

交流阻抗谱原理及应用

AC Impedance Spectroscopy

Principles and Applications

史美伦 编著



A0945414

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

交流阻抗谱原理及应用/史美伦编著. —北京:国防工业出版社,2001.3

ISBN 7-118-02329-9

I.交… II.史… III.交流-阻抗-基本知识
IV.0328

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 30600 号

国防工业出版社出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号)

(邮政编码 100044)

北京奥隆印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 850×1168 1/32 印张 13 $\frac{3}{8}$ 355 千字

2001 年 3 月第 1 版 2001 年 3 月北京第 1 次印刷

印数:1-2000 册 定价:27.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

$$\omega = \frac{Z''}{Z' - R_A} \cdot \frac{R_A + R_B}{L} \quad (1-63)$$

代入式(1-61)后经整理可得

$$(Z' - R_A)^2 + \frac{R_A^2}{R_A + R_B}(Z' - R_A) + Z''^2 = 0$$

在等式两边加上 $\frac{1}{4} \left(\frac{R_A^2}{R_A + R_B} \right)^2$, 上式可写成

$$\left[Z' - \left(R_A - \frac{R_A^2}{2(R_A + R_B)} \right) \right]^2 + Z''^2 = \left[\frac{R_A^2}{2(R_A + R_B)} \right]^2 \quad (1-64)$$

这是圆心在实轴上 $R_A - \frac{R_A^2}{2(R_A + R_B)}$ 处, 半径为 $\frac{R_A^2}{2(R_A + R_B)}$ 的半圆的方程式, 但由于 $Z'' < 0$, 故式(1-64)是第四象限的半圆方程式。

总的说来, 对于上述复合电路, 如 $Z_F = R_A$, 则 Nyquist 图是一个半圆, 如果 Z_F 为 R_A 与另一元件并联, 使

$$Y_F = \frac{1}{R_A} + \frac{K}{1 + j\omega T} \quad (1-65)$$

则当 $K > 0, T > 0$ 时, 得到如图 1-10 形式的曲线。

对于由式(1-65)表示的复合元件, 总阻抗 Z 在高频段有一容抗弧, 低频段在第四象限有一感抗弧。曲线有两个极值: 一个极大值和一个极小值。阻抗谱有两个时间常数, 高频部分表示 R_A 和 R_B 并联组成的复合元件(其电阻为 $\frac{R_A R_B}{R_A + R_B}$)与电容 C 相并联组成的回路的充放电弛豫过程, 低频部分的时间常数表示感抗性质的弛豫过程。

多于两个时间常数的电路亦可如上讨论。

如果两个时间常数比较接近, 则两个半圆弧不能完全分开, 实际观察到的往往是这种情形。还有一种是分布时间常数的情形,

$$Y = Y' + jY'' \quad (1-5)$$

Y' 称为电导, Y'' 称为电纳。式中 j 为虚数单位 $\sqrt{-1}$, 或者

$$Y = |Y| e^{j\theta} = |Y| (\cos\theta + j\sin\theta) \quad (1-6)$$

$$|Y| = \sqrt{Y'^2 + Y''^2} \quad (1-7)$$

其倒数 Z 也是一个复数, 称为阻抗

$$Z = \frac{1}{Y} \quad (1-8)$$

按照复数倒数的规则

$$Z = \frac{Y' - jY''}{Y'^2 + Y''^2} \quad (1-9)$$

$$Y = \frac{Z' - jZ''}{Z'^2 + Z''^2} \quad (1-10)$$

为了使 Z 和 Y 的复平面表示都能取在第一象限, 我们采用与电工学不同的表示方法

$$Z = Z' - jZ'' \quad (1-11)$$

即在虚部 Z'' 前取负号。同样

$$Z = |Z| e^{-j\theta} \quad (1-12)$$

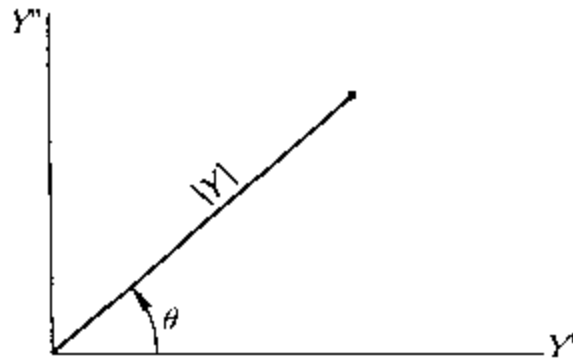
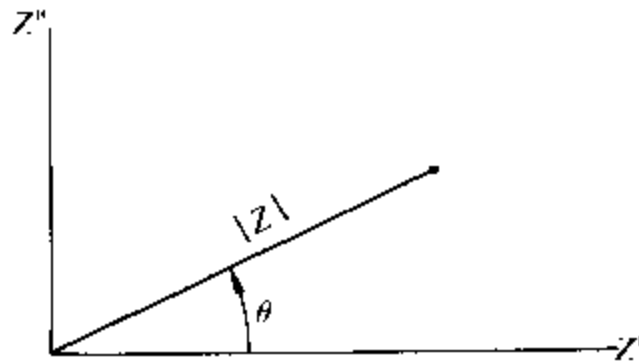
$$Z' = |Z| \cos\theta \quad (1-13)$$

$$Z'' = |Z| \sin\theta$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (1-14)$$

$$\operatorname{tg}\theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (1-15)$$

式中 Z' 称为电阻, Z'' 称为电抗。在有些文献中 Z' 称为 Z 的同相分量, Z'' 称为 Z 的正交分量。交流导纳 Y 和交流阻抗 Z 的复平面图分别如图 1-1 和图 1-2 所示。

图 1-1 交流导纳 Y 的复平面表示图 1-2 交流阻抗 Z 的复平面表示

1.2 集中参数元件

1.2.1 简单元件:电阻、电容和电感

常见的集中参数简单元件为电阻 R 、电容 C 和电感 L 。在对它们施以小振幅正弦波电压扰动信号 $V = V_m \sin \omega t$ 后,其电流响应的相位各不相同。对于电阻 R

$$I = \frac{V_m}{R} \sin \omega t \quad (1-16)$$

电流和电压的相位相同。对于电容 C

$$I = C \frac{dV}{dt} = \omega C V_m \cos \omega t = \omega C V_m \sin(\omega t + \frac{\pi}{2}) \quad (1-17)$$

即电流的相位超前电压 $\frac{\pi}{2}$ 。式(1-17)可写成

$$I = \omega C V_m (\sin \omega t \cos \frac{\pi}{2} + \cos \omega t \sin \frac{\pi}{2}) \quad (1-18)$$

对比式(1-4),得导纳

$$\begin{aligned} Y' &= 0, Y'' = \omega C \\ |Y| &= \omega C, \theta = \frac{\pi}{2} \end{aligned} \quad (1-19)$$

其阻抗 Z 则为

$$\begin{aligned} Z' &= 0, Z'' = \frac{1}{\omega C} \\ |Z| &= \frac{1}{\omega C}, \theta = \frac{\pi}{2} \end{aligned} \quad (1-20)$$

Z 称为容抗。对于电感 L

$$\begin{aligned} V &= L \frac{dI}{dt} \\ I &= \frac{V_m}{L} \int \sin \omega t dt = \frac{V_m}{\omega L} \sin(\omega t - \frac{\pi}{2}) \end{aligned} \quad (1-21)$$

即电流的相位落后于电压 $\frac{\pi}{2}$ 。对比式(1-4),得导纳

$$\begin{aligned} Y' &= 0, Y'' = \frac{1}{\omega L} \\ |Y| &= \frac{1}{\omega L}, \theta = -\frac{\pi}{2} \end{aligned} \quad (1-22)$$

对于阻抗

$$\begin{aligned} Z' &= 0, Z'' = \omega L \\ |Z| &= \omega L, \theta = -\frac{\pi}{2} \end{aligned} \quad (1-23)$$

Z 称为感抗,电容和电感合称电抗。

1.2.2 复合元件和简单电路

电阻、电容和电感等串联或并联在一起,构成简单的交流电路,也可以把它们串联或并联看成是一个整体,即一个复合元件。

1. R 和 C 串联电路

如果一个电路由一个电阻 R_s 和一个电容 C_s 串联而成,则整个电路的阻抗为

$$Z = Z_R + Z_C$$

由式(1-20)可知

$$Z = R_s - j \frac{1}{\omega C_s} \quad (1-24)$$

$$Z' = R_s, \quad Z'' = \frac{1}{\omega C_s}$$

由此可得

$$|Z| = \sqrt{R_s^2 + \left(\frac{1}{\omega C_s}\right)^2} = \frac{\sqrt{1 + (R_s C_s \omega)^2}}{\omega C_s} \quad (1-25)$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{1}{R_s C_s \omega} \quad (1-26)$$

由以上两式可见:

①在高频时,由于 ω 很大, $R_s C_s \omega \gg 1$, 于是 $|Z| \approx R_s$, $\operatorname{tg} \theta \approx 0$, 亦即 $\theta \approx 0$, 电流与电压的相位接近相等。整个电路相当于仅由电阻 R_s 组成。

②在低频时,由于 ω 很小,使 $R_s C_s \omega \ll 1$, 于是 $|Z| \approx \frac{1}{\omega C_s}$, $\operatorname{tg} \theta \approx \infty$, 亦即 $\theta \approx \frac{\pi}{2}$, 电流的相位比电压的相位接近于超前 $\frac{\pi}{2}$ 。整个电

路相当于由电容 C_s 组成。

处于高频和低频之间有一个特征频率 ω_c , 其值为

$$\omega_c = \frac{1}{R_s C_s} \quad (1-27)$$

当 $\omega = \omega_c$ 时, $\operatorname{tg}\theta = 1$, $\theta = \frac{\pi}{4}$, $|Z| = \sqrt{2}R_s$, 特征频率的倒数 $\omega_c^{-1} = \tau = R_s C_s$, 称为这一电路的时间常数。

将式(1-25)两边取对数, 得

$$\lg |Z| = \frac{1}{2} [1 + (R_s C_s \omega)^2] - \lg \omega - \lg C_s \quad (1-28)$$

在高频区, $R_s C_s \omega \gg 1$,

$$\lg |Z| \approx \lg R_s$$

以 $\lg \omega$ 为横轴, 以 $\lg |Z|$ 为纵轴作图, 此图称为 Bode 模图。在 Bode 模图中, 在高频区 $\lg |Z|$ 与频率无关, 得一纵坐标为 R_s 的水平直线。

在低频区, $R_s C_s \omega \ll 1$,

$$\lg |Z| \approx -\lg \omega - \lg C_s \quad (1-29)$$

故在 Bode 模图上为一斜率为 -1 的直线。

这两条直线的延长线的交点所对应的横坐标即为 $\lg \omega_c$, 其纵坐标为 $\lg R_s$ 。但 $\lg |Z|$ 的实际轨迹, 在 $\omega = \omega_c$ 时, 纵坐标应为 $0.15 + \lg R_s$ 。

相角 θ 随 $\lg \omega$ 变化的图形称为 Bode 相角图。在高频处 $\theta \approx 0$, 在低频处 $\theta = \frac{\pi}{2}$, 在 ω_c 处, $\theta = \frac{\pi}{4}$ 。由 ω_c 和 R_s 的值可确定 C_s 。

一般将 Bode 模图和 Bode 相角图放在一起, 合称 Bode 图, 如图 1-3。

除了 Bode 图外, 还有一种常用的表示阻抗的图, 称为复平面图或极坐标图。它把阻抗的实部用复平面的实轴来表示, 虚部用复平面的虚轴来表示。阻抗在复平面上表示时同时表示了它的模

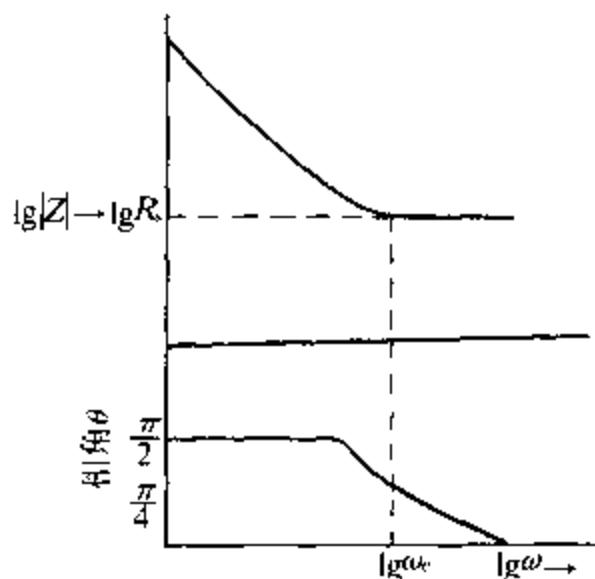


图 1-3 RC 串联电路的 Bode 图

和相角,故亦可称极坐标图。由于该图早期由 Argand 和 Nyquist 首先应用,故又称为 Argand 图或 Nyquist 图。在电化学界,由于 Sluyters 最早应用此图来研究电化学问题,故又称为 Sluyters 图。目前较流行的名称是复平面图或 Nyquist 图。它的优点是从图上曲线的形状可以直观地了解电路的性质,缺点是频率不能明显地表示在图上。若把 Bode 模图和 Bode 相角图合在一起,以 $\lg|Z|$ 为横坐标,以 θ 为纵坐标,频率不明显地表示出来,这样的图称为 Nicols 图。

R, C_s 串联电路的 Nyquist 图如图 1-4 所示。

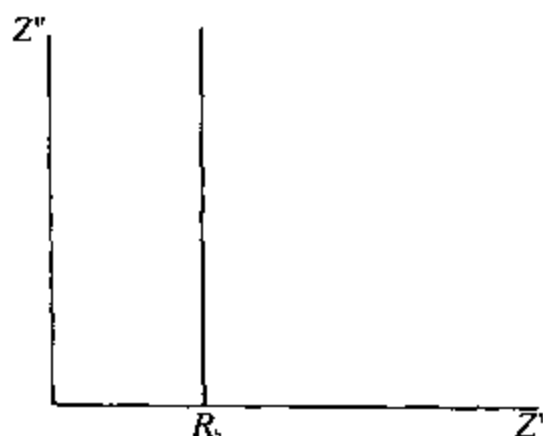


图 1-4 RC 串联电路的 Nyquist 图

2. R 和 C 并联的电路

RC 并联电路由 R_p 和 C_p 并联而成。并联电路的导纳为各元件导纳之和

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R_p} + j\omega C_p = \frac{1 + j\omega R_p C_p}{R_p} \quad (1-30)$$

故电路的阻抗为

$$Z = \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} = \frac{R_p}{1 + (\omega R_p C_p)^2} - j \frac{\omega R_p^2 C_p}{1 + (\omega R_p C_p)^2} \quad (1-31)$$

阻抗的实部和虚部分别为

$$Z' = \frac{R_p}{1 + (\omega R_p C_p)^2} \quad (1-32)$$

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

因此

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} = \frac{R_p}{\sqrt{1 + (\omega R_p C_p)^2}} \quad (1-33)$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{Z''}{Z'} = \omega R_p C_p \quad (1-34)$$

从以上两式可以看到,对于 R 和 C 的并联电路来说:

①在很低频率, $\omega R_p C_p \ll 1$ 时, $|Z| \approx R_p$, $\lg |Z| \approx \lg R_p$, 与频率无关。此时 $\theta \rightarrow 0$, 电路的阻抗相当于电阻 R_p 的阻抗。

②在很高频率, $\omega R_p C_p \gg 1$; $|Z| \approx \frac{1}{\omega C_p}$, $\lg |Z| \approx -\lg \omega - \lg C_p$,

在 Bode 模图中是一条斜率为 1 的直线, 在 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $|Z| \rightarrow 0$, $\theta \rightarrow \frac{\pi}{2}$ 。电路的阻抗相当于一个电容 C_p 的阻抗。

在高频与低频之间的特征频率 ω_c 处, $\omega_c R_p C_p = 1$, $\theta = \frac{\pi}{4}$ 。时间常数 $\tau = \omega_c^{-1} = R_p C_p$ 。在 $\omega = \omega_c$ 时

$$|Z| = \frac{R}{\sqrt{2}}$$

RC 并联电路的 Bode 图如图 1-5 所示。

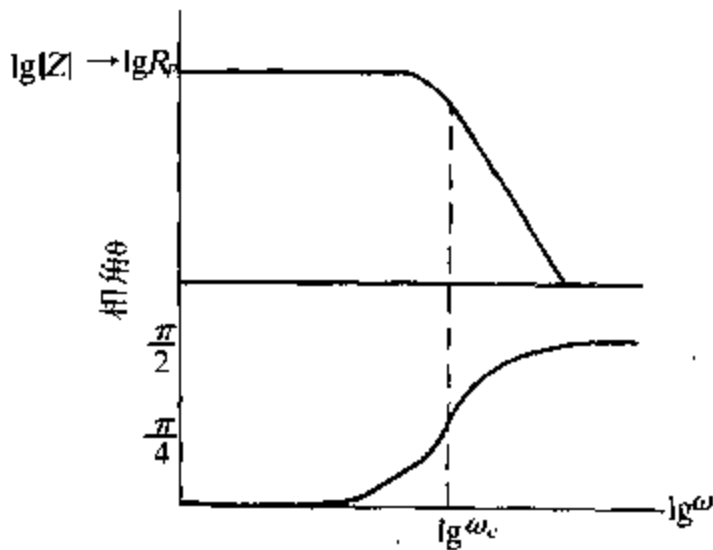


图 1-5 RC 并联电路的 Bode 图

RC 并联电路亦可由 Nyquist 图来表示, 如图 1-6。将式(1-34)代入式(1-32), 得

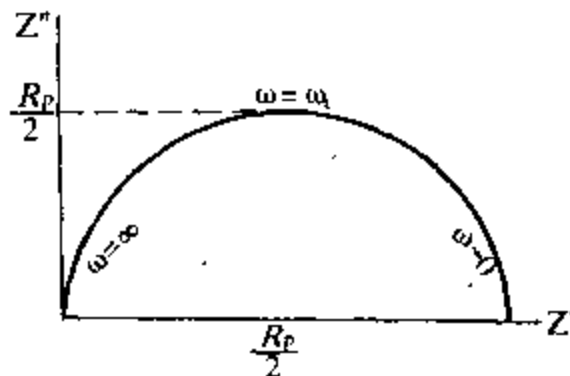


图 1-6 RC 并联电路的 Nyquist 图

$$Z'^2 - Z'R_p + Z''^2 = 0$$

在上式两边各加上 $\left(\frac{R_p}{2}\right)^2$, 上式成为

$$\left(Z' - \frac{R_p}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_p}{2}\right)^2 \quad (1-35)$$

这是一个圆的方程式, 其圆心在实轴上, 坐标为 $\left(\frac{R_p}{2}, 0\right)$, 半径为 $\frac{R_p}{2}$ 。由于 $Z'' > 0$, 式(1-35)实际上只代表第一象限的一个半圆。在 $\omega \rightarrow 0$ 时, 半圆与实轴相交于 $Z' = R_p$ 处; 在 $\omega \rightarrow \infty$ 时, 半圆与实轴相交于原点。在半圆的最高点, $Z'' = Z'$, $\text{tg}\theta = 1$, $\theta = \frac{\pi}{4}$, 该点相应于 $\omega = \omega_c$ 。从半圆确定了 R_p 和 ω_c 后即可根据关系式

$$C_p = \frac{1}{\omega_c R_p} \quad (1-36)$$

求出 C_p 。

如果将 R_p 与 C_p 的并联电路再串联一个电阻 R_s , 其电路的阻抗为

$$Z = R_s + \frac{R_p}{1 + j\omega R_p C_p} \quad (1-37)$$

其 Bode 图如图 1-7 所示。其模图相当于图 1-5 向上平移了 R_s 。式(1-35)应改为

$$\left[Z' - \left(R_s + \frac{R_p}{2}\right)\right]^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_p}{2}\right)^2 \quad (1-38)$$

其 Nyquist 图仍为以 $\frac{R_p}{2}$ 为半径的半圆, 圆心坐标为 $\left(R_s + \frac{R_p}{2}, 0\right)$ 。

3. R 和 L 串联电路

整个电路阻抗为

$$Z = Z_R + Z_L = R_s + j\omega L \quad (1-39)$$

$$|Z| = \sqrt{R_s^2 + \omega^2 L^2} \quad (1-40)$$

$$\operatorname{tg}\theta = -\frac{\omega L}{R_s} \quad (1-41)$$

在高频时, ω 很大, $\operatorname{tg}\theta \approx -\infty$, 即 θ 为 $-\frac{\pi}{2}$ 。此时, 整个电路相当于仅由电感组成。在低频时, ω 很小, $\operatorname{tg}\theta$ 趋于零, 即 $\theta \approx 0$ 。此时, 整个电路相当于仅由纯电阻 R_s 组成。

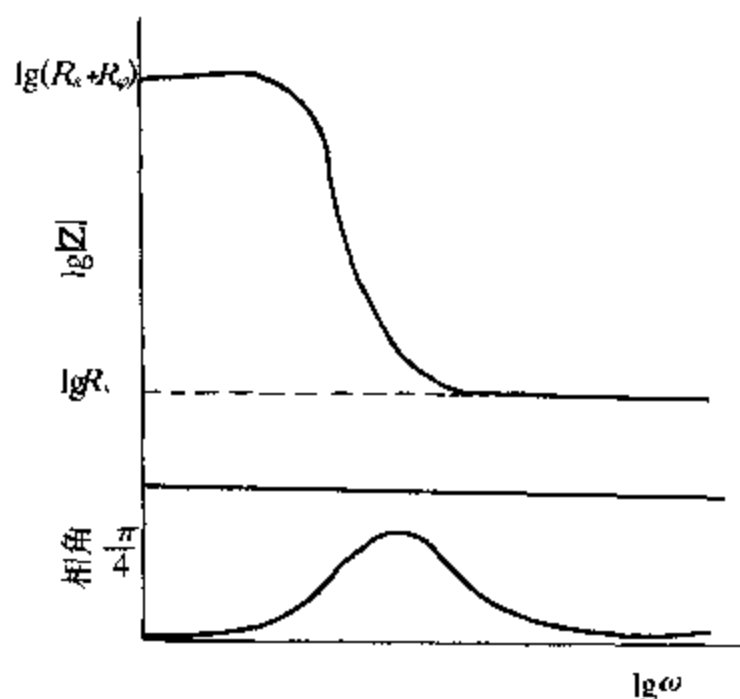


图 1-7 上述电路的 Bode 图

在高频极限和低频极限的中间情况时, 有一特征频率 ω_c , 其值为 $\frac{R_s}{L}$, 此时, $\theta = \frac{\pi}{4}$, $|Z| = \sqrt{2} R_s$ 。特征频率 ω_c 的倒数 τ 称为这个电路的时间常数

$$\tau = \frac{L}{R_s} \quad (1-42)$$

将式(1-40)两边取对数, 得

$$\lg |Z| = \frac{1}{2} \lg [R_s^2 + \omega^2 L^2] \quad (1-43)$$

当 ω 很大时,

$$\lg |Z| \approx \lg \omega L$$

当 ω 很小时,

$$\lg |Z| \approx \lg R_s$$

两条直线的交点对应的横坐标即为 $\lg \omega_c$, 纵坐标为 $\lg \sqrt{2} R_s$ 。

4. R 和 L 并联电路

R_p 和 L_p 并联电路的阻抗 Z' 为

$$Z = \left(\frac{1}{R_p} + \frac{1}{j\omega L_p} \right)^{-1} = \frac{R_p}{1 + \left(\frac{R_p}{\omega L_p} \right)^2} + j \frac{R_p^2 / \omega L_p}{1 + \left(\frac{R_p}{\omega L_p} \right)^2} \quad (1-44)$$

$$Z' = \frac{R_p}{1 + \left(\frac{R_p}{\omega L_p} \right)^2} \quad (1-45)$$

$$Z'' = \frac{-\frac{R_p^2}{\omega L_p}}{1 + \left(\frac{R_p}{\omega L_p} \right)^2} \quad (1-46)$$

$$|Z| = \frac{R_p}{\sqrt{1 + \left(\frac{R_p}{\omega L_p} \right)^2}} \quad (1-47)$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{Z''}{Z'} = \frac{-R_p}{\omega L_p} \quad (1-48)$$

在 R_p 和 L_p 并联电路的 Bode 图中, 在高频极限, $\lg |Z| = R_p$; 在低频极限, $\lg |Z| = \omega L_p$ 。在高频区和低频区的中间存在 ω_c , 在

ω_c 处, $\operatorname{tg}\theta = -1, \theta = -\frac{\pi}{4}$ 。时间常数 $\tau = \frac{1}{\omega_c} = \frac{R_p}{L_p}$ 。在 $\omega = \omega_c$ 处,

$$|Z| = \frac{R}{\sqrt{2}}$$

再看 Nyquist 图, 将式(1-48)代入式(1-45), 经整理和配方后得

$$\left(Z' - \frac{R_p}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_p}{2}\right)^2 \quad (1-49)$$

这是一个以 $\left(\frac{R_p}{2}, 0\right)$ 为圆心, 以 $\frac{R_p}{2}$ 为半径的圆的方程, 形式上同式(1-35)完全相同。但实际上, 由式(1-49)作出的 Nyquist 图与式(1-35)的图有两点重要差别:

①对于 R_p 和 L_p 并联电路, $Z' > 0, Z'' < 0$, 故式(1-49)的圆为在第四象限的半圆。

②由式(1-44)可知, 当 $\omega \rightarrow 0$ 时, $Z \approx 0$, 在 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $Z = R_p$, 与 R_p 和 C_p 并联电路的情况刚好相反。对于 R_p 和 C_p 并联电路, 原点为高频极限时半圆与实轴的交点, 在低频处, Z' 渐大, 直到低频极限 $\omega \rightarrow 0$ 时, Z' 为最大, 交实轴于 R_p 处。对于 R_p 和 L_p 并联, 原点为低频极限时半圆与实轴的交点, 在高频极限, 半圆与实轴再次相交于 R_p 处。

对于 R_s 和 $R_p L_p$ 并联电路串联的情况和前面 R_s 和 $R_p C_p$ 并联电路串联的情况相同。其半圆的方程为

$$\left[Z' - \left(R_s + \frac{R_p}{2}\right)\right]^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_p}{2}\right)^2 \quad (1-50)$$

1.2.3 两个时间常数的电路

与 Bode 图相比, Nyquist 图的优点是能以半圆形式形象地显示电路的各组成部分或电路所代表的实际过程的时间常数。对于实际存在的更复杂的电路或者更复杂的过程, 这一优点就更明显了。如果电路中的两个组成部分或它所代表的两个过程的时间常数相

差很大,在 Nyquist 图中就会在不同频区出现两个半径不同圆心不同的半圆,它们可能是相切或相割的。

1. 复合的阻容并联电路

复合的阻容并联电路如图 1-8 所示。

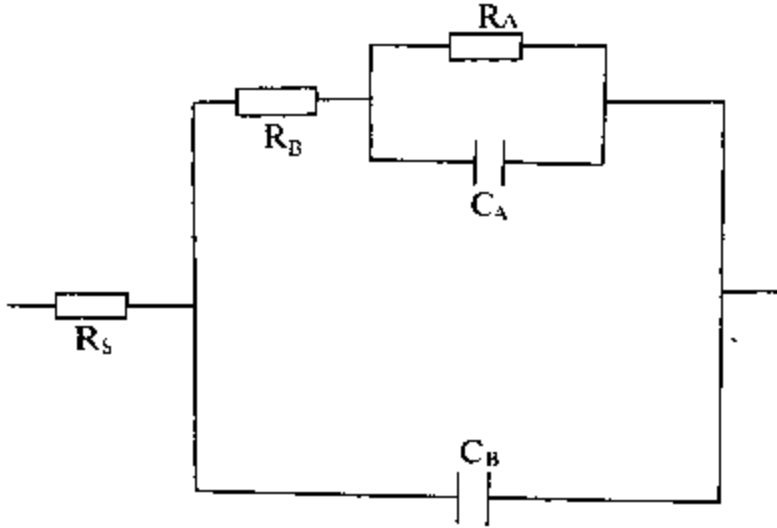


图 1-8 复合的阻容并联电路图

令 Z_F 表示由 C_A 和 R_A 并联后再与 R_B 串联组成的复合元件, 则

$$Z_F = R_B + \frac{R_A}{1 + j\omega R_A C_A} \quad (1-51)$$

整个电路总的 Z 为

$$Z = R_s + \frac{Z_F}{1 + j\omega Z_F C_B} \quad (1-52)$$

将式(1-51)代入式(1-52)得

$$Z = R_s + \frac{R_A + R_B + j\omega R_A R_B C_A}{1 + j\omega R_A (C_A + C_B) + j\omega R_B C_B + (j\omega)^2 R_A R_B C_A C_B} \quad (1-53)$$

令 $\tau_A = R_A C_A$, $\tau_B = R_B C_B$, 若 $C_A \gg C_B$, 即 $R_A C_A \gg R_B C_B$, $\tau_A \gg \tau_B$, 则式(1-53)可简化为

$$Z = R_s + \frac{R_A + R_B + j\omega R_A R_B C_A}{1 + j\omega R_A C_A + (j\omega)^2 R_A R_B C_A C_B} \quad (1-54)$$

在高频下, ω 很大, 忽略不含 ω 的项, 可得到

$$Z_{\text{高频}} \approx R_s + \frac{R_B}{1 + j\omega R_B C_B} \quad (1-55)$$

在低频下, ω 很小, 忽略含 ω^2 的项, 可得到

$$Z_{\text{低频}} \approx R_s + R_B + \frac{R_A}{1 + j\omega R_A C_A} \quad (1-56)$$

因此, 在两个时间常数相差很大的情况下, Nyquist 图由两个表示容抗的半圆组成, 第一个半圆的圆心在实轴上 $R_s + \frac{R_B}{2}$ 处, 半径为 $\frac{R_B}{2}$, 第二个半圆的半径为 $\frac{R_A}{2}$, 圆心在实轴上 $R_s + R_B + \frac{R_A}{2}$ 处, 如图 1-9 所示。

