

Zahner Analysis 常相位角 CPE 元件的讲解

一 等效电路元件的性质

元件类型	代表意义	相关信息
电阻	溶液电阻, 离子传输电阻, 导体电阻	离子浓度, 交换电流, 腐蚀速率, 反应动力学, 活化能
电容	表层电容, 电双层电容, 解析电容, 结晶电容, 常相位角元件	层厚度, 表面积, 覆盖程度
扩散阻抗	Warburg 阻抗, 均相化学反应阻抗, 有限厚度阻抗层的扩散阻抗, 有限厚度薄层的扩散阻抗	浓度, 扩散长度, 扩散系数, 电荷电流
其他元件	球形半无限扩散, Young 表层扩散阻抗, 弛豫阻抗, 感抗 Inductance, 多孔电极	孔径尺寸, 穿透深度, 弛豫时间常数, 薄层时间常数

二 认识电容元件

理想的平板电容的理论公式电容值（平板电容器的定义公式）。

$$C = \frac{\kappa * \epsilon_0 * A}{d}$$

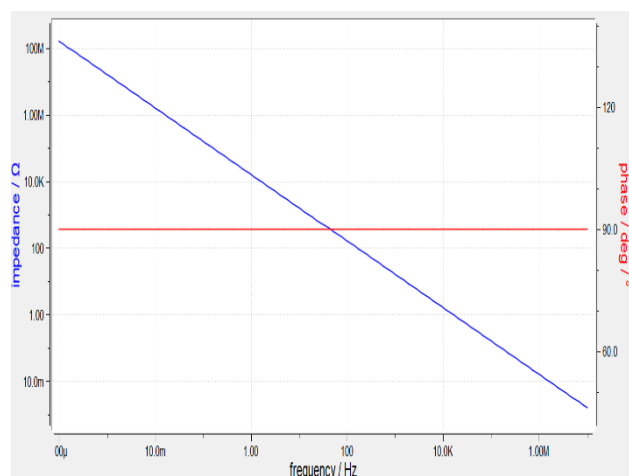
上述公式中 A 是平板电容器的面积, d 是平板间的距离(介质厚度), ϵ_0 为真空介电常数。

可见, 平板电容器的电容值和组成该电容的介质的介电常数 κ (希腊字母 kappa), 平面电容器的面积 A 成正比, 和平板间的距离 d 成反比。

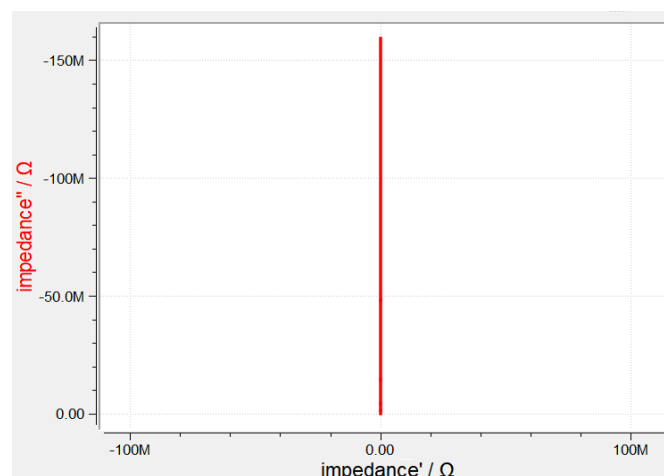
在 ZAHNER Analysis 中, 可以轻松将 EIS 数据从 Nyquist 图或 Bode 图切换得到 κ vs frequency 的图谱。详见 <http://www.zahner.com.cn/Downloads> 中的如何得到介电常数一文。在 Nyquist 图或 Bode 图中我们用欧姆为单位的阻抗来表示电容的特性。

$$\text{电容阻抗 } X_C = Z = \frac{\dot{U}}{\dot{I}} = \frac{-1}{\omega C} * j = \frac{1}{j\omega C}$$

