

常见等效电路模型

Part 3



腐蚀



电池测试



涂料



太阳能



目录

常见等效电路模型	3
简单Randles电解池	6
混合动力学和扩散控制	9
其他资源	13

常见等效电路模型

在以下部分中我们介绍一些常见等效电路模型。这些模型可以用来解释简单的EIS数据。许多模型已经作为标准电路模型包含在Gamry EIS300电化学阻抗测试软件包中。

以下等效电路中用的电子元器件列在表3中。表中也给出了相应的导纳和阻抗公式。

表3 模型中用到的等效电子元件

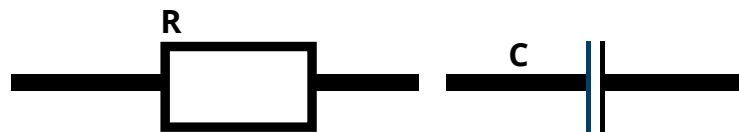
等效电子元件	导纳	阻抗
R	$1/R$	R
C	$j\omega C$	$1/j\omega C$
L	$1/j\omega L$	$j\omega L$
W (无限Warburg阻抗)	$Y_0\sqrt{j\omega}$	$1/Y_0\sqrt{j\omega}$
O (finite Warburg)	$Y_0\sqrt{j\omega}\text{Coth}(B\sqrt{j\omega})$	$\text{Tanh}(B\sqrt{j\omega})/Y_0\sqrt{j\omega}$
Q (CPE 常相位角)	$Y_0(j\omega)^\alpha$	$1/Y_0(j\omega)^\alpha$

这些公式中的因变量是R, C, L, Y_0 , B和 α 。EIS300用这些作为拟合参数。

纯电容涂层

金属表面覆盖有未被破坏的涂层通常阻抗都会非常高。这种情况下的等效电路模型如图11所示。

图11 纯电容涂层

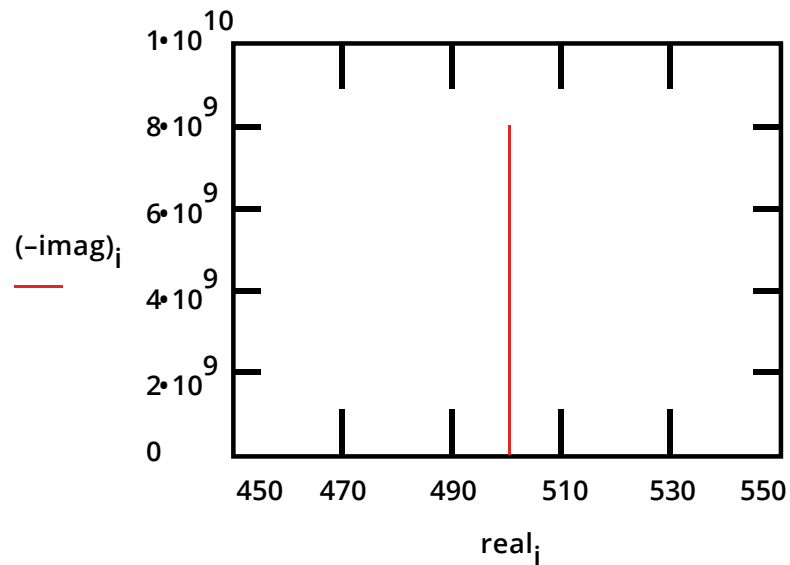


这一模型由电阻（主要由溶液形成）和涂层电容串联构成。

图12显示了这一模型的Nyquist图。在制作这张图时，假设各个参数的值如下表所示：

$R = 500 \Omega$	(数值偏大，但对电导性较差的溶液来说是实际的)
$C = 200 \text{ pF}$	(面积为 1cm^2 的样品，涂层厚度 $25 \mu\text{m}$ ，相对介电常数 ϵ_r 为6)
$F_i = 0.1 \text{ Hz}$	(低频，高于比典型的低频值)
$F_f = 1 \text{ MHz}$	(EIS300能测的最大频率)