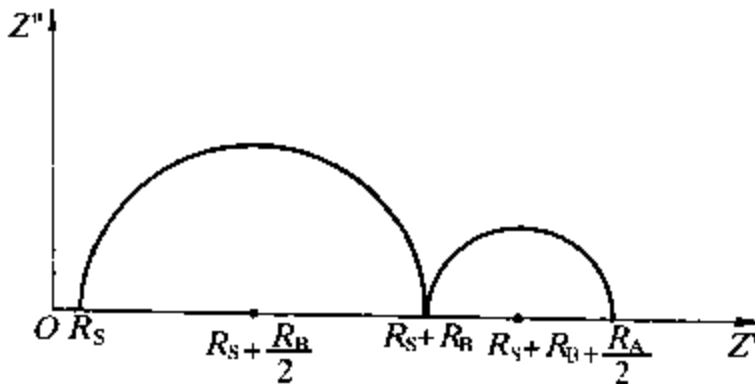


图 1-9 复合的阻容并联电路的 Nyquist 图

2. 电容和电感并联的复合电路

电阻、电容和电感并联的复合电路其总阻抗为

$$Z = R_s + \frac{R_A(R_B + j\omega L)}{R_A + R_B + j\omega(L + R_A R_B C) - \omega^2 L R_A C} \quad (1-57)$$

令 $\tau_A = R_A C$, $\tau_B = L/R_B$, 若 $\tau_B \gg \tau_A$, 上式可简化为

$$Z - R_s = \frac{R_A(R_B + j\omega L)}{R_A + R_B + j\omega L - \omega^2 LR_A C} \quad (1-58)$$

在高频条件下, ω 很大, 忽略不含 ω 项, 得

$$Z - R_s \approx \frac{j\omega LR_A}{j\omega L - \omega^2 LR_A C} = \frac{R_A}{1 + j\omega R_A C} \quad (1-59)$$

其 Nyquist 图是在第一象限的半径为 $\frac{R_A}{2}$ 的半圆, 圆心坐标为 $(R_s + \frac{R_A}{2}, 0)$, 如图 1-10 所示。

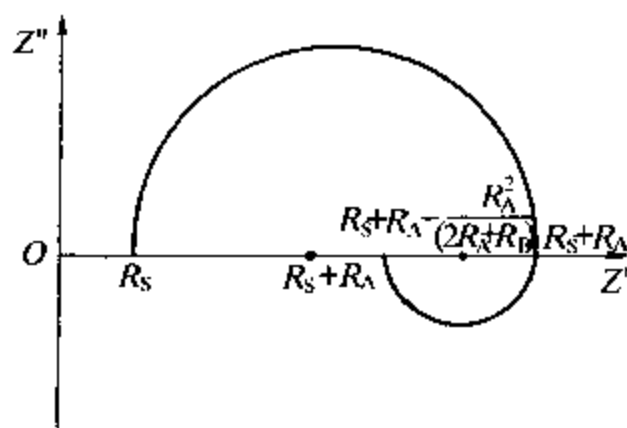


图 1-10 电阻、电容和电感并联复合电路的 Nyquist 图

在低频条件下, ω 很小, 忽略 ω^2 项, 得

$$Z - R_s \approx \frac{R_A(R_A + R_B + j\omega L) - R_A^2}{R_A + R_B + j\omega L} \quad (1-60)$$

令 $Z - R_s$ 的实部为 Z' , 虚部为 Z'' , 则

$$Z' = R_A - \frac{R_A^2(R_A + R_B)}{(R_A + R_B)^2 + \omega^2 L^2} \quad (1-61)$$

$$Z'' = -\frac{\omega LR_A^2}{(R_A + R_B)^2 + \omega^2 L^2} \quad (1-62)$$

由以上两式可得

$$\omega = \frac{Z''}{Z' - R_A} \cdot \frac{R_A + R_B}{L} \quad (1-63)$$

代入式(1-61)后经整理可得

$$(Z' - R_A)^2 + \frac{R_A^2}{R_A + R_B}(Z' - R_A) + Z''^2 = 0$$

在等式两边加上 $\frac{1}{4} \left(\frac{R_A^2}{R_A + R_B} \right)^2$, 上式可写成

$$\left[Z' - \left(R_A - \frac{R_A^2}{2(R_A + R_B)} \right) \right]^2 + Z''^2 = \left[\frac{R_A^2}{2(R_A + R_B)} \right]^2 \quad (1-64)$$

这是圆心在实轴上 $R_A - \frac{R_A^2}{2(R_A + R_B)}$ 处, 半径为 $\frac{R_A^2}{2(R_A + R_B)}$ 的半圆的方程式, 但由于 $Z'' < 0$, 故式(1-64)是第四象限的半圆方程式。

总的说来, 对于上述复合电路, 如 $Z_F = R_A$, 则 Nyquist 图是一个半圆, 如果 Z_F 为 R_A 与另一元件并联, 使

$$Y_F = \frac{1}{R_A} + \frac{K}{1 + j\omega T} \quad (1-65)$$

则当 $K > 0, T > 0$ 时, 得到如图 1-10 形式的曲线。

对于由式(1-65)表示的复合元件, 总阻抗 Z 在高频段有一容抗弧, 低频段在第四象限有一感抗弧。曲线有两个极值: 一个极大值和一个极小值。阻抗谱有两个时间常数, 高频部分表示 R_A 和 R_B 并联组成的复合元件(其电阻为 $\frac{R_A R_B}{R_A + R_B}$)与电容 C 相并联组成的回路的充放电弛豫过程, 低频部分的时间常数表示感抗性质的弛豫过程。

多于两个时间常数的电路亦可如上讨论。

如果两个时间常数比较接近, 则两个半圆弧不能完全分开, 实际观察到的往往是这种情形。还有一种是分布时间常数的情形,

对于这种情形,时间常数是频率的连续函数,这种情形类似于 1.3 节将讨论的分布参数电路的情形。在实测曲线中可看到压扁的半圆或转向的半圆,半圆的圆心移向实轴下方,实际上就是 1.3 节将讨论的常相角元件(CPE)的情况。

1.3 分布参数的等效元件

1.3.1 传输线

与集中参数元件不同,所谓分布参数电路是指电阻、电容和电感沿整个导线分布的情况。对于分布参数电路,还要考虑导线间的电容和电导。均匀传输线即电阻和电感以及导线间的电导和电容均匀地沿其全部长度分布的传输线。下面讨论中以 r 和 L 代表一条二线线路单位长度内的电阻和电感,以 g 和 C 代表其单位长度内的电导和电容。假定线中的 r 、 g 、 L 和 C 各参数都是常数。

传输线导线间的电压和导线内的电流在每一时刻,在线路各不同点上是不同的,所以电压和电流是两个自变量——时间 t 和从线路上选为始点的某点算起的距离 x 的函数。

假定在某一时刻、在离始点距离为 x 的某点,上电压和电流分别为 u 和 i 。那么,在同一时刻、在与始点相距 $x + dx$ 的某点上,电压和电流将分别为 $u + \frac{\partial u}{\partial x} dx$ 和 $i + \frac{\partial i}{\partial x} dx$ 。它们之间满足下列两个偏微分方程

$$-\frac{\partial u}{\partial x} = ri + L \frac{\partial i}{\partial t} - \frac{\partial i}{\partial x} = gu + C \frac{\partial u}{\partial t} \quad (1-66)$$

通过这两个方程,结合初始条件和边界条件可以求得电压和电流作为 x 和 t 的函数。

对于较简单的情形, L 和 g 为零。上式两个方程可以结合在一起,得到

$$-C \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left(\frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial r}{\partial x} - r \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} \right) \quad (1-67)$$

式中 r 、 C 等均为距离 x 的函数。经 Laplace 变换后,得常微分方程

$$r^2 \frac{d^2 u(s)}{dx^2} - r \frac{dr}{dx} \frac{du(s)}{dx} - r^3 C s u(s) = 0 \quad (1-68)$$

对于 r 和 C 为 x 的简单函数的情形,上述方程是变形的 Bessel 方程,可以求得解析解。De Levie 在研究粗糙表面和多孔电极时,提出如图 1-11 所示 V 形槽的传输线模型,该模型和上述方程形式相同。其解的特点是,根据 V 形槽几何特征的不同,阻抗 Z 的相角为在 $\frac{\pi}{2} \sim \frac{\pi}{4}$ 之间的某一定值。

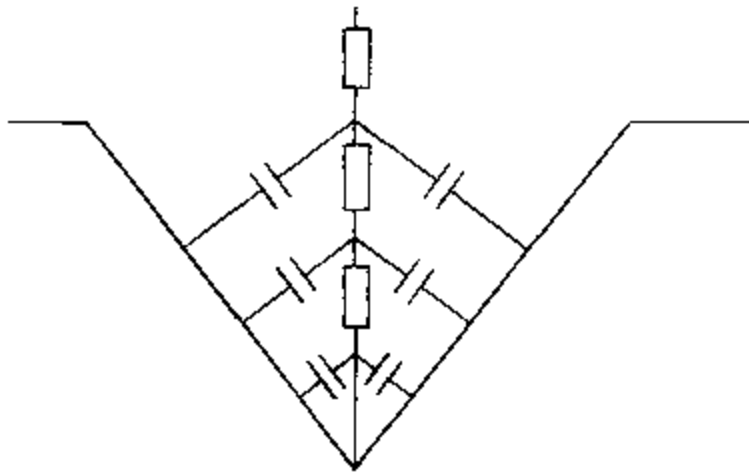


图 1-11 V 形槽传输线模型

图 1-12 为 Scheider 提出的分支型传输线,其分支程度可以是

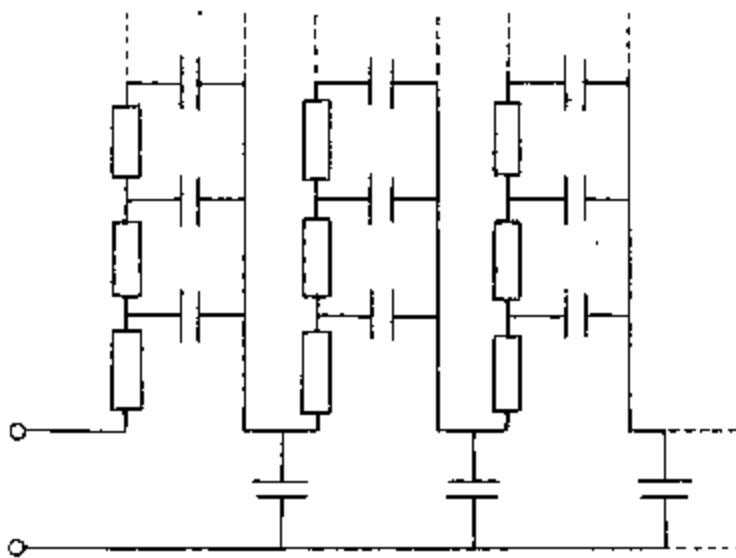


图 1-12 分支型传输线

无限的。令单位长度的串联阻抗为 Z , 单位长度的并联导纳为 y , 则整个电路可用图 1-13 来表示。其阻抗 Z_T 可用繁分数来表示

$$Z_T = \frac{1}{y + \frac{1}{Z + \frac{1}{y + \dots}}} \quad (1-69)$$

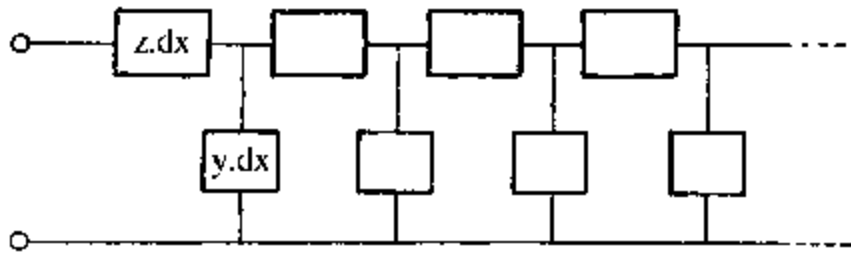


图 1-13 分支型传输线的等效电路

对于无限传输线, 繁分数满足下列函数方程

$$Z_T = \frac{1}{y + \frac{1}{Z + Z_T}} \quad (1-70)$$

或

$$Z_T = -\frac{Z}{2} + \sqrt{\frac{Z^2}{4} + \frac{Z}{y}} \quad (1-71)$$

在 $dx \rightarrow 0$ 的极限下, $Z, y \rightarrow 0$, 但 Z/y 为有限, 故

$$Z_T = \sqrt{\frac{Z}{y}}$$

总 Z 表示一传输线, $A = A(j\omega)^{1/2}$, y 为一纯电容, $y = j\omega C$, 则

$$Z_T = \sqrt{\frac{A}{C}} (j\omega)^{-3/4} \quad (1-72)$$

从上面的讨论可见, 各种传输线相当于一个相角为一定的阻抗元件, 这个与整个分布参数电路等效的元件称为常相角元件 (Constant Phase Element, 简称 CPE)。必须注意的是, 对于非均匀传输

线,其等效元件不能用常相角元件来表示。

1.3.2 常相角元件

常相角元件的阻抗和导纳的一般表达式是

$$Z = \frac{1}{Y_0} \omega^{-n} \left(\cos \frac{n\pi}{2} - j \sin \frac{n\pi}{2} \right) \quad (1-73)$$

$$Y = Y_0 \omega^n \left(\cos \frac{n\pi}{2} + j \sin \frac{n\pi}{2} \right) \quad (1-74)$$

$$0 < n < 1, \theta = \frac{n\pi}{2}$$

必须注意的是,集中参数元件 R、C、L 可以分别看成是常相角元件 CPE 的三个特殊情况:

$$n = 0, Y_0 \text{ 相当于 } \frac{1}{R}, Z \text{ 相当于 } R$$

$$n = 1, Y_0 \text{ 相当于 } C, Y = j\omega C, Z = -j \frac{1}{\omega C}$$

$$n = -1, Y_0 \text{ 相当于 } \frac{1}{L}, Y = \frac{-j}{\omega L}, Z = j\omega L$$

令 Q 表示常相角元件,则当 R 和 Q 并联时

$$\left. \begin{aligned} Y &= \frac{1}{R} + Y_0 \omega^n \left(\cos \frac{n\pi}{2} + j \sin \frac{n\pi}{2} \right) \\ Y' &= \frac{1}{R} + Y_0 \omega^n \cos \frac{n\pi}{2} \\ Y'' &= Y_0 \omega^n \sin \frac{n\pi}{2} \end{aligned} \right\} \quad (1-75)$$

在导纳复平面上,是一条斜率为 $\operatorname{tg} \frac{n\pi}{2}$ 的直线,当 $\omega = 0$ 时,这一直线与实轴相交于 $Y' = \frac{1}{R}$ 处。可以证明,与 Y' 、 Y'' 相应的 Z' 、 Z'' 之间存在下列关系:

$$Z' Z'' = \frac{1}{Y_0 \omega^n}$$

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + \left(Z'' + \frac{R}{2} \operatorname{ctg} \frac{n\pi}{2}\right)^2 = \left(\frac{R}{2} \frac{1}{\sin \frac{n\pi}{2}}\right)^2 \quad (1-76)$$

这是一个圆的方程,圆心的坐标为 $\left(\frac{R}{2}, -\frac{R}{2} \operatorname{ctg} \frac{n\pi}{2}\right)$, 半径为 $\frac{R}{2} \frac{1}{\sin \frac{n\pi}{2}}$ 由于阻抗表达式为 $Z = Z' - jZ''$, 因此曲线为复阻抗平

面第一象限上的一段圆弧,这段圆弧在 $\omega = \infty$ 时通过原点,在 $\omega = 0$ 时与实轴相交于 $Z' = R$ 处,如图 1-14 所示。

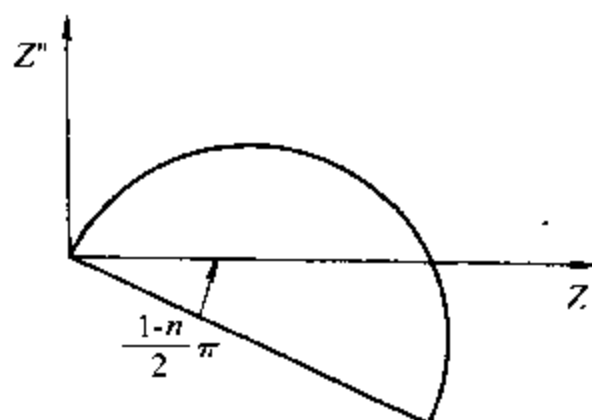


图 1-14 RQ 并联的导纳和阻抗复平面图

从图 1-14 可见,复阻抗平面图上的一段圆弧可看成是压扁了的半圆,也可以看成是圆心在第四象限的一个偏转了的半圆的一部分。这一结果可以与分数维几何相联系(见 7.5 节和 8.1 节)。

对于 R 与 Q 串联的情形,

$$\left. \begin{aligned} Z &= R + \frac{\omega^{-n}}{Y_0} \cos \frac{n\pi}{2} - j \frac{\omega^{-n}}{Y_0} \sin \frac{n\pi}{2} \\ Z' &= R + \frac{\omega^{-n}}{Y_0} \cos \frac{n\pi}{2} \\ Z'' &= \frac{\omega^{-n}}{Y_0} \sin \frac{n\pi}{2} \end{aligned} \right\} \quad (1-77)$$

在阻抗平面上得到一斜率为 $\operatorname{tg} \frac{n\pi}{2}$ 的直线, 这条直线在 $\omega = \infty$ 时交 Z' 轴于 $Z' = R$ 处。据此可求得对应的导纳的实部和虚部, 它们之间有如下关系

$$\left(Y' - \frac{1}{2R} \right)^2 + \left(Y'' + \frac{1}{2R} \operatorname{ctg} \frac{n\pi}{2} \right)^2 = \left(\frac{1}{2R} \frac{1}{\sin \frac{n\pi}{2}} \right)^2 \quad (1-78)$$

这是一个圆心坐标为 $\left(\frac{1}{2R}, -\frac{1}{2R} \operatorname{ctg} \frac{n\pi}{2} \right)$, 半径长度等于 $\frac{1}{2R} \frac{1}{\sin \frac{n\pi}{2}}$ 的圆的方程式。由于 $Y' \geq 0, Y'' \geq 0$, 因此实际轨迹是第一象限的一段圆弧, 这段圆弧在 $\omega = 0$ 时通过原点, 在 $\omega = \infty$ 时, 与实轴相交于 $Y' = \frac{1}{R}$ 处。

在上面讨论的基础上, 可以定义三个与常相角元件有关的复合元件, 它们称为弧形元件(见图 1-15)。图 1-15(a) 为 EARC 元件, 图 1-15(b) 为 ZARC 元件, 图 1-15(c) 为 YARC 元件。

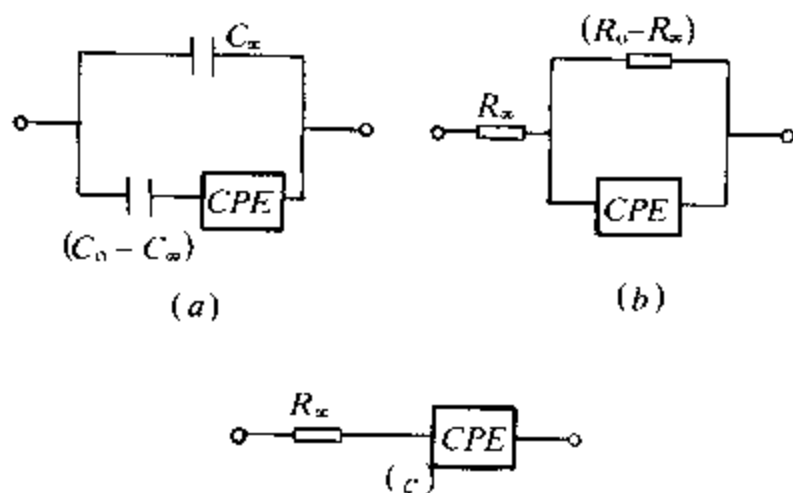


图 1-15 弧形元件

EARC 元件最早由 Cole 在研究介电系统时提出。 C_0 表示 $\omega \rightarrow 0$ 的极限时的电容, C_∞ 表示高频极限时的电容。EARC 在 Cole-Cole 图上为一压扁弧。

ZARC 元件在 Nyquist 图上是一压扁的弧。YARC 元件在复导纳平面上是一压扁的弧, 它们的共同特点是阻抗 Z 是有下列形式的关系式

$$Z = \frac{K}{1 + (j\omega\tau)^\alpha} \quad 0 < \alpha < 1 \quad (1-79)$$

近来, 指数 α 常被与分数维几何的维数相联系, 用以研究固体电极表面的分形结构(见 7.5 节和 8.1 节)。

1.3.3 双曲元件

对于分布参数电路的等效元件, 除常相角元件外, 常见的还有双曲元件。双曲元件分成双曲正切元件 T 和双曲余切元件 O。

双曲正切元件 T 的阻抗 Z_T 为

$$Z_T = \frac{1}{Y_0 \sqrt{2\omega}} \left[\frac{\sinh Z + \sin Z}{\cosh Z + \cos Z} - j \frac{\sinh Z - \sin Z}{\cosh Z + \cos Z} \right] \quad (1-80)$$

上式亦可写成

$$Z_T = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-1/2} \tanh(B \sqrt{j\omega}) \quad (1-81)$$

式(1-80)中 $Z = B \sqrt{2\omega}$ 。双曲正切元件 T 的导纳为

$$Y_T = Y_0 (j\omega)^{1/2} \coth(B \sqrt{j\omega}) \quad (1-82)$$

式中 \sinh 、 \cosh 、 \tanh 、 \coth 分别为双曲正弦, 双曲余弦、双曲正切和双曲余切函数。

双曲正切元件阻抗的实部 Z'_T 和虚部 Z''_T 分别为

$$Z'_T = \frac{1}{Y_0 \sqrt{2\omega}} \frac{\sinh Z + \sin Z}{\cosh Z + \cos Z} \quad (1-83)$$

$$Z''_{\tau} = \frac{1}{Y_0 \sqrt{2\omega}} \frac{\sinh Z - \sin Z}{\cosh Z + \cos Z} \quad (1-84)$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\sinh Z - \sin Z}{\sinh Z + \sin Z} \quad (1-85)$$

θ 是频率的函数, 频率不同, θ 不同。

当 Z 的数值较大时, 例如 $Z \geq 10$ 时, Z'_{τ} 和 Z''_{τ} 的双曲函数分数部分接近于 1, 此时

$$Z_{\tau} \approx \frac{1}{Y_0 \sqrt{2\omega}} (1 - j) \quad (1-86)$$

与以后要得到的 Warburg 阻抗(见 1.4 节)相同。

当 Z 的数值较小时, 例如 $Z < 0.1$ 时,

$$Y_{\tau} \approx Y_0 \sqrt{\frac{\omega}{2}} \left[\frac{2}{j} + j \frac{Z}{3} \right] = \frac{Y_0}{B} + j\omega \frac{Y_0 B}{3} \quad (1-87)$$

此时 Z_{τ} 相当于一个电阻 R 与一个电容 C 并联。

$$Y_{\tau} = \frac{1}{Z_{\tau}} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (1-88)$$

$$R = \frac{B}{Y_0}, C = \frac{Y_0 B}{3}$$

双曲余切元件 O 的阻抗 Z_0 为

$$Z_0 = \frac{1}{Y_0 \sqrt{2\omega}} \left[\frac{\sinh Z - \sin Z}{\cosh Z - \cos Z} + j \frac{\sinh Z + \sin Z}{\cosh Z - \cos Z} \right] \quad (1-89)$$

上式亦可写成

$$Z_0 = \frac{1}{Y_0} (j\omega)^{-1/2} \operatorname{coth}(B \sqrt{j\omega}) \quad (1-90)$$

式中 $Z = B \sqrt{2\omega}$ ，双曲余切元件 O 的导纳为

$$Y_O = Y_0(j\omega)^{1/2} \tanh(B \sqrt{j\omega}) \quad (1-91)$$

双曲余切元件的实部 Z'_O 和虚部 Z''_O 分别为

$$Z'_O = \frac{1}{Y_0 \sqrt{2\omega}} \left[\frac{\sinh Z - \sin Z}{\cosh Z - \cos Z} \right] \quad (1-92)$$

$$Z''_O = \frac{1}{Y_0 \sqrt{2\omega}} \left[\frac{\sinh Z + \sin Z}{\cosh Z - \cos Z} \right] \quad (1-93)$$

$$\operatorname{tg} \theta = \frac{\sinh Z + \sin Z}{\sinh Z - \sin Z} \quad (1-94)$$

有的文献中双曲正切元件与双曲余切元件恰与前述定义相反，即以导纳为双曲正切函数时称为双曲正切元件，导纳为双曲余切函数时称为双曲余切元件。按此定义，双曲正切元件 T 的导纳 Y_T 为

$$Y_T(j\omega) = Y_0 \sqrt{j\omega} \tanh[B \sqrt{j\omega}] \quad (1-95)$$

即

$$Y_T(j\omega) = Y_0 \sqrt{\frac{\omega}{2}} \left[\frac{\sinh Z - \sin Z}{\cosh Z + \cos Z} + j \frac{\sinh Z + \sin Z}{\cosh Z + \cos Z} \right] \quad (1-96)$$

双曲余切元件 O 的导纳 Y_O 为

$$Y_O = Y_0 \sqrt{j\omega} \coth[B \sqrt{j\omega}] \quad (1-97)$$

即

$$Y_O = Y_0 \sqrt{\frac{\omega}{2}} \left[\frac{\sinh Z + \sin Z}{\cosh Z - \cos Z} + j \frac{\sinh Z - \sin Z}{\cosh Z - \cos Z} \right] \quad (1-98)$$

1.4 等效电路

交流阻抗谱的实际应用在于对于一些物质或系统在不同频率下施以小振幅正弦电信号并测量其电响应。把实测的结果画成 Bode 图或 Nyquist 图,将参数元件组成的电路或分布参数电路的交流阻抗谱进行比较,便可把这些物体或系统的电过程用由各种元件串、并联组成的电路来模拟,这种用来模拟的电路称为等效电路。荷兰学者 Boukamp 设计了一套完整的得到等效电路的方法(详见 6.3 节)。

另外,也可以从系统进行的过程的特征出发来推测等效电路。例如,一个电化学系统是由两个电极和电极间的电解质所组成的。可以从系统中进行的电过程把这样一个系统认为是一个复合元件,这个元件可称为电化学元件或电解元件。最简单的情况是在元件两极间施加直流电压时没有直流电流通过,元件像一个电容器,这相当于理想极化或阻塞电极的情况。稍复杂的情况是有电荷越过电极和电解质之间的电容,在电极与电解质之间转移。

由于电荷在电极和电解质之间的传递,使电解质中离子分布不均匀,从而发生扩散过程。扩散过程是一个与电荷传递过程相继的过程,其效果相当于一个与电荷传递电阻 R_{ct} 相串联的阻抗,这一阻抗称为扩散阻抗或 Warburg 阻抗。

一般来说,在系统中发生的相继过程可用元件间的串联来表示,系统中发生的平行过程可用元件间的并联来表示。在不了解元件的性质时,可以笼统地称之为阻抗元件(如扩散阻抗等),因为阻抗元件可以包括电阻、电容、电感甚至常相角元件等其他分布参数等效元件。

在寻找一个系统的等效电路时,应尽可能从已了解的系统中发生过程的情况出发来进行推测,然后再根据实测的 Bode 图或 Nyquist 图来进行核对。只有在完全不了解系统中进行的过程的情况时,才直接从实测图形来进行剖析。因为,同一事件的等效电

路不是唯一的。可以举出许多在全部频率范围内具有相同阻抗的电路来。例如：

1. 图 1-16 中三个分别具有电感和电容的电路是等价的, 其中有的电路元件是负值的, 电路元件参数直接标在图上。应该指出的是, 对于实际体系来说, 负电阻的情况是时有发生, 即曲线可能出现在 Nyquist 图的第二象限中。

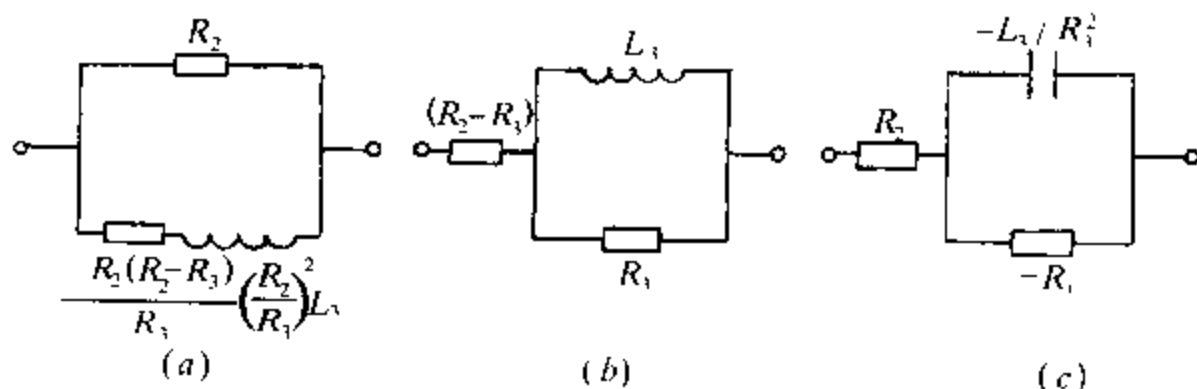


图 1-16 几个等价电路举例

2. 图 1-17 中三个更复杂的电路也是等价的。这三个电路的元件参数之间有下列关系：

i. Voigt \rightarrow Maxwell

$$\left. \begin{aligned} C_a &= \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2} \\ C_b &= \frac{R_1 C_1 - R_2 C_2}{(C_1 + C_2)(R_1 + R_2)^2} \\ R_a &= R_1 + R_2 \\ R_b &= \frac{R_1 R_2 (R_1 + R_2)(C_1 + C_2)^2}{(R_1 C_1 - R_2 C_2)^2} \end{aligned} \right\} \quad (1-99)$$

ii. Maxwell \rightarrow Voigt

$$C_{1,2} = 2C_a \left(1 \mp \frac{R_b/R_a - C_a/C_b + 1}{k^{1/2}} \right)^{-1} \quad (1-100)$$

