

数学模型作业

学生：赵朝阳

学号：B20170427

学院：国家材料服役安全中心

目录

- 1 电化学阻抗谱.....3
 - 1.1 电化学阻抗谱简介.....3
 - 1.2 电化学阻抗谱的基本条件.....3
 - (1) 因果性条件.....3
 - (2) 线性条件.....3
 - (3) 稳定性条件.....4
 - 1.3 电化学阻抗谱表示方法.....4
 - (1) Nyquist 图4
 - (2) Bode 图4
 - (3) Admittance 图和 Capacitance 图5
- 2 拟合电化学阻抗谱的等效电路.....5
 - 2.1 阻抗表示图形与等效电路的对应关系.....5
 - (1) 理想极化电极的电化学阻抗谱.....5
 - (2) 溶液电阻可以忽略时电化学极化的电化学阻抗谱7
 - (3) 溶液电阻不能忽略时电化学极化的电化学阻抗谱10
 - 2.2 等效电路的具体应用方法.....12

根据电化学阻抗谱拟合等效电路

摘要

通过电化学实验数据做出的 Bode 图和 Nyquist 图,在不同频域下具有特定的曲线特征,根据曲线特征确定等效电路的电路结构和电子元件参数。当由实验数据曲线得到的等效电路不唯一时,根据实验可能的物理模型进行模型的筛选。

关键词: 电化学阻抗谱; 等效电路

1 电化学阻抗谱

1.1 电化学阻抗谱简介

以小幅度的正弦交流信号 (I 或 Φ) 作激励信号扰动电解池,测量体系对扰动的跟随情况 (即 $I \sim t$ 或 $\Phi \sim t$ 曲线),也可直接测量电极阻抗随交流信号频率变化,以此来研究电极系统的方法就是交流阻抗法 (AC Impedance),又称为电化学阻抗谱 (Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)。因为电极可等效为 R、C 网络组成的电化学等效电路,所以交流阻抗法实质是研究 RC 电路在交流电作用下的特点与应用^[1]。

阻抗测量原本是电学中研究线性电路网络频率响应特性的一种方法,引用到研究电极过程,成了电化学研究中的一种实验方法^[2]。由于以小振幅的电信号对体系扰动,一方面可避免对体系产生大的影响,另一方面也使得扰动与体系的响应之间近似呈线性关系,这就使测量结果的数学处理变得简单^[3]。

1.2 电化学阻抗谱的基本条件

(1) 因果性条件

当用一个正弦波的电位信号对电极系统进行扰动,因果性条件要求电极系统只对该电位信号进行响应^[4]。这就要求控制电极过程的电极电位以及其它状态变量都必须随扰动信号——正弦波的电位波动而变化。控制电极过程的状态变量则往往不止一个,有些状态变量对环境因素的变化又比较敏感,要满足因果性条件必须在阻抗测量中十分注意对环境因素的控制^[5]。

(2) 线性条件

由于电极过程的动力学特点,电极过程速度随状态变量的变化与状态变量之间一般都不服从线性规律。只有当一个状态变量的变化足够小,才能将电极过程速度的变化与该状态变量的关系作线性近似处理^[6]。故为了使在电极系统的阻抗测量中线性条件得到满足,对体系的正弦波电位或正弦波电流扰动信号的幅值必须很小,使得电极过程速度随每个状态变量的变化都近似地符合线性规律,才能保证电极系统对扰动的响应信号与扰动信号之间近似地符

合线性条件^[7]。

总的说来, 电化学阻抗谱的线性条件只能被近似地满足。我们把近似地符合线性条件时扰动信号振幅的取值范围叫做线性范围。每个电极过程的线性范围是不同的, 它与电极过程的控制参量有关^[8]。如: 对于一个简单的只有电荷转移过程的电极反应而言, 其线性范围的大小与电极反应的塔菲尔常数有关, 塔菲尔常数越大, 其线性范围越宽^[9]。

