

交流阻抗谱的表示及应用

崔晓莉, 江志裕

(复旦大学 化学系, 上海 200433)

摘 要: 介绍了交流阻抗谱不同的表示形式, 依据 4 种典型的等效电路的理论阻抗绘制了它们的 Nyquist 图、导纳图、电容图、Bode 图和 Warburg 图, 并对不同形式图谱的特点及应用范围进行了概述^[1].

关键词: 交流阻抗谱; Nyquist 图; 导纳图; 电容图; Bode 图; Warburg 图

中图分类号: O 646.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-5137(2001)04-0053-09

0 引 言

交流阻抗谱是常用的一种电化学测试技术, 该方法具有频率范围广、对体系扰动小的特点, 是研究电极过程动力学、电极表面现象以及测定固体电解质电导率的重要工具. 它是基于测量对体系施加小幅度微扰时的电化学响应, 在每个测量的频率点的原始数据中, 都包含了施加信号电压(或电流)对测得的信号电流(或电压)的相位移及阻抗的幅模值, 从这些数据可以计算出电化学响应的实部与虚部. 阻抗谱中涉及的参数有阻抗幅模($|Z|$)、阻抗实部(Z')、阻抗虚部(Z'')、相位移(θ)、频率(ω)等变量, 同时还可以计算出导纳(Y)和电容(C)的实部与虚部, 因而阻抗谱可以通过多种方式表示, 每一种方式都有其典型的特征, 根据实验的需要和具体体系, 可以选择不同的图谱形式进行数据解析. 在 EG&G 公司提供的 M 388 M 398 阻抗测试软件中给出了 10 种数据的表示形式^[1], 一般的电化学书籍^[2~7]中均有阻抗谱方面的论述, 但大多只关注典型体系的 Nyquist 图和 Bode 图, 对其他形式的阻抗谱图涉及较少, 本文分析了 4 种典型等效电路的阻抗特征, 对每一种等效电路绘制了 6 种等价的阻抗谱, 期望能较深刻地认识和方便地利用阻抗谱, 以便解析出更多的信息.

1 不同形式的图谱简介

电极的交流阻抗由实部 Z' 和虚部 Z'' 组成^[4, 7],

$$Z = Z' + j Z'' \quad (1)$$

Nyquist 图是以阻抗虚部($-Z''$)对阻抗实部(Z')作的图, 是最常用的阻抗数据的表示形式. 有

的书^[3,9]刊^[12]将阻抗的复数形式表示为 $Z = Z' - jZ''$; 因而 Nyquist 图也表示为 $Z'' \sim Z'$ 图. 这种图在文献中也被称为 Cole-Cole 图、复阻抗平面图、复数阻抗图或 Argand 平面图(Argand space plot)^[2,9]. 在一些电化学书籍中, 均给出了各种典型等效电路的 Nyquist 图, 根据图的形状, 可大致推断电极过程的机理, 还可以计算电极过程的动力学参数.

Nyquist 图特别适用于表示体系的阻抗大小, 对纯电阻, 在 Nyquist 图上表现为 Z' 轴上的一点, 该点到原点的距离为电阻值的大小; 对纯电容体系, 表现为与 Z'' 轴重合的一条直线. 对 Warburg 阻抗则为斜率为 45° 的直线.

导纳是电极阻抗的倒数, 电极的复数导纳可表示为:

$$Y = Y' + jY'' \quad (3)$$

由导纳表达式可导出导纳的实部(Y')与虚部(Y''), $Y' \sim Y''$ 的图即为导纳图. 在导纳图中, 对纯电阻 $Y = 1/R$, 表现为 Y' 轴上的一点, 该点到原点的距离为 $1/R$; 对纯电容 $Y = j\omega C$, 表现为与 Y'' 轴重合的直线.

Bode 图是阻抗幅模的对数 $\lg |Z|$ 和相角 θ 对相同的横坐标频率的对数 $\lg f$ 的图, 在 Nyquist 图中, 频率值是隐含的, 严格地讲必须在图中标出各测量点的频率值才是完整的图. 但在高频区, 由于测量点过于集中, 要标出每一点的频率就较为困难, 而 Bode 图则提供了一种描述电化学体系特征与频率相关行为的方式, 是表示阻抗谱数据更清晰的方法. 在 Bode 图中, 纯电阻的 $\lg |Z| \sim \lg f$ 图为一水平直线, 相角 θ 为 0° , 且不随测量频率变化. 纯电容的 $\lg |Z| \sim \lg f$ 图是斜率为 -1 的直线, θ 为 -90° . Warburg 阻抗的 Bode 图表现为斜率为 $-1/2$ 和 θ 为 -45° 的直线.

