

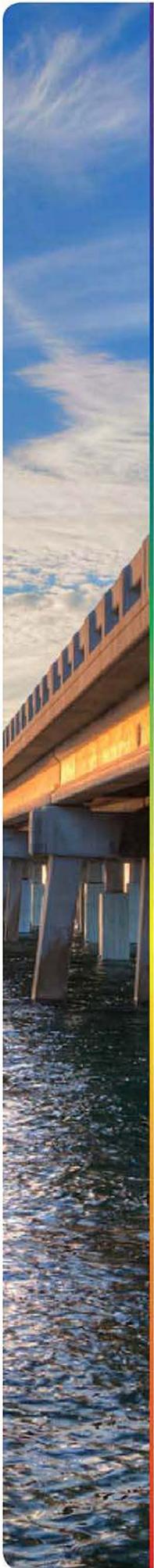
物理电化学&等效电路元件

Part 2



目录

溶液电阻	3
双电层电容	4
极化电阻	4
电荷转移电阻	6
扩散	8
涂层电容	10
常相位角	11



溶液电阻

溶液电阻常常是影响电化学电池阻抗的重要因素。一个先进的带有三电极的恒电位仪已经对对电极和参比电极之间的溶液电阻进行了补偿。然而，在建立电化学测试体系时，参比电极与工作电极之间的溶液电阻也要考虑。

离子溶液的电阻取决于离子浓度，离子类型，温度和电流流经面积的几何形状。在一个有界区域，面积为A，长度为l，流经的电流均匀，则电阻大小如式1所示。

$$1 \quad R = \rho \frac{l}{A}$$

ρ 是溶液电阻率。 ρ 的倒数 k 更为常用。 k 是溶液电导率，它跟溶液电阻的关系如下：

$$2 \quad R = \frac{l}{\kappa} \cdot \frac{l}{A} \rightarrow \kappa = \frac{l}{RA}$$

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 $1 \text{ S} = 1/\text{ohm}$ 。

不幸的是，大多数电化学电池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。

幸运的是，不需要通过离子电导率来得到溶液电阻。可以通过拟合电化学阻抗数据得到。



双电池电容

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。当电极极化时，就会引起电流流过在电极表面发生的电化学反应。电流流量由反应动力学和反应物扩散控制。当电极在开路状态下发生均匀腐蚀，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，也会发生混合电位控制。在此部分讨论的腐蚀反应，术语的修改也适用于在以后部分讨论的非腐蚀情况。

当只有两个简单的，受动力学控制的反应发生时，电极系统的电位与电流的关系如下等式所示。

$$3 \quad I = I_{corr} \left(e^{\frac{2.303 (E-E_{oc})}{\beta_a}} - e^{-\frac{2.303 (E-E_{oc})}{\beta_c}} \right)$$

- 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

如果施加很小信号，则可将式3变化为式4:

$$4 \quad I_{corr} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303 (\beta_a + \beta_c)} \cdot \left(\frac{1}{R_p} \right)$$

式4引入新的参数 R_p ，极化电阻。你也许可从它的名字猜出，极化电阻的行为类似电阻。

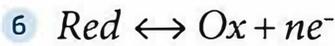
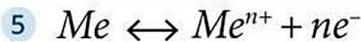
如果知道 β 系数，也叫做塔菲尔常数，可以由极化电阻 R_p 计算出腐蚀电流 I_{corr} 。由腐蚀电流 I_{corr} 又可计算出腐蚀速率。

我们会在讨论电池模型时再详细讨论极化电阻 R_p 。

电荷转移电阻

由单一、动力学控制的电化学反应也能形成类似电阻的元器件。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5或者更普遍一点的式6，金属发生电离，溶解到溶液中。



发生正向反应时，电子离开金属，金属离子扩散溶液中。电荷正在转移。

这一电荷转移过程具有一定速度。速度取决于反应类型、温度、反应产物浓度以及电位。

电位和电流之间的关系（与电子个数有直接关系，因此与法拉第定律有关）如式7所示：

$$7 \quad i = i_o \left(\frac{C_o}{C^*_o} \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \left(\frac{C_R}{C^*_R} \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) n F \eta}{RT}\right) \right) \right)$$

- i_0 : 交换电流密度
- C_0 : 电极表面氧化剂浓度
- C_0^* : 溶液中氧化剂浓度
- C_R : 电极表面还原剂浓度
- η : 过电位 ($E_{app} - E_{oc}$)
- F : 法拉第常数
- T : 温度
- R : 气体常数
- α : 反应常数
- n : 摩尔数

当溶液中的浓度和电极表面的浓度相同, 即 $C_0 = C_0^*$, $C_R = C_R^*$ 。则式7可简化为式8:

$$8 \quad i = i_0 \left(\exp\left(\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\left(1 - \alpha\right) \frac{nF}{RT} \eta\right) \right)$$

这一等式叫作BUTLER-VOLMER公式。该公式只适合用于电荷转移引起的极化。搅拌溶液, 减小扩散层厚度, 减小浓度极化。

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9。

$$9 \quad R_{ct} = \frac{RT}{nFi_0}$$

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。这一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。

$$10 \quad Z_w = \sigma (\omega)^{-1/2} (1-j)$$

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。在式10中， σ 是Warburg系数，定义为：

$$11 \quad \sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2}} \left(\frac{1}{C^0 \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C^0 \sqrt{D_R}} \right)$$

- 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12：

$$12 \quad Z_o = \sigma (\omega)^{-1/2} (1-j) \tanh\left(\delta \frac{j\omega}{D}\right)^{1/2}$$

- 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 $\omega \rightarrow \infty$ ，或者无限扩散层时 $\delta \rightarrow \infty$ ， $\tanh \left[(\delta j \omega / D) \right]^{1/2} \rightarrow 1$ ，式12简化为无限Warburg阻抗。有时候等式写成导纳形式， $Y_o = 1 / (\sigma \sqrt{2})$ 。

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13所示：

$$13 \quad C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d}$$

- ϵ_0 : 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1列出一些有用的 ϵ_r 值。

表1. 典型介电常数

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。

常相位角元件

电化学阻抗实验中的电容有时并不理想。有时候表现为如下定义的常相位角元件。此时电容的阻抗值为：

$$14 \quad Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^\alpha Y_0}$$

- Y_0 ：相当于C电容大小
- α ：指数为1时相当于电容

对常相位角元件说，指数 α 小于1。实际电化学测试系统中的双电层电容表现更像常相位角元件。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

有时电化学电池的阻抗表现出电感的特性。有研究人员将电感特性归因于表面吸附层的形成，像钝化层或污垢层。另外有人认为电感是测试误差造成的，包括不理想的恒电位仪。

结论

物理电化学和等效电路元件就介绍到这。在下一个介绍电化学阻抗系列文章中我们将会讨论常见的等效电路模型。如果想知道更多实验应用报告，请访问我们的官网。

其他资源

如果你需要其他更多信息，请访问我们的官方网站查找资源和支持。



技术支持
硬件和软件技术支持
信息汇编



联系技术支持
获得Gamry电化学专家的
技术支持



软件更新
下载Gamry最新版本
软件



指导视频
访问Gamry油管
账户，可查看所
有视频



文档下载
下载硬件和软件说
明书



应用报告
一系列应用和技术
报告帮助您获得最
准确的结果



电化学课程和培训
获得有关课程和培
训的相关信息



文献数据库
研究者运用Gamry
发表的论文数据库

获得更多技术支持帮助或咨询产品，请拨打
021-65686006。
cn.gamry.com