式中

$$k = \left(\frac{C_a}{C_b} + \frac{R_b}{R_a} + 1 \right)^2 - 4 \frac{C_a R_b}{C_b R_a}$$

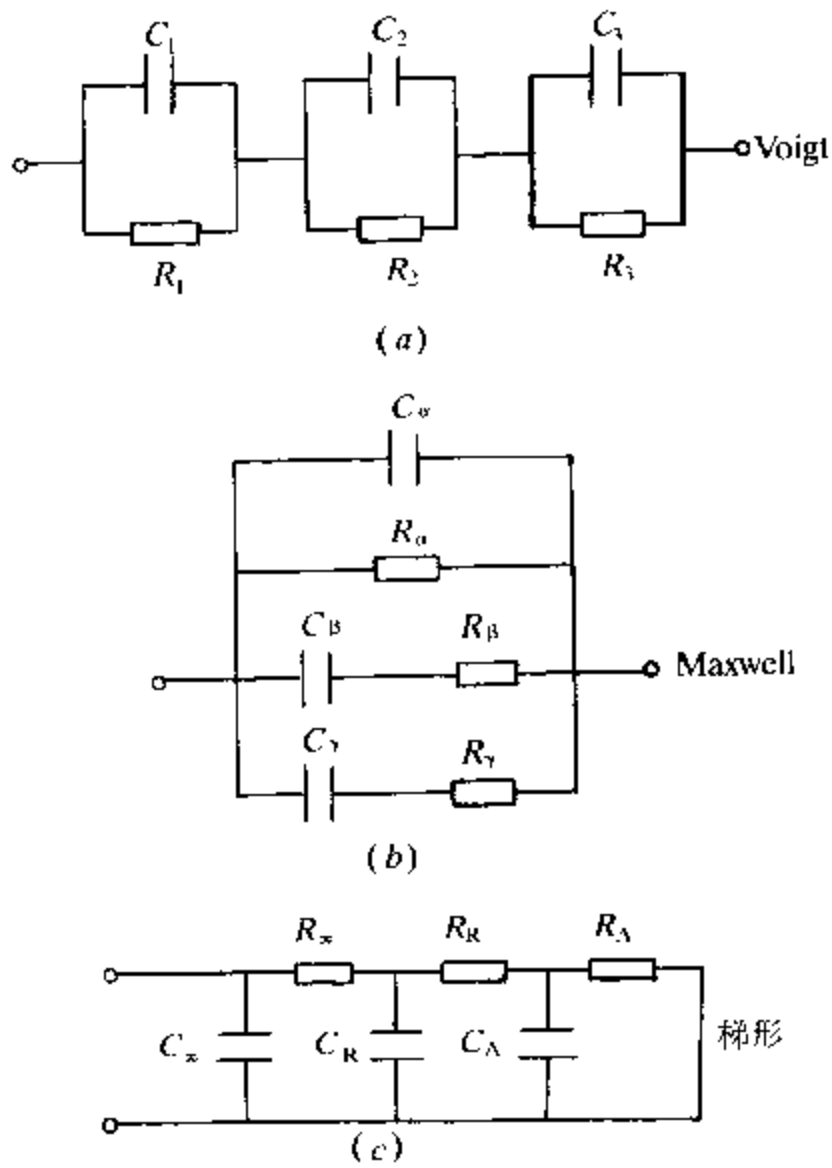


图 1-17 几个更复杂的等价电路举例

此处 $R_{1,2}$ 与 $C_{1,2}$ 之间的关系定义为 $R_1 C_1 > R_2 C_2$ 。

iii. Maxwell → 梯形

$$\left. \begin{aligned} C_\infty &= C_a \\ R_\infty &= \frac{R_a R_b}{R_a + R_b} \\ R_R &= C_b \left(\frac{R_a + R_b}{R_a} \right)^2 \\ R_R &= \frac{R_a^2}{R_a + R_b} \end{aligned} \right\} \quad (1-101)$$

iv. 梯形→Maxwell

$$\left. \begin{aligned} C_a &= C_\infty \\ R_a &= R_\infty + R_R \\ C_b &= \left(\frac{R_a}{R_\infty + R_R} \right)^2 C_R \\ R_b &= \frac{R_\infty}{R_R} (R_\infty + R_R) \end{aligned} \right\} \quad (1-102)$$

一般说来,串联电路可以变换成并联等效电路,并联电路亦可变换成串联等效电路。Damaskin 提出了变换的一般办法。

假设有一个串联 RC 电路,我们希望得到有相同阻抗的唯一并联电路。对于并联电路,

$$\frac{1}{Z} = R_p + j\omega C_p \quad (1-103)$$

而对于串联组合,

$$\frac{1}{Z} = \frac{\omega C}{\omega RC - j} = \frac{\omega C(\omega RC + j)}{(\omega RC)^2 + 1} \quad (1-104)$$

定义 $\omega_p = (\omega RC)^2$, 则

$$\frac{1}{Z} = \frac{\omega_p/R}{\omega_p + 1} + \frac{j\omega_p C}{\omega_p + 1} \quad (1-105)$$

这样,便得到

$$R_p = R \left(\frac{\omega_p + 1}{\omega_p} \right), \quad C_p = \frac{C}{\omega_p + 1} \quad (1-106)$$

反过来,假定有一个并联电路,而我们想要的是它的串联等效电路,转换公式是

$$R = \frac{R_p}{\omega_p + 1}, \quad C = \left(\frac{\omega_p + 1}{\omega_p} \right) C_p \quad (1-107)$$

式中 $\omega_p = (\omega R_p C_p)^2$ 。

这些公式使我们很容易设计等效电路和转换等效电路。我们可以把并联等效电路转换成串联等效电路,然后把 R_s 和 C_s 分离开来(R_s 为串联等效电路的电阻, C_s 为串联等效电路的电容)。在第五、六章中我们还将看到它的应用。

1.5 与阻抗有关的函数

从历史上看,阻抗概念在 19 世纪 80 年代首先由 O Heaviside 提出。不久, A E Kennely 尤其是 C P Steinmetz 引进了阻抗向量图解和复数表示。实际上,复数表示仅仅是表示电阻和电抗具有不同相角而已,也就是说,对于电压信号,电流响应有没有滞后或超前而已。对于很高电阻系统或电介质,电容本身也可以用复数来表示,一般惯用的是介电常数 ϵ ,它也可表示成复数。

历史上常用的与阻抗有关的函数有四个,除阻抗和导纳外,另外两个是介电常数(又称电介函数) ϵ 和它的倒数模函数 $M = \epsilon^{-1}$ 。模函数首先由 Schrama 在 1957 年提出,在 60 年代和 70 年代用得很多,当时甚至有“模谱”的提法。复介电常数是 40 年代由 Cole 推广的,他们提出了介电常数的复平面图,即著名的 Cole - Cole 图。

四个与阻抗有关的函数之间的关系如下:

	M	Z	Y	E
M	M	μZ	μY^{-1}	E^{-1}
Z	μ^{-1}	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} E^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	μE
E	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	E

其中 $\mu = j\omega C_C$, 其中 C_C 为电容器的电容,在历史上,四个复函数的实部和虚部的一般表示法为

$$Z = R - jX$$

$$Y = G + jB$$

$$M = M' + jM''$$

$$\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$$

在历史上,还用无量纲的规范函数,最早用在电介函数上,无量纲的规范电介函数定义为

$$K = \frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty}$$

当 $\omega \rightarrow 0$ 时, $x \rightarrow 1$; 当 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $x \rightarrow 0$ 。式中 ϵ 和 ϵ_s 分别为光学介电常数和静介电常数。对于阻抗,也有类似的规范函数

$$I_Z = \frac{Z_Z - R_\infty}{R_0 - R_\infty}$$

当 $\omega \rightarrow 0$ 时, $I_Z \rightarrow 1$; 当 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $I_Z \rightarrow 0$ 。式中 R_∞ 和 R_0 分别为 $\omega \rightarrow \infty$ 和 $\omega \rightarrow 0$ 时的电阻。

由于两者形式相同,曾定义了统一的规范阻纳函数

$$I_k = \frac{U_k - U_{k\infty}}{U_{k0} - U_{k\infty}}$$

式中 $k = \epsilon$ 或 $k = Z$ 。 $U_\epsilon = \epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$, $U_Z = Z = Z' + jZ''$ 。

应用统一的阻纳函数 I_k , 介电常数 ϵ 和阻抗 Z 分别有如下的关系式

$$\epsilon = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) I_\epsilon$$

$$Y_\epsilon = i\omega C_C \epsilon$$

$$Y_\epsilon = \{i\omega C_C [\epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) I_\epsilon]\}^{-1}$$

及

$$Z = R_\infty + (R_0 - R_\infty) I_Z$$

$$Y_Z = Z^{-1}$$

$$\epsilon_Z = \{i\omega C_C [R_\infty + (R_0 - R_\infty) I_Z]\}^{-1}$$

统一后的阻纳函数 Y 与阻抗函数和电介函数之间的关系由下所示

电导系统 ($k = Z$)	统一系统	电介系统 ($k = \epsilon$)
M	μI_k	Y
Z	I_k	ϵ
Y	I_k^{-1}	M
ϵ	$(\mu I_k)^{-1}$	Z

此处 $\mu = j\omega C_0$

参 考 文 献

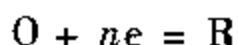
- 1 Sluyters M - Rehlach. J H Sluyters in *Electroanalytical Chemistry*. New York: 1970, vol. 4
- 2 A Le Mehaute, G. Crepy *Solid State Ionics*. 1983, 9&10:17
- 3 A K Joncher. *Phys. Thin Films*. 1980, 11:202
- 4 P G Bruce, A R West, D P Almond. *Solid State Ionics*. 1982, 7:75
- 5 D P Almond, A R West. *Solid State Ionics*. 1983, 9&10:277
- 6 B A Boukamp, G A Wiegers. *Solid State Ionics*. 1983, 9&10:1193
- 7 J Schruma. Ph. D. Thesis, University of Leiden, Netherlands, 1957
- 8 J R Macdonald(Ed). *Impedance Spectroscopy*. New York: John Wiley & Sons. 1987
- 9 B B Damaskin. *The Principles of current Methods for the study of Electrochemical Reactions*. New York: McGraw - Hill. 1967

第二章 电化学阻抗谱

2.1 电化学阻抗^[1~5]

交流阻抗谱方法最早是在电化学领域里得到广泛深入的应用,这一方法及其理论是在电化学方面系统的应用中得到发展的。因此,本章以较大的篇幅较详尽地阐述交流阻抗谱方法在基础电化学如电极动力学等中应用的理论和实践,该方法在应用电化学如腐蚀防腐、化学电源及电镀等方面的应用将留待第八、九章来进行讨论。

电化学系统由电极和电解质(一般是溶液)两部分组成。电化学反应是复相化学反应,其一般形式为



式中 O 为化合物的氧化态, R 为其对应的还原态, e 为电子, n 为氧化还原反应转移的电子数。最简单的情况是, O 和 R 都在溶液里,电极在电化学反应中仅仅作为电子的供体的受体。

即使对于这种最简单的情况,整个反应过程也是复杂的,它由很多步骤组成:

- ① O 从溶液本体迁移到电极/溶液界面;
- ② O 在电极表面上的吸附;
- ③ 在电极上得到电子,还原成 R;
- ④ R 从电极表面解吸;
- ⑤ R 从电极/溶液界面迁移到溶液本体。

步骤②~④称为活化过程,步骤①和⑤称为传质过程。整个过程称为法拉第过程。

电极/溶液界面具有双电层结构,它相当于一个电容器。当电极电位改变时,双电层电容要充电或放电。电容的充电或放电称为非法拉第过程。

电化学动力学主要研究电化学反应的各个中间步骤(反应机理)及其速率。研究电化学过程有各种稳态和暂态的方法。交流阻抗方法是一种准稳态方法,它可以提供稳态和暂态的信息(见第四章)。

对于最简单的情况,一个电化学系统可以形象地用 Randles 等效电路来表示。等效电路由溶液电阻 R_s 、双层电容 C_d 、电荷传递电阻 R_{ct} 组成,它反映了活化过程的特征。 Z_w 称为 Warburg 阻抗,它反映了传质过程的特征。包括活化过程和传递的阻抗称为法拉第阻抗 Z_F ,它由 R_{ct} 和 W 串联而成,因此总阻抗 Z 为

$$Z = R_s + \frac{1}{\frac{1}{Z_F} + j\omega C_d} = R_s + \frac{Z_F}{1 + j\omega C_d Z_F} \quad (2-1)$$

式中

$$Z_F = Z_w + R_{ct} \quad (2-2)$$

在这一等效电路中,串联表示相继的过程,并联表示平行的过程。活化过程和传质过程是相继的,整个法拉第过程与双电层的充电过程是平行的。

与传质过程有关的 Warburg 阻抗的实部和虚部是相同的,都与 $\omega^{-1/2}$ 成正比,因此可写成

$$Z_w = \sigma\omega^{-1/2} - \sigma\omega^{-1/2}j \quad (2-3)$$

式中 σ 为比例常数。式(2-3)可写为

$$Z_w = \sigma\omega^{-1/2}(1 - j) \quad (2-3')$$

把式(2-3)代入式(2-2),然后再把所得结果代入式(2-1)中,得到

$$Z = R_s + \frac{R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2} - j\omega C_d (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2 + \sigma^2 C_d + \sigma\omega^{-1/2}}{\sigma\omega^{-1/2}(d+1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2} \quad (2-4)$$

这是一个很复杂的式子。在高频下, $\sigma\omega^{1/2} C_d$ 很小, $R_{ct} \gg \sigma\omega^{-1/2}$ 式(2-4)可简化为

$$Z = R_s + \frac{R_{ct} - j\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} \quad (2-5)$$

其实部和虚部分别为

$$Z' = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2}$$

$$Z'' = \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2}$$

从这一对方程式消去 ω , 可得

$$\left(Z' - R_s - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2} \right)^2$$

因此, 在 Nyquist 图上为一半圆, 圆心在实轴上, 半圆和实轴在 $Z' = R_s$ 和 $Z' = R_s + R_{ct}$ 两点相交, 半圆的直径为 R_{ct} (见图 2-1)。

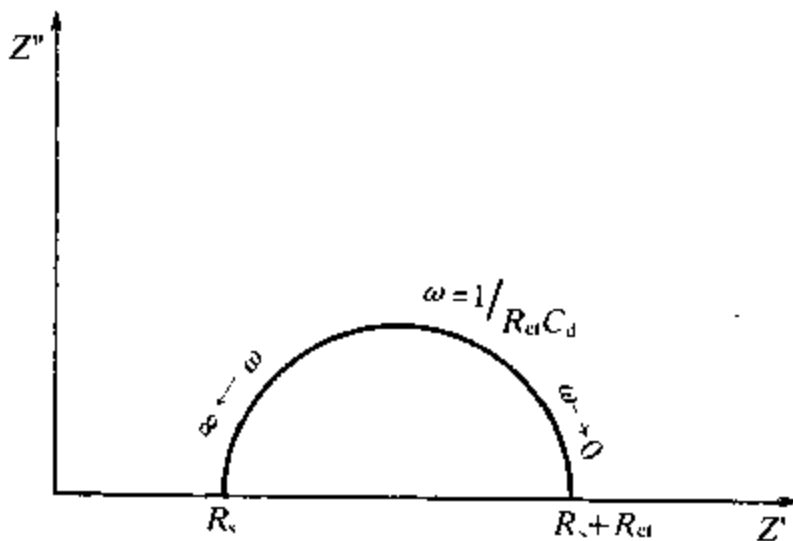


图 2-1 Randles 等效电路在高频极限下的 Nyquist 图

在低频极限下, $\omega \rightarrow 0$, 式(2-4)的实部和虚部分别简化为

$$Z' = R_s + R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}$$

$$Z'' = \sigma\omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_d$$

从两式中消去 ω , 可得

$$Z'' = Z' - R_s - R_{ct} + 2\sigma^2 C_d$$

在 Nyquist 图上是一条直线, 其斜率为 1(与实轴成 45° 夹角), 外推直线与实轴相交于 $R_s + R_{ct} - 2\sigma^2 C_d$ 。

实际系统为上述两种极限情况的中间情况, 其 Nyquist 图如图 2-2 所示。

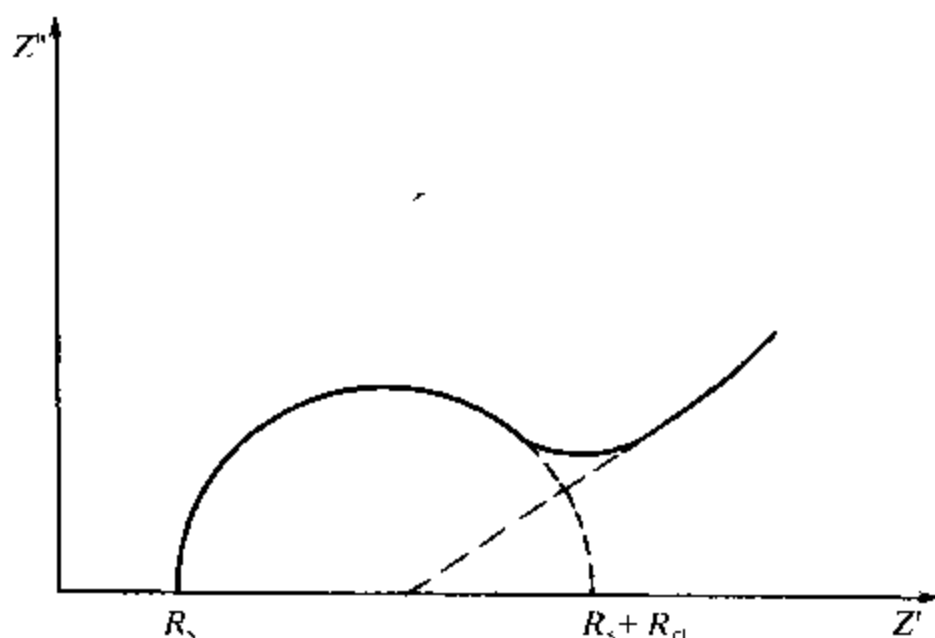


图 2-2 Randles 等效电路的 Nyquist 图

在得到 R_{ct} 后, 可由半圆最高点处的频率 ω^* 求得 C_d

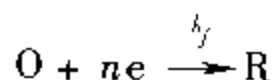
$$C_d = \frac{1}{\omega^* R_{ct}}$$

Randles 等效电路表示了最典型的电化学过程, 对于没有吸附、没有成膜及其他固相过程的系统, 均可应用。在 Randles 等效电路中, 主要讨论其法拉第过程。

2.2 电化学动力学简述

2.2.1 稳态条件下的电荷传递动力学^[6]

所谓稳态,就是指系统的状态不随时间变化,
设电化学反应为



在电化学中,反应速率用电流密度 i 来表示

$$i = -nFv \quad (2-6)$$

式中 v ——反应速率;

n ——反应中转移的电子数;

F ——法拉第常数。

根据质量作用定律,

$$-i/nF = k_f C_o^s \quad (2-7)$$

反应速率常数 k_f 与电极电位有关。 C_o^s 为氧化态 O 在电极表面的浓度。

实际上,在电极表面上的反应是双向进行的,即



正向反应电流为 i_f , 反向反应电流为 i_b , 实际观察到的电流为

$$-i = i_f - i_b$$

因此由式(2-7)得

$$-i = nF(k_f C_o^s - k_b C_b^s) \quad (2-9)$$

按照活化络合物理论,反应速率常数 k_f 和 k_b 与电位的关系是

$$k_f = k_f^0 \exp(-\alpha nFE/RT) \quad (2-10)$$

$$k_b = k_b^0 \exp[(1 - \alpha)nFE/RT] \quad (2-11)$$

由式(2-10)和(2-11)得

$$-i = nF \{ C_o^s k_f^0 \exp(-\alpha nFE/RT) - C_R^s k_b^0 \exp[(1 - \alpha)nFE/RT] \} \quad (2-12)$$

在平衡时, $E = E_e$, 总电流 $i = 0$, 在电极/溶液界面不存在浓度梯度, 因此

$$\begin{aligned} C_o^b k_f^0 \exp(-\alpha nFE_e/RT) &= C_R^b k_b^0 \exp[(1 - \alpha)nFE_e/RT] \\ &= i_0/nF \end{aligned} \quad (2-13)$$

式中 C_o^b 、 C_R^b 为 OR 的本体浓度, i_0 为交换电流。利用式(2-14)消去式(2-12)中的 k_f^0 和 k_b^0 , 可得

$$-i = i_0 \{ (C_o^s/C_o^b) \exp(-\alpha nF\eta/RT) - (C_R^s/C_R^b) [\exp(1 - \alpha)nF\eta/RT] \} \quad (2-14)$$

式中 η 为过电位, η 为

$$\eta = E - E_e \quad (2-15)$$

在某一特定电位 E^0 时

$$k_f = k_b = k^0 \quad (2-16)$$

此时

$$k_f^0 \exp(-\alpha nFE^0/RT) = k_b^0 \exp[(1 - \alpha)nFE^0/RT] = k^0 \quad (2-17)$$

这一电位 E^0 称为系统的标准电位。通过标准电位 E^0 和标准反应速率常数 k^0 , k_f 和 k_b 可表示为

$$\begin{aligned} k_f &= k^0 \exp[-\alpha nF(E - E^0)/RT] \\ k_b &= k^0 \exp[(1 - \alpha)nF(E - E^0)/RT] \end{aligned} \quad (2-18)$$

由式(2-17)可得

$$E^0 = \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln(k_f^0/k_b^0) \quad (2-19)$$

由式(2-13)可得

$$i_0 = nfk^0(C_O^b)^{1-\alpha}(C_R^b)^\alpha \quad (2-20)$$

令

$$i_o^0 = nFk^0 \quad (2-21)$$

则

$$i_0 = i_o^0(C_O^b)^{1-\alpha}(C_R^b)^\alpha \quad (2-22)$$

2.2.2 传质过程动力学

传质过程包括扩散、迁移和对流。在本书的绝大部分中,只考虑扩散过程,即由于浓度梯度引起的物质输运。

扩散过程的规律可总结为两个 Fick 定律。

Fick 第一定律:

$$\frac{i}{nF} = J_O = -D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2-23)$$

$$\frac{-i}{nF} = J_R = -D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right)_{x=0} \quad (2-24)$$

式中 J_O 和 J_R 分别是 O 和 R 的流量, D_O 和 D_R 为 O 和 R 的扩散系数, x 表示扩散方向。简单的模型是把式(2-23)和式(2-24)变成

$$-J_i = \frac{D_i}{\delta_i} (C_i^s - C_i^b) \quad (2-25)$$

式中 i 为 O 或 R, δ_i 称为扩散层厚度。由式(2-25), 电流密度 i 与浓度 C 之间可建立如下关系

$$i/nF = \frac{D_O}{\delta_O}(C_O^b - C_O^s) = -\frac{D_R}{\delta_R}(C_R^b - C_R^s) \quad (2-26)$$

式(2-23)和式(2-24)是 i 和 C 之间的微分关系。为了应用方便, Reimuth^[7]得到了 C 和 i 之间的积分关系, 这是一个很有用的关系

$$\left. \begin{aligned} C_O(o, t) &= C_O^b + \frac{1}{nF(\pi D_O)^{1/2}} \int_0^t \frac{i(u)}{(t-u)^{1/2}} du \\ C_R(o, t) &= C_R^b - \frac{1}{nF(\pi D_R)^{1/2}} \int_0^t \frac{i(u)}{(t-u)^{1/2}} du \end{aligned} \right\} \quad (2-27)$$

这个关系式经 Laplace 变换后可写成

$$C(o, s) = f(s)i(s) \quad (2-27')$$

对于非稳态, 扩散遵从 Fick 第二定律:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (2-28)$$

式中 ∇^2 为 Laplace 算符, 对于无限平面电极, 上式可简化为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2-29)$$

对于球状电极

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] \quad (2-30)$$

对于柱状电极

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] \quad (2-31)$$

对于扩展的平面电极

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2x}{3t} \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \right] \quad (2-32)$$

Fick 第二定律是二阶偏微分方程,一般通过 Laplace 变换来求解。式(2-29)的左边经 Laplace 变换后为

$$L\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right) = -C^b + sC(x, s) \quad (2-33)$$

式中 s 为 Laplace 变量, $C(x, s)$ 为浓度 $C(x, t)$ 经 Laplace 变换后成为 x 和 s 的函数。式(2-29)的右方经 Laplace 变换后为

$$L\left(D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}\right) = D \frac{\partial^2}{\partial x^2} \left(\int_0^\infty C e^{-st} dt \right) = D \frac{d^2 C(x, s)}{dx^2} \quad (2-34)$$

式(2-29)经 Laplace 变换后成为常微分方程

$$\frac{d^2 C(x, s)}{dx^2} - \left(\frac{s}{D}\right) C(x, s) = -C^b/D \quad (2-35)$$

扩散方程(2-29)的初始条件和边界条件是

$$\begin{aligned} t = 0, x \geq 0, C &= C^b \\ t > 0, x \rightarrow \infty, C &\rightarrow C^b \end{aligned} \quad (2-36)$$

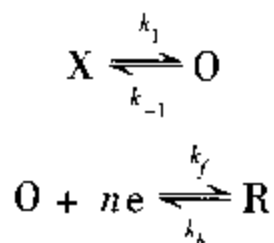
其解是

$$C(x, s) = C^b/s + [C(0, s) - C^b/s] e^{-\sqrt{\frac{s}{D}}x} \quad (2-37)$$

再对式(2-37)进行 Laplace 反变换,便可得 $C(x, t)$ 的解。

对于更复杂的电化学反应,仍以平面扩散为例,其扩散方程和定解条件如下^[8]:

①CE 机制,即在电化学反应前有一化学过程



扩散方程为

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{\partial C_x}{\partial t} &= D \frac{\partial^2 C_x}{\partial x^2} + k_{-1} C_O - k_1 C_x \\
 \frac{\partial C_O}{\partial t} &= D_O \left(\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} \right) + k_1 C_x - k_{-1} C_O \\
 \frac{\partial C_R}{\partial t} &= D_R \left(\frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \right)
 \end{aligned} \right\} \quad (2-38)$$

定解条件为

$$t = 0, x \geq 0 \text{ 时}$$

$$C_O/C_x = K, C_O + C_x = C^b, C_R = C_R^b$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty \text{ 时}$$

$$C_O/C_x \rightarrow K, C_O + C_x \rightarrow C^b, C_R \rightarrow C_R^b$$

$t > 0, x = 0$ 时, 对于电荷传递为可逆的情况

$$C_O/C_R = \varphi(E), D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) + D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right) = 0, D_x \left(\frac{\partial C_x}{\partial x} \right) = 0$$

对于电荷传递为不可逆的情况,

$$D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) = k_f C_O - k_b C_R$$

$$D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) + D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right) = 0$$

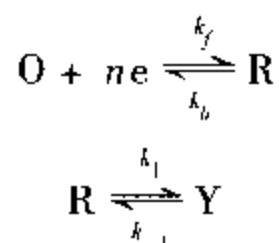
$$D_x \left(\frac{\partial C_x}{\partial x} \right) = 0$$

式中

$$\varphi = \exp\left[\left(\frac{nF}{RT}\right)(E - E^\circ)\right]$$

φ 为 E 的函数。

② EC 机制,即在电化学反应后有一化学反应



扩散方程为

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_{\text{O}}}{\partial t} &= D_{\text{O}}\left(\frac{\partial^2 C_{\text{O}}}{\partial x^2}\right) \\ \frac{\partial C_{\text{R}}}{\partial t} &= D_{\text{R}}\left(\frac{\partial^2 C_{\text{R}}}{\partial x^2}\right) + k_{-1}C_{\text{Y}} - k_1C_{\text{R}} \\ \frac{\partial C_{\text{Y}}}{\partial t} &= D_{\text{Y}}\left(\frac{\partial^2 C_{\text{Y}}}{\partial x^2}\right) + k_1C_{\text{R}} - k_{-1}C_{\text{Y}} \end{aligned} \quad (2-39)$$

定解条件为

$t = 0, x \geq 0$ 时

$$C_{\text{O}} = C_{\text{O}}^b, C_{\text{R}} = C_{\text{R}}^b, C_{\text{Y}} = KC_{\text{R}}^b$$

$t = 0, x \rightarrow \infty$ 时

$$C_{\text{O}} \rightarrow C_{\text{O}}^b, C_{\text{R}} \rightarrow C_{\text{R}}^b, C_{\text{Y}} \rightarrow KC_{\text{R}}^b$$