在有些体系中, 往往不止一个电化学过程, 即存在着多个时间常数, Nyquist 图应用的是线性轴, 区分这些时间常数就变得较为困难, 这种情况下, Bode 图就非常适用, 可以清晰地分辨每一步骤.

Nyquist 图对于确定被测体系等效电路中电阻性元件的数据十分方便, 但对电容值的确定, 就不是那么直观, 而电容复数平面图在考察研究体系的电容时则具有明显的优越性^[9~13]. 电极的等效电路阻抗可以用一个复数电容 C 表示, 该复数电容也可以分解为电容实部与电容虚部. 由(3)式可以写出(4)式^[9,10]:

$$Z = -j/(\omega C) \quad (3)$$

$$C = 1/(j \omega Z) = Y/(j \omega) = Y''/\omega - j(Y'/\omega) = C' - jC'' \quad (4)$$

则电容实部与电容虚部分别对应于

$$C' = Y''/\omega \quad C'' = Y'/\omega \quad (5)$$

式(5)与由其他推导方法得到的结果是一致的^[12]. 电容复数平面图为 $C' \sim C''$ 或 $Y''/\omega \sim Y'/\omega$ 图, 在电容复数平面图中, 纯电阻表现为一与 C'' 轴重合的直线, 纯电容表现为 C' 轴上的一点, 该点到原点的距离为电容值.

Warburg 图是指实部阻抗 $Z' \sim \omega^{-1/2}$ 或虚部阻抗 $Z'' \sim \omega^{-1/2}$ 的图. 当确定体系的等效电路模型中是否有扩散元件存在时, Warburg 图非常有用. 如对自组装膜修饰的电极体系, 常用 Warburg 图判断有无扩散行为, 进而判断膜中存在的缺陷状况^[8,14]. 对理想扩散控制体系的 Warburg 图, Z' 与 Z'' 均与 $\omega^{-1/2}$ 成线性关系, 由直线的斜率可以得到 Warburg 系数 σ 进一步可得到扩散系数.

附图列出了 4 种典型的等效电路, 其中 R_s 为溶液电阻, R_{ct} 为电荷传递过程的极化电阻, Z_w 为 Warburg 阻抗, C_d 为双电层电容. 在(a)、(b)、(c)中, $R_s = 100\Omega$, $C_d = 100\mu F$, $R_{ct} = 1000\Omega$; (d)中, $R_s = 100\Omega$, $C_d = 10\mu F$, $R_{ct} = 1000\Omega$, $\sigma = 707\Omega s^{-1/2}$.

以下对不同的等效电路分别按 Nyquist 图、导纳图、电容图、Bode 图和 Warburg 图的顺序进行讨论, 其复数形式图谱亦见附图, 在所给出的图中, 频率范围为 $0.05\text{Hz} \sim 100\text{kHz}$.

2 理想极化电极的各种形式的阻抗图谱

2.1 Nyquist 图

理想极化电极为不发生电极反应的电极, 其等效电路示于图中 (a), 阻抗表达式可写为

$$Z = R_s - j / (\omega C_d) \tag{6}$$

其 Nyquist 图为一距 Z'' 轴为 R_s , 且垂直于实轴 (Z') 的直线. 由直线在 Z' 轴上的交点到原点的距离, 可以求得电阻 R_s .

2.2 复数导纳图

由式 (6) 可得电极导纳 Y 及导纳的实部 (Y') 与虚部 (Y''), 消去 ω 得到一个圆的方程

$$Y' = \frac{\omega^2 C_d^2 R_s}{1 + \omega^2 C_d^2 R_s^2}, Y'' = \frac{\omega C_d}{1 + \omega^2 C_d^2 R_s^2} \tag{7}$$

$$[Y' - 1 / (R_s)]^2 + (Y'')^2 = [1 / (R_s)]^2 \tag{8}$$

因此理想极化电极的导纳图为半圆, 圆心在实轴上 $[1 / (R_s), 0]$, 圆的半径为 $1 / (R_s)$, 由导纳图也可以求出电阻 R_s . 由半圆的顶点角频率 $\omega^* = 1 / (R_s C_d)$, 可求双电层电容.

2.3 复数电容图

由 (7) 式可以导出 (9) 式, 消去 ω 后可得 (10) 式或 (11) 式,

$$C' = Y'' / \omega = \frac{C_d}{1 + \omega^2 C_d^2 R_s^2}, C'' = Y' / \omega = \frac{\omega C_d^2 R_s}{1 + \omega^2 C_d^2 R_s^2} \tag{9}$$

$$(C' - C_d / 2)^2 + (C'')^2 = (C_d / 2)^2, \tag{10}$$

或 $(Y'' \omega - C_d / 2)^2 + (Y' \omega)^2 = (C_d / 2)^2 \tag{11}$

式 (10) 或 (11) 式为一圆的方程, 即理想极化电极的电容复数平面图为一直径为 C_d 的半圆, 圆心在实轴上 ($C_d / 2$), 由半径可求 C_d . 由半圆的顶点对应的角频率 $\omega^* = 1 / R_s C_d$, 可求电阻 R_s .