图12 性能较好涂层的典型的Nyquist图

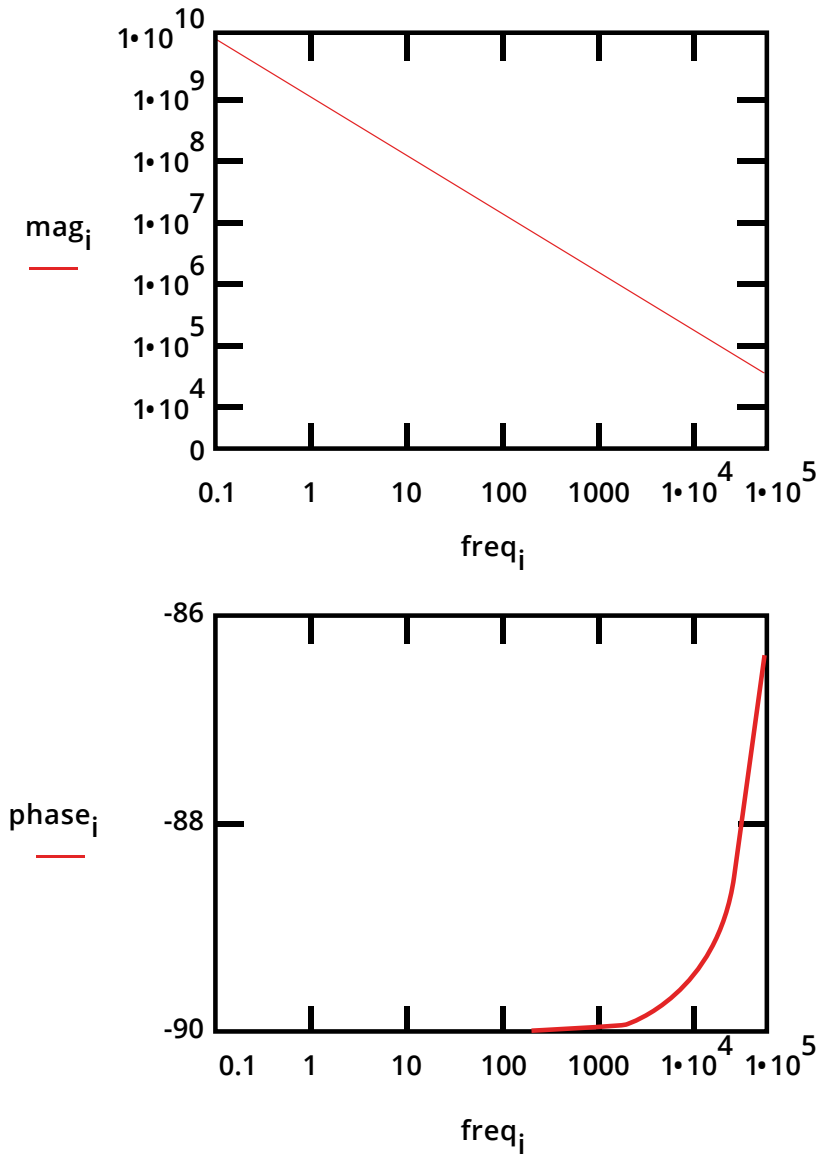


电容值无法从Nyquist图中得到。可以从拟合曲线或者检查点的数据来获得。注意，曲线在实轴上的截距可以给出溶液电阻的估算值。

图中高频处的阻抗接近 $10^{10} \Omega$ 。这已经接近或超出大多数EIS测试仪器能够测量的极限值。

图13显示的是同一数据的Bode图。根据Bode图可以估算出电容值，但没有溶液电阻。即使在100kHz，涂层的阻抗也比溶液电阻大很多

图13 性能较好涂层的典型的Bode图



水分子吸附成膜通常是一个缓慢的过程，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电解池

这种Randles电解池是最常见的等效电路模型之一。它由溶液电阻，双电层电容和电荷转移电阻（或极化电阻）组成。双电层电容与电荷转移电阻并联。Randles电路模型除了本身具有意义外，也是其他复杂电路模型的基础。