$t > 0, x = 0$, 对于电荷传递为可逆的情况

$$C_{\text{O}}/C_{\text{R}} = \varphi(E), D_{\text{O}}\left(\frac{\partial C_{\text{O}}}{\partial x}\right) + \left(\frac{\partial C_{\text{R}}}{\partial x}\right) = 0$$

$$D_{\text{Y}}\left(\frac{\partial C_{\text{Y}}}{\partial x}\right) = 0$$

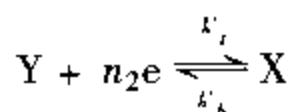
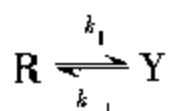
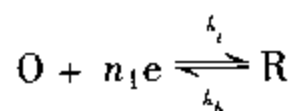
对于电荷传递为不可逆的情况

$$D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) = k_f C_O - k_b C_R$$

$$D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) + D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right) = 0$$

$$D_Y \left(\frac{\partial C_Y}{\partial x} \right) = 0$$

③ECE 机制,即在两个电化学步骤中间有一化学步骤



其扩散方程为

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2}$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \left(\frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \right) + k_{-1} C_Y - k_1 C_R$$

$$\frac{\partial C_Y}{\partial t} = D_Y \left(\frac{\partial^2 C_Y}{\partial x^2} \right) + k_1 C_R - k_{-1} C_Y$$

$$\frac{\partial C_X}{\partial t} = D_Y \left(\frac{\partial^2 C_X}{\partial x^2} \right)$$

其定解条件为

$$t = 0, x \geq 0 \text{ 时}$$

$$C_O = C_O^b, C_R = C_R^b, C_Y = K C_R^b, C_X = C_X^b;$$

$t > 0, x \rightarrow \infty$ 时,

$$C_O \rightarrow C_O^b, C_R \rightarrow C_R^b, C_Y \rightarrow KC_R^b, C_X \rightarrow C_X^b;$$

$t > 0, x = 0$ 时, 对于电荷传递为可逆的情况

$$C_O/C_R = \varphi(E), C_X/C_Y = \varphi'(E)$$

$$D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) + D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right) = 0$$

$$D_Y \left(\frac{\partial C_Y}{\partial x} \right) + D_X \left(\frac{\partial C_X}{\partial x} \right) = 0$$

式中 $\varphi'(E)$ 表示第二个电荷传递过程相关的 φ 。

对于电荷传递为不可逆的情况

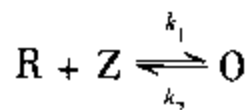
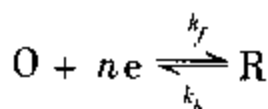
$$D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) = k_f C_O - k_b C_R$$

$$D_Y \left(\frac{\partial C_Y}{\partial x} \right) = k'_f C_Y - k'_b C_X$$

$$D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) + D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right) = 0$$

$$D_Y \left(\frac{\partial C_Y}{\partial x} \right) + D_X \left(\frac{\partial C_X}{\partial x} \right) = 0$$

④ 催化机制



假定在溶液中 Z 是大量过剩的, 其扩散方程为

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D_O \left(\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} \right) + k_k C_R - k_{-1} C_O \quad (2-40)$$

$$\frac{\partial C_R}{\partial t} = D_R \left(\frac{\partial^2 C_R}{\partial x^2} \right) + k_{-1} C_O - k_1 C_R \quad (2-41)$$

其定解条件为

$t = 0, x \geq 0$ 时

$$C_O/C_R = K, C_O + C_R = C^b, C_R = C_R^b$$

$t > 0, x \rightarrow \infty$ 时

$$C_O/C_R \rightarrow K, C_O + C_R \rightarrow C^b, C_R \rightarrow C_R^b$$

$t > 0, x = 0$ 时, 对于电荷传递为可逆的情况

$$C_R/C_O = 1, D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) + D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right) = 0$$

$$D_Z \left(\frac{\partial C_Z}{\partial x} \right) = 0$$

对于电荷传递不可逆

$$D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) = k_f C_O - k_b C_R$$

$$D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) + D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right) = 0$$

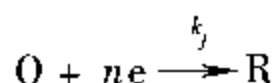
$$D_Z \left(\frac{\partial C_Z}{\partial x} \right) = 0$$

按照复杂电化学反应的上述各偏微分方程及其定解条件, 可以解得浓度随时间的变化关系, 再结合实验条件(即对电化学系统施加的电压或电流的特征), 便可得到电流或电压随时间变化的规律, 从而求得系统的各种参数。也可以在一定的实验条件下(即对电化学系统施加的电压或电流的特征, 如恒电位即单阶跃电位、恒电流及线性扫描等), 测得电流或电压等随时间变化的特征, 再和上述各种机理相应的微分方程的解相结合, 来推断电化学反应的

机理。

2.2.3 阶跃电位下的时间电流法

对于如下的不可逆电极反应



其扩散方程为

$$\frac{\partial C_O}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C_O}{\partial x^2} \right)$$

其边界条件为

$$\left. \begin{aligned} t = 0, x \geq 0, C_O &= C_O^b; \\ t \geq 0, x \rightarrow \infty, C_O &\rightarrow C_O^b \\ t > 0, x = 0, D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right) &= k_f C_O^s \\ i &= -nFk_f C_O^s \end{aligned} \right\} \quad (2-42)$$

经 Laplace 变换后,相应的常微分方程的解为

$$C_O^s(s) = C_O^b D_O^{1/2} / s^{1/2} [k_f + (sD_O)^{1/2}] \quad (2-43)$$

把式(2-43)代入式(2-42),得

$$i(s) = -nFk_f C_O^b D_O^{1/2} / s^{1/2} [k_f + (sD_O)^{1/2}] \quad (2-44)$$

经 Laplace 反变换后,

$$i(t) = -nFk_f [C_O^b - C_R^b \exp(\varphi)] \exp(l^2 t) \operatorname{erfc}(lt^{1/2}) \quad (2-45)$$

式中

$$l = k_f D_O^{-1/2} + k_b D_R^{-1/2} = k_f D_O^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{D_O}{D_R} \right)^{1/2} \exp(\varphi) \right] \quad (2-46)$$

式(2-45)中的特殊函数 erfc 为误差补函数,其定义为

$$\begin{aligned} \text{erfc}(\lambda) &= 1 - \text{erf}(\lambda) \\ \text{erf}(\lambda) &= \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \int_0^\lambda \exp(-x^2) dx \end{aligned} \quad (2-47)$$

对于函数 $\exp(l^2 t)\text{erfc}(lt^{1/2})$, 当时间短($lt^{1/2} < 0.1$)时, 则

$$\exp(l^2 t)\text{erfc}(lt^{1/2}) = l - 2lt^{1/2}\pi^{-1/2} = [1 + 2lt^{1/2}\pi^{-1/2}]^{-1} \quad (2-48)$$

当时间($lt^{1/2} > 4$)较长时, 则

$$\exp(l^2 t)\text{erfc}(lt^{1/2}) = (lt^{1/2}\pi^{1/2})^{-1} \quad (2-49)$$

式(2-45)可重排为

$$-\frac{i}{nF} \frac{1 + (D_0/D_R)^{1/2} \exp(\varphi)}{D_0^{1/2} [C_0^b - C_R^b \exp(\varphi)]} = l \exp(l^2 t) \text{erfc}(lt^{1/2}) \quad (2-50)$$

从实测 i 值与已知的 C_0^b 、 C_R^b 、 φ 、 D_0 和 D_R , 可把式(2-50)的左方对 $t^{1/2}$ 作图, 并从图算出 l , 通过 l , 可由式(2-46)得到动力学参数 k_{fc} 。

从上面的讨论可见, 如果对电化学系统施加一阶跃电位 $E(t)$

$$E(t) = \begin{cases} 0 & t < 0 \\ E & t > 0 \end{cases}$$

则在给定动力学过程、传质过程和边界条件下, 可得如式(2-45)的电流随时间变化的关系 $i(t)$, 已知 $i(t)$ 的解析形式, 则从实测值可以得到电化学系统的动力学参数。

如果对 $E(t)$ 和 $i(t)$ 分别进行 Laplace 变换, 则

$$L[E(t)] = E(s) = \frac{E}{s}$$

$$L[i(t)] = i(s) = -nFk_f C_0^b D_0^{1/2} / s^{1/2} [k_s + (sD_0)^{1/2}]$$

其商 $E(s)/i(s)$ 称为 Laplace 阻抗式运算阻抗, 其倒数 $i(s)/E(s)$ 为 Laplace 导纳或运算导纳。从上面的讨论可见, 运算阻抗或运算导纳由电化学反应的性质和外界条件所决定, 包含了电化学反应和外界因素的信息。不同的 $E(t)$, 不同的动力学过程, 不同的传质过程(包括不同的电极形状, 不同的电解池, 不同的初始条件和边界条件), 则 $i(t)$ 不同, 运算阻抗或运算导纳亦不相同。用运算阻抗或运算导纳来表示电化学反应系统的性质, 称为 Laplace 空间表示或 Laplace 平面表示。以时域表示(即以 $i(t)$ 和 $E(t)$ 来表示)时, 解析形式十分复杂, 以 Laplace 空间或 Laplace 平面表示时, 运算阻抗或运算导纳的形式却比较简单。

如果暂时撇开这些不同的具体条件, 来一般性地讨论法拉第过程的电流密度 i_F 作为 E 和状态变量的函数, 则可得

$$i_F = f(E, X_1, X_2, \dots, X_i, \dots) \quad (2-51)$$

式中 X_i 为描述电化学反应系统的状态变量。一般在水溶液的电化学反应系统中为电活性物质的浓度 C_i , 在吸附过程中可为表面过剩量 Γ_i , 在固体电极上可为表面覆盖度 θ_i 等。下面仅考虑 X_i 为 C_i 的情况:

$$i_F = i_F(E, C_i) \quad (2-52)$$

以不同的方式改变 E 为 $E + \Delta E(t)$, 则 C_i 亦随着变为 $C_i + \Delta C_i(t)$, 对该式进行 Taylor 展开, 可得

$$\begin{aligned} \Delta i_F = & \frac{\partial i_F}{\partial E} \Delta E + \sum_i \left(\frac{\partial i_F}{\partial C_i} \right) \Delta C_i + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 i_F}{\partial E^2} \Delta E^2 + \frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2 i_F}{\partial C_i^2} \Delta C_i^2 + \\ & \sum_{i \neq j} \frac{\partial^2 i_F}{\partial C_i \partial C_j} \Delta C_i \Delta C_j + \sum \frac{\partial^2 i_F}{\partial C_i \partial \Delta E} \Delta C_i \Delta E + \text{更高阶项} \end{aligned}$$

$$(2-53)$$

如果 ΔE 很小, 高阶项可忽略, 则可取一阶近似(即线性近似)

$$\Delta i_F(t) = \frac{\partial i_F}{\partial E} \Delta E(t) + \sum_i \frac{\partial i_F}{\partial C_i} \Delta C_i(t) \quad (2-54)$$

或写成

$$-\Delta E(t) = \frac{1}{\partial i_F / \partial E} [(\partial i_F / \partial C_i) \Delta C_i(t) - \Delta i_F(t)]$$

对于不同的外加电压条件, $\Delta E(t)$ 不同, $\Delta C_i(t)$ 亦随之不同, 得到的 $\Delta i_F(t)$ 亦不同, 对 $\Delta E(t)$ 、 $\Delta C_i(t)$ 、 $\Delta i_F(t)$ 分别进行 Laplace 变换, 可得 $\Delta E(s)$ 、 $\Delta C_i(s)$ 和 $\Delta i_F(s)$, 将上式 $\Delta E(t)$ 等分别变换为 s 的函数

$$-\Delta E(s) = \frac{1}{\partial i_F / \partial E} [(\partial i_F / \partial C_i) \Delta C_i(s) - \Delta i_F(s)] \quad (2-55)$$

法拉第阻抗 Z_F 为

$$Z_F = \frac{\Delta E(s)}{\Delta i_F(s)} = \frac{1}{\partial i_F / \partial E} \left[1 - \sum \frac{\partial i_F}{\partial C_i} \frac{\Delta C_i(s)}{\Delta i_F(s)} \right] \quad (2-56)$$

令

$$\frac{\Delta C_i(s)}{\Delta i_F(s)} = f_i(s) \quad (2-57)$$

则法拉第阻抗 Z_F 为

$$Z_F = \frac{1}{\partial i_F / \partial E} \left\{ 1 - \sum (\partial i_F / \partial E) f_i(s) \right\} \quad (2-58)$$

注意, 式(2-57)就是式(2-27'), 可由 Reimuth 的积分关系式(2-27)即半积分来求得。

从运算阻抗的理论可知, 只要 ΔE 充分小(即在线性近似的条件下), 则

$$Z_F = \frac{\Delta E(s)}{\Delta i_F(s)}$$

或其倒数

$$Y_F = \frac{\Delta i_F(s)}{\Delta E(s)}$$

与外加电压 $\Delta E(t)$ 的具体形式无关, 因此, 在实践中可取最简单的形式即正弦波的形式而不影响求得的 Z_F 或 Y_F 。具体地说, ΔE 的幅度应为多少方能满足线性近似的要求, 则要视具体的电化学反应系统而定。对于大多数情况, ΔE 的幅度小于 5mV 已经足够; 对于高阻抗系统, 如某些腐蚀系统等, 甚至到 10 ~ 20mV 亦无妨。

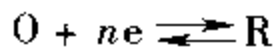
2.3 Randles 等效电路

在上一节中, 一方面讨论了电化学反应的两个步骤, 即活化过程和传质过程所遵从的规律, 另一方面, 从电流和电位的一般关系出发, 定义了法拉第阻抗 Z_F 。在本节中, 将把两者结合起来, 以求得 Randles 电路的法拉第阻抗 Z_F 的具体的解析表达式。

从上一节的讨论可知, 法拉第阻抗 Z_F 与 ΔE 的具体形式无关, 因此, 只需应用简单的小振幅正弦波电压输入便可。通过电流和电压之间的关系, 可以得到偏导 $\partial i_F / \partial E$ 和 $\partial i_F / \partial C_i$ 以及 $f_i(s)$, 进而可得到 Z_F (见式(2-58))。其中 $\partial i_F / \partial C_i$ 与溶液的传质过程有关, 体现了传质过程对法拉第阻抗的影响。

在本节中, 为了数学上的方便, 我们把自变量(即输入)改为 $i = i_m \sin \omega t$, 这并不影响结果的一般性。 i_m 为振幅, 其大小使线性近似得到满足。

从式(2-54)出发, 为简单起见, 可假定电化学反应为



因此, 式(2-54)可简化为

$$\Delta i_F = R_{ct}^{-1} \Delta E + \left(\frac{\partial i_F}{\partial C_0} \right) \Delta C_0 + \left(\frac{\partial i_F}{\partial C_R} \right) \Delta C_R \quad (2-59)$$

式中

$$R_{ct}^{-1} = \left(\frac{\partial i_F}{\partial E} \right)_{C_0, C_R} \quad (2-60)$$

式(2-59)可改写为

$$\Delta E = R_{ct} \left[\Delta i_F - \frac{\partial i_F}{\partial C_0} \Delta C_0 - \frac{\partial i_F}{\partial C_R} \Delta C_R \right] \quad (2-61)$$

由式(2-27)已知

$$\Delta C_0 = \frac{1}{nF(\pi D_0)^{1/2}} \int_0^t \frac{\Delta i_F(u)}{(t-u)^{1/2}} du \quad (2-62)$$

$$\Delta C_R = \frac{1}{nF(\pi D_R)^{1/2}} \int_0^t \frac{\Delta i_F(u)}{(t-u)^{1/2}} du \quad (2-63)$$

若

$$\Delta i_F = i_m \sin \omega t \quad (2-64)$$

则

$$D_0^{1/2} \Delta C_0 = -D_R^{1/2} \Delta C_R = \frac{i_m}{nF(2\omega)^{1/2}} (\sin \omega t - \cos \omega t) \quad (2-65)$$

令

$$\lambda = \frac{1}{nF} \left[D_R^{-1/2} \frac{\partial i_F}{\partial C_R} - D_0^{1/2} \frac{\partial i_F}{\partial C_0} \right] \quad (2-66)$$

则由式(2-61)得

$$\Delta E = i_m R_{ct} \left\{ [1 + \lambda(2\omega)^{-1/2}] \sin \omega t - \lambda(2\omega)^{-1/2} \cos \omega t \right\} \quad (2-67)$$

由于法拉第阻抗 $Z_F = Z'_F - jZ''_F$, 故由式(2-67)可知

$$Z'_F = R_{ct} + R_{ct}\lambda(2\omega)^{-1/2} \quad (2-68)$$

$$Z''_F = R_{ct}\lambda(2\omega)^{-1/2} \quad (2-69)$$

令 $R_{ct}\lambda/\sqrt{2} = \sigma$, 则

$$Z_F = Z'_F - jZ''_F = R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}(1 - j) \quad (2-70)$$

注意, 此式就相当于式(2-2)和式(2-3)。

下面来推导 R_{ct} 和 σ 满足的动力学关系。若把式(2-62)和式(2-63)代入式(2-59), 可得一积分方程, 其解为

$$\frac{\Delta i_F}{\Delta E} = R_{ct}^{-1} \exp(\lambda^2 t) (\lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda t^{1/2}) \quad (2-71)$$

注意, 此式就相当于式(2-45)。由此可得

$$\lambda = k_f D_0^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{D_0}{D_R} \right)^{1/2} \exp(\varphi) \right] \quad (2-72)$$

并且

$$R_{ct}^{-1} = \frac{n^2 F^2}{RT} k_f [\alpha C_O + (1 - \alpha) C_R \exp(\varphi)] \quad (2-73)$$

式中

$$\varphi = \left(\frac{nF}{RT} \right) (E - E^\circ) \quad (2-74)$$

$$\frac{k_b}{k_f} = \exp(\varphi) \quad (2-75)$$

$$\alpha = - \frac{d \ln k_f}{d \varphi} \quad (2-76)$$

由式(2-73)及式(2-72)可得

$$R_{ct} = \frac{RT}{n^2 F^2 k_f} \frac{1}{\alpha C_O^s + (1 - \alpha) C_R \exp \varphi} \quad (2-77)$$

$$\sigma_o = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \frac{D_O^{-1/2}}{\alpha C_O^s + (1 - \alpha) C_R \exp \varphi} \quad (2-78)$$

$$\sigma_R = \frac{RT}{n^2 F^2 \sqrt{2}} \frac{D_R^{-1/2} \exp(\varphi)}{\alpha C_O^s + (1 - \alpha) C_R \exp \varphi} \quad (2-79)$$

上面的推导是从积分方程直接得到的,其优点是简洁清晰。对于对积分方程不太熟悉的读者,若从动力学方程出发进行推导,看来比较繁琐。

首先,从扩散方程出发,求得在正弦变化的电流下电极表面处的浓度 C_O^s 和 C_R^s ,然后把它代入动力学方程中。

由式(2-23),对于正弦波电流输入,可得

$$D_O \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{-i}{nF} = \frac{-i_m \sin \omega t}{nF} \quad (2-80)$$

对式(2-80)等号两边分别进行 Laplace 变换,得

$$D_O \left(\frac{dC_O(x, s)}{dx} \right) = \frac{-i_m}{nF} \frac{\omega}{s^2 + \omega^2} \quad (2-81)$$

解此一阶常微分方程可得

$$C_O^s(s) = \frac{i_m}{nF} \frac{\omega}{s^2 + \omega^2} \frac{1}{(D_O s)^{1/2}} + \frac{C_O^b}{s} \quad (2-82)$$

其 Laplace 反变换为

$$C_O^s = C_O^b + \frac{i_m}{nF D_O^{1/2}} \int_0^t \frac{1}{\pi^{1/2} \tau^{1/2}} \sin \omega(t - \tau) d\tau \quad (2-83)$$

进而可得

$$C_0^s = C_0^b + \frac{i_m}{nF(D_0\pi)^{1/2}} \left[\sin\omega t \int_0^t \frac{\cos\omega\tau}{\tau^{1/2}} d\tau - \cos\omega t \int_0^t \frac{\sin\omega\tau}{\tau^{1/2}} d\tau \right] \quad (2-84)$$

当正弦波电流为稳态时,积分上限可取 $t = \infty$,此时

$$\int_0^\infty \frac{\sin\omega\tau}{\tau^{1/2}} d\tau = \int_0^\infty \frac{\cos\omega\tau}{\tau^{1/2}} d\tau = \left(\frac{\pi}{2\omega}\right)^{1/2} \quad (2-85)$$

代入式(2-84),可得

$$C_0^s = C_0^b + \frac{i_m}{nF(2D_0\omega)^{1/2}} (\sin\omega t - \cos\omega t) \quad (2-86)$$

同理,可得

$$C_R^s = C_R^b - \frac{i_m}{nF(2D_R\omega)^{1/2}} (\sin\omega t - \cos\omega t) \quad (2-87)$$

因

$$\sin\omega t - \cos\omega t = \frac{\sqrt{2}}{2} \sin\left(\omega t - \frac{\pi}{4}\right)$$

可知,电极表面浓度变化较电流落后 45° 。

对式(2-14)进行微分可得

$$di = i_0 \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] \frac{dC_R^s}{C_R^b} - \exp\left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right] \frac{dC_0^s}{C_0^b} + \frac{C_R^s}{C_R^b} \frac{(1-\alpha)nF}{RT} \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] d\eta + \frac{C_0^s}{C_0^b} \frac{\alpha nF}{RT} \exp\left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right] d\eta \right\} \quad (2-88)$$

由于

$$i = i_b - i_f \quad (2-89)$$

因此

$$i = i_o \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] - \exp\left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (2-90)$$

考虑到传质过程的影响,上式应修正为

$$i = i_o \left\{ \frac{C_R^s}{C_R^b} \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF\eta}{RT}\right] - \frac{C_O^s}{C_O^b} \exp\left[\frac{-\alpha nF\eta}{RT}\right] \right\} \quad (2-91)$$

由式(2-88)和式(2-91),可得

$$di = \frac{i_b}{C_R^s} dC_R^s - \frac{i_f}{C_O^s} dC_O^s + [(1-\alpha)i_b + \alpha i_f] \frac{nF}{RT} d\eta \quad (2-92)$$

上式可改写为:

$$\frac{d\eta}{di} = \frac{RT}{nF} \left[\frac{1}{(1-\alpha)i_b + \alpha i_f} \right] \left[1 + \frac{i_f}{C_O^s} \frac{dC_O^s}{di} - \frac{i_b}{C_R^s} \frac{dC_R^s}{di} \right] \quad (2-93)$$

将式(2-86)和式(2-87)微分后,代入式(2-93),可得

$$\frac{d\eta}{di} = \frac{RT}{nF} \left[\frac{1}{(1-\alpha)i_b + \alpha i_f} \right] \left[1 + \frac{i_f}{C_O^s} \left(\frac{1 + \frac{\sin\omega t}{\cos\omega t}}{nF \sqrt{2D_O\omega}} \right) + \frac{i_b}{C_R^s} \left(\frac{1 + \frac{\sin\omega t}{\cos\omega t}}{nF \sqrt{2D_R\omega}} \right) \right] \quad (2-94)$$

因为 $\cos\omega t = \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})$,故上式中与三角函数项对应的过电位项落后于交流电流 90° ,这相当于等效电路中存在一电容元件。上

式各项可用串联等效元件来表示,其阻抗为

$$Z_F = R_{ct} + Z_N \quad (2-95)$$

式中

$$R_{ct} = \frac{RT}{nF} \frac{1}{(1-\alpha)i_b + \alpha i_f} \quad (2-96)$$

$$Z_w = \frac{i_f(1-j)}{(1-\alpha)i_b + \alpha i_f} \left[\left(\frac{RT}{n^2 F^2 C_0^s} \right) \left(\frac{1}{2D_0 \omega} \right)^{1/2} + \frac{RT}{n^2 F^2 C_R^s} \left(\frac{1}{2D_R \omega} \right)^{1/2} \right] = (\sigma_0 + \sigma_R) \omega^{-1/2} (1-j) \quad (2-97)$$

式中

$$\sigma_0 = \frac{i_f}{(1-\alpha)i_b + \alpha i_f} \frac{RT}{n^2 F^2 C_0^s \sqrt{2D_0}} \quad (2-98)$$

$$\sigma_R = \frac{i_f}{(1-\alpha)i_b + \alpha i_f} \frac{RT}{n^2 F^2 C_R^s \sqrt{2D_R}} \quad (2-99)$$

式(2-96)、式(2-98)、式(2-99)与式(2-77)~式(2-79)相同。 σ_0 、 σ_R 或 σ 一般称为 Warburg 阻抗系数或扩散阻抗系数。

法拉第阻抗 Z_F 的倒数 Y_F 称为法拉第导纳,

$$Y_F = \frac{1}{Z_F} = \frac{Z'_F + jZ''_F}{(Z'_F)^2 + (Z''_F)^2} \quad (2-100)$$

因此,

$$Y'_F = \frac{Z'_F}{(Z'_F)^2 + (Z''_F)^2} \quad (2-101)$$

$$Y''_F = \frac{Z''_F}{(Z'_F)^2 + (Z''_F)^2}$$

$$Y_F = Y'_F + jY''_F \quad (2-102)$$

引入两个参数 p 和 p'

$$p = \frac{(2\omega)^{1/2}}{\lambda} = \frac{RT}{\sigma\omega^{1/2}} = p'\omega^{1/2} \quad (2-103)$$

$$p' = \frac{R}{6} \quad (2-104)$$

可得

$$Y'_F = \frac{\omega^{1/2}}{\sigma} \frac{p+1}{(p+1)^2+1} = \frac{p}{R_{ct}} \frac{p+1}{(p+1)^2+1}$$

$$Y''_F = \frac{\omega^{1/2}}{\sigma} \frac{1}{(p+1)^2+1} = \frac{Y'_F}{p+1} \quad (2-105)$$

对于可用 Randles 等效电路表示的电化学系统,系统的参数 R_{ct} 、 σ 等可以通过作图方法来求得。在 2.1 节中已经说明了从 Nyquist 图来求取 R_s 、 R_{ct} 、 σ 和 C_d 的方法,这是最常用的方法。除此以外,Slayers 学派还发展了许多其他作图方法。例如,将 Z'_F 和 Z''_F 分别在同一张图上对 $\omega^{-1/2}$ 作图(称为 Randles 图),可得两条平行的直线(见图 2-3)。必须注意的是,在作 Randles 图时必须首先从实测的 Z' 和 Z'' 中分离出 Z'_F 和 Z''_F 来(具体方法见第六章 6.3 节)。除了 Randles 图外, Y'_F 和 Y''_F 对 $\omega^{1/2}$ 的图(见图 2-4)也

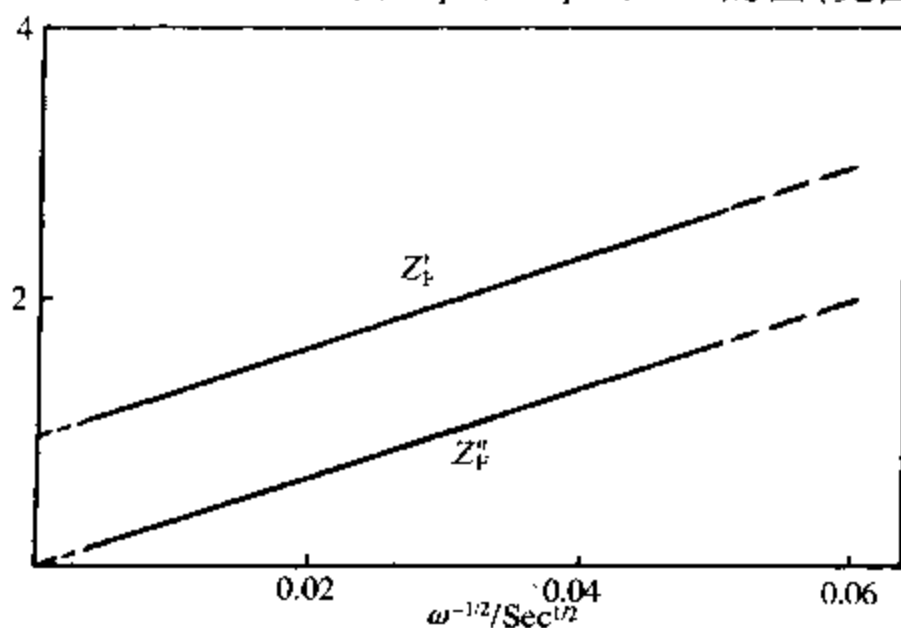


图 2-3 Randles 图

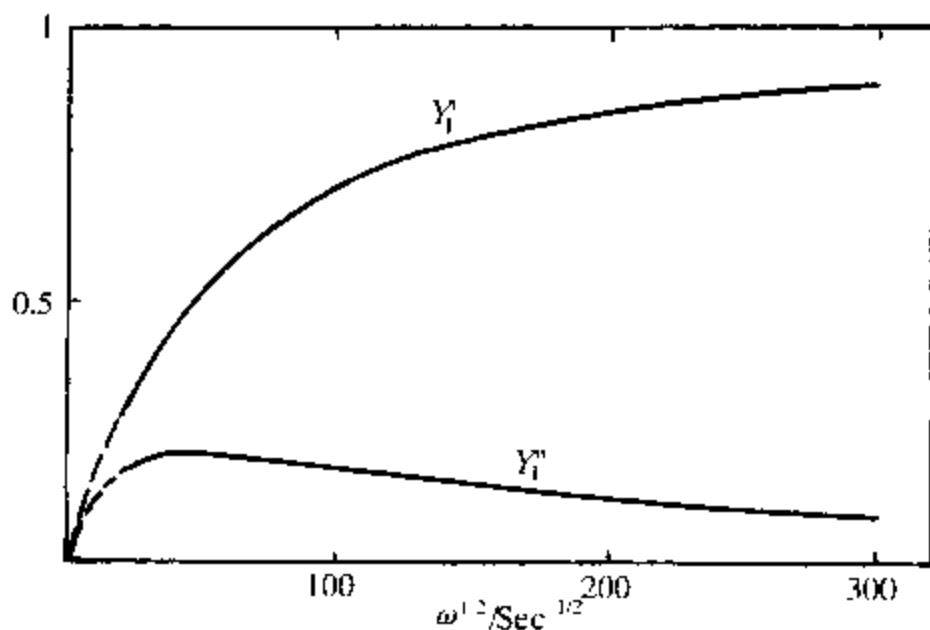


图 2-4 Y'_F 和 Y''_F 对 $\omega^{1/2}$ 图

是常用的。

从图 2-4 可见,对于低频极限

$$Y'_F \approx Y''_F \rightarrow \frac{\omega^{1/2}}{2\sigma} \quad (2-106)$$

对于高频极限

$$Y'_F \rightarrow R_{ct}^{-1}, Y''_F \rightarrow 0 \quad (2-107)$$

还有其他许多通过作图来求系统参数的方法,见第六章 6.3 节。我们提出多种不同的作图方法,一是为了方便,根据不同的情况,可以选择不同的作图方法;二是为了通过各种方法的互相校验来提高准确性。

