

现代化学基础丛书·典藏版 1

电化学阻抗谱导论

曹楚南 张鉴清◎著



科学出版社

现代化学基础丛书·典藏版 1

电化学阻抗谱导论

曹楚南 张鉴清 著

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书不同于一般电化学著作中对电化学阻抗谱的论述,系统地介绍了著者提出的关于不可逆电极过程的电化学阻抗谱理论,包括各种情况下的扩散阻抗和适用于研究腐蚀金属电极的混合电位下的阻抗谱理论,并详细介绍了电化学阻抗谱数据处理方法以及上述理论的应用实例。

本书适用于从事与电化学有关的科技工作者、相应专业的研究生和本科生阅读、参考。

图书在版编目 CIP 数据

现代化学基础丛书:典藏版 / 朱清时主编. —北京:科学出版社,2016.1

ISBN 978-7-03-046874-1

I. ①现… II. ①朱… III. ①化学 IV. O6

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2015)第 308944 号

责任编辑:周巧龙 / 责任校对:李 影

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:王 浩

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京厚德则铭印刷科技有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 1 月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2016 年 1 月第一次印刷 印张:13

字数:245 000

定价:6000.00 元(全 42 册)

(如有印装质量问题,我社负责调换)

本书根据两位著者在
金属腐蚀与防护国家重点实验室
和
国家重点基础研究 G1999065000 项目内
所进行的研究工作写成

本书出版受
华夏英才基金会
支持

著者谨向以上单位致以衷心的感谢

前 言

这本书的内容早在五六年前就已基本准备好,并着手编写。但是由于同时忙于其他工作,经过一年多时间写出了初稿后,就只能利用一些零星的时间修改。另外,在这段时间内我们在国家重点基础研究G1999065000项目《材料的环境行为与失效机理》的支持下,还进一步研究了阻抗谱的时间常数问题和扩散阻抗问题,并将研究结果补写进初稿。原来在初稿中已经写了的关于阻抗测量技术的部分,在最后整理时考虑到目前已有各种商品化的阻抗测量仪器,它们都有说明书,一般说来,测量技术已不成为电化学阻抗谱测量的主要问题,所以在整理时决定将阻抗测量技术部分删除。经过著者之一将其作为研究生课程讲义的试用和反复几次修改整理,最后定稿成现在的样子。

这本书中的研究结果是在国家自然科学基金支持下取得的。在1987~1991年,本书著者之一负责国家自然科学基金重大项目“金属腐蚀与防护若干机理研究”中的子课题“缓蚀剂及其作用机理”,同时也参加了金属钝化和局部腐蚀两个子课题的研究工作。正是为了这些研究工作的需要,该著者研究了法拉第导纳和腐蚀金属电极的电化学阻抗谱的有关理论问题,并进行了相应的实验研究。之后,本书的另一位著者又在腐蚀过程的电化学阻抗谱研究方面得到了国家自然科学基金的资助。这本书正是在这些研究工作的基础上写成的。也可以说,这本书是著者对有关不可逆电化学过程的电化学阻抗谱的主要研究工作的总结,因此,与其他电化学著作中对于电化学阻抗谱的论述相比,相信这本书是有其特色、有所不同的。

本书中涉及的实验和绝大部分研究工作都是在沈阳的金属腐蚀与防护国家重点研究实验室(原中国科学院腐蚀科学开放研究实验室)中进行的,所以这本书应该被看作是该国家重点研究实验室的成果之一。

最后衷心感谢华夏英才基金对本书出版所提供的资助。

著者

导 言

电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, 缩写为 EIS)在早期的电化学文献中称为交流阻抗(AC impedance)。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中,成了电化学研究中的一种实验方法,在一些著名的专著如文献[1]~[4]中都有介绍。

电化学阻抗谱方法是一种以小振幅的正弦波电位(或电流)为扰动信号的电化学测量方法。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。同时,电化学阻抗谱方法又是一种频率域的测量方法,它以测量得到的频率范围很宽的阻抗谱来研究电极系统,因而能比其他常规的电化学方法得到更多的动力学信息及电极界面结构的信息。如:可以从阻抗谱中含有的时间常数个数及其数值大小推测影响电极过程的状态变量的情况;可以从阻抗谱观察电极过程中有无传质过程的影响等等。即使对于简单的电极系统,也可以从测得的一个时间常数的阻抗谱中,在不同的频率范围得到有关从参比电极到工作电极之间的溶液电阻、电双层电容以及电极反应电阻的信息。毫不奇怪,交流阻抗方法历来为电化学家所高度重视。

