN MORE](#)



## *Higher Accuracy as demonstrated by accuracy contour plots.*

The Accuracy Contour Plot gives you valuable information about a potentiostat's EIS performance and accuracy. It allows you to compare the Electrochemical Impedance Spectroscopy capability of any potentiostat.

[LEARN MORE](#)

## *Deep Expertise Scientists in all areas of operations to ensure*

# quality and efficacy

Our sales and support staff consists of electrochemists and corrosion scientists available to discuss your applications, assist you with data analysis, or just offer advice on how to make the most out of your Gamry Instrument.

[LEARN MORE](#)

## Technical Resources

### APPLICATION NOTES

### PRODUCT SUPPORT

### LITERATURE DATABASE

Gamry has been at the forefront of electrochemical corrosion testing since our inception in 1989. Our customers have told us that ease of use and reduced acquisition time are the most important features for their research.

## Market Applications

Our instruments are suited for battery testing of materials to coin cells and all the way to large format cells. We even have a system for stack testing. All of our potentiostats are electrically isolated from

our paints and coatings customers have told us that ease of use and reduced acquisition time are the most important features for their research.

Photovoltaic researchers looking for a complete solution will find Gamry's IMPS/IMVS quite capable of helping the researcher find the answers they need.

earth-ground.



## CORROSION

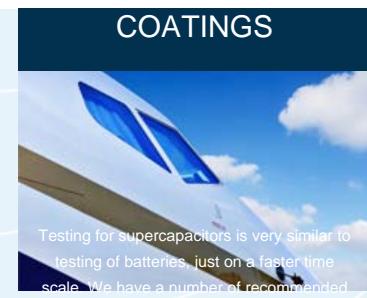
Most sensors are amperometric or impedimetric. Gamry makes it easy for researchers to generate and analyze data from either of these sensors.



## SENSORS



## FUEL CELLS



## COATINGS

Testing for supercapacitors is very similar to testing of batteries, just on a faster time scale. We have a number of recommended setups for the supercapacitor researcher.



## SUPERCAPACITORS



## PHOTOVOLTAICS

Our software toolkits let OEMs take control of our instruments from their own software providing a seamless interface for data acquisition.



## OEM / PARTNERS

# Featured Product

## The New Interface 1010 Series

The Interface 1000 potentiostats have been replaced with the new Interface 1010 Series now with built-in temperature monitors using an RTD probe. The Interface 1010E has higher EIS frequencies with extended EIS to 2 MHz.

[GET THE SPECS & ACP](#)





#### HOME OFFICE

734 Louis Drive

Warminster, PA 18974

P: 215-682-9330

---

#### ABOUT US

[Life & Times](#)

[Our Team](#)

[Privacy Policy](#)

[Gamry Difference](#)

#### ONLINE STORE

[Create Account](#)

[Login](#)

[Accessory Quote](#)

[Customer Service](#)

#### APPLICATION NOTES

[Impedance Spectroscopy](#)

[Battery Research](#)

[Corrosion/Coatings](#)

[Research Electrochemistry](#)

#### LATEST NEWS

[General News](#)

[Conferences](#)

[Echem Newsletter Archive](#)

[Careers](#)

#### CONTACT US

[Sales](#)

[Tech Support](#)

[Find a Distributor](#)

[Chat with Support](#)

#### APPLICATIONS

[Battery Testing](#)

[Corrosion](#)

[Fuel Cells](#)

[Paints & Coatings](#)