2.4 Bode 图

式 (6) 还可以写为

$$Z = R_s (1 + j \omega \tau) / (j \omega \tau) \tag{12}$$

式中 $\tau = R_s C_d$ 阻抗幅模的对数可以写为:

$$\log |Z| = \log R_s + \log |1 + j \omega \tau| - \log |j \omega \tau| \tag{13}$$

当 $\omega \tau < 1$, 即 $\omega < 1 / \tau$ 则由式 (13) 得,

$$\log |Z| = \log R_s - \log \tau - \log \omega = -\log C_d - \log \omega = -\log C_d - \log 2\pi f \tag{14}$$

在低频区, 理想极化电极的 $\log |Z|$ 对 $\log f$ 之间的图为一斜率为 -1 的直线. 当 $f = 1$ 时, 在 $\log |Z|$ 轴上的截距为 $(-\log C_d - \log 2\pi)$, 由截距的数值可以求出电容数值.

当 $\omega \tau > 1$, 即 $\omega > 1 / \tau$ 则由式 (13) 得,

$$\log |Z| = \log R_s \tag{15}$$

在高频区, $\log |Z| \rightarrow \log R_s$, $|Z| \rightarrow R_s$, 可从 Bode 图中直接得出 R_s 的数值. 由阻抗实部和虚部可以得到电压与电流之间的相位差 (即相角)

$$\operatorname{tg}(-\theta) = 1 / (R_s \omega C_d) \tag{16}$$

在高频区, $\operatorname{tg}(-\theta) \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow 0$ 在低频区, $\operatorname{tg}(-\theta) \rightarrow \infty$, $\theta \rightarrow -90^\circ$

2.5 Warburg 图

由于理想极化电极不发生电极反应, 等效电路中无 Warburg 阻抗. 电极阻抗的实部与频率无关, 故在 $Z' \sim \omega^{-1/2}$ 图中, 理想极化电极的 Warburg 图为一垂直线. 直线与 $\omega^{-1/2}$ 轴平行, 其间距离为 R_s .

3 溶液电阻可以忽略的电化学极化电极的各种图谱

3.1 Nyquist 图

电极的等效电路图如图中的(b), 其阻抗表达式为

$$Z = 1/[(1/R_{ct}) + j\omega C_d] \quad (17)$$

$$Z = Z' + jZ'' = \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} - j \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (18)$$

由此式可得,

$$(Z' - R_{ct}/2)^2 + (Z'')^2 = (R_{ct}/2)^2 \quad (19)$$

式(19)对应的 Nyquist 图为一半径为 $R_{ct}/2$ 的半圆, 由 Nyquist 图圆的直径可以求反应电阻 R_{ct} . 圆的顶点对应的 Z'' 最大, 由对应的角频率 ω^* 及得到的反应电阻, 可以求得双电层电容, $C_d = 1/(\omega^* R_{ct})^{[4]}$.

3.2 复数导纳图

由式(17)可以导出电极的导纳, 其实部和虚部分别为:

$$Y' = 1/R_{ct}, Y'' = \omega C_d \quad (20)$$

导纳图为距原点为 $1/R_{ct}$ 并与虚轴(Y'')平行的直线, 由距离的大小可以求反应电阻 R_{ct} .

3.3 复数电容图

由(20)式可得

$$C' = Y''/\omega = C_d, C'' = Y'/\omega = 1/(\omega R_{ct}) \quad (21)$$

电容图为距原点距离为 C_d 且与 C'' 轴平行的直线, 由距离的大小可直接求电容值 C_d , 若以 C'' 对 $1/\omega$ 作图, 从直线的斜率可求 R_{ct} .