在 Bode 图中理想电容的相位角是 -90° ，在 Nyquist 图中理想电容是实部为 0 的垂直线。



电容的 Bode 图



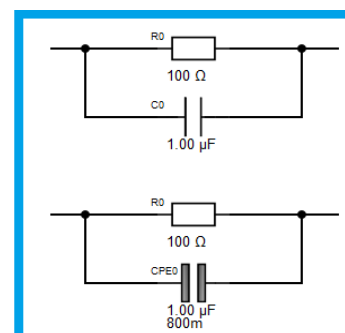
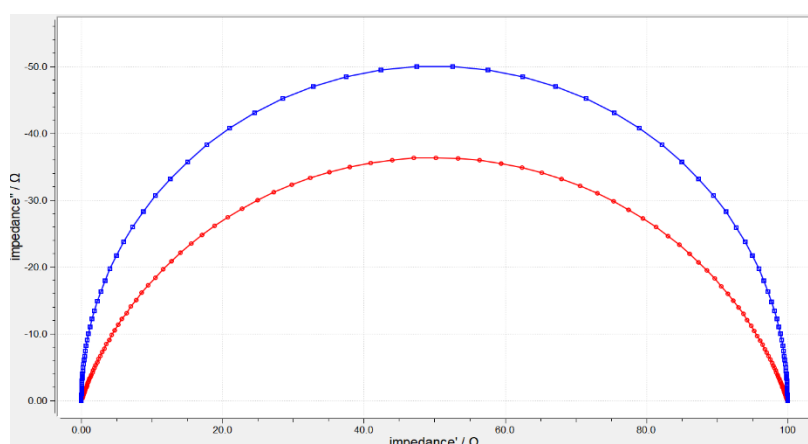
电容的 Nyquist 图

三 认识常相位角元件 CPE

1. CPE 的指数 α (或 n 值) 对应于偏转角

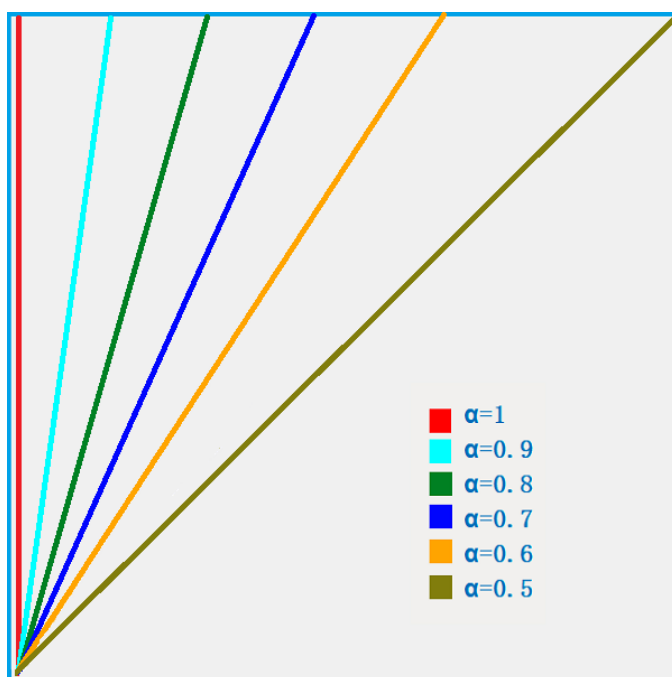
在实际的电化学体系中，紧密双电层往往都是非理想电容，目前用来解释这一现象的理论包括表面粗糙度，漏电电容，电流的不均匀分布（传输线模型）等理论，这种现象我们称之为弥散效应。

相对于理想电容电阻并联在复平面图上看到的对称半圆形状（半圆顶点的虚部值正好是实部值的 1/2），紧密双电层的电容在复平面图上会往第四象限偏转，其偏转角我们称为弥散角。在实际等效电路拟合中，通常使用 CPE 元件取代理想电容进行拟合。



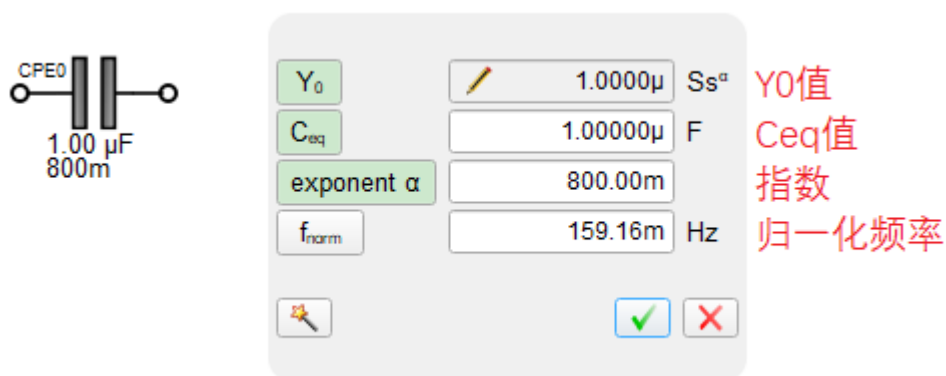
CPE 指数 α 为 0.8 和指数为 1 的电容与电阻并联的 Nyquist 图。

