

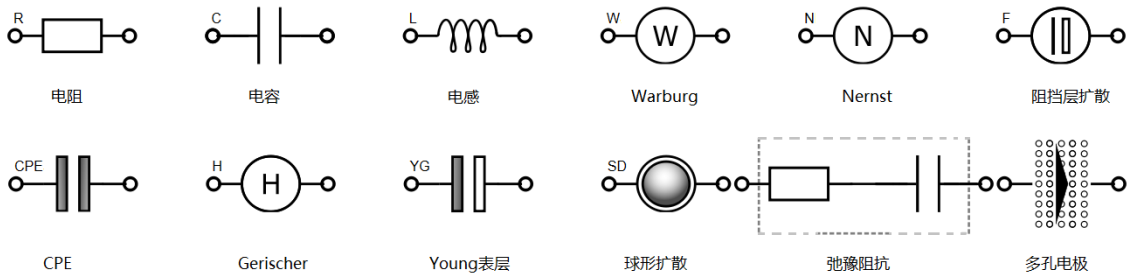
Zahner EIS 等效电路元件

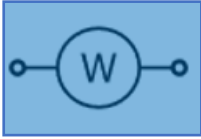
交流阻抗技术（EIS）已经成为现代电化学技术中重要的研究方法。交流阻抗谱包含了非常丰富的信息，可以准确的表征扩散过程，电容特性等。在对交流阻抗谱进行分析时，需要建立正确的模型，通过对模型的分析可以拟合出各种条件下电化学过程的行为，从而为产品的研发提供可靠的数据。这些模型是由等效电路构成，而等效电路是由常用的无源的电学元件（电阻，电容，电感）和分布式的电化学元件（常相位角，Warburg等）通过串联和并联的方式构成，这些元件具有科学上的意义，由它们组成的等效电路就成为分析 EIS 谱图的理论基础。

下面的表格中罗列了三种常见的无源电学元件：电阻，电感，电容的阻抗表达公式以及在Bode图中阻抗模量和相位的特征曲线及在Nyquist图中实部和虚部的呈现形式。表中最后加入了电化学元件- Warburg半无限扩散，作为重要的电化学元件的一个例子。

元 件	NYQUIST PLOT	BODE PLOT	
电阻 $Z=R$	COMPLEX PLANE 	MODULUS 	PHASE
电感 $Z=j\omega L$			
电容 $Z=(j\omega C)^{-1}$			
Warburg 半无限扩散 $Z=\frac{W}{\sqrt{j\omega}}$			

除上面常用的常用元件外，Zahner EIS 等效电路的其他电化学元件罗列如下，并加以简单介绍，这样方便大家在建立模型和分析时参考！



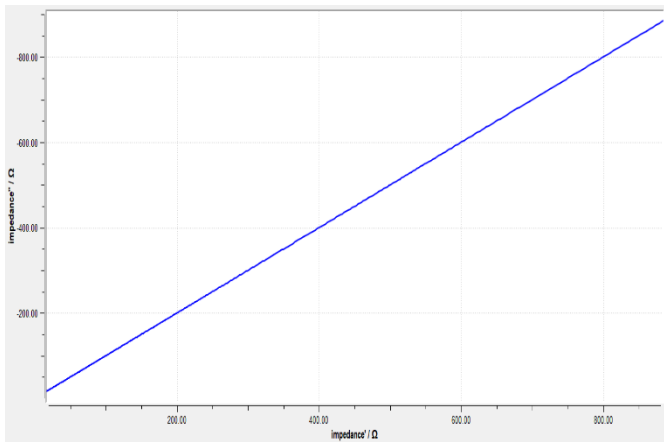


Warburg Diffusion Warburg 扩散元件

Warburg元件属于平面电极的半无限扩散元件，也是交流阻抗拟合时常用的扩散元件。半无限扩散是指离子在近似无限长度的滞留层中的扩散。一般在恒温静置溶液中的扩散都可以认为是半无限扩散。