电极过程可以相对地分成可逆的电极过程和不可逆的电极过程。可逆的电极过程是指电极反应的交换电流密度比较大,在没有外电流时,电极系统的电位可以稳定地保持于电极反应的平衡电位的电极过程中。这种电极反应的活化能位垒较小,电极电势移动时法拉第电流密度的响应速度很快。在一个较大的电流密度区间内,电极电位偏离平衡电位的数值,即过电位的数值 η 与外加的法拉第电流密度 I_F 之间近似地具有线性关系。在这个线性关系的过电位区间内,比值 η/I_F 一般被称为法拉第电阻,它就是电极反应的电阻,亦即电荷在电极系统的电子导体相(电极材料)与离子导体相之间转移的电阻,用 R_F 表示,它的数值一般都比较小。由于电极反应的速度快,所以对于这种电极过程来说,传质过程往往成为限制电极过程速度的主要因素。不可逆的电极过程是指外加的法拉第电流密度远大于电极反应的交换电流密度的电极过程。很多电极反应的活化能位垒比较高,交换电流密度很小,因此不大的外加电流密度就已远大于交换电流密度,使电极反应主要向一个方向进行,而与其相反方向的逆反应的速度很小,甚至可以忽略不计。这种电极系统的电位稳定性较差,一般很难用实验测定有关电极反应的平衡电位,也即这种电极系统的静置电位(无外电流时

电极系统的电位)并不等于电极反应的平衡电位。如果用 ΔE 表示这种电极系统的电位变化值,而用 ΔI_F 表示相应的法拉第电流密度 I_F 的变化值,则在 ΔE 的数值很小的情况下,在 ΔE 与 ΔI_F 之间也近似地有线性关系,比值 $\Delta E/\Delta I_F$ 一般被称为极化电阻,用 R_p 表示,如果电极反应的速度仅决定于电极电位 E ,它就同 R_F 一样,也是电荷在电极系统的两种导体相之间转移的电阻,但此时电极电位不是电极反应的平衡电位,而是某一非平衡电位 E 。如果 ΔE 是有外电流通过时的电位值与其静置电位值之间的差值,则在 ΔE 数值很小的范围内它就与法拉第电流密度 I_F 近似地有线性关系,此时极化电阻 R_p 即为 $\Delta E/I_F$ 的比值。对于许多反应机理比较复杂的不可逆电极反应,反应速度亦即法拉第电流密度 I_F 不仅单纯地决定于电极电位 E ,而且往往还决定于其他状态变量,而其中有些状态变量本身就随电极电位 E 改变。可逆的电极过程与不可逆的电极过程的这些差异反映在阻抗谱上,主要表现为下列差别:

(1) 可逆电极反应本身的阻抗谱一般都很简单,在阻抗谱的复数平面图上表现为由电双层电容与法拉第电阻并联组成的容抗弧或较高频率区的一个容抗弧和低频区的代表扩散过程的阻抗谱。不可逆的电极反应的阻抗谱虽然也有不少表现为简单的容抗弧,但很多情况下阻抗谱有多个时间常数。

(2) 可逆电极反应由于反应的活化能位垒比较低,在阻抗谱测量过程中电极反应接近于平衡状态,电极电位比较稳定,随机波动和随时间漂移都很小。同时因为在可逆的电极过程中电极反应的交换电流密度大,与其成反比的法拉第电阻 R_F 比较小,因而外来杂散信号的干扰也就比较小。与可逆的电极过程相比,不可逆电极过程的电极电位的稳定性差,随机波动和随时间漂移都不可忽视,外来杂散信号的干扰也比较大,以致有时对于测量数据的可靠性也需要按一定的理论和方法检查。所以对于阻抗谱的测量技术和数据处理技术的要求,不可逆电极过程要比可逆的电极过程高得多。

(3) 对于可逆的电极过程来说,由于电极反应的活化能位垒低,反应速度比较快,传质过程往往成为整个电极过程的速度控制因素,所以在阻抗谱图上一般在较低频下会呈现反映扩散过程的扩散阻抗谱。而在很多不可逆电极反应的情况下,整个电极过程的速度控制因素是电极反应过程而不是传质过程,因而很多不可逆电极过程的阻抗谱图上没有反映扩散过程的阻抗谱,即使有关于扩散过程的阻抗谱,一般也要出现在很低的频率下。关于扩散阻抗,最著名的是平面电极上的半无限扩散阻抗,它通常被称为 Warburg 阻抗(一般的书中音译为“韦伯”阻抗)。对于可逆的电极过程的 Warburg 阻抗已经研究得比较充分。它的特点是:在阻抗谱的复数平面上,于低频区呈现一条辐角为 $\pi/4$ 的直线(斜率为 1 的直线)。但在很多出现 Warburg 阻抗的不可逆电极过程情况下,阻抗谱复数平面图上的 Warburg 阻抗谱图形往往不像可逆的电极过程那样典型:辐角往往偏离 $\pi/4$ 。