(3) 稳定性条件

对电极系统的扰动停止后, 电极系统能否回复到原先的状态, 往往与电极系统的内部结构亦即电极过程的动力学特征有关^[10]。一般而言, 对于一个可逆电极过程, 稳定性条件比较容易满足。电极系统在受到扰动时, 其内部结构所发生的变化不大, 可以在受到小振幅的扰动之后又回到原先的状态^[11]。

在对不可逆电极过程进行测量时, 要近似地满足稳定性条件也往往是很困难的。这种情况在使用频率域的方法进行阻抗测量时尤为严重, 因为用频率域的方法测量阻抗的低频数据往往很费时间, 有时可长达几小时^[12]。这么长的时间中, 电极系统的表面状态就可能发生较大的变化^[13]。

1.3 电化学阻抗谱表示方法

(1) Nyquist 图

以 Z'' 为纵轴, 以 Z' 为横轴来表示复数阻抗的图叫电化学阻抗的复平面图, 在电化学中常称为 Nyquist 图, 也叫 Sluyters 图^[14]。

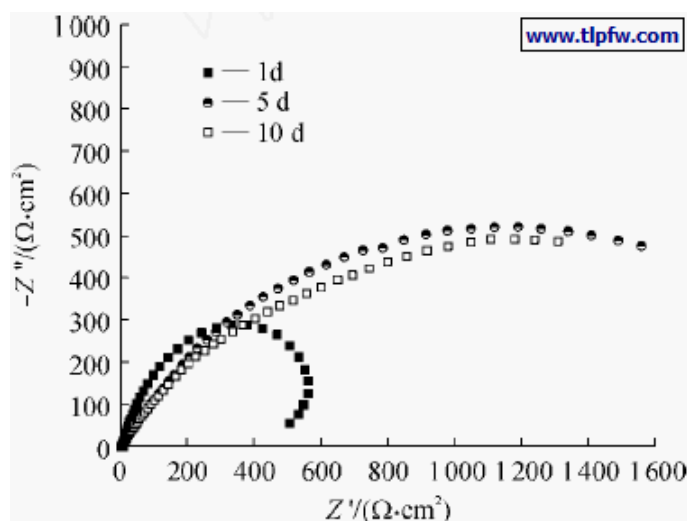


图 1.1 Nyquist 图

(2) Bode 图

以频率的对数 $\log f$ 或 $\log \omega$ 为横坐标, 分别以电化学阻抗的模的对数 $\log|Z|$ 和 ϕ 相位角为

纵坐标^[15]。

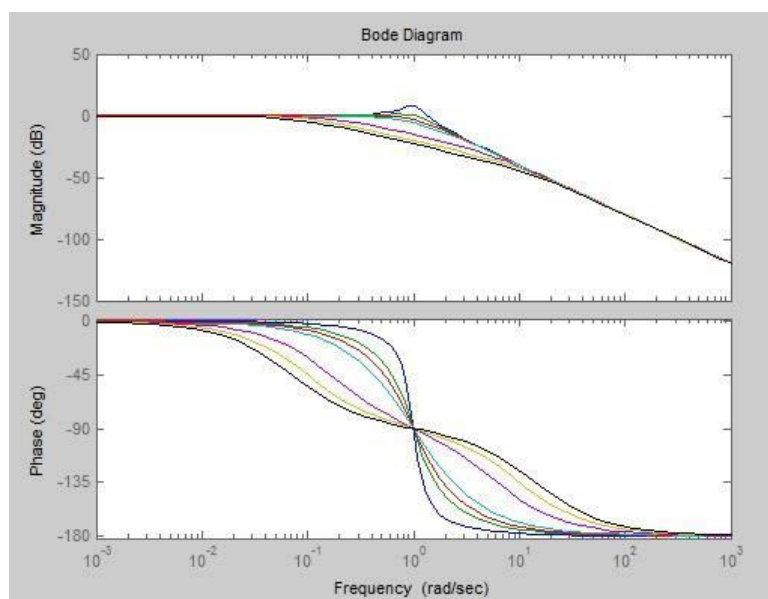


图 1.2 Bode 图

(3) Admittance 图和 Capacitance 图

因本文未有涉及，故在此不做介绍。

2 拟合电化学阻抗谱的等效电路

2.1 阻抗表示图形与等效电路的对应关系

(1) 理想极化电极的电化学阻抗谱^[16]