Warburg 阻抗的计算公式： $Z = \frac{W}{\sqrt{j\omega}} = \frac{W}{\sqrt{2\omega}}(1-j)$ W的单位为 $\Omega s^{-0.5}$

W大小为： $W = \frac{RT}{n^2 F^2 A} \left(\frac{1}{C_0 \sqrt{D_0}} + \frac{1}{C_R \sqrt{D_R}} \right)$ 据此可以计算扩散系数D



Warburg 的 Nyquist 图为一呈 45 度角的直线。也就是说其具有恒定 45 度相位。其实部和虚部相等，阻抗的大小和频率的开方呈反比。注意的是 Zahner 的 Warburg 中 W 的单位为 $\Omega s^{-0.5}$ ，表达的为阻抗值。当使用 $S \cdot s^{0.5}$ 为单位时，便和 Zahner 的拟合结果是倒数关系。



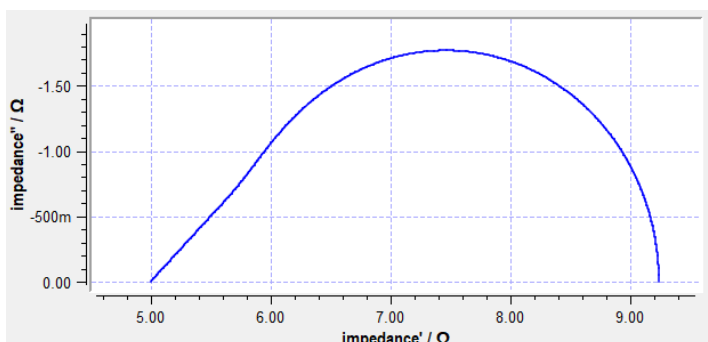
Nernst impedance Nernst 有限厚度薄层扩散阻抗

有限薄层扩散是指滞流层厚度为有限值，在等效电路中有两个参数：W 和 K，W 和半无限 Warburg 阻抗一样，单位为 $\Omega s^{-1/2}$ ，K 表征的是相对于滞流层厚度的扩散，单位是 s^{-1} 。（在其他拟合软件中也称为 Warburg-O 元件或者 Ws 元件）

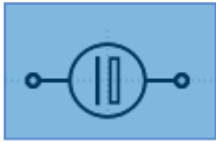
$$Z_N = \frac{W}{\sqrt{j \cdot \omega}} \tanh \sqrt{\frac{j \cdot \omega}{k_N}}$$

$$[W] = \frac{\Omega}{\sqrt{s}}, k_N = \frac{D_K}{d_N^2}, [k_N] = s^{-1}$$

d_N =滞流层厚度, D_K = 扩散常数



Nyquist图的高频部分(左侧)表现出和无限扩散的Warburg一样的特性，是一条斜线。
低频部分(右侧)表现出RC的半圆弧特性。



Finite Diffusion

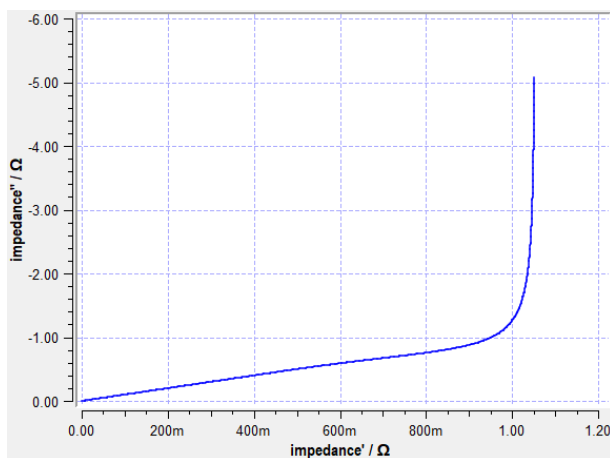
有限厚度阻挡层扩散阻抗

有限厚度阻挡层扩散阻抗（也称为 Warburg-T 元件或者 W_o 元件），在 EIS 等效电路中有两个参数：W 和 K，W 和半无限 Warburg 阻抗一样，单位为 $\Omega S^{-1/2}$ ，K 表征的是相对于阻挡层距离的扩散，单位是 S^{-1} 。