3.4 Bode 图

由式(17)可得

$$Z = R_{ct}/(1 + j\omega C_d R_{ct}) \quad (22)$$

$$\log |Z| = \log R_{ct} - \log |1 + j\omega\tau| \quad (23)$$

式中 $\tau = R_{ct}C_d$ 当 $\omega\tau \ll 1$ 即 $\omega \ll 1/\tau$ 时, 则由式(23)可得,

$$\log |Z| = \log R_{ct} \quad (24)$$

在低频区, $\log |Z| \rightarrow \log R_{ct}$, 可以从 Bode 图中直接得到反应电阻 R_{ct} . 当 $\omega\tau \gg 1$ 即 $\omega \gg 1/\tau$ 则由式(23)得,

$$\log |Z| = \log R_{ct} - \log \tau - \log \omega = -\log C_d - \log \omega = -\log C_d - \log 2\pi f \quad (25)$$

高频区, 理想极化电极的 $\log |Z|$ 对 $\log f$ 之间的图为斜率为 -1 的直线, 当 $\log f = 0$ 时, 直线在 $\log |Z|$ 轴上的截距为 $(-\log C_d - \log 2\pi)$. 由截距的数值可以求出电容数值.

$$\lg(-\theta) = R_{ct}\omega C_d \quad (26)$$

由式(26)可知在 Bode 图中, 当 $\omega \rightarrow 0$ 时, $\theta \rightarrow 0$ 当 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $\theta \rightarrow -90^\circ$

3.5 Warburg 图

由于 $Z' = R_{ct}/(1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2)$, 对于 $Z' \sim \omega^{-1/2}$ 图, 当 $\omega \rightarrow 0$ 即 $\omega^{-1/2} \rightarrow \infty$ 时, $Z' \rightarrow R_{ct}$; 当 $\omega \rightarrow \infty$, 即 $\omega^{-1/2} \rightarrow 0$ 时, $Z' \rightarrow 0$

4 溶液电阻不能忽略的电化学极化电极的各种图谱

4.1 Nyquist 图

电极的等效电路图为图中的(c), 其阻抗表达式可写为

$$Z = R_s + 1/[(1/R_{ct}) + j \omega C_d] \tag{27}$$

由式(27)可得

$$Z = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} - j \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \tag{28}$$

$$(Z' - R_s - R_{ct}/2)^2 + (-Z'')^2 = (R_{ct}/2)^2 \tag{29}$$

阻抗谱的 Nyquist 图为半圆形式, 圆心在实轴 $(R_s + R_{ct}/2, 0)$, 半径为 $R_{ct}/2$. 在 Nyquist 图中, 半圆的直径对应于反应电阻的数值, 原点到半圆的起点对应于溶液电阻的数值. 由半圆的顶点对应的角频率 $\omega^* = 1/(R_{ct}C_d)$, 可求双电层电容^[9].

4.2 复数导纳图

电极的导纳可写为

$$Y = \frac{(R_s + R_{ct} + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2 R_s)(1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2) + j \omega C_d R_{ct}^2 (1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2)}{(R_s + R_{ct} + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2 R_s)^2 + \omega^2 C_d^4 R_{ct}^4} \tag{30}$$

当频率足够高时, 可以简化为

$$Y = \frac{\omega^2 C_d^2 R_s + j \omega C_d}{1 + \omega^2 C_d^2 R_s^2} \tag{31}$$

导出导纳实部和虚部并从中消去 ω

$$[Y' - 1/(R_s)]^2 + (Y'')^2 = [1/(R_s)]^2 \tag{32}$$

由式(32)看出该电极的导纳图在高频时为半圆形式, 圆心在实轴上 $[1/(R_s), 0]$, 圆的半径为 $1/(R_s)$, 由此图可求出电阻 R_s .

当频率足够低时, $\omega \rightarrow 0$ 略去 ω^2, ω^3 项, 可得 $Y = 1/(R_s + R_{ct})$ (即 $\omega \rightarrow 0$ 时, 电极的导纳收缩为 Y' 轴上的一点, 该点距原点的距离为 $1/(R_s + R_{ct})$. 这相当于低频时, 可把等效电路中的 C_d 省略).

4.3 复数电容图

电极的复数电容可写为

$$C = \frac{\omega C_d R_{ct}^2 (1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2) - j (R_s + R_{ct} + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2 R_s) (1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2)}{\omega^2 R_s^2 + R_{ct}^2 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2 R_s)^2 + \omega^2 C_d^4 R_{ct}^4} \tag{33}$$

当频率足够高时, $\omega^2 R_{ct}^2 C_d^2 \gg 1$, 上式中略去 R_s, R_{ct} 和 1, 导出电容实部和虚部并从中消去 ω 可得到一个圆的方程式(33). 圆心在实轴上 $(C_d/2, 0)$ 处, 圆的直径为 C_d , 半圆的顶点对应的角频率为 $\omega^* = 1/(R_s C_d)$.

$$(C' - C_d/2)^2 + (C'')^2 = (C_d/2)^2 \tag{34}$$

当频率足够低, $\omega^2 R_{ct}^2 C_d^2 \ll 1$, 略去 ω^2, ω^3 项, 可得

$$C = \frac{C_d R_{ct}^2}{(R_s + R_{ct})^2} - j \frac{1}{\omega (R_s + R_{ct})} \tag{35}$$

这时 C' 与 ω 无关, 电容的复数平面图为距原点为 $C_d R_{ct}^2/(R_s + R_{ct})^2$ 且垂直于 C' 轴的直线.