1) 等效电路

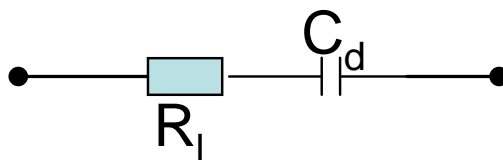


图 2.1 理想极化电极对应的等效电路

$$\text{阻抗: } Z = Z_{R_L} + Z_{C_d} = R_L + \frac{1}{j\omega C_d} = R_L - \frac{j}{\omega C_d} = R_L - \frac{j}{2\pi f C_d}$$

2) Nyquist 图

Z' 为一个常数 R_L ，而 Z'' 随 f 而改变， f 越大， Z'' 越小。因此，理想极化电极电化学阻抗的复平面图是一条与轴平行的直线，直线与轴相交点的横坐标等于 R_L 。

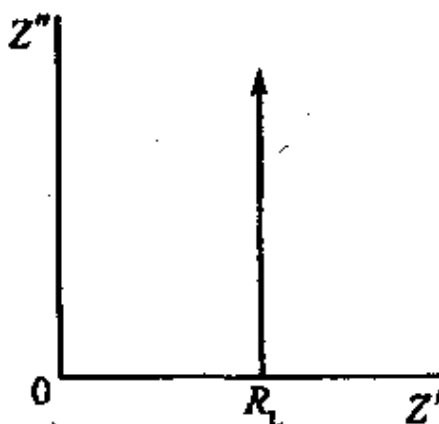


图 2.2 阻抗 Z 的实部 Z' 与虚部 Z'' 坐标图

3) Bode 图

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

$$|Z| = \sqrt{R_L^2 + \frac{1}{\omega^2 C_d^2}} = \frac{\sqrt{1 + (\omega R_L C_d)^2}}{\omega C_d}$$

$$\log|Z| = \frac{1}{2} \log[1 + (\omega R_L C_d)^2] - \log \omega - \log C_d$$

高频区：

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \frac{1}{2} \log[1 + (\omega R_L C_d)^2] = \log \omega R_L C_d$$

$$\log|Z| = \log R_L$$

$\log|Z|$ 与频率无关，是一条平行于横轴 $\log \omega$ 的水平线。

$$\phi = \arctan \frac{Z''}{Z'} = \arctan \frac{\frac{1}{\omega C_d}}{R_L} = \arctan \frac{1}{\omega R_L C_d}$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \arctan \frac{\frac{1}{\omega C_d}}{R_L} = \arctan 0$$

故， $\phi = 0$ 即高频时其相位角等于 0

低频区：

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{1}{2} \log[1 + (\omega R_L C_d)^2] = \frac{1}{2} \log 1 = 0$$

$$\log|Z| = -\log \omega - \log C_d$$

$\log|Z|$ 与 $\log \omega$ 是一条斜率为 -1 的直线。

$$\phi = \arctan \frac{Z''}{Z'} = \arctan \frac{\frac{1}{\omega C_d}}{\frac{1}{\omega R_L C_d}} = \arctan \frac{1}{\omega R_L C_d}$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \arctan \frac{\frac{1}{\omega C_d}}{\frac{1}{\omega R_L C_d}} = \arctan 0$$