$$Z_s = \frac{W}{\sqrt{j \cdot \omega}} \coth \sqrt{\frac{j \cdot \omega}{k_s}}$$

$$[W] = \frac{\Omega}{\sqrt{s}}, \quad k_N = \frac{D_K}{d^2}, \quad [k_N] = s^{-1}$$

ds =阻挡层厚度, Dk = 扩散常数



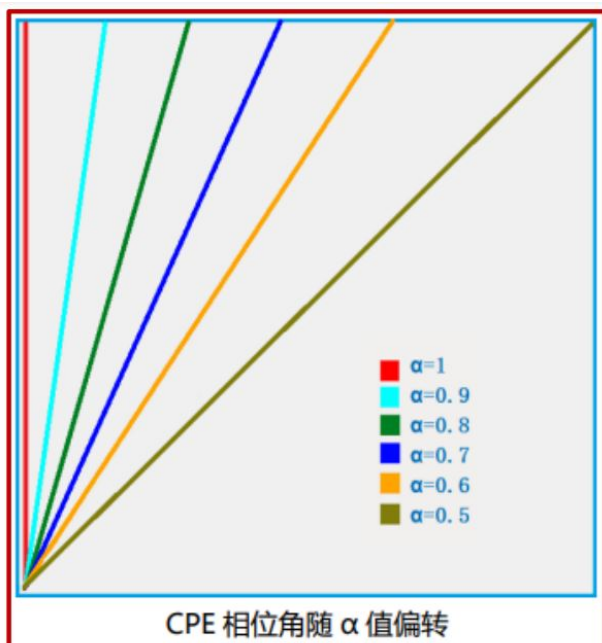
Nyquist图的高频部分(左侧)表现出和无限扩散的Warburg一样的特性，是一条斜线。
低频部分(右侧)表现出电容的特性。



Constant Phase Element

CPE 常相位角元件

CPE常相位角元件和电容的特性十分相似，但是由于弥散效应和电容不尽相同，相位角通常小于 90° 。
等效电路中CPE元件有两个参数： C_{eq} 为电双层电容，单位为F； α 为指数，无单位 ($|\alpha| \leq 1$)。



$$Z_{CPE} = \frac{1}{\omega_0 C_{eq}} \cdot \left(\frac{j\omega}{\omega_0} \right)^{-\alpha} \quad \omega_0 \text{ 用于归一化计算}$$

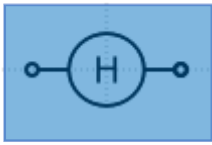
如果不使用归一化频率

$$Z = \frac{1}{Y_0 (j\omega)^\alpha} \quad \begin{array}{l} Y_0 \text{ 单位为 } S s^\alpha \\ Y_0 = C_{eq} * \omega_0^{(1-\alpha)} \end{array}$$

设定 $\omega_0=1$, 相当于频率 $=1/2\pi=0.159155\text{Hz}$ 时 $Y_0=C_{eq}$

$$\text{CPE的相位角} = \alpha * \frac{\pi}{2}$$

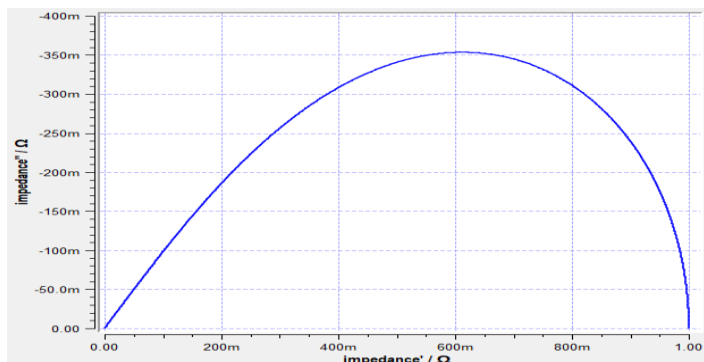
当 $\alpha=1$ 时，相位角为 -90° , CPE 表现为电容元件
当 $\alpha=0$ 时，相位角为 0° , CPE 表现为电阻元件
当 $\alpha=-1$ 时，相位角为 90° , CPE 表现为电感元件
当 $\alpha=0.5$ 时，相位角为 45° , CPE 表现 Warburg 元件
通常在等效电路拟合时, $0 < \alpha < 1$