图14显示Randles电解池的等效电路图

图14 简单Randles电解池的原理示意图

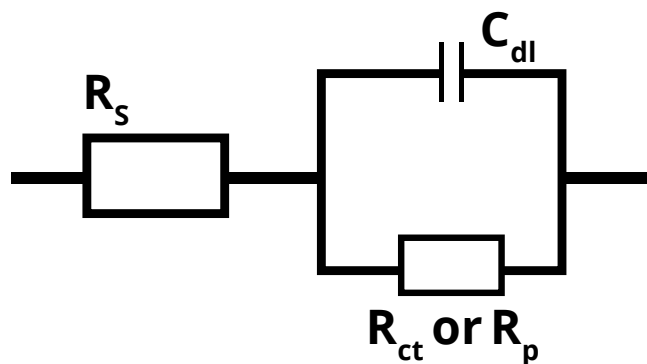
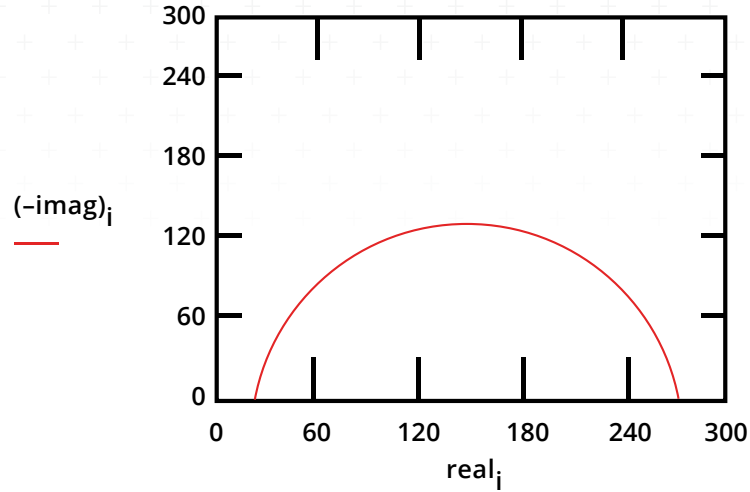


图15是典型Randles电解池的Nyquist图。图中的参数是假设 1cm^2 电极表面以 1mm/a 的腐蚀速率发生均匀腐蚀计算出来。Tafel斜率，金属密度和电化学当量的假设都合理。在此条件下计算出来的极化电阻为 $250\ \Omega$ ，电容值为 $40\ \mu\text{F}/\text{cm}^2$ ，溶液电阻为 $20\ \Omega$ 。