故， $\phi = 0$ 即高频时其相位角等于 0

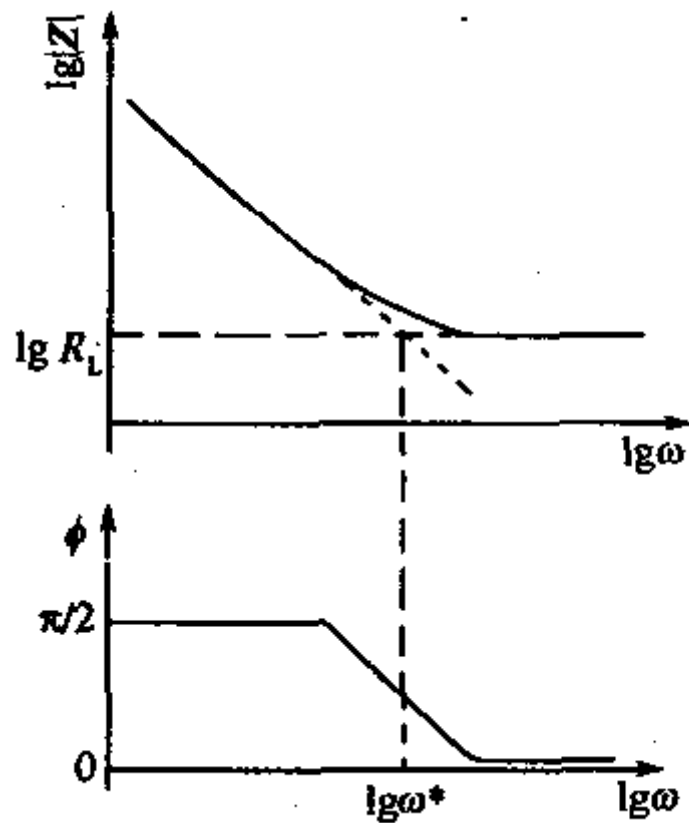


图 2.3 理想极化电极对应的 Bode 图

特征频率可从图上求得，即所以等式的左边表示高频端是一条水平线，右边表示低频端是一条斜率为-1 的直线，两直线的延长线的交点所对应的频率就是特征频率 $\omega^* = \frac{1}{R_L C_d}$ 。有了特征频率，就可求得双电层电容 C_d 。

(2) 溶液电阻可以忽略时电化学极化的电化学阻抗谱^[17]

1) 等效电路

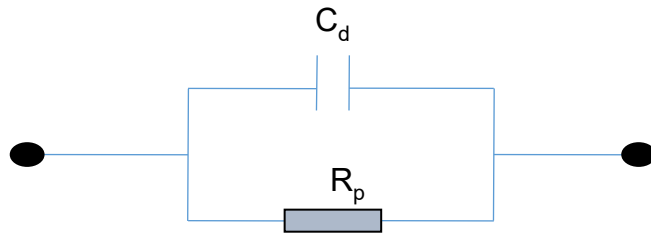


图 2.4 溶液电阻可忽略时电化学极化对应的等效电路

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_p} + \frac{1}{\frac{1}{j\omega C_d}}$$

$$Z = \frac{R_p}{1 + (\omega R_p C_d)^2} - j \frac{\omega R_p^2 C_d}{1 + (\omega R_p C_d)^2}$$

$$Z' = \frac{R_p}{1 + (\omega R_p C_d)^2} \quad Z'' = \frac{\omega R_p^2 C_d}{1 + (\omega R_p C_d)^2}$$

2) Nyquist 图

Nyquist 图就是阻抗平面图，即以 Z' 为横轴， Z'' 为纵轴的曲线图。

$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'} = \omega R_p C_d$$

将上式代入 Z'' 中有：

$$Z' = \frac{R_p}{1 + \left(\frac{Z''}{Z'}\right)^2} = \frac{R_p Z'^2}{Z'^2 + Z''^2}$$

$$\text{可得} \left(Z' - \frac{R_p}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_p}{2}\right)^2$$