在整个频率范围内, 图的形状与 R_s 及 R_{ct} 的相对大小有关, 随 R_{ct}/R_s 比值的增大, 在高频区表现出的半圆趋于完整. 当 $R_s \ll R_{ct}$ 时, $C' \approx C_d$, 电容图表现为一半圆和经过半圆与 C' 轴交点为 $(C_d, 0)$ 并垂直于 C' 轴的直线.

4.4 Bode 图

由式(26)可以导出

$$Z = [(R_s + R_{ct})(1 + j \omega \tau)] / (1 + j \omega \tau) \tag{36}$$

式中, $\tau = R_s C_d$, $\tau = (C_d R_{ct} R_s)/(R_s + R_{ct})$ (由(35)式阻抗的幅模 $|Z|$ 可以写为:

$$\log |Z| = \log(R_s + R_{ct}) + \log |1 + j\omega\tau| - \log |1 + j\omega\tau|. \quad (36)$$

当 $\omega\tau \ll 1$, $\omega\tau \ll 1$, 即 $\omega \ll (1/\tau)$, 则由式(36)得, $\log |Z| = \log(R_s + R_{ct})$, 在低频区, $\log |Z| \rightarrow \log(R_s + R_{ct})$, $|Z| \rightarrow R_s + R_{ct}$, 可从 Bode 图中直接得出 $(R_s + R_{ct})$. 当 $\omega\tau \gg 1$, $\omega\tau \gg 1$, 则由式(36)得, $\log |Z| = \log R_s$, 在高频区, $|Z| \rightarrow R_s$, 可从 Bode 图中直接得出 R_s 的数值.

$$\operatorname{tg}(-\theta) = \frac{R_{ct}^2 \omega C_d}{R_s + R_{ct} + R_s R_{ct}^2 \omega C_d^2} \quad (37)$$

从(37)可看出, 在低频区, $\operatorname{tg}(-\theta) \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow 0$; 在高频区, 也是 $\operatorname{tg}(-\theta) \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow 0$. 在中间频率区, θ 在 $0 \rightarrow -90^\circ$ 之间变化.

4.5 Warburg 图

由于 $Z' = R_s + R_{ct}/(1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_d^2)$, 故当 $\omega \rightarrow \infty$, 即 $\omega^{-1/2} \rightarrow 0$ 时, $Z' \rightarrow R_s$; 当 $\omega \rightarrow 0$ 即 $\omega^{-1/2} \rightarrow \infty$ 时, $Z' \rightarrow R_s + R_{ct}$ (13)

5 电化学极化和浓差极化同时存在的电极的各种图谱

5.1 Nyquist 图

等效电路为图中的(d), 其阻抗表达式为^[34]

$$Z = R_s + \frac{a}{b^2 + \omega^2 C_d^2 a^2} - j \frac{\omega C_d a^2 + a \omega^{-1/2} b}{b^2 + \omega^2 C_d^2 a^2}. \quad (38)$$

式(38)中 $a = R_{ct} + a \omega^{-1/2}$, $b = 1 + C_d a \omega^{1/2}$, σ 为 Warburg 系数, 与扩散系数、浓度有关, Warburg 阻抗可以表达为

$$R_w = 1/(\omega C_w) = a \omega^{-1/2}. \quad (39)$$

当溶液中仅存在一种粒子 O 时,

$$\sigma = RT / (2n^2 F^2 c_o^0 D_o) \quad (40)$$

式中, D_o 和 c_o^0 分别为粒子 O 的扩散系数和浓度. 得到 σ 可由式(40)求出扩散系数.

在频率足够高时, Warburg 阻抗很小, 浓差极化可以忽略, 式(38)可简化为式(28). 电极阻抗的 Nyquist 图为一半圆^[34]. 利用高频区的数据可得到 R_s, R_{ct}, C_d 的数值.