(4) 不可逆电极过程的阻抗谱往往会出现感抗弧,而可逆的电极过程的阻抗谱上不会出现感抗弧。由于可逆的电极过程与不可逆电极过程在阻抗谱的表现方面有上述差异,对不可逆电极过程阻抗谱的测量与研究要比可逆的电极过程困难和复杂,所以早期的 EIS 研究主要是研究可逆的电极过程。这使 EIS 的研究形成了一个传统:由于可逆的电极过程体系比较稳定,外来杂散信号干扰比较小,情况比较接近于电学中对线性电路网络的测量,数据的分析处理也就借鉴了电学中线性电路网络的方法,所以长期以来用等效电路来分析处理 EIS 成了电化学中阻抗研究的主要方法。有意思的是,即使对于 Warburg 阻抗这种完全可以从半无限扩散过程出发导出其数学表达式的阻抗频响,也要找出一条半无限传输线与之对应,作为它的等效电路。但用等效电路来分析处理电化学阻抗谱的方法,无论在理论上或实际应用上都遇到困难,这我们将在第 2 章的 2.3 节中详细介绍。

H. Gerischer 与 W. Mehl 于 1955 年发表的关于析氢反应的 EIS 的研究可能是早期最重要的对于不可逆电极过程的 EIS 的研究工作^[5],他们在这项研究中发现测得的阻抗谱中有感抗,即有电感元件的频率响应。H. Gerischer 应用线性电学元件的网络分析方法对于用交流电桥测量电极系统的阻抗谱做过重要的工作^[6],所以他对于测得的阻抗谱也是用电学元件网络分析的方法,即等效电路的方法来进行研究的。20 世纪 60 年代,D. Schumann 继续研究电化学析氢过程的阻抗谱,也得到类似的结果^[7]。但是 Schumann 后来发现对于这个电极过程的法拉第阻抗可以得到几个不同的等效电路,于是他作了一件很有意义的工作:提出了一个通式来概括这些等效电路^[8]。这个式子形式上同本书第 3 章的式(3.2.9)很相像,不过 Schumann 的公式是从等效电路归纳得到的,公式中的各个参数同等效元件的参数相联系,而本书第 3 章的公式是从影响电极过程速度的状态变量导出的,公式中的参数是与定态下的电极过程的状态变量相联系的。

按照阻抗本身的定义,被测系统的输入信号(在电学的阻抗测量中称为激励信号,而在 EIS 测量中则往往称为扰动信号)应该是电流,在电化学的测量中,响应信号是电极电位。在对可逆电极反应的电极系统进行阻抗测量时,用电流作为扰动信号很方便,因为可逆的电极反应的电位处于平衡电位,很稳定,用小幅值的正弦波电流扰动,使电极电位围绕平衡电位作正弦波响应比较方便。但要对不可逆电极过程进行阻抗测量就比较麻烦。对于一个不可逆电极反应来说,电极上流过的法拉第电流密度远大于电极反应的交换电流密度,要保持一定的不可逆程度,就必须保持电极上流过一定的法拉第电流密度或是保持电极系统处于一定的非平衡电位。有的非平衡电位用恒电流的方法是无法保持的,例如在金属电极可以从金属的活性阳极溶解状态转变成为钝性状态的情况下,有一段电位区间对应于同一个法拉第电流密度值有两个不同的电位值,用控制电流的方法无法使电极系统于某一电位区间保持稳定

的状态。在恒电位仪没有诞生和普遍使用以前,只能用一个电压很高的电池组串接一个阻值比电解池内阻值大得多的电阻装置作为直流极化电源,使电极上流过比较恒定的法拉第电流密度,测量阻抗时的扰动信号当然也只能是电流信号。这种极化电源装置显然不适用于研究金属由活性阳极溶解状态转变为钝性状态的金属过程。即使对于其他不可逆的电极过程,由于一般不经过专门的研究实验,不知道满足 ΔE 与 I_F 之间的线性关系的 I_F 值的大小区间(对于处于静置电位的电极系统测量)或满足 ΔE 与 ΔI_F 之间的线性关系的 ΔI_F 值的大小区间(对于处于极化电位的电极系统的测量),显然先要进行必要的实验,以确定正弦波电流扰动信号幅值的容许的数值后,才能进行 EIS 的测量。所以对于不可逆电极过程的 EIS 的研究一直发展很慢。