故，图像是一个位于第一象限，圆心为 $\left(\frac{R_p}{2}, 0\right)$ ，半径为 $\frac{R_p}{2}$ 的半圆。

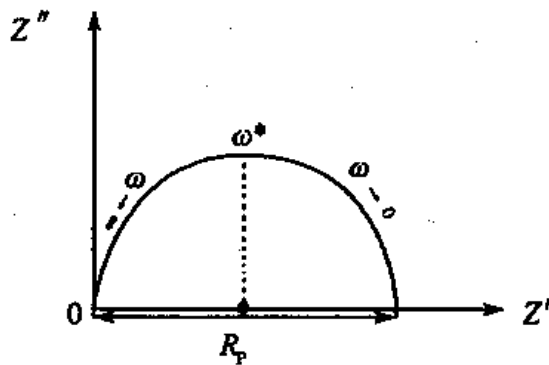


图 2.5 溶液电阻可忽略时电化学极化对应的 Nyquist 图

3) Bode 图

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} = \sqrt{\frac{R_p^2}{[1 + (\omega R_p C_d)^2]^2} + \frac{(\omega R_p^2 C_d)^2}{[1 + (\omega R_p C_d)^2]^2}} = \frac{R_p}{\sqrt{1 + (\omega R_p C_d)^2}}$$

$$\phi = \arctan \frac{Z''}{Z'} = \arctan \frac{\frac{\omega R_p^2 C_d}{1 + (\omega R_p C_d)^2}}{\frac{R_p}{1 + (\omega R_p C_d)^2}} = \arctan \omega R_p C_d$$

低频区:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} [(\omega R_p C_d)^2 + 1] = 1$$

$$\log|Z| = \log R_p$$

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \arctan \omega R_p C_d = \arctan 0$$

$$\phi = 0$$

低频时, $\log|Z|$ 与频率无关, 是一条平行于 $\log \omega$ 的直线, 并且可由此直线与纵轴的交点可求, 相位角为 0。

高频区:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} [(\omega R_p C_d)^2 + 1] = (\omega R_p C_d)^2$$

$$\log|Z| = \log R_p - \log \omega - \log R_p - \log C_d = -\log \omega - \log C_d$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \arctan \omega R_p C_d = \arctan \infty$$

$$\phi = \frac{\pi}{2}$$

高频时, 图像是一条斜率为-1 的直线, 高频时相位角为 $\frac{\pi}{2}$

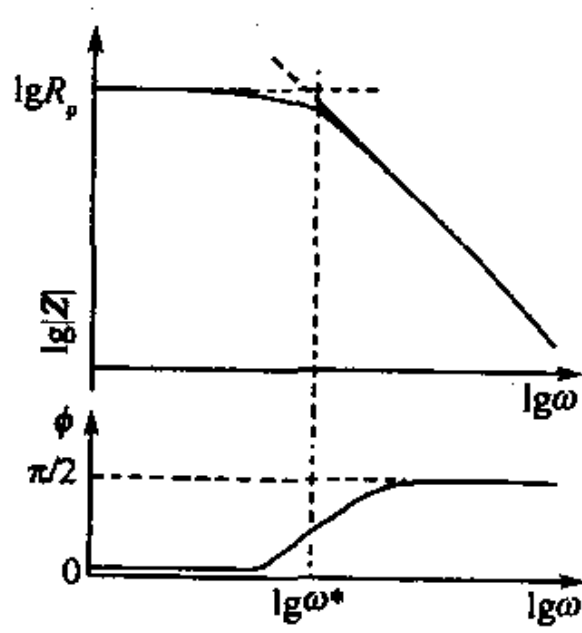


图 2.6 溶液电阻可忽略时电化学极化对应的 Bode 图

(3) 溶液电阻不能忽略时电化学极化的电化学阻抗谱^[18]