当 CPE 指数 $\alpha=1$ 的时候, CPE 等同于理想电容。指数 $\alpha<1$ 时, 开始以 $\alpha*90^\circ$ 偏转。当 CPE 元件的指数 $\alpha=0.5$ 时, 就成了 45° 角的 Warburg 扩散元件。CPE 的偏转角只和 α 大小有关不随频率变化, 这也是称之为常相位角的原因。



CPE 相位角随 α 值偏转

2. Zahner Analysis 的 CPE 元件里的特殊值 C_{eq} (单位 F) 和 Y_0 (单位 Ss^α , 大写 S 是西门子, 小写 s 是秒) 之间的关系。



在 Zahner Analysis ver. 3.2.0 及以上版本中, 我们在建等效电路时用到 CPE 元件的时候, 可以通过 edit 按钮轻松切换 CPE 值用 Y_0 还是 C_{eq} 来表示。先看 Y_0 的 CPE 公式:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-\alpha}$$

上述公式中 ω 是角频率, 单位是 Hz, 也就是 $1/s$, 在常用的 CPE 公式中, Y_0 单位是 Ss^α , 于是公式的右半部分的单位就是 Z_{CPE} 的阻抗单位欧姆 (Ω) 了。

常用的 CPE 计算公式中 Y_0 的单位是 Ss^α ，这个单位非常不好理解。于是在 Zahner Analysis 的 CPE 计算时，通过引入归一化角频率 ω_0 ，非常巧妙地直接将电容单位法拉 F 作为了 C_{eq} 的单位来表达 CPE 元件。这样 CPE 大小就可以直观的理解了。

Zahner Analysis 中 C_{eq} 的 CPE 公式：

$$Z_{CPE} = \frac{1}{\omega_0 * C_{eq}} \left(\frac{j\omega}{\omega_0} \right)^{-\alpha}$$

上述公式中的 C_{eq} 的单位是 F，电容的定义式是 $C=Q/U$ ，也就是 $C=(I*t)/U$ ，所以电容的单位 F 实际上就是 $(A*s)/V$ ， $\left(\frac{j\omega}{\omega_0} \right)^{-\alpha}$ 这部分由于 ω_0 的引入就没有单位了。 ω 单位是 $1/s$ ，所以分母 $\omega_0 * C_{eq}$ 的单位就是 $\frac{1}{s} * \frac{A*s}{V}$ ，简化翻转后为 V/A 即 Ω ，这样等式的整个右半部分的单位就是阻抗的单位 Ω 了。

Zahner Analysis 中 CPE 使用了归一化 ω_0 ，CPE 的阻抗公式为：

$$Z_{CPE} = \frac{1}{\omega_0 * C_{eq}} \left(\frac{j\omega}{\omega_0} \right)^{-\alpha} = \frac{1}{\omega_0^{(1-\alpha)} * C_{eq}} (j\omega)^{-\alpha}$$

而未使用归一化 ω_0 的常规的 CPE 阻抗公式为：

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-\alpha}$$

通过上面两个公式可以得到 Y_0 和 C_{eq} 关系式：

$$Y_0 = \omega_0^{(1-\alpha)} * C_{eq}$$

从上面这个中可以看到：

- 当 $\alpha=1$ 即 CPE 是理想电容的时候， Y_0 的数值等于 C_{eq} ，同时也等于 C 。
- 当归一化角频率 $\omega_0=1$ 即归一化频率 $f_{norm}=1/(2\pi)=0.159155\text{Hz}$ 时， Y_0 和 C_{eq} 数值相等。
- 在 $\alpha \neq 1$ 和 $\omega_0 \neq 1$ (即 $f_{norm} \neq 0.159155\text{Hz}$) 情况下： $Y_0 \neq C_{eq}$ 。

左图: $\alpha=1$ 时, $Y_0=C_{eq}$

中图: $\omega_0=1$ 即归一化频率
 $f_{norm}=1/(2\pi)=0.159155\text{Hz}$ 情况下, $Y_0=C_{eq}$

右图: $\alpha \neq 1$ 和 $\omega_0 \neq 1$ 情况下
 $Y_0 \neq C_{eq}$

四 计算工具

在新版本的 ZAHNER analysis 中, 我们还加入了有关理想电容和常相位角元件 CPE 计算的一些小工具:

• 第一个小工具

对于由理想电容 C 和电阻 R 组成 RC 并联电路来说,

存在公式 $2\pi * f * R * C = 1$ 公式中:

f 是 Nyquist 图半圆的顶点频率,

在小工具里 (右图) 输入并联的电阻值 R

软件可以自动计算得到理想电容 C 。

• 第二个小工具

等效电路拟合好之后, 分别把 R 和 CPE 的 Y_0 值并联值

转换成 R 和理想等效电容 C 的并联值, 并得到等效

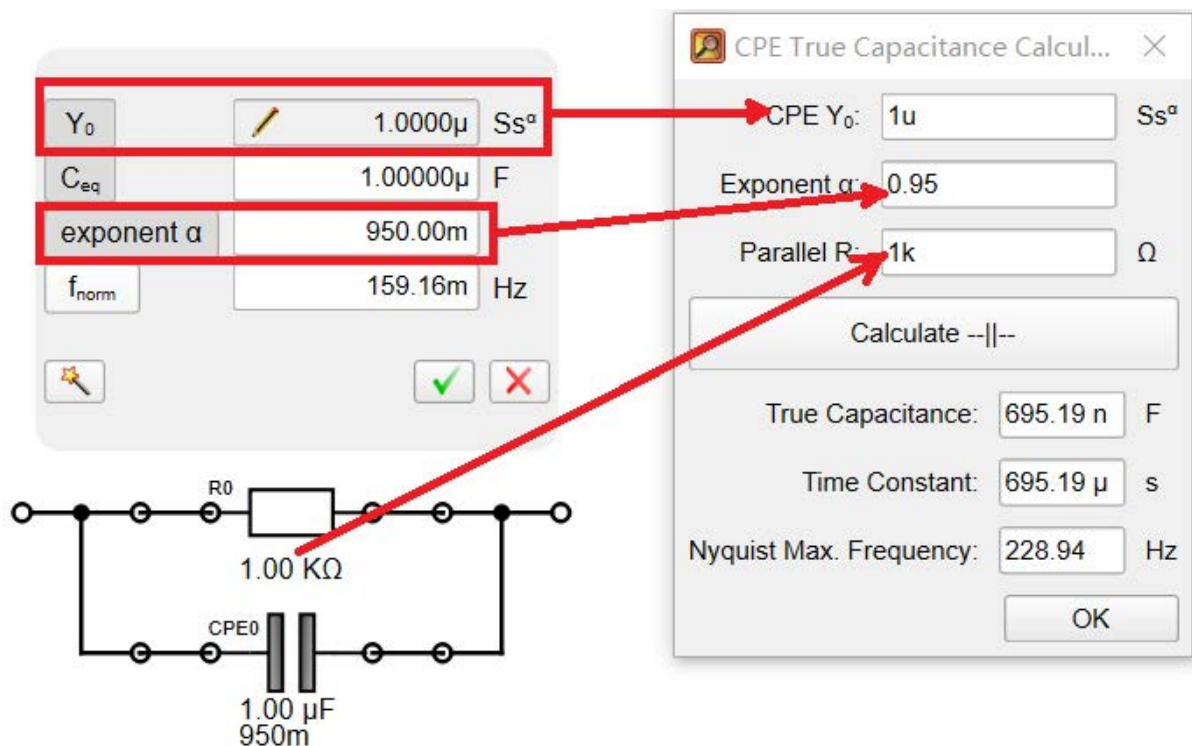
电容 C 的大小 (计算公式为 $C = \frac{(RY_0)^{\frac{1}{\alpha}}}{R}$)。

并同时计算出 Nyquist 图半圆的顶点频率 F , 以及 RC

并联电路的时间常数 τ 。

*此工具也适用于理想电容的 RC 计算, 这时需要将

Exponent α 指数设定为 1.



计算 CPE 的等效电容和顶点频率，以及时间常数的小工具

五 CPE 默认设置

Zahner Analysis 中可以对 CPE 默认参数进行设置 (如下图) :

这里将点击 $1/2\pi$ 按钮将 CPE reference frequency default 改成 $1/(2\pi)$ ，即归一化角频率 $\omega_0=1$ 。

还可以把 CPE 的默认数值显示为 Y_0 或 C_{eq} 。