Homogenous Reaction Impedance 均相化学反应阻抗 Gerischer Impedance

均相化学反应阻抗意义在于溶液中的均相反应，均相反应产生或消耗的化学活性物质产生的扩散过程。这里有两个参数：W 类似 Warburg 阻抗，单位为 $\Omega\text{S}^{-1/2}$ ，K 表征的是相对于因化学反应导致浓度变化而产生的扩散，单位是 S^{-1} 。

$$Z_H = \frac{W^*}{\sqrt{k + j \cdot \omega}}$$



Young's Surface Layer Impedance Young 表层扩散阻抗

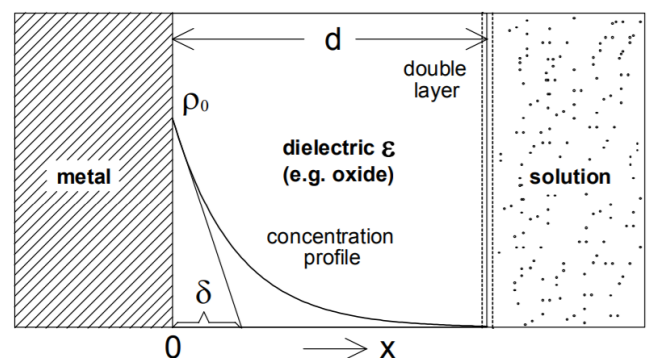
Young 表层阻抗描述一个金属表面氧化层,离子从一侧渗透时,电导呈指数衰减。某些情况下,它可以替代 CPE 元件。此元件有三个特征参数:

P 是无量纲的,代表电介质内离子相对穿透深度和氧化层厚度比。

τ 是虚拟 RC 元件的时间常数,其容量和电阻分别为电导率最高时的值,单位为 s。

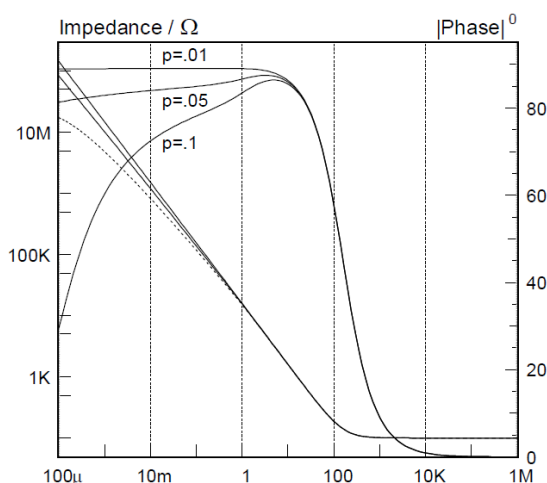
C 是氧化层总电容。可以在高频观察到,单位为 F。

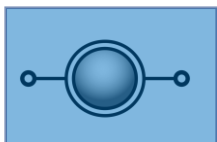
$$\rho(x) = \rho(0) \cdot e^{-\frac{x}{\delta}}$$



$$C_Y = \frac{\varepsilon \cdot A}{d} \quad \tau = \rho_0 \cdot \varepsilon \quad \rho_Y = \frac{\delta}{A}$$

$$Z_Y = \frac{p}{j \cdot \omega \cdot C} \cdot \ln \frac{1 + j \cdot \omega \cdot \tau \cdot e^{\frac{1}{p}}}{1 + j \cdot \omega \cdot \tau}$$