20 世纪 50 年代诞生了恒电位仪,对不可逆电极过程的阻抗研究就方便多了。有了恒电位仪,就有可能研究金属电极钝化过程的阻抗谱,但为适应 EIS 测量的需要,恒电位仪必须有足够高的响应速度和小的零点漂移。在研究金属电极从活化状态向钝化状态的过渡区间,由于出现负电阻,更需要有控制电位性能好的恒电位仪,所以直到 70 年代才应用恒电位仪于 EIS 的测量研究,因而对于不可逆电极过程的 EIS 的研究进入了一个新的阶段。法国的 I. Epelboin 及其学派的 C. Gabrielli 和 M. Keddam 等^[9,10]和德国的 H. Schweickert 与 W. J. Lorenz^[11]对于铁电极的阳极溶解和钝化过程,I. Epelboin 实验室^[10,12,13]和英国的 R. D. Armstrong 实验室^[14]对于铁-铬合金和铬金属电极的阳极过程,R. D. Armstrong 实验室对于镍^[15]和钛^[16]的阳极钝化和金属表面从活化状态转变为钝化状态之间的过渡^[17],日本 S. Haruyama(春山志郎)对于腐蚀金属电极系统^[18,19]等不可逆的电极过程的阻抗研究都已达到很高的水平。在这些研究中,电化学家已经不满足局限于用等效电路来解释阻抗谱,而力图将电极过程的动力学参数与所测得的阻抗谱联系起来。但是,由于不同的不可逆电极过程的反应机理不同,而这种努力都是针对所研究的具体电极过程进行的,各人所用的方法又不尽相同,所以没有形成一个统一的解释和处理不可逆电极过程的阻抗谱的理论。

与一般的不可逆电极过程的电极系统相比,对于腐蚀金属电极的 EIS 的研究更为复杂一些。腐蚀金属的静置电位,即腐蚀电位,是一个非平衡电位。在腐蚀电位下金属电极上同时进行腐蚀过程的阳极反应和阴极反应两个不可逆电极过程。有时,如研究发生了局部腐蚀的腐蚀金属电极的 EIS 时,还涉及电极表面不同表面区域的不同阻抗特征。在众多的研究金属腐蚀过程的方法之中,电化学方法是研究金属腐蚀过程的一种最重要的方法,这是因为绝大多数的金属腐蚀过程是电化学过程,需用电化学方法研究。现在各种电化学测量仪器,尤其是计算机控制的智能化测量仪器,已经发展到可以被用来准确、迅速、方便地以很好的重复性测定金属腐蚀过程的电化学参数。在腐蚀科学研究中经常使用的常规电化学方法为稳态或准稳态的极化曲线

的测量,这些电化学技术的应用已经为金属腐蚀过程的动力学研究和防护技术的效果评价提供了大量的信息,推动了腐蚀科学的进展。但这类研究金属腐蚀过程的动力学技术有不足之处:需要使用对体系扰动较大的信号进行测量,因而被测体系受到测量信号的干扰(例如,电极表面状态或紧靠电极表面的溶液层的成分等受到测量信号的干扰而发生改变);另外,用这类技术测得的动力学行为是整个过程的总的动力学行为,如果整个过程由几个子过程或步骤组成,用这类稳态或准稳态电化学测量技术无法研究总的过程中可能包含几个动力学步骤以及这些步骤的动力学特征。在很多情况下,瞬态的电化学测量技术,其中主要是测量电流密度对于电极电位阶跃信号的瞬态响应或电位对于电流密度阶跃信号的瞬态响应技术,可以研究总过程中的子过程。但瞬态的电化学测量方法所需要的数学模型比较复杂,推导过程中一般都需要解微分方程;而且时间域的瞬态响应数据的测量容易产生误差,特别是快的子过程的响应数据表现在瞬态响应的初始阶段,很难测量准确。在一本电化学动力学的专著^[2]中认为,阻抗谱的测量过程中使电极以小幅值的正弦波对称地围绕稳定电位极化,不会引起严重的瞬间浓度变化及表面变化。而且,由于通过交变电流时在同一电极上交替地出现阳极过程和阴极过程,即使测量信号长时间地作用于电解池,也不会导致极化现象的累积性发展。所以这本专著称阻抗谱测量为“准稳态方法”。此外,EIS 作为电化学动力学的研究手段,除了上述的优点外,还有很重要的一点是:它是频率域中的测量,相应于速度比较快的子过程的阻抗谱出现在比较高的频率域,而相应于速度比较缓慢的子过程的阻抗谱出现在比较低的频率域,所以从 EIS 图上比较容易判断总的电化学过程包含几个子过程,并依据相应于各子过程的阻抗谱的特征探讨对应的子过程的动力学特征。对于表面覆盖有机涂层的腐蚀金属电极,无法用通常的测量稳态或准稳态极化曲线的方法进行电化学研究,但利用阻抗谱测量能够获得涂层的质量与完整状态以及涂层下金属腐蚀过程的信息。所以近十几年来涂层覆盖的金属电极的阻抗谱研究成为一个热门的课题。因而总的说来,EIS 在金属的腐蚀过程的电化学研究中起着愈来愈重要的作用。