当频率足够低时, $b \rightarrow 1$, 略去 $\omega^{1/2}$, ω^2 项, 可得

$$Z = R_s + R_{ct} + a \omega^{-1/2} - j(\mathcal{X}_d \sigma^2 + a \omega^{-1/2}) \quad (41)$$

$$Z' = R_s + R_{ct} + a \omega^{-1/2} \quad (42)$$

$$-Z'' = \mathcal{X}_d \sigma^2 + a \omega^{-1/2} \quad (43)$$

$$Z' = R_s + R_{ct} - \mathcal{X}_d \sigma^2 + (-Z'') \quad (44)$$

电极阻抗的 Nyquist 图为斜率为 1 的直线, 在 Z' 轴上的截距为 $R_s + R_{ct} - \mathcal{X}_d \sigma^2$. 利用高频区得到的 R_s, R_{ct}, C_d 的数值, 由截距得到 Warburg 系数 σ 可求出扩散系数. 在全部的频率范围内, 表现为一半圆和一直线. 该图受 R_s, R_{ct}, C_d 及 σ 的相对大小和频率范围的影响, 按本文给定的数值, 正好在所做的频率范围内显示出该特征¹⁹.

5.2 复数导纳图

电极的导纳表达式:

$$Y = \frac{(b^2 + \omega^2 C_d^2 a^2) \{ [a + R_s(b^2 + \omega^2 C_d^2 a^2)] + j(\omega C_d a^2 + a \omega^{-1/2} b) \}}{[a + R_s(b^2 + \omega^2 C_d^2 a^2)]^2 + (\omega C_d a^2 + a \omega^{-1/2} b)^2} \quad (45)$$

当 $\omega \rightarrow \infty$ 时, 浓差极化可以忽略, 导纳表达式可由式(39)和(31)表示, 复数导纳图表现为半圆形式. 当 $\omega \rightarrow 0$ 时, 式(45)中忽略所有 ω^2 项, 可得

$$Y = \frac{(R_s + R_{ct} + \omega^{-1/2}) + j(\omega C_d \sigma + \omega^{-1/2})}{(R_s + R_{ct} + \omega^{-1/2})^2 + (\omega C_d \sigma + \omega^{-1/2})^2} \quad (46)$$

当 $\omega^{-1/2} \gg (R_s + R_{ct})$ 时, $Y' \rightarrow 0$, $Y'' \rightarrow 0$ 趋于坐标原点.

5.3 复数电容图

电极的复数电容表达式:

$$C = \frac{(b^2 + \omega^2 C_d^2 a^2)(\omega C_d a^2 + a \omega^{-1/2} b) \omega - j(b^2 + \omega^2 C_d^2 a^2)[a \omega + \omega R_s(b^2 + \omega^2 C_d^2 a^2)]}{[a \omega + \omega R_s(b^2 + \omega^2 C_d^2 a^2)]^2 + \omega^2(\omega C_d a^2 + a \omega^{-1/2} b)^2} \quad (47)$$

当 $\omega \rightarrow \infty$ 时, 相当于浓差极化可以忽略, 结果与溶液电阻不能忽略的电化学极化电极的情况一致, 电极的复数电容图为一半圆. 当 $\omega \rightarrow \infty$ 时, 式(47)中忽略所有 ω^3 项得式(48).

$$C = [\omega^{-1/2} - j(R_s + R_{ct} + \omega^{-1/2})] / 2\sigma, \quad (48)$$
$$C' = C'' - (R_s + R_{ct}) / (2\sigma) \quad (49)$$

由式(49)可知, 当频率足够低或 R_{ct} 足够小时, 电化学极化和浓差极化共存时电极的复数电容图为斜率为 1 的直线. 该图受 R_s, R_{ct}, σ 的相对大小及频率范围影响较大, 在给定的条件下, 做出的图形很不完整, 未显示出其特征. 有关元件参数数值对抗谱图形的影响, 我们将另文讨论.

5.4 Bode 图

对于 Bode 图, 在高频区, 相当于浓差极化可以忽略, 结果与溶液电阻不能忽略的电化学极化电极的情况一致. 即 $|Z| \rightarrow R_s, \text{tg}(-\theta) \rightarrow 0, \theta \rightarrow 0$

当频率逐渐降低时, 体系中电容性元件所起的作用逐渐明显, 若浓差极化仍可忽略, $\log |Z| \sim \log f$ 之间的斜率为 -1; 当频率足够低时, 体系以浓差极化为主, 此时, R_s, R_{ct} 均可忽略, 因双电层电容的容抗为 $(\omega C_d)^{-1}$, 而 Warburg 阻抗为 $\omega^{-1/2}$, 因此, 在 ω 很小时, 等效电路中的 C_d 亦可忽略, 这时,

$$Z = \omega^{-1/2} - j \omega^{-1/2},$$
$$\log |Z| = \log \omega^{-1/2} + \log \frac{\sqrt{2}}{2} = \log(\sqrt{2}/\pi) - (1/4) \log f.$$