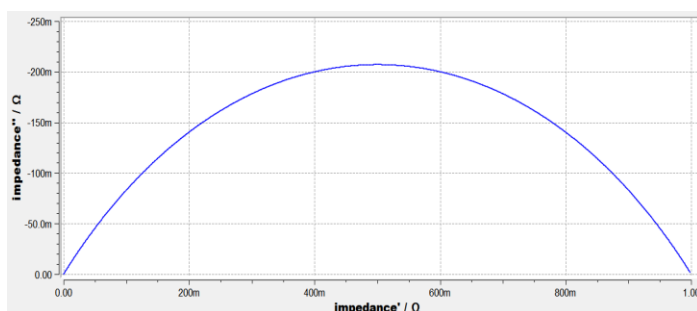




Spherical Diffusion

球形半无限扩散

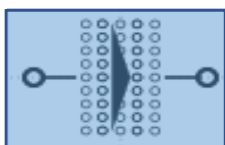
球形扩散描述的是从中心点向周边扩散。有两个参数：第一个参数为 W ，单位为 $\Omega S^{-1/2}$ ，类似于 Warburg 阻抗。第二个参数 k 表征的是相对于球半径的扩散，单位是 S^{-1} 。



$$Z_R = \frac{W}{\sqrt{j \cdot \omega + \sqrt{k_R}}}$$

$$k_R = \frac{D_K}{r^2}$$

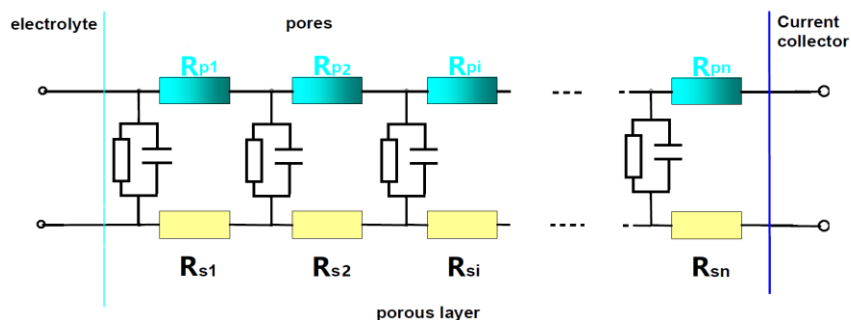
D_K = 扩散常数, r = 球半径



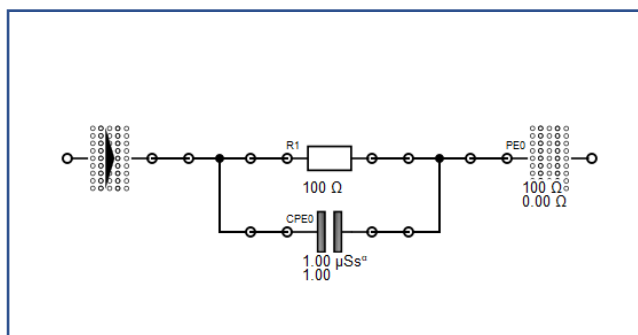
Porous E

多孔电极

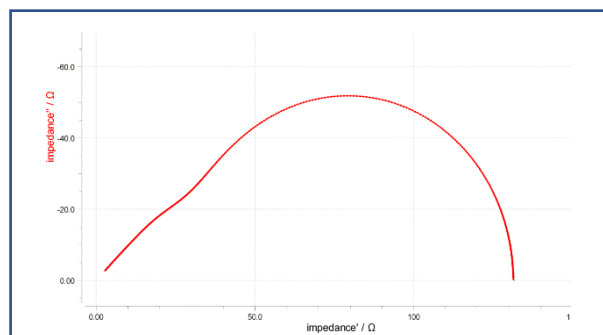
多孔电极实际表面积的增加使其应用非常广泛。多孔电极已经广泛应用于析气过程（电解水，析氢，析氧，析氯等），电催化，氢化或氧化，电池，燃料电池等领域。多孔电极界面的等效电路使用同其他等效电路一样的方法来构造，电极电阻和电解液电阻可以分别设定。在 model editor 中需要先插入多孔电极开始符，然后构建界面等效电路，最后要插入结束符。电解液和电极体电阻在结束符中设置。



多孔电极模型



多孔电极等效电路



多孔电极 Nyquist 阻抗图