近年来,阻抗测量的仪器在国内已经比较普及,在 EIS 方面的研究已相当活跃,我国已有一些专著有专门的章节介绍 EIS 的测量方法和理论^[2,4,20~21],但还没有出版过关于 EIS 的专著,特别是以自己的工作为基础的专著。

我们在开展腐蚀电化学研究中,针对腐蚀金属电极表面状态复杂,需要从理论上解释表面状态对 EIS 的影响,而且针对腐蚀电位是有 2 个以上电极反应同时进行的混合电位,需要发展处理混合电位下的 EIS 的理论,以及针对腐蚀金属电极的 EIS 研究中的一些问题,如表面状态对 EIS 的影响、曾一度在国际上引起争论的腐蚀电流密度究竟应与极化电阻 R_p 成反比还是应与电极过程的电荷转移电阻 R_t 成反比的问题、小孔腐蚀的发生和发展过程的 EIS 特征、利用 EIS 研究缓蚀剂的吸附能够获得哪

些信息、涂覆有机涂层的金属电极有哪些阻抗谱类型、不可逆电极过程的半无限扩散阻抗谱可能出现偏离典型的 Warburg 阻抗谱的情况、时频转换技术、Kramer-Kronig 变换等等,作了探讨和研究。本书是以这些研究为基础写成的著作。然而,虽然书中着重讨论了一些腐蚀电化学的问题,但所有在书中介绍和讨论的原理和数据处理与检验技术却完全适用于电化学的其他领域。特别是,虽然本书主要针对不可逆电极过程进行讨论,但是由于可逆电极过程的情况要比不可逆电极过程的情况简单得多,所以书中论述的理论和方法也完全适用于可逆电极过程的电化学阻抗研究。

本书第 1、2 两章介绍阻纳(immittance)和 EIS 的基本概念以及线性元件和复合元件的阻纳基本表达式。第 3 章介绍我们所提出的不可逆电极过程的法拉第导纳的理论,核心是以状态变量表示的法拉第导纳公式。第 4 章则较为详细地讨论了在所导出的理论公式中,当状态变量之间为不同的数值关系时所对应的不同等效电路,这样就可以将我们所发展的 EIS 理论同传统的理论衔接起来。第 5 章专门讨论电化学阻抗谱的时间常数问题,读者可以从这一章了解导纳和阻抗的时间常数的不同和依据 EIS 测量结果确定时间常数的方法。第 6 章专门讨论扩散过程引起的电化学阻抗谱问题。在这一章中不仅介绍了平面电极上的半无限扩散、有限层扩散和阻挡层扩散的电化学阻抗谱的表达式,而且还介绍了圆球状电极上的上述三种扩散情况下的电化学阻抗谱表达式,这对于研究一些化学电源电极上的电化学阻抗谱以及考虑平面电极表面很粗糙时扩散阻抗谱可能偏离理论的情况是很有用的。而且,读者通过这一章可以了解到一般文献中所说的平面电极上的半无限扩散过程的电化学阻抗谱在阻抗复数平面图上是一条辐角为 $\pi/4$ 的直线的结论仅适用于最简单的理想情况,无论是在电极表面粗糙(使平面电极上的扩散受到一定的非平面扩散过程的影响)的情况下或在除电极电位外还有其他本身也随电位 E 改变的表面状态变量的情况下,扩散过程的电化学阻抗谱都会偏离上述结论。第 7 章讨论混合电位下的法拉第导纳,这对于研究腐蚀金属电极的电化学阻抗谱当然非常重要,对于电化学其他领域的 EIS 研究也有意义,因为实际上在这些领域也不时会遇到混合电位下的 EIS 研究问题。第 8 章讨论电化学阻抗谱的数据处理与解析问题,这一章的内容既有对目前被广泛使用的 Boukamp 软件原理的详细介绍,也有关于作者工作的介绍。最后一章讨论电化学阻抗谱在腐蚀科学中的应用,完全是根据作者自己的工作写成的。腐蚀金属电极的情况是比较复杂的,读者从这一章中不仅可以了解到电化学阻抗谱在金属腐蚀领域的一些应用情况,而且通过这一章的内容可以更具体地理解前面所介绍的有关理论。