1) 等效电路

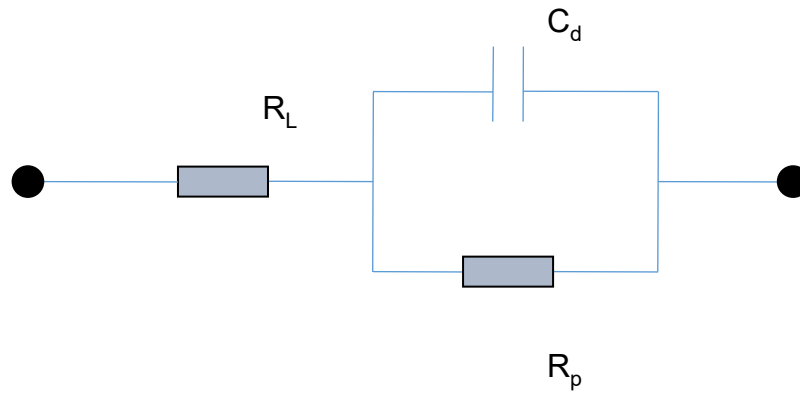


图 2.7 溶液电阻不能忽略时电化学极化的等效电路

$$Z = R_L + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + j\omega C_d} = \left[R_L + \frac{R_p}{1 + (\omega R_p C_d)^2} \right] - j \frac{\omega R_p^2 C_d}{1 + (\omega R_p C_d)^2}$$

$$Z' = R_L + \frac{R_p}{1 + (\omega R_p C_d)^2} \quad Z'' = \frac{\omega R_p^2 C_d}{1 + (\omega R_p C_d)^2}$$

2) Nyquist 图

$$\left(Z' - R_L - \frac{R_p}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_p}{2}\right)^2$$

故，图像是以 $\left(\frac{R_p}{2} + R_L\right)$ 为圆心，以 $\frac{R_p}{2}$ 为半径，位于第一象限的半圆。

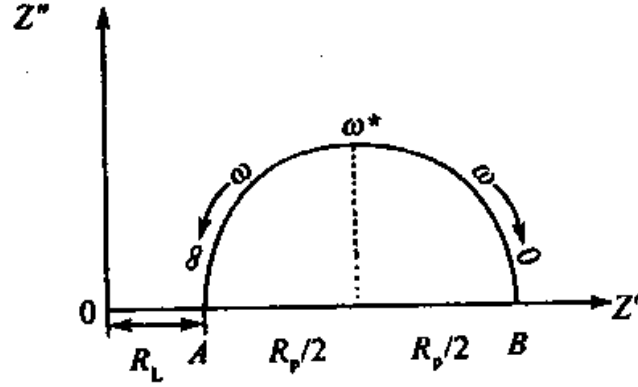


图 2.8 溶液电阻不能忽略时电化学极化的 Nyquist 图

3) Bode 图

$$\text{设时间常数 } \tau_1 = R_p C_d, \tau_2 = \frac{C_d R_L R_p}{(R_L + R_p)}$$

$$\log|Z| = \log(R_L + R_p) + \log|1 + j\omega\tau_2| - \log|1 + j\omega\tau_1|$$

$$\tan \phi = \frac{Z''}{Z'} \quad \phi = \arctan \frac{\omega R_p^2 C_d}{R_L + R_L(\omega R_p C_d)^2 + R_p}$$

低频区：

$$\omega\tau_1 \ll 1, \omega\tau_2 \ll 2$$

$$\log|Z| = \log(R_L + R_p)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \arctan \omega R_p^2 C_d = \arctan 0$$

故 $\phi = 0$ ，由图可直接得出 $R_L + R_p$ 。

高频区：

$$\omega\tau_1 \gg 1, \omega\tau_2 \gg 2$$

$$\log|Z| = \log(R_L + R_p)$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} |1 + j\omega\tau_2| = \sqrt{1 + \omega^2\tau_2^2} = \omega\tau_2$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} |1 + j\omega\tau_1| = \sqrt{1 + \omega^2\tau_1^2} = \omega\tau_1$$

$$\log|Z| = \log R_L$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \arctan \frac{R_p}{R_L + R_L(\omega R_p C_d)^2 + R_p} = 0,$$

$$\phi = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \arctan \frac{\omega R_p^2 C_d}{R_L + R_L (\omega R_p C_d)^2 + R_p} = 0$$