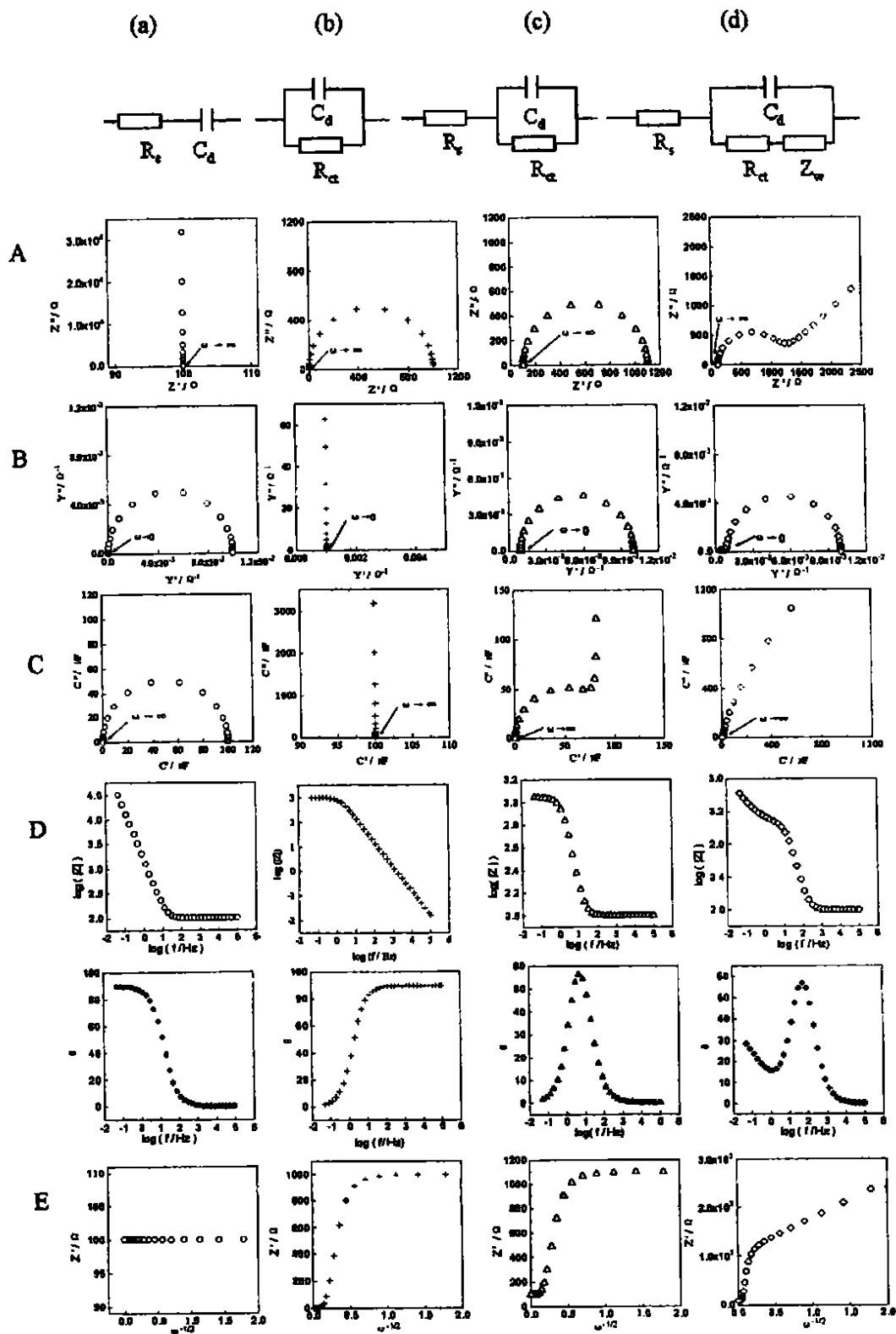
故 $\log |Z| \sim \log f$ 直线的斜率为 -1/2

5.5 Warburg 图

对该体系最有意义的是 Warburg 图即 $Z' \sim \omega^{-1/2}$ 图. 由式(43)、(43)可以看出, 在低频区 $Z' \sim \omega^{-1/2}$ 表现为直线, $Z' \sim \omega^{-1/2}$ 直线段外推在纵轴的截距为 $(R_s + R_{ct})$. $-Z'' \sim \omega^{-1/2}$ 也为直线, 截距为 $\omega C_d \sigma$, 斜率为 σ 可求得 C_d 和扩散系数.