在实践上,用导纳往往比用阻抗更方便一些。因为对于并联等效电路,电路导纳 $Y_{cl} = Y_F + Y_C$, 也就是说, $Y'_{cl} = Y'_F$, $Y''_{cl} = Y''_F + \omega C_d$, 在作图时不需预先分离 C_d 。

交流阻抗或导纳对电位的依赖关系提供了许多动力学信息,一般可把电化学系统按动力学分成直流可逆与直流不可逆两大类。从直流电极过程的动力学可得如下关系

$$D_0^{1/2} C_0(o, t) = \frac{D_0^{1/2} C_0^b + D_R^{1/2} C_R^b}{1 + \exp(-\zeta)} + \frac{D_0^{1/2} C_0^b - D_R^{1/2} C_R^b \exp(\zeta)}{1 + \exp(\zeta)} \times \exp(l^2 t) \operatorname{erfc}(lt^{1/2}) \quad (2-108)$$

$$D_R^{1/2} C_R(o, t) = \frac{D_0^{1/2} C_0^b + D_R^{1/2} C_R^b}{1 + \exp(\zeta)} - \frac{D_0^{1/2} C_0^b - D_R^{1/2} C_R^b \exp(\zeta)}{1 + \exp(\zeta)} \times \exp(l^2 t) \operatorname{erfc}(lt^{1/2}) \quad (2-109)$$

式中

$$\exp(\zeta) = \left(\frac{D_0}{D_R} \right)^{1/2} \exp \varphi \quad (2-110)$$

或

$$\zeta = E - E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_0}{D_R} \right)^{1/2} = E - E'_{1/2} \quad (2-111)$$

$E'_{1/2}$ 为可逆半波电位。 l 见式(2-98)和式(2-99)。注意 l 与交流测量中 λ 相对应(见式(2-71)和式(2-72))。

对于直流可逆过程,式(2-108)和式(2-109)中的 $\exp(l^2 t) \operatorname{erfc}(lt^{1/2})$ 项可忽略,因此

$$\frac{D_0^{1/2} C_0(o, t)}{D_R^{1/2} C_R(o, t)} = \exp(\zeta') = \left(\frac{D_0}{D_R} \right)^{1/2} \exp(\varphi') \quad (2-112)$$

这就是 Nernst 方程。式中 ζ' 和 φ' 指与电极表面浓度 $C_0(o, t)$ 和 $C_R(o, t)$ 对应的电位。把此式代入式(2-73),消去 α , 可得

$$R_{cl, rev}^{-1} = \frac{n^2 F^2}{RT} k_f C_0^s = \frac{n^2 F^2}{RT} k_f D_0^{-1/2} \frac{D_0^{1/2} C_0^b + D_R^{1/2} C_R^b}{1 + \exp(-\zeta')} \quad (2-113)$$

相应的

$$\sigma_{rev}^{-1} = \sqrt{2} \frac{n^2 F^2}{RT} \frac{D_0^{1/2} C_0^b + D_R^{1/2} C_R^b}{\exp(\zeta') + 2 + \exp(-\zeta')} \quad (2-114)$$

$$p' = k_f^{-1} D_0^{1/2} [1 + \exp(\zeta')]^{-1} \quad (2-115)$$

p' 与 C_R^b 无关。显然, Warburg 参数中不包含电荷传递过程的信息, 因此, k_f 需从 $R_{ct, rev}^{-1}$ 或 p' 来得到。

直流不可逆过程的 R_{ct}^{-1} 和 σ^{-1} 与 $\exp(l^2 t) \operatorname{erfc}(lt^{1/2})$ 项有关。

$$\frac{R_{ct}^{-1}}{R_{ct, rev}^{-1}} = \frac{\sigma^{-1}}{\sigma_{rev}^{-1}} = F(t) \quad (2-116)$$

$F(t)$ 是很复杂的 t 的函数, 对于直流极化为阶跃的情况

$$F(t) = 1 + [\alpha \exp(-\zeta') - (1 - \alpha)] \frac{D_0^{1/2} C_0^b - D_R^{1/2} C_R^b \exp(\zeta')}{D_0^{1/2} D_0^b + D_R^{1/2} C_R^b} \times \exp(l^2 t) \operatorname{erfc}(lt^{1/2}) \quad (2-117)$$

2.4 二级响应

前面讨论的都是对

$$i = f(E, C_0, C_R) \quad (2-118)$$

的 Taylor 展开取一级近似的情形。由于电化学系统的非线性, 高阶项是存在的, 可以从高阶项得到更多的信息。常用的高阶响应有:

① 高次谐波: 即相当于对基频 ω 的整数倍 $2\omega, 3\omega, \dots$ 等的响应。高次谐波常用于交流极谱(见第三章)。

② 法拉第整流: 由于存在 $\sin^2 \omega t$ 项对应的二级效应, 它可分解为 $\sin^2 \omega t = \frac{1}{2}(1 - \cos 2\omega t)$, 因此存在直流响应。这一整流效应早在 1915 年已被 Bancroft 发现, 到了 50 年代初期, Doss 和 Agarwal^[9] 重新发现这一现象, 并称之为“氧化还原动力效应”。法拉第整流效应用于快速反应动力学的研究, 其输入频率高达 1 或 10MHz(见图 2-5(a))。

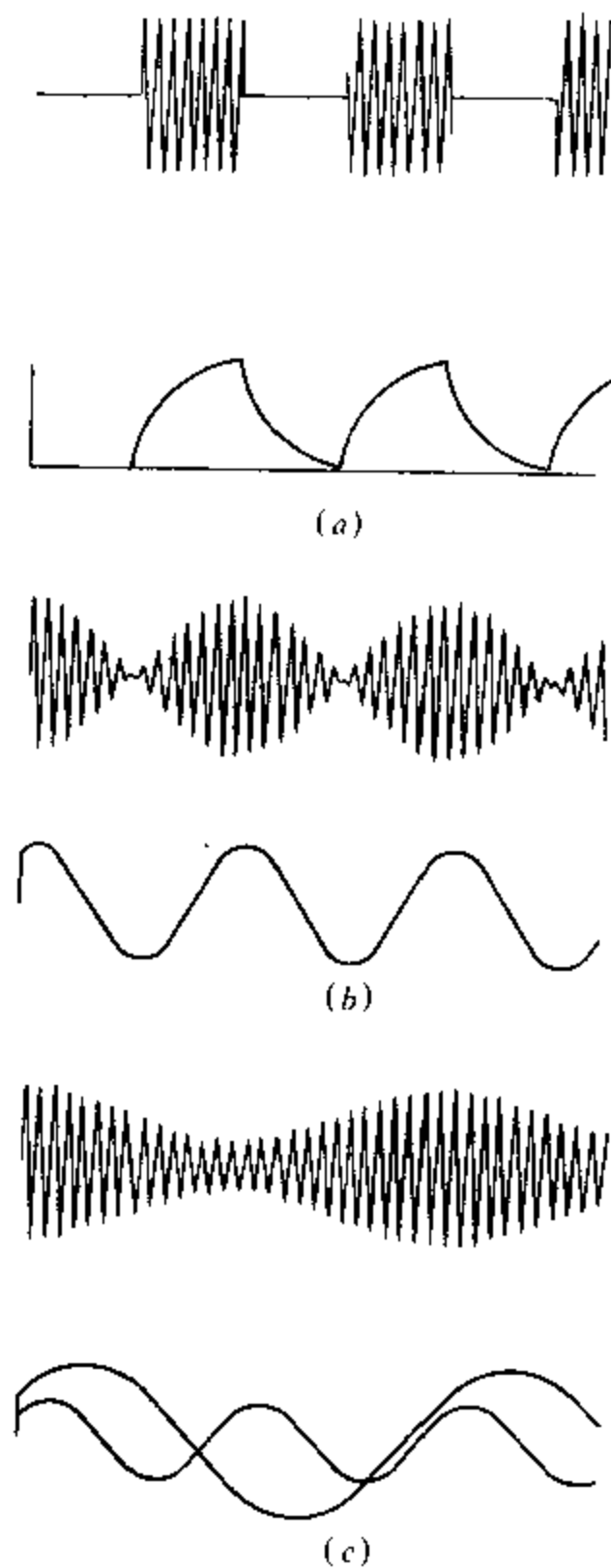


图 2-5 输入信号与对应的二阶响应
 (a) 法拉第整流; (b) 解调技术 DSB 模式; (c) 解调技术 AM 模式。

③ 解调(demodulation):这是 Slayters^[10]首先应用的技术,其正弦调制波的形式为 $i_1 \sin(\omega_H t) [1 + M \cos(\omega_L t)]$ 或 $i_4 \sin(\omega_H t) \cos(\omega_L t)$, 式中 ω_H 为载流频率, ω_L 为调制频率。其响应亦存在这些乘积的平方项,经三角函数关系转换后,前者只有 ω_L 项和 $2\omega_L$ 项,后者只有 $2\omega_L$ 项(见图 2-5(b),(c))。

④ 互调(intermodulation):这一技术与上述解调技术密切相关。由于如下的三角函数关系式:

$$2 \sin \frac{1}{2}(\omega_1 + \omega_2)t \cos \frac{1}{2}(\omega_1 t - \omega_2 t) = \sin \omega_1 t + \sin \omega_2 t$$

对于非线性系统,可以产生如 $(\omega_1 + \omega_2)t$ 和 $(\omega_1 - \omega_2)t$ 的互调响应。如果 ω_1 和 ω_2 相差很大,就是互调技术;如果 $\omega_1 - \omega_2 = 2\omega_L$, 且其值很小,就是解调技术。

2.4.1 二阶方法的理论

双层充电过程和法拉第电荷传递过程都是非线性过程,双层的充电电流密度 i_c 和法拉第电流密度 i_f 都是界面电位 E 的非线性函数。从图 2-6 可见,可以引入一个等效电路来描述上述现象。在图中有两个“虚电压源” S_c 和 S_f , 分别置于等效电路的电容性分支和法拉第分支。下面要寻找动力学参数 k_f 、 α 和双层电容 C_d 与两个虚电压源 S_c 和 S_f 之间的关系。

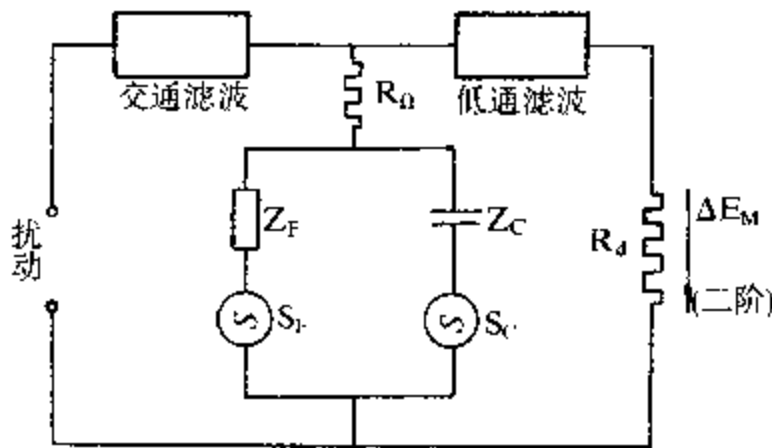


图 2-6 二阶响应的等效电路

1. 法拉第过程
仍从

$$i_F = f(E, C_O, C_R) \quad (2-119)$$

或

$$i_F = f(\varphi, C_O, C_R) \quad (2-119')$$

开始讨论, 式中 $\varphi = \frac{nF}{RT}(E - E^\circ)$ 。仍按 Sluyters 惯例, 分别定义各一阶偏导与二阶偏导, 如表 2-1 所示。

表 2-1 各一阶偏导与二阶偏导的意义与表达式

符号	意义	表达式
\bar{F}	$(\partial j_F / \partial \varphi) C_O \cdot C_R$	$nFk_f [aC'_O + (1-a)c'_R \exp(\varphi')]$
\bar{O}	$(\partial j_F / \partial C_O) \varphi \cdot C_R$	$-nFk_f$
\bar{R}	$(\partial j_F / \partial C_R) \varphi \cdot C_O$	$nFk_f \exp(\varphi')$
$\bar{F}\bar{F}$	$(\partial^2 j_F / \partial \varphi^2) C_O \cdot C_R$	$-nfk_f [a^2 C'_O - (1-a)^2 C'_R \exp(\varphi')]$
$\bar{O}\bar{F}$	$(\partial^2 j_F / \partial C_O \partial \varphi) C_R$	$anFk_f$
$\bar{R}\bar{F}$	$(\partial^2 j_F / \partial C_R \partial \varphi) C_O$	$(1-a)nFk_f \exp(\varphi')$
$\bar{O}\bar{O}$	$(\partial^2 j_F / \partial C_O^2) \varphi \cdot C_R$	0
$\bar{O}\bar{R}$	$(\partial^2 j_F / \partial C_O \partial C_R) \varphi$	0
$\bar{R}\bar{R}$	$(\partial^2 j_F / \partial C_R^2) \varphi \cdot C_O$	0
λ	$(nF)^{-1} [\bar{R}D_R^{-1/2} - \bar{O}D_O^{-1/2}]$	$k_f [D_R^{-1/2} \exp(\varphi') + D_O^{-1/2}]$
λ'_f	$(nF)^{-1} [\bar{R}FD_R^{-1/2} - \bar{O}FD_O^{-1/2}]$	$k_f [(1-a)D_R^{-1/2} \exp(\varphi') - aD_O^{-1/2}]$
λ'_c	$(nF)^{-2} [-\bar{R}\bar{R}D_R^{-1} + 2\bar{O}\bar{R}$ $D_O^{-1/2} D_R^{-1/2} - \bar{O}\bar{O}D_O^{-1}]$	0
R_c	$(RT/nF)\bar{F}^{-1}$	$(RT/n^2 F^2) k_f^{-1} [aC'_O + (1-a)C'_R \exp(\varphi')]^{-1}$
P_m	$(2\omega_m)^{1/2} \lambda^{-1}$	$(2\omega_m)^{1/2} k_f^{-1} [D_R^{-1/2} \exp(\varphi') + D_O^{-1/2}]^{-1}$

表 2-1 中最右列为由下式

$$-i_f = nFk_f[C_O^s(t) - C_R^s(t)\exp\varphi] \quad (2-120)$$

导出的结果。把 Δi_f 的 Taylor 展开到二阶项, 可得

$$\begin{aligned} \Delta i_f = & \bar{F}\Delta\varphi + \bar{O}\Delta C_O + \bar{R}\Delta C_R + \\ & \frac{1}{2}F\bar{F}(\Delta\varphi)^2 + \bar{O}F(\Delta\varphi\Delta C_O) + \bar{R}F(\Delta\varphi\Delta C_R) + \\ & \frac{1}{2}\bar{O}\bar{O}(\Delta C_O)^2 + \bar{O}\bar{R}(\Delta C_O\Delta C_R) + \frac{1}{2}\bar{R}\bar{R}(\Delta C_R)^2 \end{aligned} \quad (2-121)$$

把 $\Delta\varphi$ 、 Δi_f 等写成如下形式

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 + \dots \quad (2-122a)$$

$$\Delta i_f = \Delta i_{f,1} + \Delta i_{f,2} + \dots \quad (2-122b)$$

因为 ΔC_O 、 ΔC_R 等为 Δi_f 的函数, 因此

$$\Delta C_O = \Delta C_{O,1} + \Delta C_{O,2} + \dots = (D_O^{1/2}nF)^{-1}(r_{O,1} + r_{O,2} + \dots) \quad (2-122c)$$

$$\Delta C_R = \Delta C_{R,1} + \Delta C_{R,2} + \dots = (D_R^{1/2}nF)^{-1}(r_{R,1} + r_{R,2} + \dots) \quad (2-122d)$$

式中

$$r_{O,i} = r_{R,i} = \int_0^t \frac{\Delta i_{f,i}(u)}{\pi^{1/2}(t-u)^{1/2}} du \quad (2-123)$$

把式(2-122)和式(2-123)代入式(2-121), 略去高于二阶的项, 把一阶项和二阶项进行分离, 可得如下两个等式

一阶式:

$$\Delta i_{f,1} + nF^{-1}[\bar{R}D_R^{-1/2} - \bar{O}D_O^{-1/2}]r_{O,1} - \bar{F}\Delta\varphi_1 = 0 \quad (2-124)$$

二阶式:

$$\begin{aligned} \Delta i_{F,2} + nF^{-1}[\tilde{R}D_{\bar{R}}^{-1/2} - \tilde{O}D_{\bar{O}}^{-1/2}]r_{0,2} - \tilde{F}\Delta\varphi_2 = \\ \frac{1}{2}\tilde{F}\tilde{F}(\Delta\varphi_1)^2 - (nF)^{-1}[\tilde{R}\tilde{F}]D_{\bar{R}}^{-1/2} - \tilde{O}\tilde{F}D_{\bar{O}}^{-1/2}\Delta\varphi r_{0,1} \\ + \frac{1}{2}(nF)^{-2}[\delta D_{\bar{O}}^{-1} - 2\tilde{O}\tilde{R}D_{\bar{O}}^{-1/2}D_{\bar{R}}^{-1/2} + \tilde{R}\tilde{R}D_{\bar{R}}^{-1}](r_{0,1})^2 \end{aligned} \quad (2-125)$$

应用表 2-1 中的关系式,可得式(2-124)和式(2-125)的简化表示。

一阶式:

$$R_{ct}[\Delta i_{F,1} + \lambda r_{0,1}] - \Delta E_1 = 0 \quad (2-126)$$

二阶式:

$$\begin{aligned} R_{ct}[\Delta i_{F,2} + \lambda r_{0,2}] - \Delta E_2 = R_{ct}\left[\frac{1}{2}\tilde{E}\tilde{F}(\Delta\varphi_1)^2\right] - \\ \lambda'_j\Delta\varphi, r_{0,1} - \lambda'_c(r_{0,1})^2 = -S_F \end{aligned} \quad (2-127)$$

式(2-126)与式(2-89)相当。上述关系对任意小的扰动信号都适用,但只有正弦信号时才能分离。

2. 双层充电

双层电容 C_d 为

$$C_d = \frac{dq}{dE}$$

其导数

$$C'_d = \frac{d^2q}{dE^2}$$

对双层充电电流 i_c 在充电过程中进行积分

$$\int_0^t i_c dt = q = f(E) \quad (2-128)$$

因此, Taylor 展开后可得

$$\int_0^t (\Delta i_{c,1} + \Delta i_{c,2}) dt = C_d(\Delta E_1 + \Delta E_2) + \frac{1}{2} C'_d(\Delta E_1)^2 \quad (2-129)$$

分离一阶项和二阶项, 可得一阶式为

$$C_d^{-1} \int_0^t \Delta i_{c,1} dt - \Delta E_1 = 0 \quad (2-130)$$

二阶式为

$$C_d^{-1} \int_0^t \Delta i_{c,2} dt - \Delta E_2 = C_d^{-1} C' C_d (\Delta Z_1)^2 = -S_c \quad (2-131)$$

3. 二阶响应

图 2-5 中的检测仪器可以把二阶响应分离出来, 并用电压 ΔE_m 来表示(见图 2-5)。 ΔE_m 与二阶电流 Δi_2 的关系为

$$\Delta E_m = R_D \Delta i_2 = R_D (\Delta i_{F,2} + \Delta i_{c,2}) \quad (2-132)$$

式中 R_D 见图 2-5。 ΔE_m 实际上即为 $-\Delta E_2$

$$\Delta E_m = -\Delta E_2 \quad (2-133)$$

从式(2-128)、式(2-131)、式(2-132)、式(2-133)可解出 4 个未知数 $\Delta i_{F,2}$ 、 $\Delta i_{c,2}$ 、 ΔE_2 和 ΔE_m 。一般可从两种极端情况来求解。

① R_D 极小, 电池可视为短路, 即 $\Delta E_2 \approx 0$ 。对于这种极端情况, 从式(2-128)和式(2-130)可立刻得到 $\Delta i_{F,2}$ 和 $\Delta i_{c,2}$ 。

② R_D 极大, $\Delta i_2 = 0$, 即 $\Delta i_{F,2} = -\Delta i_{c,2}$, ΔE_2 保持为其极大值。这是法拉第整流和解调技术的基础。

2.4.2 法拉第整流

S_F 和 S_c 可视为阶跃函数, 在正弦信号加入时开始作用($t =$

0)。从式(2-128)和式(2-131)中消去 ΔE_2 , 可得一积分方程

$$R_{ct} \left[\Delta i_{i,2} + \lambda \int_0^t \frac{\Delta i_{i,2}(u)}{\pi^{1/2}(t-u)} du \right] + C_d^{-1} \int_0^t \Delta i_{i,2} dt = -S_F + S_C \quad (2-134)$$

式中 $\Delta i_{i,2} = \Delta i_{F,2} = -\Delta i_{c,2}$

式(2-134)可通过 Laplace 变换来求解, 并把 $C_d^{-1} \int_0^t \Delta i_{i,2} dt$ 重新代入式(2-131), 得出 $\Delta E_2 = -\Delta E_m$, 其结果为

$$\Delta E_m = S_F + (S_C - S_F) \tau_{fr} \quad (2-135)$$

式中

$$\tau_{fr} = (r - \beta)^{-1} \{ r \exp(\beta^2 t) \operatorname{erfc}(\beta t^{1/2}) - \beta \exp(r^2 t) \operatorname{erfc}(rt^{1/2}) \} \quad (2-136)$$

式中 β 和 γ 的定义为

$$\beta\gamma = R_{ct}^{-1} C_d^{-1} \quad (2-137)$$

$$\beta + \gamma = \lambda$$

在法拉第整流方法中, 扰动信号是正弦波电流信号

$$\Delta i_1 = i_A \sin \omega_H t$$

因此, 在 S_F 和 S_C 的表达式中存在 E_A^2 项

$$E_A^2 = \frac{i_A^2}{(\omega_H C_d)^2} \frac{(p_H + 1)^2 + 1}{(p_H + 1)^2 + (a_H + 1)^2} \quad (2-138)$$

式中

$$p_H = \frac{(2\omega_H)^2}{\lambda} \quad (2-139)$$

$$a_H = p_H (R_{ct} \omega_H C_d)^{-1} \quad (2-140)$$

2.4.3 解调技术

在下面的叙述中,两个虚电压源 S_F 和 S_C 表示如下:

$$\left. \begin{aligned} S_F &= [S_F] \cos(2\omega_L t) \\ S_C &= [S_C] \cos 2\omega_L t \end{aligned} \right\} \quad (2-141)$$

并用 Laplace 变换方法解式(2-134) 另一个方法是先假定

$$\Delta i_{i,2} = x \sin(2\omega_L t) + y \cos(2\omega_L t) \quad i = C, F \quad (2-142)$$

其计算结果为

$$\Delta E_m = I_{LF} \cos(2\omega_L t) + Q_{LF} \sin(2\omega_L t) \quad (2-143)$$

式中

$$I_{LF} = [S_C] - j[S_C] - [S_F] \left\{ \frac{a_L(a_L + 1)}{(p_L + 1)^2 + (a_L + 1)^2} \right\} \quad (2-144)$$

$$Q_{LF} = j[S_C] - [S_F] \left\{ \frac{a_L(p_L + 1)}{(p_L + 1)^2 + (a_L + 1)^2} \right\}$$

其中

$$p_L = (4\omega_L)^{1/2} / \lambda \quad (2-145)$$

$$a_L = p_L (2\omega_L C_a R_{cl})^{-1} \quad (2-146)$$

a_L 和 p_L 都是决定界面导纳 $Y_{cl}(2\omega_L) = Y'_{cl}(2\omega_L) + jY''_{cl}(2\omega_L)$ 的参数。由式(2-144)可见,

$$Y'_{cl}(2\omega_L) = \frac{p_L}{R_{cl}} \frac{p_L + 1}{(p_L + 1)^2 + 1} \quad (2-147)$$

$$Y''_{cl}(2\omega_L) = \frac{p_L}{R_{cl}} \left[\frac{1}{(p_L + 1)^2 + 1} + \frac{1}{a_L} \right]$$

由此两式可得

$$I_{LF} - Q_{LF} = \frac{Y'_{cl}(2\omega_L)}{Y''_{cl}(2\omega_L)} = [S_F] \quad (2-148)$$

由此式可得 $[S_F]$ ，由式(2-135)可见，解调信号最好由相敏伏特计或锁相放大器调到频率 $2\omega_L$ ，在不同直流电位下的解调测量仪器由 Strujs 等人^[10]提出，称为解调极谱。图 2-7 分别为不同直流电位下的典型 I_{LF} 和 Q_{LF} 的图，对于各种二阶技术，对直流电位的响应

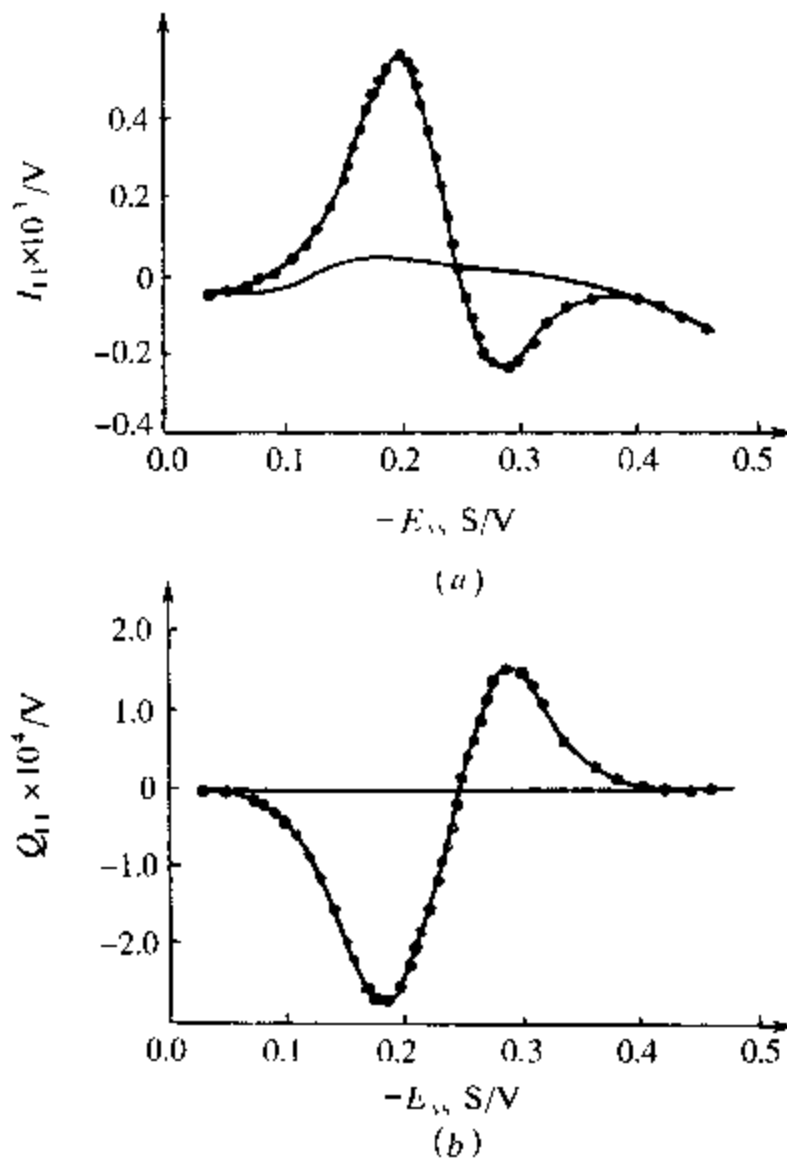


图 2-7 解调响应的 I_{LF} 和 Q_{LF}

信号总是存在两个峰,一为极大峰,另一为极小峰。在这些图中,基线表示了 I_{LF} 表达式中 $[S_c]$ 的影响。

对于电极过程动力学来说, $[S_c]$ 既包含了一阶参数 \bar{F} 和 λ , 又包含了二阶参数 \widetilde{FF} 、 λ'_f 和 λ'_c 的信息,后者可提供速率常数 k_f 对电位依赖性的信息。一阶参数 λ 与高频 ω_H 的平方根相联系。对于解调技术,频率不妨高一些(可达 1MHz 甚至 10MHz),这样,对于高达 $30\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$ 数量级的反应速率常数,亦可从解调方法来测得。

2.5 反应机理

交流阻抗谱方法可用于研究电化学反应的机理。本节只研究中间产物为不稳定的情况,也就是说在电极/溶液界面产生的中间产物的浓度远低于 C_O 和 C_R 的和,这样,中间产物的扩散过程和吸附过程就可以忽略不计。另外,还假定反应物的吸附或偶合的均相反应不存在, O 与 R 只进行电荷传递过程并且传质过程仅为扩散。

2.5.1 可能的机理

在反应物转化为产物的过程中,在反应坐标中如有 N 个位垒,则称为反应分 N 步进行,图 2-8 中为一两步反应(a)和一五步反应(b)。中间产物寿命虽短,但必须是可用化学方法测得的,例如 Zn^+ 离子、Had(吸附氢原子)及 HO_2 (自由基)等。它们不稳定,因此其能量较反应物或产物的能量高。

反应的步骤可分成:

- ① 电化学步骤,即在界面有电子转移的步骤,如 $\text{Y} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Z}$ 。
- ② 化学步骤。
- ③ 歧化步骤,即 $2\text{Y} \rightleftharpoons \text{O} + \text{R}$ 的步骤。