图15 1mm/a腐蚀速率下的Nyquist图

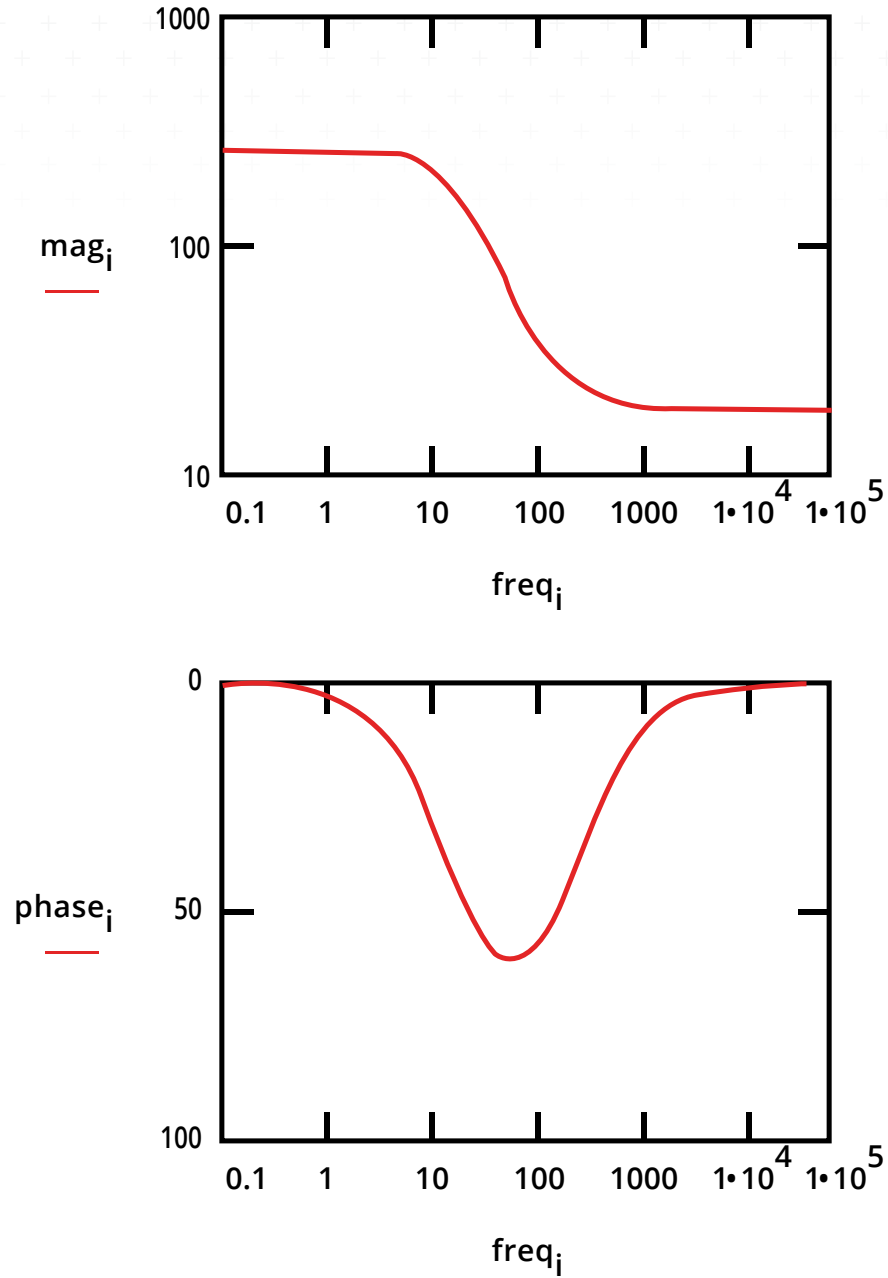


简单Randles电解池的Nyquist图通常是一个半圆。溶液电阻是在高频时半圆在实轴的截距。这一截距接近图中的原点。谨记该图示假设 $R_s = 20 \Omega$ ， $R_p = 250 \Omega$ 。

半圆在低频时与实轴截距的大小是极化电阻和溶液电阻的和。因此，半圆的直径就是极化电阻的大小（在此例中是 250Ω ）。

图16是同一电解池的Bode图。

图16 1mm/a腐蚀速率下的Bode图



混合动力学和扩散控制

首先考虑一种电解池的决速步骤是半无限扩散步骤，其他阻抗只有串联的溶液电阻。

这种电解池的Nyquist图在图17中显示。溶液电阻 R_s 假设为 $20\ \Omega$ 。假设只有一种物质扩散的溶液浓度为 $100\ \mu\text{M}$ ，典型扩散系数为 $1.6 \times 10^{-5}\text{cm}^2/\text{S}$ ，由此计算出Warburg扩散系数 σ 为150。注意Warburg阻抗在图中显示为斜率为 45° 的直线。

图17 Warburg阻抗的Nyquist图

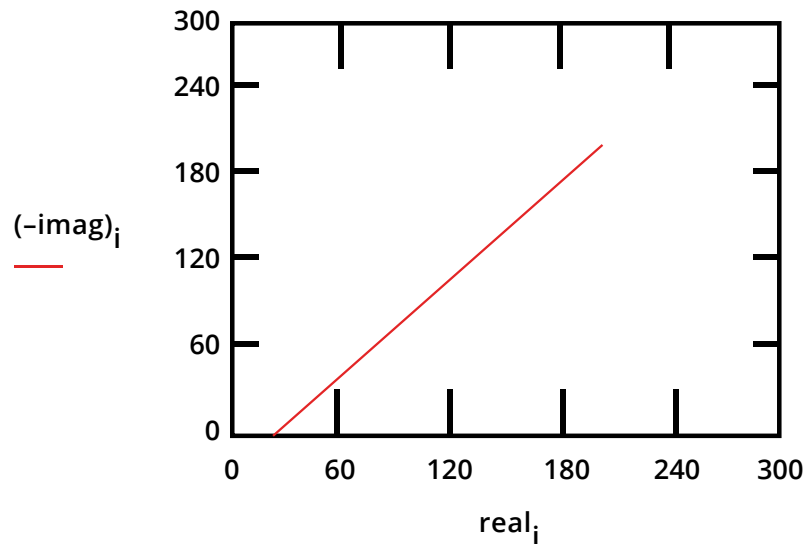
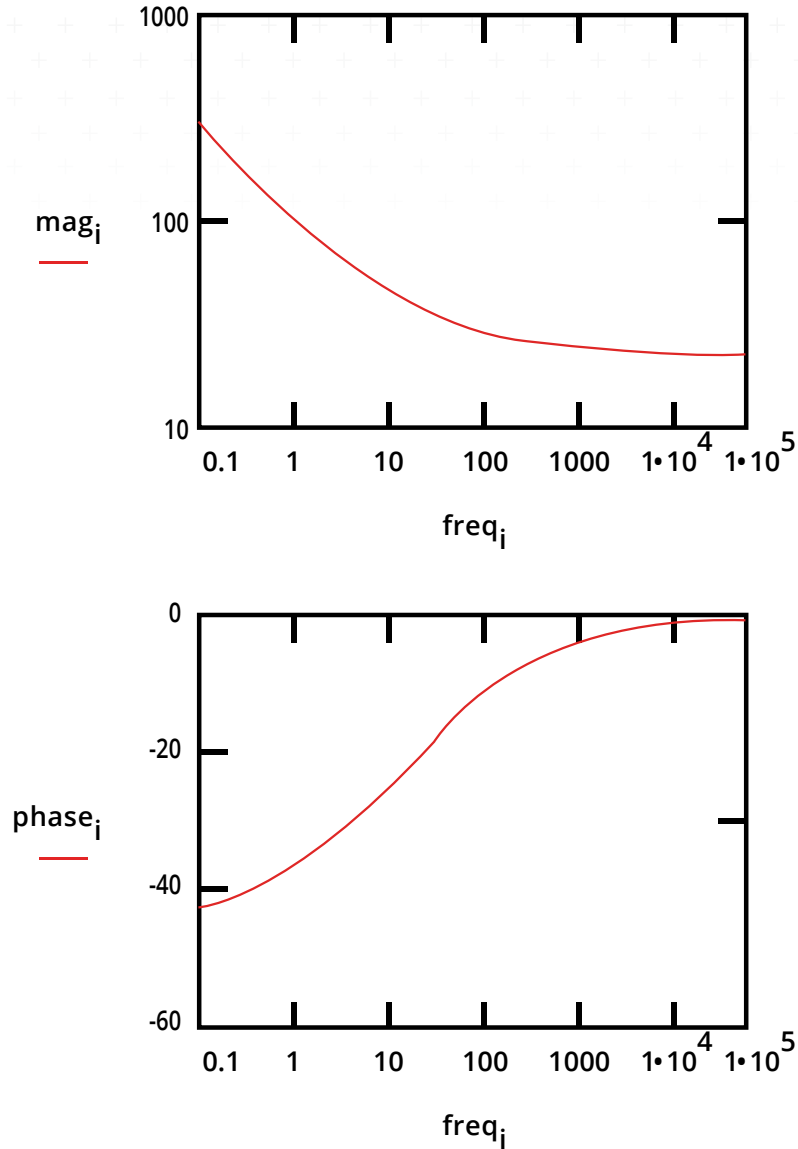