6 结束语

通过以上分析可以看出, 同一组阻抗数据, 可以应用多种等价的方式表示出来, 结合实验的具体条件, 选择合适的表示方法能够方便地得到电路的元件参数数值, 并进一步说明反应机理. 特别是在有些实验条件下, 一种图形不完整, 这时选用其他形式的图, 有利于对研究体系作出准确判断. 另外, 根据不同表示方法得到的参数数值可以相互验证. 除了上面介绍的交流阻抗谱的表示形式外, 还可以应用电容幅模和电容的实部(或虚部)对频率的对数的图及其它形式, EG&G 公司的 M 398 阻抗软件中还给出了 Z' 对 ω 的图形形式, 当实验数据发散时, 这种形式提供了更合理的拟合. 最常用的阻抗谱为 Nyquist 图和 Bode 图, 但是, 应用不同类型的谱图进行分析比较, 有时能够更准确地对研究体系作出判断和更方便地解析元件参数数值.



A,B,C,D,E 分别对应于 Nyquist 图、导纳图、电容图, Bode 图、Warburg 图,

(a),(b),(c)中, $R_s=100\Omega$, $C_d=100\mu F$, $R_{ct}=100\Omega$; (d)中, $R_s=100\Omega$, $C_d=10\mu F$, $R_{ct}=1000\Omega$, $\sigma=707\Omega s^{-1/2}$

图1 不同的等效电路对应的阻抗谱

参考文献:

- [1] Model 398 Electrochemical Impedance Software User's Guide[M]. EG & G Instruments Corporation Princeton Applied Research 1993, NJ USA, 121-126
- [2] [英]南安普顿电化学小组, 柳厚田, 徐品第 19 电化学中的仪器方法[M] 19 上海: 复旦大学出版社, 1992 19.
- [3] 田昭武 19 电化学研究方法[M] 19 北京: 科学出版社, 1984 19.
- [4] 周伟舫 19 电化学测量[M] 19 上海: 上海科学技术出版社, 1985 19.
- [5] 刘永辉 19 电化学测试技术[M] 19 北京: 北京航空学院出版社, 1987 19.
- [6] 吴浩青, 李永舫 19 电化学动力学[M] 19 北京: 高等教育出版社, 1998 19.
- [7] CONWAY B E, J. O' M BOCKRIS, RALPH E WHITE, ANDRZEJ LASIA, et al. Modern Aspects of Electrochemistry, Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications[M]. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, 143-248
- [8] JANEK R P, FAWCETT W R, ULMAN A. Impedance Spectroscopy of Self assembled Monolayers on Au (111): Sodium Ferrocyanide Charge Transfer at Modified Electrodes[J]. Langmuir, 1998, 14: 3011-3018
- [9] HANS G L C, TERRY C C, ADELLE C F C. Impedance Spectroscopy of Interfaces, Membranes and Ultra-structures[J]. Bioelectrochem. Bioenerg. 1996, 20: 79-98
- [10] AMEMIYA T, HASHIMOTO K, FUJISHIMA A. Faradaic Charge Transfer with Double layer Charging and/or Adsorption related Charging at Polymer modified Electrodes as Observed by Color Impedance Spectroscopy[J]. J Phys Chem, 1993, 97: 38: 9736-9740
- [11] RUBINSTEIN I, SABATANI E, RISHPON J. Electrochemical Impedance Analysis of Polyaniline Films on Electrodes[J]. J Electrochem Soc, 1987, 134: 13: 3078-3083
- [12] 张亚利, 孙典亭, 郭国霖, 桂琳琳 19 电化学交流阻抗复数平面图和电容复数平面图上相似图形的等效电路变换规则(II)——含有 Warburg 阻抗的等效电路的变换[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21: 7: 1086-1092
- [13] 刁鹏, 蒋殿录, 贾振斌, 崔晓莉, 等 19 电容平面图在交流阻抗数据中的应用[J]. 河北师范大学学报, 1999, 23 (3): 372-375
- [14] BANDYOPADHYAY K, VIJAYAMOHANAN K, VENKATARAMANAN M, PRADEEP T. Self assembled Monolayers of Small Aromatic Disulfide and Diselenide Molecules on Polycrystalline Gold Films: a Comparative Study of the Geometrical Constraint Using Temperature dependent Surface enhanced Raman Spectroscopy, X ray Photoelectron Spectroscopy, and Electrochemistry[J]. Langmuir, 1999, 15: 5314-5322

The Plot Formats and Applications of Electrochemical Impedance Spectroscopy

CUI Xiao li, JIANG Zhi yu

(Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China)

Abstract: Different plot formats of electrochemical impedance spectroscopy including Nyquist, Admittance, Bode, capacitance plane plot and Warburg plot are induced. The characteristics of different plot formats for ideal polarized electrode, kinetic controlled electrode, both kinetic and mass transfer controlled electrode and their applications are also analyzed.

Key words: Ac impedance spectroscopy; Nyquist plot; Admittance plot; capacitance plane plot; Bode plot; Warburg plot