为简单起见,分别称它们为 E、C 和 D(见 2.2 节)。字母顺序表示反应步骤的顺序。这里所说的各步骤均为复相反应步骤,即

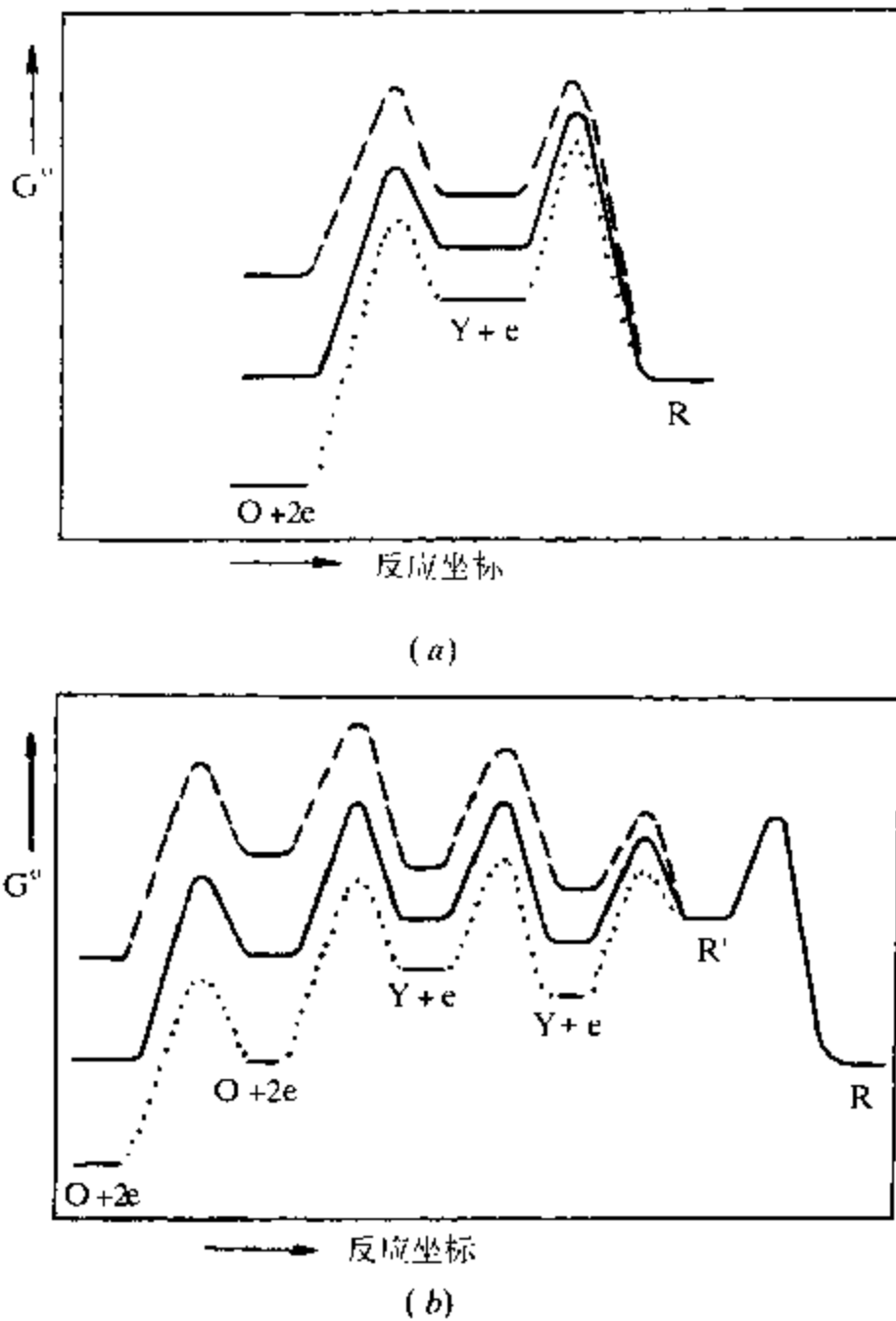


图 2-8 不同反应机理的能量反应坐标图

(a) EE 机理; (b) CECEC 机理。

—— $E = E^\circ$; - - - $E < E^\circ$; ····· $E > E^\circ$ 。

发生在界面上的步骤,均相步骤不包括。

图 2-8(a)为 EE 机理的反应 $O + 2e = R$ 。图中实线代表氧化还原对 O/R 在标准电位 E° 下标准自由能的曲线,初态和终态的自由能相等,过渡态和中间产物 Y 的自由能均高于此值。

$G^\circ_{(Y+e)} - G^\circ_{(O+2e)} = G^\circ_{(Y+e)} - G^\circ_R$ 等于 $(F/RT)(E^\circ - E^\circ_1) = (R/RT)(E^\circ_2 - E^\circ)$, 此处 E°_1 和 E°_2 分别为氯化还原对 O/Y 和 Y/R 的标准电位。

如果电极电位从 E° 变到 E , 则初态 $O + 2e$ 和中间态 $Y + e$ 的能级分别偏离终态 $-2F(E - E^\circ)$ 和 $-F(E - E^\circ)$ 。过渡态的能级 (图 2-8(a) 中的两个峰) 分别为 $-(2 - \alpha_1)F(E - E^\circ)$ 和 $-(1 - \alpha_2)F(E - E^\circ)$ 。式中 α_1 和 α_2 为电荷传递系数, 在 0~1 之间。

图 2-8(b) 为 -CECEC 机理的五步过程。对于化学步骤, 平衡能级的位垒两边受电位的影响相同。

在化学动力学中, 一般认为整个反应速率由其中一个最慢的步骤所决定, 其余各步都很快进行, 故处在动态平衡中。决定反应速率的慢步骤的能级比其他步骤高得多, 在电化学动力学中的情况也是一样的。电化学动力学可用电位控制的方法来找出控制速率的步骤。以图 2-8(a) 表示的反应为例, 若第一个电子传递步骤是决定速率的, 则整个反应的速率常数 k_f 由第一步骤的速率常数 k_1 来决定, 即

$$k_f = k_1 = k^\circ_1 \exp[-\alpha_1(F/RT)(E - E^\circ)]$$

若第二步是决定速率的, 则整个反应的速率常数 $k_f = k_2/K_1$, 式中 k_2 为第二步还原反应 $Y + e \rightarrow R$ 的速率常数, K_1 是第一步反应 $O + e \rightleftharpoons Y$ 的平衡常数。 k_2 和 K_1 都与电位有关, 因此,

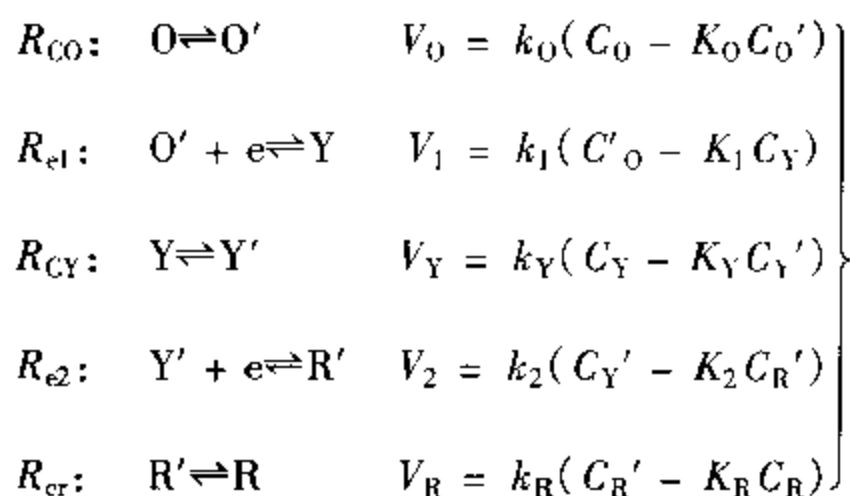
$$k_f = \frac{k_2}{K_1} = k^\circ_2 \exp[-(1 + \alpha_2)(F/RT)(E - E^\circ)]$$

如果位垒是对称的, 则 α_1 和 α_2 可取为 0.5, 令 $(2F/RT)(E - E^\circ)$ 为 φ , 则表观电荷传递系数 α 对于第一步骤为决定速率步骤时为 0.25; 若第二步骤为决定速率的, 则 $\alpha = 0.75$ 。对于图 2-8(b) 的 CECEC 机理可得到同样的结论, α 可为 0, 0.25, 0.5, 0.75 或 1, 视五步中以何步为决定速率的步骤而定。相应地, 各过渡态的能级也随电位与电荷传递系数而变。对于上述 CECEC 机理, 以初态的

能级为 0, 则各过渡态的能级分别为 $0, \alpha_1 F, F, (1 + \alpha_2) F, 2F$ 。因此, 在不同的电位区间, 决定速率的步骤可以不同, 也可能在某些电位区间里两个或多个步骤同时决定速率。阶跃电流法、交流阻抗谱法和法拉第整流法可用于确定决定速率的步骤。Reinmuth^[11] 从热力学证明, 单独应用一阶方法(阻抗法)和二阶方法(法拉第整流或解调法)不能得到确信无疑的结论, 必须将两者结合起来才行。因此, 在下面的讨论中, 一阶方法与二阶方法都必须予以考虑。

2.5.2 速率方程

1. 线性机理: 考虑 - CECEC 机理



(2 - 149)

式前记号 R_{CO} 表示 O 进行的化学反应; R_{e1} 表示第一电子传递反应; R_{CY} 表示 Y 进行的化学反应; R_{e2} 表示第二电子传递反应; R_{cr} 表示 R' 进行的化学反应。 V_0, V_1, V_Y, V_2, V_R 分别表示各反应的速率, k_i 为速率常数, K_i 为平衡常数。由于中间产物不稳定, 因而不存在扩散, 因此满足条件

$$V_0 = V_1 = V_Y = V_2 = V_R = V = -\frac{iF}{2F} \quad (2 - 150)$$

在上式中包含 6 个浓度, 其中只有 C_O 和 C_R 是已知的或可测的, 其余均为未知的。但它们可通过式(2-150)消去, 最后可得

$$V = k_f C_O - k_b C_R = k_f^{-1} [C_O - C_R \exp \varphi] \quad (2-151)$$

式中 k_f 满足

$$\frac{1}{k_f} = \frac{1}{k_0} + \frac{K_O}{K_1} + \frac{K_O K_1}{k_Y} + \frac{K_O K_1 K_Y}{k_2} + \frac{K_O K_1 K_Y K_2}{k_R} \quad (2-152)$$

若假定 $\alpha_1 \approx \alpha \approx 0.5$, 则

$$\frac{1}{k_f} = \frac{1}{k_0} + \frac{\exp(\varphi/4)}{k_1^0} + \frac{\exp(\varphi/2)}{k_Y^0} + \frac{\exp(3\varphi/4)}{k_2^0} + \frac{\exp \varphi}{k_R^0} \quad (2-153)$$

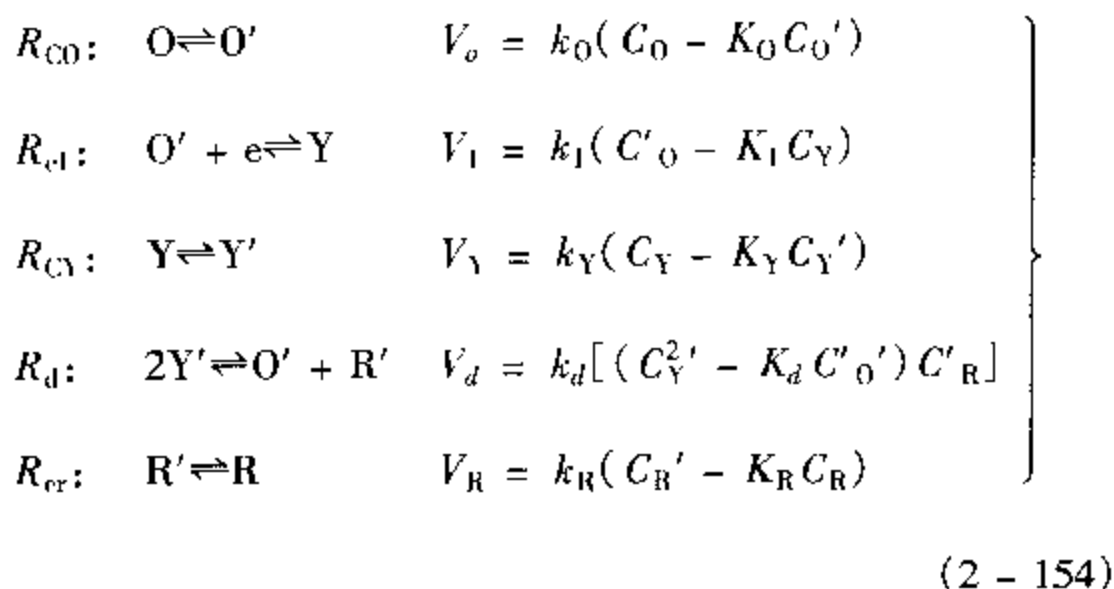
在式(2-153)中, 如果有一项与其他项相比特别小, 则该项对应的步骤不是决定速率的。这一特别小的项是否会存在, 取决于其速率常数 k_i^0 和 φ 值。一般说来, 高阶项在正电位时即 $E > E^\circ$ 时起主要作用, 低阶项在负电位时即 $E < E^\circ$ 时起主要作用。也就是说, 表观传递系数 $\alpha = d(\ln k_f^{-1})/d\varphi$ 从正电位到负电位, 其值从 $\alpha = 1$ 变化到 $\alpha = 0$ 。

在化学步骤中可能会出现一些混淆: 如果与化学步骤相对应的项不出现在 k_f^{-1} 与 φ 的关系中, 则这一步骤或者进行极快, 或者不存在。这一问题只能靠改变各种实验条件来确定。

在 CECEC 机理中, 如果某一步骤存在但不是决定速率的, 则可用小写字母来表示, 如 CEcEc 等; 如果某一步骤不存在, 则把该字母去掉。因此, 只要讨论 CECEC 机理, 就把许多其他的二电子反应都包括了进去。从 k_f^{-1} 对 φ 的关系来论, CEcEc 机理和 CEE 机理是相同的。

2. 非线性机理

此处仅举 CECD 机理为例来说明问题：



其中

$$V_o = \frac{1}{2} V_l = \frac{1}{2} V_Y = V_d = V_R = V = \frac{-i_F}{2F}$$

(2 - 155)

式(2-155)由 O 和 R 流量的质量平衡关系推得。消去中间产物 O'、Y、Y' 和 R' 的浓度 $C_{O'}$ 、 C_Y 、 $C_{Y'}$ 和 $C_{R'}$ 可得

$$\begin{aligned}
 & V^2 \left\{ \left[\frac{1}{k_o} + \frac{2\exp(\varphi/4)}{k_o^{\circ 1}} + \frac{2\exp(\varphi/2)}{k_o^{\circ Y}} \right]^2 + \frac{\exp \varphi}{k_o k_o^{\circ R}} \right\} - \\
 & \left\{ \left[\frac{1}{k_o} + \frac{2\exp(\varphi/4)}{k_o^{\circ 1}} + \frac{2\exp(\varphi/2)}{k_o^{\circ Y}} \right] 2C_o + \frac{k_o \exp \varphi}{K_R K_d k_d} + \right. \\
 & \left. \left[\frac{C_o}{k_o^{\circ R}} - \frac{C_R}{k_o} \right] \exp(\varphi) \right\} + C_o^2 - C_o C_R \exp(\varphi) = 0
 \end{aligned}$$

(2 - 156)

这是一个极复杂的速率方程。最简单的情况是只有一个决定速率的步骤,此时,整个速率方程具有如下形式

$$-(nF)^{-1} i_F = V = k_f^r C_O^p C_R^q - C_O^r C_R^s \exp(t\varphi) \quad (2-157)$$

式中 p, q, r, s 和 t 均为整数或整数的倒数。对于 $i_F = 0$ 的情况,因遵从 Nernst 方程,因此

$$p - r = s - q = t$$

表 2-2 为反应 $O + 2e \rightleftharpoons R$ 以 CECD 机理进行时的每一步骤的各项参数。

表 2-2 各种不同非线性机理下参数的表达式

决定速率的步骤	k_f^{-1}	α	p	q	r	s	t
R_{e_0}	k_0^{-1}	0	1	0	0	1	1
R_{e_1}	$2K_0 k_1^{-1}$	$\frac{1}{4}$	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
R_{e_2}	$2K_0 K_1 k_2^{-1}$	$\frac{1}{2}$	1	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$
R_{e_3}	$K_0^2 K_1^2 K_2^2 k_3^{-1}$	1	2	0	1	1	1
R_{e_4}	$K_0 K_1^2 K_2^2 K_3 k_4^{-1}$	1	1	0	0	1	1

在以上的讨论中对以下两点必须注意:

①对于化学步骤,必须考虑可能存在络合物,包括一些广义的络合物,如中间产物与氢离子结合及形成水合离子或其他溶剂化的情形。

②由于双电层的存在,在电极/溶液界面的实际电位与被测量的或外加的电位不同,应作 Frumkin 校正。

2.5.3 交流阻抗方法

交流阻抗方法可以用于一阶参数的确定。由式(2-92)可以确定 R_{ct} 和 λ

$$R_{ct}^{-1} = \frac{nF\tilde{F}}{RT}$$

$$\lambda = (nF)^{-1}[\tilde{R}D_R^{-1/2} - \tilde{O}D_O^{1/2}]$$

对于非线性机理, R_{ct} 与 λ 的表达式可见 2.3 节。式中 λ 的意义与式(2-45)中的 l 相同。对于直流可逆情况, R_{ct} 和 λ 包含的动力学信息是相同的, 即都可由此得出 k_f 。对于快速反应, 从 λ 得到的 k_f 可高达 $3 \times 10^3 \text{ s}^{-1/2}$, 因此该方法优于直流方法。

图 2-9 表示了不同机理下 k_f 和 $\sqrt{2}/\lambda = p'$ 对电位的关系, 可以从图上的曲线形状来判断反应机理。但如果反应机理比较接近, 在图上不易分辨。

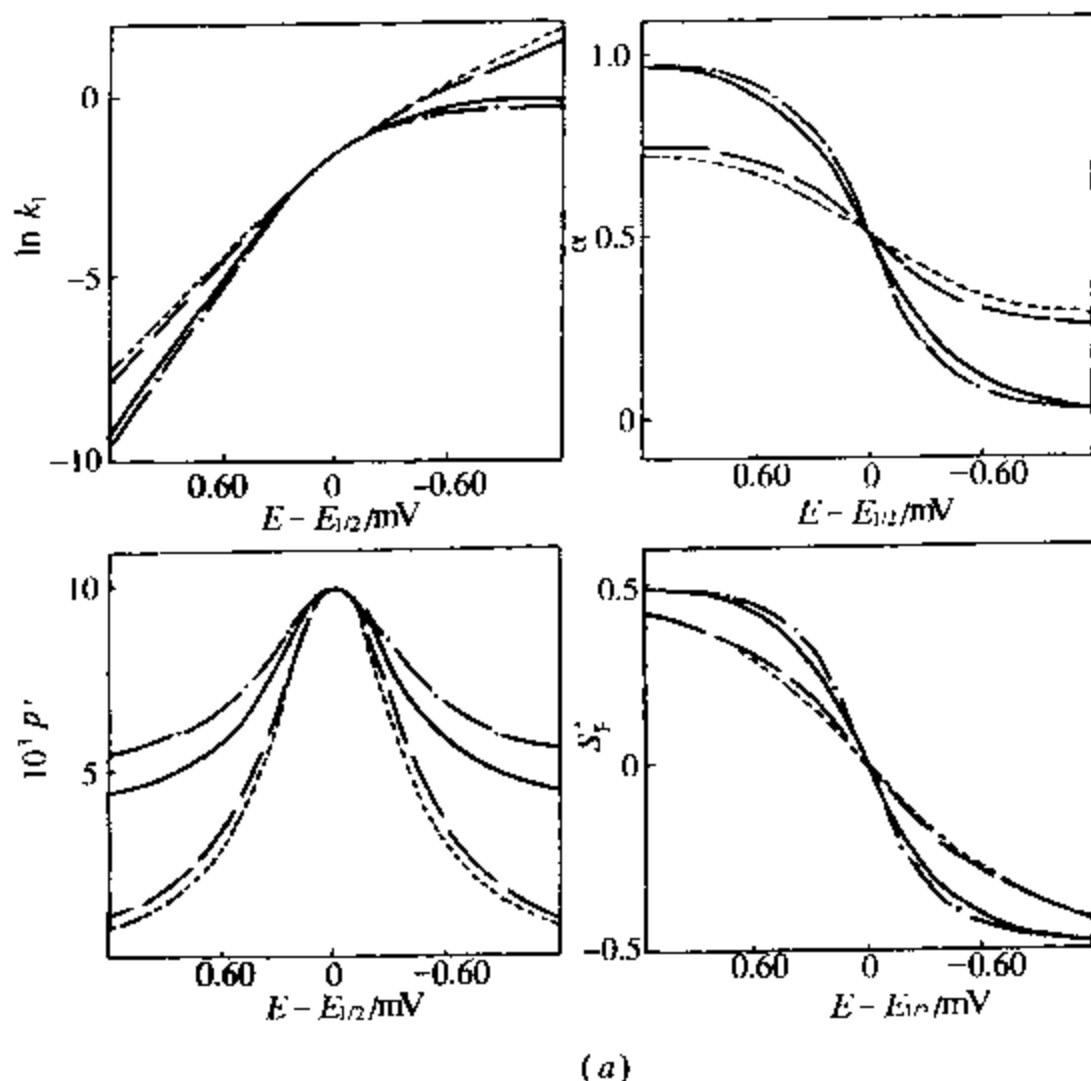
如果整个反应进行得很慢, 亦即 k_f 很小, 所得 p' 就不够准确。此时, 必须从 R_{ct} 来得到动力学参数。对于直流不可逆反应, 可应用式(2-116)和式(2-117)。在任一电位下, R_{ct} 同时是 k_f 和 α 的函数, 亦即有两个未知数。对此, 必须根据 R_{ct} 与 E 之间的关系, 用参数拟合法来确定反应属于何种机理(即在方程中尝试不同的 α 值, 看其是否和 R_{ct} 与 E 的关系曲线相符)。

有时, 事先不知道反应机理中是否存在非线性机理, 对此, 必须要把可能存在的非线性机理考虑进去, 来计算 R_{ct} 和 λ 。可从式(2-156)推得偏导数 \tilde{F} 、 \tilde{O} 及 \tilde{R} 与 φ 、 C_O 、 C_R 之间的关系, 然后再把 C_O 、 C_R 变成为 C_O^b 、 C_R^b 的函数。对于直流不可逆情况, 交流阻抗法所得结果不见得比直流方法好。

对于直流可逆系统, 可用另一更简便的方法来推导相应的结果。由式(2-154)可知,

$$C_O = K_O C_O' = K_O K_1 C_Y =$$

$$K_O K_1 K_Y C_Y' = K_O K_1^2 K_Y^2 K_d C_R'$$

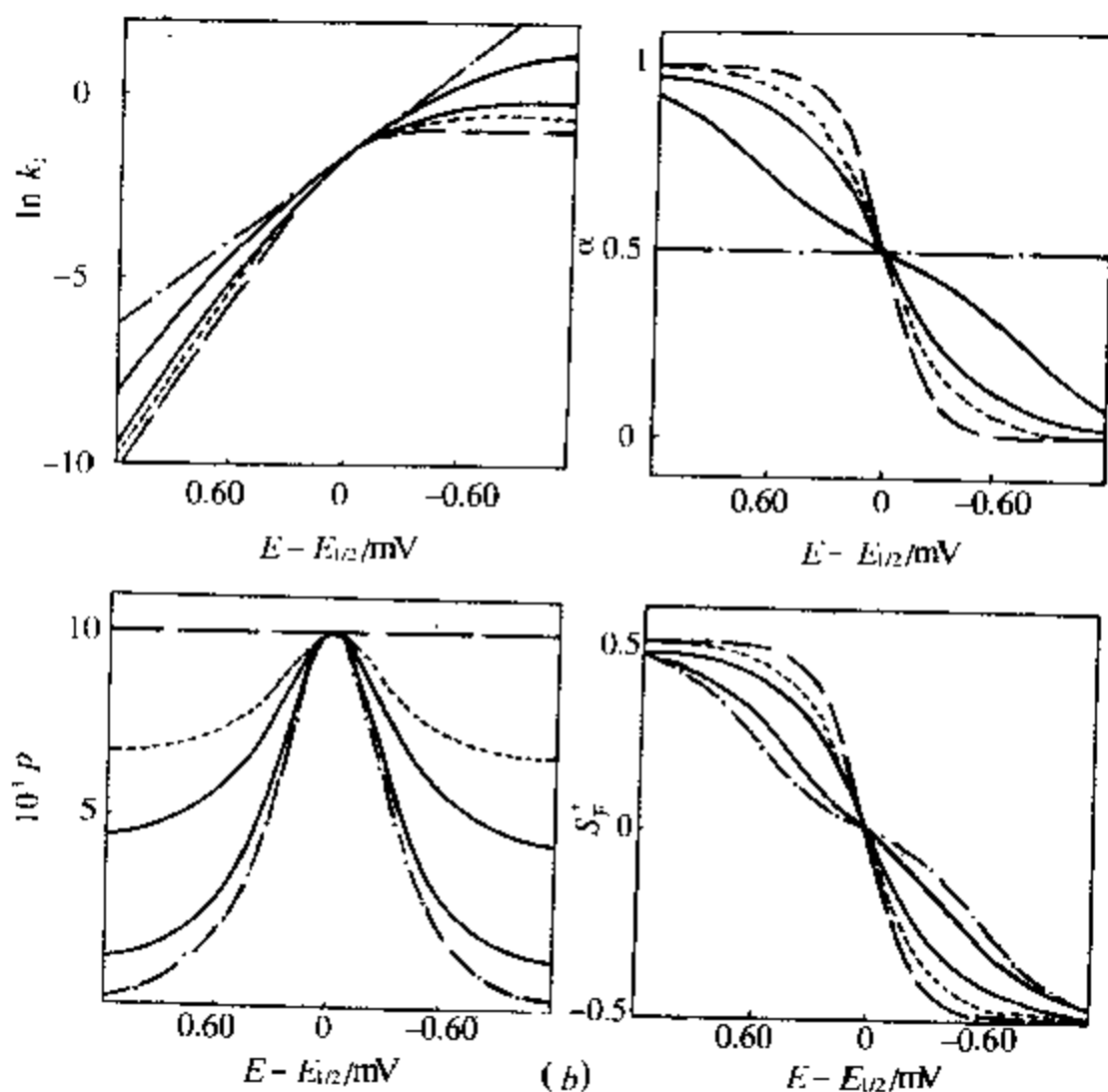
图 2-9 不同机理下 k_f 和

式中 K_1 、 C_O 和 C_R 均与电位有关。从上式可得

$$\frac{1}{k_{ff}} = \frac{1}{k_0} + \frac{\exp(\varphi/4)}{k_1^{\circ}} + \frac{\exp(\varphi/2)}{k_Y^{\circ}} + \frac{1 + \exp(\zeta)}{k_d^{\circ}(C_O^b D_O^{1/2} + C_R^b D_R^{1/2})} + \frac{\exp\varphi}{k_R^{\circ}} \quad (2-158)$$

比较式(2-78), 可得

$$\Delta i_f^{(1)} = -2F\Delta V^{(1)} = \bar{F}\Delta\varphi^{(1)} + \bar{O}_O + \bar{R}\Delta C_R^{(1)} \quad (2-159)$$



$\sqrt{2}/\lambda = p'$ 对电位的关系

因此

$$-\tilde{O}C_O = \tilde{R}C_R = \tilde{F} \quad (2-160)$$

及

$$\begin{aligned} \tilde{F} = \frac{RT}{2F} R_{ct}^{-1} = 2FC_O k_{ff} = 2F[D_O^{1/2} + C_O^b + \\ D_R^{1/2} C_R^b] D_O^{-1/2} k_{ff} [1 + \exp(-\zeta)] \end{aligned} \quad (2-161)$$

因此

$$\lambda = k_{ff} D_O^{-1/2} [1 + \exp(\zeta)] \quad (2-162)$$

从上面的讨论可得:从 R_{ct} 和 λ 可得 -“速率常数” k_{ff} , 该常数与线性机理的 k_f 相似。只有当歧化反应决定反应速率时, 非线性机理才能通过式(2-158)中依赖浓度的项检测出来。

2.5.4 解调技术

在此, 集中讨论二阶参数 $[S_F]$ 。定义一相关的量 $S_F^* = [S_F]$ $(RT/nF)(2\omega_H C_d/i_A)^2$, S_F^* 满足下列关系

$$S_F^* = k_0 K_1^2 K_Y^2 K_d K_R C_R = C_R \exp \varphi \quad (2-163)$$

另外, 稳定反应物浓度满足关系

$$D_R^{1/2} C_R = D_0^{1/2} C_0 \exp(-s) = \frac{D_0^{1/2} C_0^b + C_R^{1/2} C_R^b}{1 + \exp(s)} \quad (2-164)$$

由式(2-154)可推得如下关系

$$\left. \begin{aligned} \Delta V_0^{(1)} &= k_0 C_0 \left\{ \frac{\Delta C_0^{(1)}}{C_0} - \frac{\Delta C_0^{(1)'}}{C_0'} \right\} \\ \Delta V_1^{(1)} &= k_1 C_0' \left\{ \frac{\Delta C_0^{(1)'}}{C_0'} - \frac{\Delta C_Y^{(1)}}{C_Y} - \frac{1}{2} \Delta \varphi^{(1)} \right\} \\ \Delta V_Y^{(1)} &= k_Y C_Y \left\{ \frac{\Delta C_Y^{(1)}}{C_Y} - \frac{\Delta C_Y^{(1)'}}{C_Y'} \right\} \\ \Delta V_d^{(1)} &= k_d (C_Y')^2 \left\{ \frac{\Delta C_Y^{(1)'}}{C_Y'} - \frac{\Delta C_0^{(1)'}}{C_0'} - \frac{\Delta C_R'}{C_R'} \right\} \\ \Delta V_R^{(1)} &= k_R C_R' \left\{ \frac{\Delta C_R^{(1)}}{C_R'} - \frac{\Delta C_R^{(1)'}}{C_R'} \right\} \end{aligned} \right\} \quad (2-165)$$