目 录

前 言	i
导 言	iii
第 1 章 阻纳导论	1
1.1 传输函数	1
1.2 阻纳	1
1.3 电学元件的阻纳	5
1.4 Kramers-Kronig 转换	17
第 2 章 电化学阻抗谱与等效电路	20
2.1 电极过程	20
2.2 电化学阻抗谱(EIS)	21
2.3 等效电路及等效元件	24
第 3 章 电极过程的表面过程法拉第导纳	37
3.1 电极反应表面过程的法拉第导纳一般表达式	37
3.2 几种情况下的 Y_F^0 的具体表达式	40
3.3 表面过程法拉第阻纳的稳定性条件和 K-K 转换	41
第 4 章 表面过程法拉第阻纳表达式与等效电路的关系	45
4.1 法拉第阻纳的等效电路和相应的 EIS 谱图类型	45
4.2 除电极电位 E 以外没有或只有一个其他状态变量	46
4.3 除电极电位 E 外还有两个状态变量 X_1 和 X_2	59
4.4 其他情况	75
第 5 章 电化学阻抗谱的时间常数	76
5.1 状态变量的弛豫过程与时间常数	76
5.2 EIS 的时间常数	78
第 6 章 由扩散过程引起的法拉第阻抗	84
6.1 由扩散过程引起的法拉第阻抗	84
6.2 平面电极的半无限扩散阻抗(等效元件 W)	86
6.3 平面电极的有限层扩散阻抗(等效元件 O)	92
6.4 平面电极的阻挡层扩散阻抗(等效元件 T)	95
6.5 球形电极的半无限扩散阻抗	98
6.6 球形电极的有限层扩散阻抗	101
6.7 球形电极的阻挡层扩散阻抗	103

6.8	几个值得注意的问题	106
第7章	混合电位下的法拉第阻纳	108
7.1	混合电位下的法拉第导纳	108
7.2	有两个电极反应同时进行时的法拉第导纳	109
7.3	混合电位下电化学阻抗谱的退化	115
第8章	电化学阻抗谱的数据处理与解析	118
8.1	数据处理的目的与途径	118
8.2	阻纳数据的非线性最小二乘法拟合(NLLS)原理	119
8.3	从阻纳数据求等效电路的数据处理方法	128
8.4	依据已知等效电路模型的数据处理方法	142
8.5	依据数学模型的数据处理方法	146
第9章	电化学阻抗谱在腐蚀科学中的应用	151
9.1	测量极化电阻和界面电容	151
9.2	研究涂层与涂层的破坏过程	154
9.3	在缓蚀剂研究中的应用	167
9.4	研究金属阳极溶解和钝化过程	177
9.5	研究钝化金属孔蚀过程	185
参考文献		192

第 1 章 阻 纳 导 论

1.1 传 输 函 数

一个未知内部结构的物理系统就像一个黑箱,这个黑箱中间存放着什么东西以及这些东西是如何排放的都是看不见的。这就是说,这个黑箱的内部结构是未知的。但是,作为物理系统的这个黑箱有一个输入端及一个输出端。当我们从黑箱的输入端给它一个扰动信号,那么我们就从黑箱的输出端得到一个信号输出。如果这个黑箱的内部结构是线性的稳定结构,输出的信号就是扰动信号的线性函数,于是这个输出的信号就被称为黑箱对扰动信号的线性响应或简称响应。对黑箱的扰动及黑箱的响应都是可测量的。因而,人们可以在未知黑箱内部结构的情况下,通过扰动与响应之间的关系来研究黑箱的一些性质。在科学研究中,人们用来描述对物理系统的扰动与物理系统的响应之间的关系的函数,被称为传输函数。一个系统的传输函数,由系统的内部结构所决定,且反映了这个系统的一些性质。如果系统的内部结构稳定,系统的输出信号与输入它的扰动信号之间具有因果关系,而且两者间是线性关系,那么通过测量就比较容易研究这个传输函数。人们研究传输函数的目的,就是要研究物理系统的性质,获得关于系统内部结构的有用信息。

可以用下式一般地表示对一个物理系统的扰动与物理体系对扰动的响应之间的关系:

$$R=H(s) \cdot P \quad (1.1.1)$$

式中, R 和 P 分别为响应函数与扰动函数的拉普拉斯(Laplace)变换; $H(s)$ 是传输函数,它是拉普拉斯频率 s 的函数。应该说明,这里所指的扰动可以是任何种类的扰动,它可以是电信号、光信号或其他信号;扰动的形式也可以是多种多样的,可以是单个的或周期的脉冲、方波阶跃、方波交流、三角波交流或正弦波交流等等。我们只讨论正弦波交流的传输函数。