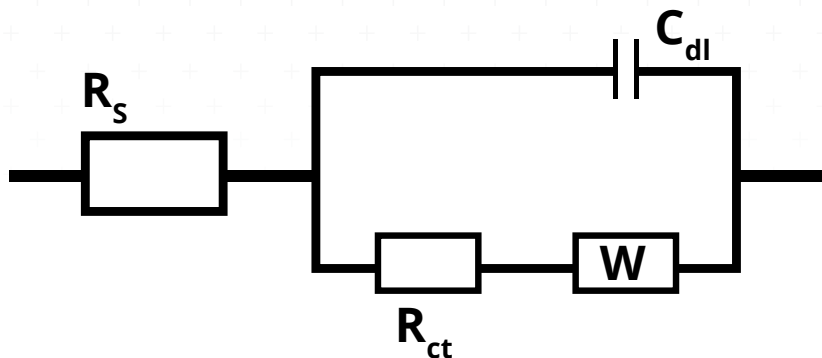
图18显示的是同一数据的Bode图。Warburg阻抗的相角是 45° 。

图18 Warburg阻抗的Bode图



加上双电层电容和电荷转移电阻，可以得到如图19所示的等效电路图。Randles电解池，名字取自于J. E. B Randles1947年法拉第协会论坛发表的论文。因没有简单电子元器件能建立起Warburg阻抗模型，所以建立一个模拟Randles电解池的模拟电路是不可能的。

图19 Randles电解池：混合动力和扩散控制的等效电路



这一电路建立的电解池，极化是由动力学和扩散过程共同造成的。图20显示的是该电路的Nyquist图。如上述举的例子，Warburg扩散系数 σ 约为150。其他假设为 $R_s = 20 \Omega$ ， $R_{ct} = 250 \Omega$ ， $C_{dl} = 40 \mu F$ 。