式中上标(1)表示只考虑一级扰动。利用稳态条件式(2-155)可得

$$\Delta V_0^{(1)} = \frac{1}{2} \Delta V_1^{(1)} = \frac{1}{2} \Delta V_Y^{(1)} = \Delta V_d^{(1)} =$$

$$\Delta V_R^{(1)} = \Delta V^{(1)} = \frac{-\Delta i_R^{(1)}}{2F} \quad (2-166)$$

在消去诸 ΔC 后可得

$$-\Delta V^{(1)} = C_0 k_{ff} \left\{ \Delta \varphi - \frac{\Delta C_0^{(1)}}{C_0} + \frac{\Delta C_R^{(1)}}{C_R} \right\} \quad (2-167)$$

式中

$$\frac{1}{k_{ff}} = \frac{1}{k_0} + \frac{4k_0 k_1}{k_Y} + \frac{k_0}{k_d K_d K_R C_R} + \frac{C_0}{k_R K_R C_R} \quad (2-168)$$

$$S_F^* = \frac{(p_H + 1)^2 + 1}{(p_H + 1)^2 + (a_H + 1)^2} \left\{ -\frac{\widetilde{FF}}{2F} + \frac{\lambda'_f}{\lambda} \frac{p_H + 2}{(p_H + 1)^2 + 1} + \right.$$

$$\left. \frac{\lambda'_c \widetilde{F}}{\lambda^2} \frac{1}{(p_H + 1)^2 + 1} \right\}$$

由于此法特别适应于快反应,因此仅仅考虑直流可逆情况。对此,Reinmuth^[11]导出了偏导数之间的热力学关系:

$$\widetilde{OFC}_0 = \frac{1}{2} [\widetilde{F} - \widetilde{FF} - \widetilde{OOC}_0^2]$$

$$\widetilde{RFC}_R = \frac{1}{2} [\widetilde{F} - \widetilde{FF} - \widetilde{RRC}_R^2]$$

$$\widetilde{ORC}_0 C_R = -\frac{1}{2} [\widetilde{OOC}_0^2 - \widetilde{RRC}_R^2]$$

$$\sigma C_0 = -\widetilde{RC}_R = -\widetilde{F}$$

把这些关系代入 λ 、 λ'_f 和 λ'_c , 可得

$$S_f^* = \frac{\left[\frac{\exp(s) - 1}{\exp(s) + 1} \right] (p_H + 2) - \frac{\widetilde{FF}}{\widetilde{F}} (p_H^2 + p_H)}{2[(p_H + 1)^2 + (a_H + 1)^2]} +$$

$$= \frac{\left[\frac{\widetilde{RRC}_R^2 \exp(s) + \widetilde{OOC}_O^2 i}{\widetilde{F} [\exp(s') + 1]} \right] p'_H}{2[(p_H + 1)^2 + (a_H + 1)^2]}$$

对于 C_O 和 C_R 的一级反应, \widetilde{RR} 和 \widetilde{OO} 皆为零, 二阶参数只留下了 \widetilde{FF} , 此时

$$\frac{\widetilde{FF}}{\widetilde{F}} = 1 - 2\alpha$$

可见, S_f^* 包含了 k_f 和 α 的信息, k_f 可通过 $p_H = p'_H \omega_H^{1/2}$ 求得, α 可通过 $\widetilde{FF}/\widetilde{F}$ 得到。 S_f^* 随电位的变化见图 2-10, 它对反应机理的判断能力强于一阶参数 p' 。

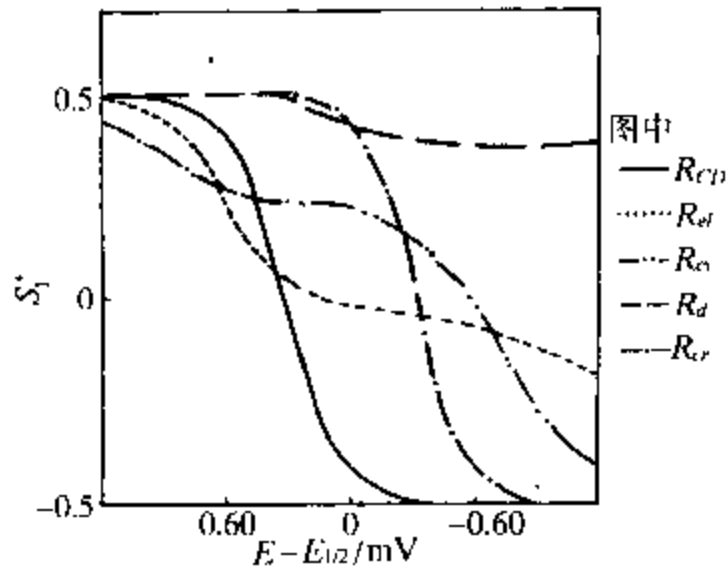


图 2-10 CECD 机理下 S_f^* 随电位的变化

如果反应机理是非线性的, 但其速率方程满足式(2-157), 则可导得如下简单关系

$$\frac{\widetilde{FF}}{\widetilde{F}} = t - 2\alpha$$

$$\frac{\widetilde{FFC}_R^2}{\widetilde{F}} = q + s - 1 = 2q + t - 1$$

$$\frac{\widetilde{OOC}_0^2}{\widetilde{F}} = 1 - p - r = 1 + t - 2p$$

这些量都是无量纲的,且与浓度无关。

在图 2-10 中, p' 和 S_F^* 都对 $E - E^\circ$ 作图,都是以 CECDC 机理中只有一个决定速率步骤为例。从图中可见, S_F^* 对 $E - E^\circ$ 的曲线可用于判断非线性机理。例如,可以比较在以 R_d 为决定速率的情况时图 2-9(b) 的图形。

2.6 稳定中间产物情况^[14]

在 2.5 节讨论的是中间产物不稳定的情况,即中间产物在界面的浓度大大低于反应物 O 和 R 浓度的情况,即当反应在一定的电位区间内进行时,平衡常数 K_0 、 K_0K_1 、 $K_0K_1K_Y$ 等远大于 1,而平衡常数 K_R 、 K_RK_2 、 $K_RK_2K_Y$ 等远小于 1 的情况。由于 $K_0K_1 = \exp[(F/RT)(E - E_1^0)]$ 及 $K_YK_2K_R = \exp[(F/RT)(E - E_2^0)]$,这意味着 $E_2^0 \gg E_1^0$,也就是说,氧化还原对 O/Y 的标准电位远小于氧化还原对 Y/R 的标准电位。

但是,仅仅凭这一热力学条件还不足以保证中间产物是不稳定的。可能一个位垒很高,法拉第电位区移到第一个电子传递过程的标准电位以上,此时,中间产物 Y 可能在动力学上是稳定的。同样的道理亦可用于非线性机理。

如果这些条件不能满足,可能会有阻止中间产物在界面积聚的过程。例如,中间产物可能向溶液扩散,也可能吸附在电极上。这种情况在电化学反应中很多,例如在析氢反应、氧化还原反应及

金属阳极溶解反应中均有发生。本节仅讨论这一问题的一般原则,并限于两个相继发生的电荷传递过程: $O + n_1e = Z$, $Z + n_2e = R$ 。当然,这两个电荷传递过程中的任一个可能本身包含着如 2.5 节所讨论的各种不稳定中间产物的机理(如 CECEC 等),但本节仅考虑线性机理的情况。

2.6.1 中间产物可溶

$$\text{反应 I: } O + n_1e = Z \quad V_I = k_I [C_O - K_I C_Z] \quad (2-169)$$

$$\text{反应 II: } Z + n_2e = R \quad V_{II} = k_{II} [C_Z - K_{II} C_R] \quad (2-170)$$

$$D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial x} \right)_{x=0} = V_I \quad (2-171)$$

$$D_Z \left(\frac{\partial C_Z}{\partial x} \right)_{x=0} = -V_I + V_{II} \quad (2-172)$$

$$D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial x} \right)_{x=0} = -V_{II} \quad (2-173)$$

$$n_1 V_I + n_2 V_{II} = \frac{-i_f}{F} \quad (2-174)$$

k_I 和 k_{II} 都是电位的函数。平衡常数 K_I 和 K_{II} 与电位之间的关系如下

$$K_I = \exp(\varphi_I) = \exp\left[\frac{(n_1 F/RT)(E - E_I^0)}{RT}\right] \quad (2-175)$$

$$K_{II} = \exp(\varphi_{II}) = \exp\left[\frac{(n_2 F/RT)(E - E_{II}^0)}{RT}\right] \quad (2-176)$$

如果 E_1^0 和 E_{II}^0 相差很大, 且 $E_1^0 \gg E_{II}^0$, 则当电位在 E_1^0 和 E_{II}^0 之间时, $K_I \ll 1, K_{II} \gg 1$ 。此时, 除非 k_I 特别小, 当第一反应的速率已经达到极限扩散电流时, 第二反应尚未开始, 这就是相当于直流极谱中的两个分离波。对于这种情况, 可以对两者分别进行讨论。但若两个标准电位比较接近, 两个波互相交盖, 在一定的电位区中 $C_0(0, t)$ 、 $C_Z(0, t)$ 和 $C_R(0, t)$ 具有同一个数量级。在电位为很正或很负时, 两个反应中有一个占压倒优势, 即 $V_I \gg V_{II}$ 或 $V_I + V_{II} \gg V_I$ 。

先从一般的运算阻抗 (Laplace 阻抗) 开始考虑。对于半无限线性扩散,

$$D_i \left[\frac{\partial C_i(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} = - [C_i(0, s) - s^{-1} C_i^b] D_i^{1/2} s^{1/2} \quad (2-177)$$

式(2-169) ~ 式(2-173)经 Laplace 变换后为

$$V_I(s) = k_I C_0(0, s) - k_{-I} C_Z(0, s) \quad (2-178)$$

$$V_{II}(s) = k_{II} C_0(0, s) - k_{-II} C_R(0, s) \quad (2-179)$$

$$V_O(0, s) = s^{-1} C_O^b - s^{-1/2} D_O^{-1/2} V_I(s) \quad (2-180)$$

$$C_Z(0, s) = s^{-1/2} D_Z^{-1/2} [V_I(s) - V_{II}(s)] \quad (2-181)$$

$$C_R(0, s) = s^{-1} C_R^b + s^{-1/2} D_R^{-1/2} V_{II}(s) \quad (2-182)$$

式中, $k_{-I} = k_I K_I$, $k_{-II} = k_{II} K_{II}$ 。可用代数方法解出上述方程, 得到 $V_I(s)$ 和 $V_{II}(s)$ 分别为

$$V_I(s) = \frac{D_O^{1/2} C_O^b l_O (l_Z^{II} + l_R) - D_R^{1/2} C_R^b C_R^b l_R l_Z^I}{s^{1/2} [s + bs^{1/2} + a]} + \frac{D_O^{1/2} C_O^b l_O}{s + bs^{1/2} + a} \quad (2-183)$$

$$V_{\parallel}(s) = \frac{D_0^{1/2} C_0^b l_0 l_Z^{\parallel} - D_R^{1/2} C_R^b l_R (l_0 + l_Z^{\parallel})}{s^{1/2} [s + bs^{1/2} + a]} - \frac{D_R^{1/2} C_R^b l_R}{s + bs^{1/2} + a} \quad (2-184)$$

式中

$$l_0 = \frac{k_{\perp}}{D_0^{1/2}}, l_Z^{\perp} = \frac{k_{\perp}}{D_Z^{1/2}}, l_Z^{\parallel} = \frac{k_{\parallel}}{D_Z^{1/2}}, l_R = \frac{k_{\perp}}{D_R^{1/2}} \quad (2-185)$$

$$\left. \begin{aligned} a &= l_0 l_Z^{\parallel} + l_0 l_R + l_Z^{\perp} l_R \\ b &= l_0 + l_Z^{\perp} + l_Z^{\parallel} + l_R \end{aligned} \right\} \quad (2-186)$$

在进行 Laplace 反变换时, $(s + bs^{1/2} + a)$ 项必须展开成部分分式

$$\frac{1}{s + bs^{1/2} + a} = \frac{1}{(b^2 - 4a)^{1/2}} \left[\frac{1}{s^{1/2} + g} - \frac{1}{s^{1/2} + h} \right]$$

式中

$$g = \frac{1}{2} [b - (b^2 - 4a)^{1/2}], h = \frac{1}{2} [b + (b^2 - 4a)^{1/2}]$$

$(s^{1/2} + g)^{-1}$ 和 $s^{-1/2}(s^{1/2} + g)^{-1}$ 可从表中查到, 因此,

$$L^{-1} \frac{1}{s^{1/2} + bs^{1/2} + a} = \frac{\exp(g^2 t) \operatorname{erfc}(g^2 t) - \exp(h^2 t) \operatorname{erfc}(ht^{1/2})}{(b^2 - 4a)^2}$$

$$L^{-1} \frac{1}{s + bs^{1/2} + a} = \frac{h \exp(h^2 t) \operatorname{erfc}(ht^{1/2}) - g \exp(g^2 t) \operatorname{erfc}(gt^{1/2})}{(b^2 - 4a)^{1/2}}$$

代入式(2-183)及式(2-184), 可解得 $L^{-1} V_{\perp}(s)$ 和 $L^{-1} V_{\parallel}(s)$ 。一般需用一定模型并进行数据拟合。在得到 V_{\perp} 和 V_{\parallel} 的解析表达式后, 可用 $-i_F/F = n_1 V_{\perp} + n_2 V_{\parallel}$ 来分析一定电位下的时间—电流曲线或电流—电压关系。

在许多情况下, 可用扩散层近似来简化处理, 式(2-171)~式(2-173)可简化为

$$a_0(C_0^b - C_0^s) = V_I \quad (2-187)$$

$$a_Z C_Z = V_I - V_{II} \quad (2-188)$$

$$a_R(C_R^b - C_R^s) = -V_{II} \quad (2-189)$$

式中 $a_i = D_i/\delta_i$ 。由式(2-169)、式(2-170)和式(2-187)~式(2-189),可得

$$V_I = \frac{k_{I0}^b [1 + (k_{II}/a_Z) + (k_{-II}/a_R)] - k_{-II} C_R^b (k_{-I}/a_Z)}{1 + b' + a'}$$

$$V_{II} = \frac{k_{I0}^b (k_{II}/a_Z) + k_{-II} C_R^b [1 + (k_{-I}/a_0) + (k_{-I}/a_Z)]}{1 + b' + a'}$$

(2-190)

式中

$$\left. \begin{aligned} a' &= \frac{k_{\perp} k_{\parallel}}{a_0 a_Z} + \frac{k_{\perp} k_{-II}}{a_0 a_R} + \frac{k_{-I} k_{-II}}{a_Z a_R} \\ b' &= \frac{k_{\perp}}{a_0} + \frac{k_{-I}}{a_Z} + \frac{k_{\parallel}}{a_Z} + \frac{k_{-II}}{a_R} \end{aligned} \right\} \quad (2-191)$$

如果用 Taylor 展开到一级,则可直接得到法拉第导纳

$$\Delta V_I(s) = \frac{\partial V_I}{\partial E} \Delta E(s) + \frac{\partial V_I}{\partial C_0} \Delta C_0(s) + \frac{\partial V_I}{\partial C_Z} \Delta C_Z$$

(2-192)

$$\Delta V_{II}(s) = \frac{\partial V_{II}}{\partial E} \Delta E(s) + \frac{\partial V_{II}}{\partial C_Z} \Delta C_Z(s) + \frac{\partial V_{II}}{\partial C_R} \Delta C_R$$

(2-193)

$$\Delta C_0(s) = -S^{1/2} D_0^{1/2} \Delta V_I(s) \quad (2-194)$$

$$\Delta C_Z(s) = S^{-1/2} D_Z^{-1/2} [\Delta V_I(s) - \Delta V_{II}(s)] \quad (2-195)$$

$$\Delta C_R(s) = s^{-1/2} D_R^{-1/2} \Delta V_{II}(s) \quad (2-196)$$

从这一组方程可解得 $\Delta V_I(s)$ 和 $\Delta V_{II}(s)$, 然后从 $-\Delta i_F(s) = n_1 F \Delta V_I(s) + n_2 F \Delta V_{II}(s)$ 可得法拉第导纳 $Y_F(s) = \Delta i_F(s) / \Delta E(s)$. 在得到 $Y_F(s)$ 以后, 把 s 变换成 $j\omega$, 便得频域中的复法拉第导纳 $Y_F(j\omega)$.

2.6.2 中间产物吸附

如果中间产物不是扩散的, 而是吸附在电极表面的, 则其速率方程必须改变为

$$\left. \begin{aligned} R_I: O + n_1 e &\rightleftharpoons Z_{ad} & V_I &= k_I C_O(1 - \theta) - k_{-I} \theta \\ R_{II}: Z_{ad} + n_2 e &\rightleftharpoons R_{ad} & V_{II} &= k_{II} \theta - k_{-II} C_R(1 - \theta) \end{aligned} \right\} \quad (2-197)$$

式(2-171) ~ 式(2-173)必须改变为

$$\Gamma_m \frac{d\theta}{dt} = V_I - V_{II} \quad (2-198)$$

式中 $\theta = \Gamma_Z / \Gamma_m$, 为吸附物 Z 的表面覆盖度。式中 k_{-I} 和 k_{II} 的量纲为 $(\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1})$, 与式(2-178)和式(2-179)中的 k 不同。式(2-197)是在 Langmuir 吸附的假定下得到的, 如果吸附等温线为 Frumkin 型或 Temkin 型, 则速率方程要更复杂一些, 因为速率方程不再是一级的了。下面只讨论四种比较简单的情况:

- ① $\theta \ll 1$, 即低覆盖度的情况;
 - ② 不受 O 和 R 的扩散控制, 即 C_O 与 C_R 与时间无关;
 - ③ 用扩散层近似;
 - ④ 限于小振幅扰动的线性方程。
- ① $\theta \ll 1$, 低覆盖情况: 仍用 Laplace 变换来处理

$$V_I(s) = k_I C_O(0, s) - k_{-I} \theta(s) \quad (2-199)$$

$$V_{\parallel}(s) = k_{\parallel} \theta(s) - k_{-\parallel} C_R(0, s) \quad (2-200)$$

$$C_O(0, s) = s^{-1} C_O^b - s^{-1/2} D_O^{-1/2} V_{\perp}(s) \quad (2-201)$$

$$\Gamma_m \theta(s) = s^{-1} [V_{\perp}(s) - V_{\parallel}(s)] \quad (2-202)$$

$$C_R(0, s) = s^{-1} C_R^b + s^{-1/2} D_R^{-1/2} V_{\parallel}(s) \quad (2-203)$$

如果 $\theta(t=0) = 0$, 则式(2-202)成立。由式(2-199) ~ 式(2-203)可解得

$$V_{\perp}(s) = \frac{1}{\Gamma_m} \frac{C_O^b k_{\perp} k_{\parallel} - C_R^b k_{-\parallel} k_{\perp}}{s^{3/2} + l's + b's^{1/2} + a'} + \frac{C_O^b k_{\perp} [s^{1/2} + l_R]}{s^{3/2} + l's + b's^{1/2} + a'} \quad (2-204)$$

$$V_{\parallel}(s) = \frac{1}{\Gamma_m} \frac{C_O^b k_{\perp} k_{\parallel} - C_R^b k_{-\parallel} k_{\perp}}{s^{3/2} + l's + b's^{1/2} + a'} + \frac{C_R^b k_{-\parallel} [s^{1/2} + l_O]}{s^{3/2} + l's + b's^{1/2} + a'} \quad (2-205)$$

式中

$$l' = l_O + l_R = k_{\perp} D_O^{-1/2} + k_{-\parallel} D_R^{-1/2} \quad (2-206)$$

$$b' = l_O l_R + [k_{-\perp} + k_{-\parallel}] \Gamma_m^{-1} \quad (2-207)$$

$$a' = [l_O k_{\parallel} + l_R k_{-\perp}] \Gamma_m^{-1} \quad (2-208)$$

为了进行反变换, 必须应用如下的部分分式展开

$$\frac{1}{s^{3/2} + l's + b's^{1/2} + a'} = \frac{1}{(f-g)(f-h)(s^{1/2} + f)} + \frac{1}{(g-f)(g-h)(s^{1/2} + g)} + \frac{1}{(h-f)(h-g)(s^{1/2} + h)}$$

及

$$\frac{s^{1/2}}{s^{3/2} + l's + b's^{1/2} + a'} = \frac{1-f}{(f-g)(f-h)(s^{1/2}+f)} +$$

$$\frac{1-g}{(g-f)(g-h)(s^{1/2}+g)} + \frac{1-h}{(h-f)(h-g)(s^{1/2}+h)}$$

式中, f, g, h 为 $x^3 - lx^2 + b'x - a' = 0$ 的 3 个根。这样, $V_I(t)$ 和 $V_{II}(t)$ 可表示为与电位有关的速率常数 k 的函数, 但 f, g, h 必须通过 x 的三次方程, 由数值解得出。由于此方法的复杂性, 不如把实验数据 (i_F 随 t 的变化) 变换到 Laplace 空间, 然后在 Laplace 域中来分析实验结果。

② 不存在 O 和 R 的扩散

对于这种情况, 式(2-197)和式(2-198)可解出 θ (假设 $\theta_{t=0} = 0$):

$$\theta(t) = \frac{C_0^b k_I + C_R^b k_{-II}}{k_I + k_{-I} + k_{II} + k_{-II}} [1 - \exp(-Bt)]$$

(2-209)

式中

$$B = [k_I + k_{-I} + k_{II} + k_{-II}] \Gamma_m^{-1}$$

(2-210)

当 $t \rightarrow \infty$ 时, θ 趋于

$$\theta_\infty = \frac{C_0^b k_I + C_0^b k_{-II}}{k_I + k_{-I} + k_{II} + k_{-II}}$$

(2-211)

因此, 总电流按指数衰减直到稳态值

$$-i_{F,\infty} = [n_1 k_I C_0^b - n_2 k_{-II} C_R^b] -$$

$$[n_1 (k_I + k_{-I})] + n_2 (k_{II} + k_{-II}) \theta_\infty$$

(2-212)

③扩散层近似

式(2-201)~式(2-203)除以 $s^{1/2}$ 后进行 Laplace 反变换, 可得

$$\int_0^t V_I(t) dt = \left(\frac{D_O}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^t [C_O^b - C_O(0, u)(t-u)]^{-1/2} du \quad (2-213)$$

$$\int_0^t V_{II}(t) dt = \left(\frac{D_R}{\pi} \right)^{1/2} \int_0^t [C_R^b - C_R(0, u)(t-u)]^{-1/2} du \quad (2-214)$$

$$\Gamma_m \theta(t) = \int_0^t V_I(t) dt - \int_0^t V_{II}(t) dt \quad (2-215)$$

经此反变换, V_I 、 V_{II} 及 θ 从频域转入时域。应用扩散层近似, $C^b - C(0, u)$ 可视为常数, 因此

$$\int_0^t V_I(t) dt = 2 \left(\frac{D_O t}{\pi} \right)^{1/2} (C_O^b - C_O^s) \quad (2-216)$$

$$\int_0^t V_{II}(t) dt = -2 \left(\frac{D_R t}{\pi} \right)^{1/2} (C_O^b - C_R^s) \quad (2-217)$$

$$\Gamma_m \theta(t) = 2 \left(\frac{t}{\pi} \right)^{1/2} \{ [D_O^{1/2} C_O^b + D_R^{1/2} C_R^b] - [D_O^{1/2} C_O^s + D_R^{1/2} C_R^s] \} \quad (2-218)$$

把式(2-216)和式(2-217)代入式(2-197), 解出 V_I 和 V_{II} , 可得

$$V_I = \frac{C_O^b k_I [1 + L_{II}^I + L_R] - C_R^b k_{-II} L_I^I}{1 + L_O + L_R + L_I^I + L_{II}^I + L_O L_R + L_O L_{II}^I + L_R L_I^I} \quad (2-219)$$

$$V_{\parallel} = \frac{C_0^b k_{\perp} L_F^{\parallel} - C_R^b k_{-\parallel} [1 + L_0 + L_F^{\perp}]}{1 + L_0 + L_R + L_F^{\perp} + L_F^{\parallel} + L_0 L_R + L_0 L_F^{\parallel} + L_R L_F^{\perp}} \quad (2-220)$$

式中

$$L_0 = \frac{k_{\perp}}{a_0}, \quad L_R = \frac{k_{-\parallel}}{a_R}$$

$$L_F^{\perp} = \frac{k_{\perp} + k_{-\perp}}{a_F}, \quad L_F^{\parallel} = \frac{k_{\parallel} + k_{-\parallel}}{a_F}$$

$$a_0 = \left(\frac{D_0}{\pi t}\right)^{1/2}, \quad a_R = \left(\frac{D_R}{\pi t}\right)^{1/2}, \quad a_F = \frac{\Gamma_m}{2t}$$

④ 法拉第导纳

对于法拉第导纳, 可作如 2.6.1 节的讨论。从

$$V_I = f(E, C_0, \Gamma_Z)$$

和

$$V_{II} = f(E, \Gamma_Z, C_R)$$

及

$$\Gamma_Z = \Gamma_m \theta$$

出发, 进行 Taylor 展开。在 Taylor 展开的速率方程中, 代替 $(\partial V_i / \partial C_Z) \Delta C_Z$ 项的是 $(\partial V_i / \partial \Gamma_Z) \Delta \Gamma_Z$ 项, 边界条件为

$$\Delta \Gamma_Z(s) = s^{-1} [\Delta V_I(s) - \Delta V_{II}(s)]$$

可仿 2.6.1 节得到 $Y_F(s)$ 的一般表达式, 把 s 变换为 $j\omega$, 便得交流导纳表达式。在存在吸附的情况下, 与法拉第导纳并联的双层容纳 $Y_c(s)$ 受到吸附的影响, 因此, 在吸附存在下, Y_F 对频率的依赖关系是特殊的, 因此可以判断吸附存在。

本节讨论的是中间产物吸附的情况,产物在电极上的吸附详见第八章,Epelboion 对此作了专门的讨论。在他的讨论中,表面覆盖度不是独立变量,而是电位的函数。他得到了 R_{ct} 与吸附电容 C_s 相串联的结果。下一节将讨论反应物吸附的情况。

2.7 反应物吸附^[15]

2.7.1 不可逆反应

若反应物同时进行电荷传递反应和表面过剩的变化,则根据质量平衡方程可得

$$D_O \left(\frac{\partial C_O}{\partial X} \right)_{x=0} = V_I + \frac{d\Gamma_O}{dt} \quad (2-221)$$

$$D_R \left(\frac{\partial C_R}{\partial X} \right)_{x=0} = -V_{II} + \frac{d\Gamma_R}{dt} \quad (2-222)$$

式中, V_I 为还原反应消耗 O 的速率, V_{II} 为还原反应产生 R 的速率。假定 $V_I = V_{II}$, 对 Fick 第二定律进行 Laplace 变换, 可得

$$D_O \left(\frac{\partial C_O(x, s)}{\partial x} \right)_{x=0} = [s^{-1} C_O^b - C_O(o, s)] D_O^{1/2} s^{1/2} \quad (2-223)$$

$$D_R \left(\frac{\partial C_R(x, s)}{\partial x} \right)_{x=0} = [s^{-1} C_R^b - C_R(o, s)] D_R^{1/2} s^{1/2} \quad (2-224)$$

将式(2-221)和式(2-222)进行 Laplace 变换后可得

$$D_O \left(\frac{\partial C_O(x, s)}{\partial x} \right)_{x=0} = V(s) + s\Gamma_O(s) - \Gamma_O(t=0) \quad (2-225)$$

$$D_R \left(\frac{\partial C_R(x, s)}{\partial x} \right)_{x=0} = -V(s) + s\Gamma_R(s) - \Gamma_R(t=0) \quad (2-226)$$

式(2-223) ~ 式(2-226)4个方程中有7个未知数,因此必须添加3个界面过程的关系式才可解。假定吸附过程不被动力学控制所延迟, $\Gamma_0(t)$ 和 $\Gamma_R(t)$ 由其吸附等温线所决定,这样,又得到了3个关系式

$$\Gamma_0(t) = f_1[E, C_0(0, t), C_R(0, t)] \quad (2-227)$$

$$\Gamma_R(t) = f_2[E, C_0(0, t), C_R(0, t)] \quad (2-228)$$

及电荷传递过程的速率方程

$$V(t) = f_3[E, C_0(0, t), C_R(0, t)] \quad (2-229)$$

$$V(t) = f_4[E, \Gamma_0, \Gamma_R] \quad (2-229')$$

f_1, f_2, f_3, f_4 为4个不同的函数关系。以上关系只有当为 $C_0(0, t)$ 和 $C_R(0, t)$ 的一级反应方程式才可解,也就是说,必须满足下面3个关系式

$$\Gamma_0 = k_0^a C_0(0, t) \quad (2-230)$$

$$\Gamma_R = k_R^a C_R(0, t) \quad (2-231)$$

及

$$V = k_f C_O C_0(0, t) - k_b C_R(0, t) \quad (2-232)$$

在此条件下, $-i_F(s)/nF = V(s)$ 的解为

$$V(s) = \left(\frac{k_f C_O^b - k_b C_R^b}{s^{1/2}} \right) \times \left(\frac{k_0^a k_f^a s + (k_0^a + k_R^a) s^{1/2} + 1}{k_0^a k_R^a s^{3/2} + (k_0^a + k_R^a) s + (1 + l_O k_R^a + l_R k_0^a) s^{1/2} + l_O + l_R} \right) \quad (2-233)$$