1.2 阻 纳

如果扰动是正弦波,那么式 (1.1.1) 中的 s 就有 $s = j\omega, j = (-1)^{1/2}, \omega = 2\pi f, f$ 为正弦波的频率。此时传输函数称为频率响应函数或简称为频响函数。现考虑正弦波的扰动与响应都是电信号的情况。对于一个稳定的线性系统 M ,如以一个角频率

为 ω 的正弦波电信号(电压或电流) X 为激励信号(在电化学术语中亦称作扰动信号)输入该系统,则相应地从该系统输出一个角频率也是 ω 的正弦波电信号(电流或电压) Y , Y 即是响应信号。 Y 与 X 之间的关系可以用式(1.2.1)来表示

$$Y=G(\omega) \cdot X \quad (1.2.1)$$

式中的 G 为频率的函数,即上面所说的频响函数,它反映系统 M 的频响特性,由 M 的内部结构所决定。因而人们可以从 G 随 X 与 Y 的频率 f 或角频率 ω 的变化情况来获得线性系统内部结构的有用信息。如果扰动信号 X 为正弦波电流信号,而 Y 为正弦波电压信号,则称 G 为系统 M 的阻抗 (impedance)。如果扰动信号 X 为正弦波电压信号,而 Y 为正弦波电流信号,则称 G 为系统 M 的导纳 (admittance)。如果我们在频响函数中只局限于讨论阻抗或导纳,也可以将 G 总称为阻纳 (imittance)。在下面的讨论中,我们将使用“阻纳”这一术语。对于阻抗,一般用 Z 表示,有时也以 G_Z 表示,两者意义相同;对于导纳,一般用 Y 或 A 表示,有时也用 G_Y 表示,两者意义也相同。

比较一下式(1.1.1)和式(1.2.1),不难发现,式(1.2.1)中的频响函数即阻纳 G 也是一个传输函数。在前面对频响函数作介绍时,我们在系统 M 上加了稳定的线性系统的条件,还规定了输入的扰动信号与输出的响应信号都是角频率为 ω 的正弦波信号,因而它必须满足一些基本条件。这些基本条件是:(1)因果性条件;(2)稳定性条件;(3)线性条件。文献[22,23]中将这三个条件称为阻纳的基本条件。事实上,只有在满足了三个基本条件的情况下,才能保证对系统的扰动及系统的响应都是角频率为 ω 的正弦波信号。下面我们对三个基本条件进行更进一步的讨论。

1.2.1 因果性(causality)

系统输出的信号只是对于所给的扰动信号的响应。这个条件要求我们在测量对系统施加扰动信号的响应信号时,必须排除任何其他噪声信号的干扰,确保对体系的扰动与系统对扰动的响应之间的关系是惟一的因果关系。很明显,如果系统还受其他噪声信号的干扰,则会扰乱系统的响应,就不能保证系统会输出一个与扰动信号具有同样角频率的正弦波响应信号。在噪声信号不可测知的情况下,对系统的整个扰动也就是不能测定的了。因此,此时扰动与响应之间的关系就无法用频响函数来描述。

1.2.2 线性(linearity)

系统输出的响应信号与输入系统的扰动信号之间应存在线性函数关系。正是由于这个条件,在扰动信号与响应信号之间具有因果关系的情况下,两者是具有同一角频率 ω 的正弦波信号。如果在扰动信号与响应信号之间虽然满足因果性条件但不满足线性条件,响应信号中就不仅具有频率为 ω 的正弦波交流信号,还包含其谐波。

应该注意到电极过程的电流密度与电位之间不是线性关系,只有在电位信号的正弦波的幅值很小(千分之几伏)的条件下两者近似地为线性。故为满足线性条件,电化学阻抗谱测量时电位的正弦波信号的幅值一般不超过 5 mV。阻纳的线性条件使得阻纳数据的分析处理变得简单,因而使阻纳测量成为一个有效的研究方法。近年来,由于计算机技术的发展,对高次谐波的解析已成为可能,文献中也有所谓“非线性阻抗”的说法。但这些研究已经超出了阻纳的定义范围,不应属于阻纳研究的范畴。

1.2.3 稳定性(stability)

稳定性条件要求对系统的扰动不会引起系统内部结构发生变化,因而当对于系统的扰动停止后,系统能够回复到它原先的状态。一个不能满足稳定性条件的系统,在受激励信号的扰动后会改变系统的内部结构,因而系统的传输特征并不是反映系统固有的结构的特征,而且停止测量后也不再能回到它原来的状态。在这种情况下,就不能再由传输函数来描述系统的响应特性了。系统内部结构的不断改变,使得任何旨在了解系统结构的测量失去了意义。