图20 混合控制电路图的Nyquist图

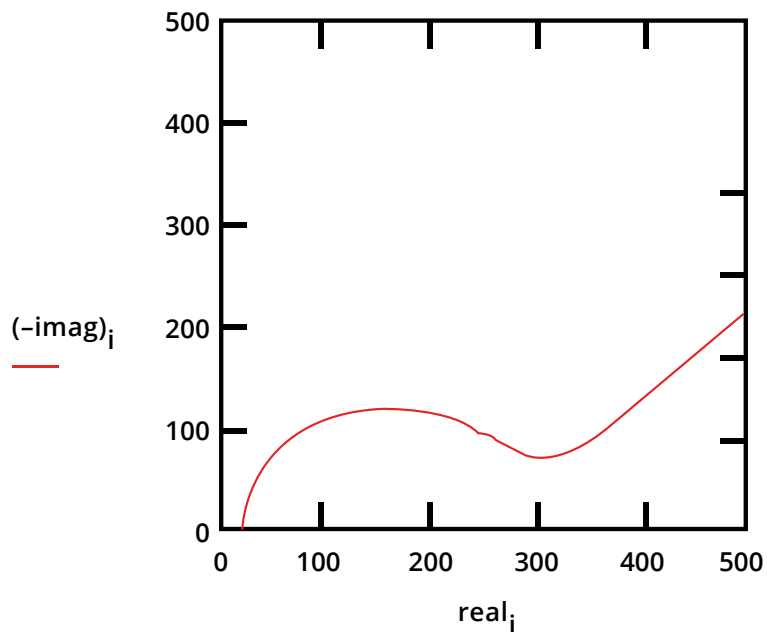
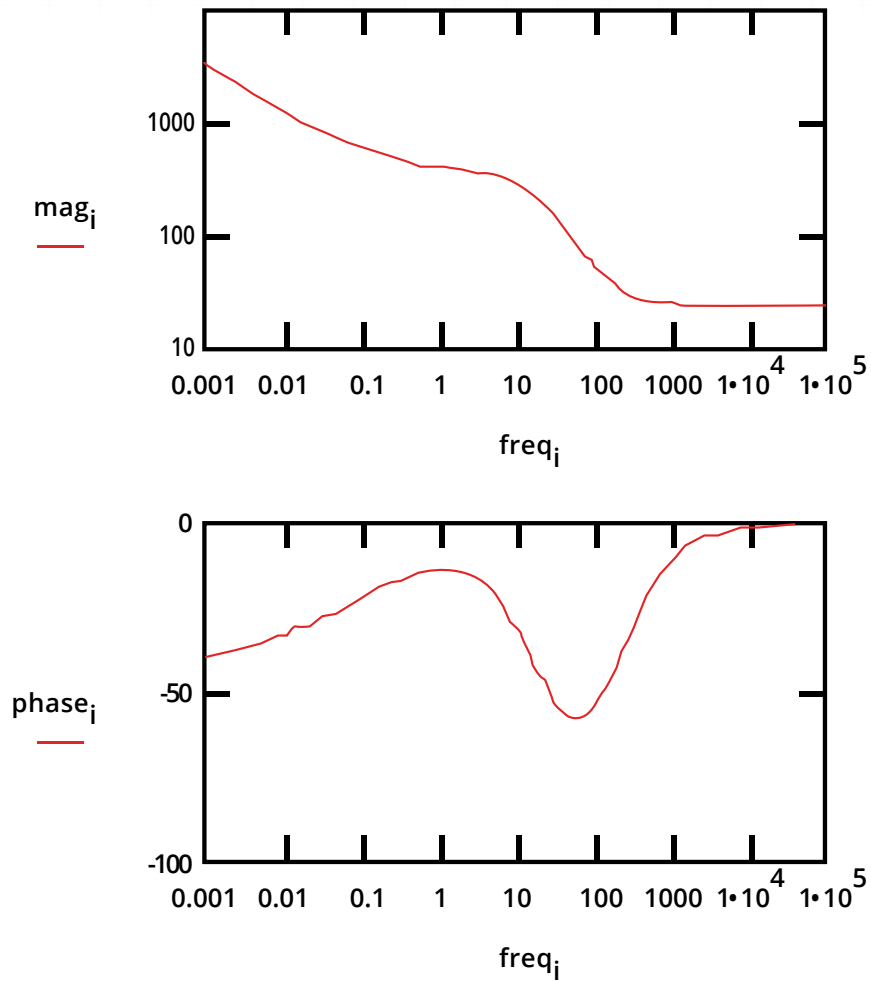


图21显示的是同一数据的Bode图。为了更好的解释电容和Warburg阻抗之间模值斜率和相角的差异，低频值已低至1mHz。

图21 混合控制电路图的Bode图



常见等效电路模型就介绍到这儿。下一章中我们将讨论金属表面涂层的EIS。

如果想浏览更多应用报告，请访问我们的网址。

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