故 $\phi = 0$ ，由图可直接得出 $\lg R_L$ 。

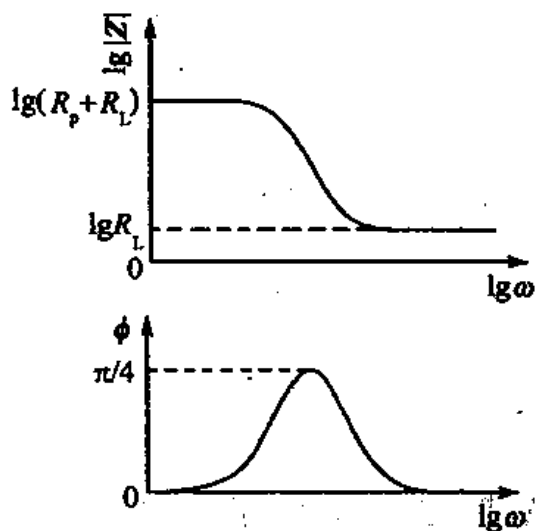


图 2.9 溶液电阻不能忽略时电化学极化的 Bode 图

2.2 等效电路的具体应用方法

在实际应用中，溶液中的电极体系可能受多种因素的影响，电化学阻抗谱对应的等效电路可能较上述基础模型复杂许多，但也是由各种电路原件合理拼接组合而成。同时，电化学阻抗谱与等效电路具有一对多的关系，具体情况需要根据实际物理模型确定最终的等效电路^[19]。

对于得到的等效电路需要符合一下基本的条件^[20]：

- ① 等效电路模拟阻抗谱和腐蚀过程实测阻抗谱具有一致性；
- ② 等效电路的拟合精度与测试偏差相关。

参考文献:

- [1] MansfeldF,KendingMW.Werkst.Korros.,1985(36):473
- [2] MansfeldF,KendingMW.ASTMSTP866,1985(122)
- [3] KendingMW,MansfeldF.Corro.Sei.,1983,23(9):1007
- [4] LeidheiserH.“CorrosionProteetionbyOrganieCoat-ings”.JEleetroehemiealSociety,1987,87(2):60
- [5] MansfeldF,KendingMW,TsaiS.Corrosion,1982,38:478
- [6] WalterGW.Corro.Sei.,1986,26(1):39
- [7] ReinhardG,RammeltV,RammeltK.Corro.Sei.,1986,26(2):109
- [8] DongJianliang,ZhangJianqing,LiangFeng.7thAPCCC,Beijing,China1991
- [9] LiangFeng,ZhangJianqing,EbranhanM.7thAPC-CC,eBijjing,China,1991
- [10] BrasherDM,KingsburyAHJ.Appl.Chem,1954,4(62)
- [11] 沈国庆.中国科学院金属腐蚀与防护研究所硕士论文,1993 [12] 张鉴清,MansfeldF.腐蚀科学与防护技术,1989,I(3):15~21
- [13] 梁峰,刘宏伟,张鉴清,曹楚南,林海潮.腐蚀科学与防护技术,1992,4(2):87~91
- [14] 董建梁,张鉴清,梁峰,蔡兆英,曹楚南.中国腐蚀与防护学报,1992,12(2):160~163
- [15] 刘宏伟,梁峰,张鉴清,林海潮.腐蚀科学与防护技术,1992,4(3):144 — 149
- [16] 刘宏伟,梁峰,张鉴清,曹楚南,林海潮.数据采集与处理,1992(7):119~122
- [17] 梁峰,刘宏伟,张鉴清,曹楚南,林海潮,董建梁.材料保护,1992,25(12):9 — 12
- [18] 董建梁,刘振田,刘宏伟,张鉴清,曹楚南.表面技术,1994,23(6):2 — 6
- [19] 梁峰,张鉴清,刘宏伟,曹楚南,董建梁.中国腐蚀与防护学报,1993,13(I):70 — 75
- [20] 苏方腾,温国谋,刘碧环,蔡长寿,郭景东.中国腐蚀与防护学报,1991,11(2):132