阻纳是一个频响函数,是一个当扰动与响应都是电信号而且两者分别为电流信号和电压信号时的频响函数,故频响函数的三个基本条件,也就是阻纳的基本条件。

由阻纳的定义可知,对于一个稳定的线性系统,当响应与扰动之间存在惟一的因果性时, G_Z 与 G_Y 都决定于系统的内部结构,都反映该系统的频响特性,故在 G_Z 与 G_Y 之间存在惟一的对应关系:

$$G_Z = \frac{1}{G_Y} \quad (1.2.2)$$

G 是一个随频率变化的矢量,用变量为频率 f 或其角频率 ω 的复变函数表示。故 G 的一般表示式可以写为

$$G(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) \quad (1.2.3)$$

式中 $j = \sqrt{-1}$, G' 称为阻纳 G 的实部, G'' 称为阻纳 G 的虚部。若 G 为阻抗,则一般可表示为

$$Z = Z' + jZ'' \quad (1.2.4)$$

Z' 为阻抗的实部, Z'' 为阻抗的虚部。若 G 为导纳,一般表示为

$$Y = Y' + jY'' \quad (1.2.5)$$

Y' 与 Y'' 分别称为导纳的实部与虚部。根据式(1.2.2),有

$$Z = \frac{1}{Y} = \frac{Y'}{Y'^2 + Y''^2} + j \frac{-Y''}{Y'^2 + Y''^2} \quad (1.2.6)$$

故有

$$Z' = \frac{Y'}{|Y|^2} \tag{1.2.7}$$

$$Z'' = \frac{-Y''}{|Y|^2} \tag{1.2.8}$$

$|Y|$ 称为导纳 Y 的模值： $|Y|^2 = Y'^2 + Y''^2$ 。可以证明，同样有

$$Y' = \frac{Z'}{|Z|^2} \tag{1.2.9}$$

$$Y'' = \frac{-Z''}{|Z|^2} \tag{1.2.10}$$

式中， $|Z|$ 为阻抗 Z 的模值，有 $|Z|^2 = Z'^2 + Z''^2$ 。

阻纳是一个矢量。在以导纳的实部 Y' 为横轴，以导纳的虚部 Y'' 为纵轴的坐标系所表示的导纳平面上，导纳的模值 $|Y|$ 表示从原点到点 (Y', Y'') 的矢量长度（图 1.2.1）。图 1.2.1 中角 φ_Y 为导纳 Y 的辐角或相位角，它的正切为 Y'' 与 Y' 的比值：

$$\tan \varphi_Y = \frac{Y''}{Y'} \tag{1.2.11}$$

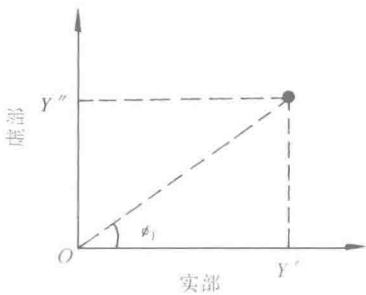


图 1.2.1 频响函数的导纳平面图

同样，也可以像图 1.2.1 那样表示阻抗平面。这种图叫做奈奎斯特 (Nyquist) 图。但在电化学中习惯的是以 $-Z''$ 为纵轴，以 Z' 为横轴的坐标系来表示阻抗平面。因此， $Z' > 0$ 而 $Z'' < 0$ 的点在第 1 象限，但 $Z' > 0, Z'' > 0$ 的点却在第 4 象限。因此，在这种阻抗平面图上，一个阻抗矢量的辐角或相位角的正切为

$$\tan \varphi_Z = \frac{-Z''}{Z'} = \frac{Y''}{Y'} = \tan \varphi_Y \tag{1.2.12}$$

这种阻抗平面图在有的文献中称为 Slyuters 图。

由不同频率的扰动信号 X 与响应信号 Y 之间的比值，可以得到不同频率下阻纳的实部和虚部或其模值与相位角。这样，可以绘成两种曲线图谱，它们都可以用来表示体系的阻纳频谱特征。一种就是上面提到的阻抗平面图或导纳平面图，本书称之为阻抗或导纳的复平面图。但应该注意，由于本书主要研究的是电化学阻抗谱，本书中的阻抗复平面图都是以 Z' 为横轴，以 $-Z''$ 为纵轴的阻抗复平面图。另一种表示阻纳频谱特征的是以 $\log f$ (或 $\log \omega$) 为横坐标，分别以 $\log |G|$ 和相位角 φ 为纵坐标