通过 Laplace 反变换可得到 $V(t)$ 的表达式, 如果 O 和 R 中仅有一个被吸附, 即 k_0^a 和 k_R^a 为零, 式(2-233)分母中 $s^{3/2}$ 项消失。

下面仅讨论线性扩散的情形。将式(2-223)和式(2-224)除以 s 并用卷积定理, 可转换到时域

$$\int_0^t \left[\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} dt = (\pi D_i)^{1/2} \int_0^t [C_i^b - C_i(0, u)] (t-u)^{-1/2} du \quad (2-234)$$

式中 i 为 O 或 R。以 $\xi = u/t$ 代入, 得

$$\int_0^t \left[\frac{\partial C_i(x, t)}{\partial x} \right]_{x=0} dt = \left(\frac{t}{\pi D_i} \right)^{1/2} \int_0^1 [C_i^b - C_i(0, \xi t)(1-\xi)]^{-1/2} \xi \quad (2-234')$$

若 $C_i(0, t)$ 可展开成等级数,

$$C_i(0, t) = \sum_{j=0}^{\infty} m_j t^{bj} \quad (2-235)$$

式中 j 为正整数, b 为由扩散类型所决定的参数, 对于线性扩散, $b = 0.5$ 。把式(2-235)代入式(2-234), 得一 β 函数, 其最后结果为

$$\left[\frac{\partial C_i}{\partial x} \right]_{x=0} = (t D_i)^{-1/2} \left[C_i^b \pi^{-1/2} - \sum_{j=0}^{\infty} m_j \frac{\Gamma(bj+1)}{\Gamma(bj+\frac{1}{2})} t^{bj} \right] \quad (2-236)$$

式中 $\Gamma(x)$ 为 γ 函数。

下面从 Taylor 展开的一阶项来讨论界面导纳。

$$\Delta x = \frac{\partial x}{\partial E} \Delta E + \frac{\partial x}{\partial C_0} \Delta C_0 + \frac{\partial x}{\partial C_R} \Delta C_R \quad (2-237)$$

式中 x 代表 Γ_0 、 Γ_R 或 V_0 所得界面导纳 $Y(s)$ 的结果极复杂,迄今尚未经实验验证。

2.7.2 可逆反应

如果电荷传递过程很快,它不是决定速率的步骤,则情况要简单得多,此时

$$\frac{C_0(0,t)}{C_R(0,t)} = \exp(\varphi)$$

在 3 个变量 $C_0(0,t)$ 、 $C_R(0,t)$ 和 E 中,只有两个是独立的。一般选择 E 和 $\psi = D_0^{1/2}C_0(0,t) + D_R^{1/2}C_R(0,t)$ 作为独立变量。对于可逆过程, ψ 与 E 无关,且等于 $D_0^{1/2}C_0^b + D_R^{1/2}C_R^b$ 。在此情况下,式(2-227)和式(2-228)可以容易解出。

必须注意的是,在此情况下,双层充电过程和法拉第过程是偶合的,因此不能分离 Y_F 和 Y_C ,必须考虑整个电极的电极导纳 $Y_{el} = Y'_{el} + jY''_{el}$:

$$Y'_{el} = \frac{\omega^{1/2}}{2\sigma} + \omega(C_{LF} - C_{HF}) \frac{u}{(u+1)^2 + 1} \quad (2-238)$$

$$Y''_{el} = \frac{\omega^{1/2}}{2\sigma} + \omega(C_{LF} - C_{HF}) \frac{u+2}{(u+1)^2 + 1} + \omega C_{HF} \quad (2-239)$$

式中 σ 为 Warburg 系数, C_{LF} 为低频电容, C_{HF} 为高频电容, u 为正比于 $\omega^{1/2}$ 的无量纲参数。

在只有 O 吸附时,这些参数的物理意义是

$$\sigma = \sigma_0 + \sigma_R = (\sqrt{2}nF)^{-1} \left[D_0^{-1/2} \left(\frac{\partial E}{\partial C_0} \right)_{CR} + D_R^{-1/2} \left(\frac{\partial E}{\partial C_R} \right)_{C_0} \right]$$

$$(2-240)$$

$$\frac{u}{\omega^{1/2}} = u' = \sqrt{2} \left(\frac{\partial \Gamma_0}{\partial \psi} \right)_F \quad (2-241)$$

$$C_{LF} = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_\psi + nF \left(\frac{\sigma_0}{\sigma} \right) \left(\frac{\partial \Gamma_0}{\partial E} \right)_\psi \quad (2-242)$$

$$C_{HF} = \left(\frac{\partial q}{\partial E} \right)_{\Gamma_0} \quad (2-243)$$

$$\psi = D_0^{1/2} C_0^b + D_R^{1/2} C_R^b \quad (2-244)$$

式(2-240) ~ 式(2-244)可以进一步改写。考虑到(i) C_0 、 C_R 和 E 之间的 Nernst 关系;(ii) 吸附等温线的一般形式为 $\beta_i C_i = f(\Gamma_i)$;
(iii) 热力学关系式:

$$q = q_{T_0} = 0 + \Gamma_0 RT \frac{d \ln \beta_0}{dE} \quad (2-245)$$

式(2-240) ~ 式(2-244)可改写为

$$\sigma = \exp(-\zeta) [\exp(\zeta) + 1]^2 \frac{RT}{n^2 F^2} \frac{1}{\psi' \sqrt{2}}$$

$$C_{HF} - C_d = \Gamma_0 RT \frac{d^2 \ln \beta_0}{dE^2}$$

$$C_{LF} - C_{HF} = \left\{ [\exp(\zeta) + 1]^{-1} + \frac{RT}{nF} \frac{d \ln \beta_0}{dE} \right\} nF \left(\frac{\partial \Gamma_0}{\partial E} \right)_\psi$$

$$\frac{C_{LF} - C_{HF}}{u'} = \left\{ [\exp(\zeta) + 1]^{-1} + \frac{RT}{nF} \frac{d \ln \beta_0}{dE} \right\} \frac{n^2 F^2}{RT} \frac{\psi'}{\sqrt{2}}$$

式中 $\exp(\zeta) = (D_0/D_R)^{1/2} \exp \varphi$

$$\psi' = D_0^{1/2} C_0^l + D_R^{1/2} C_R^l$$

C_0^l 和 C_R^l 分别为表面平均浓度。

2.8 小 结

本章介绍的主要是交流阻抗谱创始人 Sluyters 的工作。Sluyters 测量了许多不同类型、不同机理的电化学反应的交流阻抗谱,以研究各种不同电化学反应的动力学。他的工作主要在滴汞电极上进行,以饱和氯化钠溶液中的甘汞电极(SSCE)为参比。在测量交流阻抗以前,先对被测系统进行采样直流伏安测量(即传统的直流极谱法),确定交流测量的电位范围,然后在不同电位下进行交流阻抗测量,其频率范围,一般在 20Hz ~ 10kHz。他认为,对于溶液电化系统来说,高于 10kHz 的数据是不准确的。全部阻抗谱的数据 Z' 和 Z'' (或 Y' 和 Y'') 随频率的变化主要用于确定有关的参数如 R_{ct} 、 σ 及 C_d 等。

Sluyters 认为,为了研究电化学反应的机理,单凭交流阻抗的结果是不够的,必须和采样直流伏安法结合起来,甚至与二阶方法如解调技术等结合起来,才能完整地获得全部动力学信息。

Sluyters 对于交流阻抗谱工作中广泛使用的等效电路方法极为反感。他认为,事先假设的等效电路有很大的主观判断性,事后确定等效电路往往无任何意义。因此,除了合理地表示简单电化过程特点的 Randles 等效电路外,他几乎不用等效电路。使用 Randles 等效电路实际上表明了他对电化反应的特点的观点:

①在电化过程中,法拉第过程和双层电容充电过程是互相独立的,互不影响的,因此可以用并联电路来表示。

②法拉第过程包括电荷传递和活性物质扩散两部分,这是两个相继的过程,因此用串联电路来表示。

对于电流 - 电压之间的动力学关系,Sluyters 从最一般的函数关系

$$i_F = f(E, C_O, C_R)$$

(在没有吸附的情况下)出发进行考虑,并对它进行 Taylor 展开到

一级或两级。他的工作就是求取这些展开式中的偏导数。

Sluyters 的交流阻抗法在有些文献中被称为经典方法,以区别于下一章将详细讨论的交流极谱方法。

Sluyters 的方法也有其不足之处:

①以最简单的电化学系统为例,他从

$$k_F = f(E, C_O, C_R)$$

出发,进行 Taylor 展开,这就意味着对电化学反应隐含着如下假定:

E 和 C_O 、 C_R 都是独立的状态变量。除了在 Nernst 可逆的情况下,三者之间有约束外, C_O 和 C_R 不受 E 的影响;

i_F 是 E 、 C_O 、 C_R 等的解析函数,即连续,可求导,且其偏导数亦连续。

②稳态近似,即假定在进行阻抗测量时,系统已达到稳定。

③他从 Randles 等效电路出发,这意味着双层结构不受法拉第过程的影响,它的变化也不影响法拉第过程。实际上,对于复杂系统如存在吸附等时,两者往往是耦合的(见 2.7 节)。

④对于复杂系统,Sluyters 的处理是复杂的。得到的结果要用数据拟合法,也是复杂的。

因此,与他的方法相平行,Smith 等发展了交流极谱法(见第三章)。

参 考 文 献

- 1 P Delahay. *New Instrumental Methods in Electrochemistry*. New York: Interscience, 1954
- 2 M Sluyters - Rehbach, J H Sluyters in *Electroanalytical Chemistry*. New York: Marcel Dekker Inc. 1970, (4)1:1281
- 3 M Sluyters - Rehbach, J H Sluyters. In *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. New York, London: Plenum Press, 1984
- 4 M Sluyters - Rehbach, J H Sluyters. In *Comprehensive Chemical Kinetics*. Amsterdam: Elsevier, 1986

- 5 R D Armstrong, M F Bell, A A Metcalfe. The Chemical Society, 1978
- 6 Z Cals. Fundamentals of Electrochemical Analysis. Chichester: Ellis Harwood, Ltd., 1976
- 7 W H Reinmuth. Anal. Chem., 1962, 34:1446
- 8 D D Macdonald. Transient Techniques in Electrochemistry. New York, London: Plenum Press, 1977
- 9 K S G Doss, H P Agarwal, J. Sci Ind. Res. Sect B, 9, 280 (1950)
- 10 J Strujs, M Sluyters-Rehbach, J H sluyters. J. Electroanal. Chem, 143 37, 61 (1983)
- 11 W H Reinmuth. J. Electroanal. Chem. 34, 297, (1972)
- 12 C J van Velzen, M Sluyters-Rehbach, J H Sluyters. J. Electroanal. Chem. 134, 87(1982)
- 13 C J van Velzen, M Sluyters-Rehbach, A G Remijnse. J H Sluyters. J. Electroanal. Chem, 142, 229(1982)
- 14 R D Armstrong, R E Firman, J Electroanal. Chem. 45, 3(1973)
- 15 R D Armstrong, W P Race, H R Thirsk. J. Electroanal. Chem. 16, 517(1968)

第三章 交流极谱

3.1 直流极谱简述^[1]

以上已经叙述了如何应用交流阻抗谱方法来进行电化学动力学的研究。按照 Sluyters 学派的惯例,首先对电极反应 $O + ne \rightarrow R$ 进行采样直流伏安法的测量,即选取一定的电位点(相对于氯化钠饱和甘汞电极 SSCE),选取一定的时间间隔对电极反应进行电流测量,得到伏安特性曲线,然后,选取斜率很大的那一段电位区间作为测量交流阻抗时的附加直流极化电位。在测量中仅仅考虑各不同频率下的交流阻抗值,即把直流成分和交流成分彻底分离开来。另外,交流阻抗谱法认为电流和电压是两个独立变量,测量的结果直接得到它们的商。

另一种由 Smith^[1] 所发展的交流极谱法或称交流伏安法则在测量上略有不同,它把交流成分和直流成分紧密地联系在一起,或者说,在通过直流方法取得动力学信息的同时,采用叠加交流小信号的方法来取得附加的信息。交流小信号可以叠加在不同的直流暂态方法上,例如,可以在进行线性扫描或循环伏安法的同时,叠加小的正弦波电压信号。

交流极谱方法以电压为控制变量,以电流作为响应,测量结果表示为伏安特性。它可以测量在不同频率下电流的变化曲线,但一般它测量的频率数量要少于交流阻抗谱法,而且低频不低于 10Hz,高频虽可达 100kHz,但实际上往往只到 5kHz。

由于实验条件不同,交流极谱方法所得的结果和交流阻抗谱法略有不同。因为两种方法是紧密联系的,因此,在本书中把交流极谱方法也放在一起进行讨论。

直流的暂态方法本身可以得到很多有用的动力学信息。最早的直流伏安法由 Heyrovsky 及其学派所发展,所用的工作电极为电极表面可以不断更新的滴汞电极(DME)。滴汞电极的氢超电位很高,是理想极化电极。习惯上把以滴汞电极为工作电极的伏安法称为极谱法,其他的称为直流伏安法。目前为进行电化学动力学研究的采样直流伏安法仍主要应用滴汞电极,因为在固体电极上得到的结果不如在滴汞电极上得到的可靠。

在介绍交流极谱以前,在第二章 2.2 节的基础上,先简明叙述一下直流极谱方法可以得到的动力学信息。

如果考虑一个还原反应



先对它施加一电压使其处于电位 E_1 ,然后再使电位跃迁到 E_2 。假设 E_1 时电极反应还不能进行, E_2 时能进行反应。

如果对 E_2 自低至高(负方向)取不同的值,则当 E_2 达到某一电位值以后,电流-时间曲线不再变化,此时反应由传质过程控制,电流称为极限扩散电流。

所谓采样直流伏安法,就是在电流随时间变化时固定测量电流的时间。

工作电极如为滴汞电极,内径约为 5×10^{-3} cm 的毛细管充满着大约 20 ~ 100 cm 高的汞柱。汞通过毛细管流出,形成近似球状的汞滴,它不断长大直到其重量不再能受表面张力所支撑为止。滴下的汞滴的直径约为 1 mm 数量级。如果在汞滴生长过程中发生电化学反应,电流显然和时间有关。当汞滴落下时,搅动溶液,使每一滴汞都产生在新鲜溶液中。如果在一个汞滴寿命时期(2 ~ 6 s),电位不改变,这实际上就是一个电位阶跃实验。

如果汞由毛细管流出的速度(质量/时间)为 m ,汞的密度为 d ,则在时间 t 时汞滴的质量为:

$$mt = \frac{4}{3} \pi r_0^3 d$$

因此,可求出汞滴半径 r_0 及表面积 A

$$r_0 = \left(\frac{3mt}{4\pi d} \right)^{1/3} \quad (3-1)$$

$$A = 4\pi \left(\frac{3mt}{4\pi d} \right)^{2/3} \quad (3-2)$$

将式(3-2)代入由 2.2 节式(2-37)经 Laplace 反变换得到的 $i(t)$ 式中,便可得 Coffrell 方程式

$$i_d = \left[4\pi^{1/2} F \left(\frac{3}{4\pi d} \right)^{2/3} \right] n D_0^{1/2} C_0^b m^{2/3} t^{1/6} \quad (3-3)$$

如果考虑到汞滴的不断扩大引起扩散层变薄,电极表面的浓度梯度增高,则此式需乘以修正系数 $\sqrt{7/3}$,修正后的扩散电流 i_d 的表达式经算出括号内的常数后为

$$i_d = 708 n D_0^{1/2} C_0^b m^{2/3} t^{1/6} \quad (3-4)$$

式中 i_d 的单位为 μA , C_0^b 为 mM 。

对于平面电极,在电位阶跃下,式(2-37)的 Laplace 反变换的一般公式为

$$i(t) = \frac{nFD_0^{1/2} C_0^b}{\pi^{1/2} t^{1/2} (1 + \xi\theta)} \quad (3-5)$$

式中, $\xi = (D_0/D_R)^{1/2}$, $\theta = C_0^b(s)/C_R^b(s)$ 。当 E 很负时,即 $C_0^b(s) \rightarrow 0$ 时,式(3-5)变化为

$$i(t) = \frac{i_d(t)}{1 + \xi\theta} \quad (3-6)$$

式中 i_d 为极限扩散电流。

在采样直流伏安法中,对几个不同的阶跃电位 E ,在阶跃后固定时间 τ 采集电流响应,并作 $i(\tau) - E$ 图。对于固定采样时间 τ ,式(3-6)为

$$i(\tau) = \frac{i_d(\tau)}{1 + \xi\theta} \quad (3-7)$$

进而可改写成

$$\xi\theta = \frac{i_d(\tau) - i(\tau)}{i(\tau)} \quad (3-8)$$

并展开为

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{D_R^{1/2}}{D_O^{1/2}} \right) + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d(\tau) - i(\tau)}{i(\tau)} \quad (3-9)$$

当 $i(\tau) = \frac{1}{2} i_d(\tau)$ 时, 上式的第三项为零, 此时的电位为半波电位 $E_{1/2}$

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{D_R^{1/2}}{D_O^{1/2}} \quad (3-10)$$

式(3-9)为

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{i_d(\tau) - i(\tau)}{i(\tau)} \quad (3-11)$$

由于对大多数系统来说, $D_R = D_O$, 因此, 半波电位 $E_{1/2}$ 和标准电位 E° 很接近。

由式(3-11)可知, E 对 $\ln[(i_d - i)/i]$ 的图是一条斜率为 $2.303 RT/nF$ 的直线(25℃时为 $59.1/n$ mV), 可由实验数据计算该斜率, 以判断反应的可逆性。

对于在阶跃电位下的不可逆反应, 在(2.2.3)节中已经讨论,

$$i(t) = -nFk_f [C_O^b - C_R^b \exp(\varphi)] \exp(l^2 t) \operatorname{erfc}(lt^{1/2}) \quad (2-45)$$

其中

$$l = k_f D_O^{-1/2} + k_b D_R^{-1/2} = k_f D_O^{-1/2} \left[1 + \left(\frac{D_O}{D_R} \right)^{1/2} \exp(\varphi) \right] \quad (2-46)$$

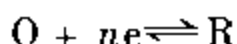
从2.2.3节的讨论可知,从不可逆反应的极谱波可以得到反应动力学的信息。

一般, $k > 2 \times 10^{-2} \text{ cm/s}$ 的系统表现为可逆的, $k < 3 \times 10^{-5} \text{ cm/s}$ 的复相电荷传递过程表现为完全不可逆的, k 在两者之间的系统为准可逆的。对于接近可逆极限的系统,动力学数据的准确度要下降。

交流极谱法的采用可以增加从直流极谱得到的动力学信息。

3.2 交流极谱^[2~4]

先假设电化学反应为简单电荷传递反应



在直流极化电位 E_{dc} 上叠加一小交流信号 $-\Delta E \sin \omega t$, 扩散方程和定解条件为

$$\frac{\partial C_{\text{O}}}{\partial t} = D_{\text{O}} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{O}}}{\partial x^2} \right) \quad (3-12)$$

$$\frac{\partial C_{\text{R}}}{\partial t} = D_{\text{R}} \left(\frac{\partial^2 C_{\text{R}}}{\partial x^2} \right) \quad (3-13)$$

$$t = 0, \quad x \geq 0, \quad C_{\text{O}} = C_{\text{O}}^b, \quad C_{\text{R}} = C_{\text{R}}^b \quad (3-14)$$

$$t > 0, \quad x \rightarrow \infty, \quad C_{\text{O}} \rightarrow C_{\text{O}}^b, \quad C_{\text{R}} \rightarrow C_{\text{R}}^b \quad (3-15)$$

$$t > 0, \quad x = 0, \quad i/nF = D_{\text{O}} (\partial C_{\text{O}} / \partial x) \quad (3-16)$$

$$D_{\text{O}} \left(\frac{\partial C_{\text{O}}}{\partial x} \right) + D_{\text{R}} \left(\frac{\partial C_{\text{R}}}{\partial x} \right) = 0 \quad (3-17)$$

$$C_{\text{O}} / C_{\text{R}} = \theta = \exp \{ nFE(t) - E_{1/2}^r \} / RT \} / \xi \quad (3-18)$$

$$E(t) = E_{dc} - \Delta E \sin \omega t \quad (3-19)$$

式中 $\xi = (D_{\text{O}}/D_{\text{R}})^{1/2}$, $\theta = C_{\text{O}}/C_{\text{R}}$, $E_{1/2}^r$ 为直流可逆极谱的半波电

位。将式(3-19)代入式(3-18)并经重排后得

$$\xi e^{-\varphi} \exp(nF\Delta E \sin\omega t/RT) = C_R/C_0 \quad (3-20)$$

式中

$$\varphi = nF(E_d - E_{1/2})/RT \quad (3-21)$$

由式(3-16)和式(3-17)经 Laplace 变换并应用卷积定理和反变换可得

$$C_0 = C_0^b - \int_0^t [i(t-u)/nF D_0^{1/2} \pi^{1/2} u^{1/2}] du \quad (3-22)$$

$$C_R = C_R^b + \int_0^t [i(t-u)/nF D_R^{1/2} \pi^{1/2} u^{1/2}] du \quad (3-23)$$

将式(3-22)和式(3-23)代入式(3-20),可得对交流电位的电流响应

$$\xi C_0^b e^{-\varphi} \exp[nF\Delta E \sin\omega t/RT] (1-x) = C_R^b + \xi C_0^b x \quad (3-24)$$

式中

$$x = \int_0^t [\phi(t-u)/\pi^{1/2} u^{1/2}] du \quad (3-25)$$

$$\phi(t) = i(t)/(nF C_0^b D_0^{1/2}) \quad (3-26)$$

电流响应包含各阶分量(即直流成分、基波、二次谐波等),可由展开电位扰动和响应函数而得:

$$\exp(g \sin\omega t) = \sum_{s=0}^{\infty} g^s [(\sin\omega t)^s / s!] \quad (3-27)$$

$$\psi(t) = \sum_{s=0}^{\infty} g^s \psi_s(t) \quad (3-28)$$

$$g = nF\Delta E/RT \quad (3-29)$$

把式(3-27)和式(3-28)代入式(3-24),并使 g^s 项的系数相等,可得一系列积分方程,从而可得到各级谐波

$$e^{-\varphi} \left\{ (\sin \omega t)^s / s! - \sum_{r=0}^{s-1} [(\sin \omega t)^r / r!] \int_0^t [\psi_{s-r}(t-u) / \pi^{1/2} u^{1/2}] du \right\} = \epsilon C_R^b / \xi C_0^b + \int_0^t [\psi_s(t-u) / \pi^{1/2} u^{1/2}] du \quad (3-30)$$

对于 $s=0, \epsilon=1$; 当 $s>1$ 时, $\epsilon=0$ 。由不同 s 值得到的多次谐波如表 3-1 所示。

表 3-1 不同 s 值得到的多次电流谐波

k	电流谐波	$s = 2q + k, \quad q = 0, 1, \dots$
0	dc, i_{dc}	0, 2, 4, ...
1	基波 $i(\omega t)$	1, 3, 5, ...
2	二次谐波 $i(2\omega t)$	2, 4, 6, ...
k	k 次谐波 $i(k\omega t)$	$k, k+2, k+4, \dots$

如果正弦波电压信号振幅很小 ($\Delta E < 10\text{mV}$), 只有小的 s 值对 k 次谐波的贡献必须考虑。对于 $s=0$, 方程为

$$x_0 = [1 - (C_R^b / C_0^b) e^\varphi] / (1 + e^\varphi) \quad (3-31)$$

式中 x_0 为式(3-25)当 $s=0$ 时的积分。对式(3-31)两边进行 Laplace 变换, 可得

$$i_{dc}(s) / (nF C_0^b D_0^{1/2} s^{1/2}) = [1 - (C_R^b / \xi C_0^b) e^\varphi] / s(1 + e^\varphi) \quad (3-32)$$

重排后并经 Laplace 反变换可得

$$i_{dc} = nF D_0^{1/2} (D_0^{1/2} C_0^b - D_R^{1/2} C_R^b e^\varphi) / (1 + e^\varphi) \pi^{1/2} t^{1/2} \quad (3-33)$$

当 $s = 1$ 时, 由式(3-30)可得

$$(e^{-\varphi} \sin \omega t) (1 - x_0) = x_1 (+ e^{-\varphi}) \quad (3-34)$$

式中 x_1 等于式(3-25)的右方。与第二章所述由交流阻抗所得的结论不同, 从式(3-34)可见, 电流的一次谐波与直流成分有关。这一结论可以推广到一般情况, 即高次谐波与低于它的多次谐波均有关。把式(3-31)中的 x_0 代入式(3-34), 并注意到双曲余弦的关系式:

$$\cosh \varphi = \frac{e^\varphi + e^{-\varphi}}{2}$$

可得

$$x_1 = (1 + C_R^b / \xi C_0^b) (\sin \omega t) / 4 \cosh^2(\varphi/2) \quad (3-35)$$

解式(3-35)可得电流的基波。从式(3-35)可将 $\psi_1(t)$ 写成

$$\psi_1(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t \quad (3-36)$$

代入式(3-35)后, 由式(3-25)经应用稳态近似

$$\int_0^t f(x) dx = \int_0^\infty f(x) dx$$

可得

$$\begin{aligned} (A + B) \sin \omega t - (A - B) \cos \omega t = \\ (2\omega)^{1/2} \pi (1 + C_R^b / \xi C_0^b) \sin \omega t / 4 \cosh^2(\varphi/2) \end{aligned} \quad (3-37)$$

A 和 B 可通过令式(3-37)两边 $\sin \omega t$ 项和 $\cos \omega t$ 项系数分别相等

而得到

$$A = B = (2\omega)^{1/2} (1 + C_R^b / \xi C_O^b) / 8 \cosh^2(\varphi/2) \quad (3-38)$$

稳态近似需求 $(\omega t)^{1/2} \gg 1$ 。从式(3-38)可得电流的一次谐波

$$\psi_1(t) = [(2\omega)^{1/2} (1 + C_R^b / \xi C_O^b) 8 \cosh^2(\varphi/2)] (\sin \omega t + \cos \omega t) \quad (3-39)$$

或

$$\psi_1(t) = [\omega^{1/2} (1 + C_R^b / \xi C_O^b) 4 \cosh^2(\varphi/2)] \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{4}\right) \quad (3-40)$$

因此,由式(3-26)及式(3-40)可得

$$i(\omega t) = [n^2 F^2 \omega^{1/2} (D_O^{1/2} C_O^b + D_R^{1/2} C_R^b) \Delta E / 4RT \cosh^2(\varphi/2)] \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{4}\right) \quad (3-41)$$

式(3-41)表明法拉第阻抗由一电阻和电容串联而成,如果 V_R 和 V_C 分别为通过 R_s 和 C_s 的电位降, $E(t)$ 为通过串联复合元件 (R_s, C_s) 的电压,则

$$-\frac{dE(t)}{dt} = \frac{dV_R}{dt} + \frac{dV_C}{dt} \quad (3-42)$$

应用式(3-19),可得

$$\Delta E \omega \cos \omega t = R_s [di(\omega t)/dt] + i(\omega t)/\omega C_s \quad (3-43)$$

若复阻抗取

$$Z = Z' - jZ'' \quad (3-44)$$

的形式,则

$$Z' = Z'' = 1/(r_O + r_R)$$

$$r_O = n^2 F^2 (2\omega D_O)^{1/2} C_O^b / 4RT \cosh^2(\varphi/2) \quad (3-45)$$

$$r_R = n^2 F^2 (2\omega D_R)^{1/2} C_R^b / 4RT \cosh^2(\varphi/2)$$

电流基波振幅对电位 $E_{dc} - E_{1/2}^r$ 在各种频率下的变化如图 3-1 所示。

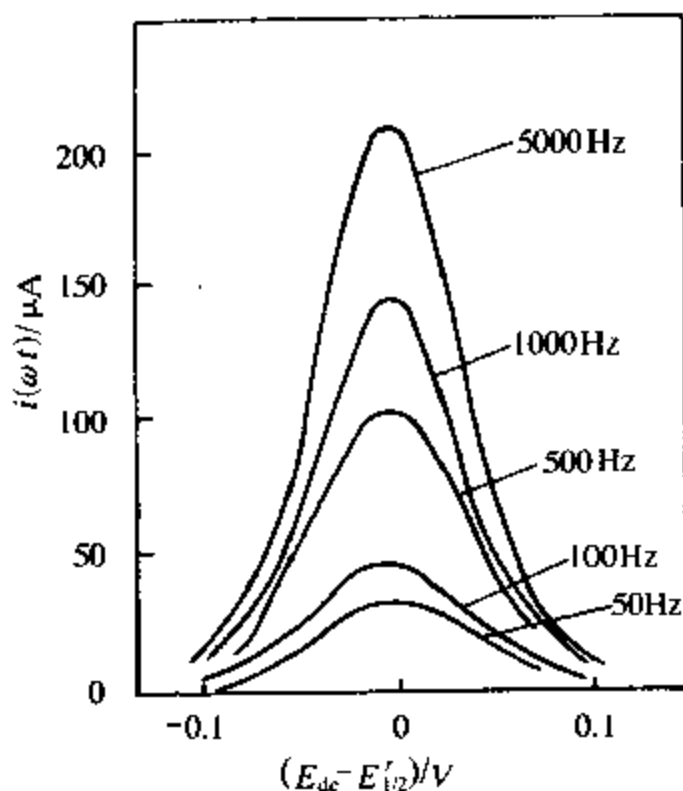


图 3-1 可逆电荷传递反应 $i(\omega t)$ 随电位和频率的变化

$$n = 1, A = 5 \times 10^{-6} \text{m}^2, D_O = D_R = 9 \times 10^{-10} \text{m}^2 \text{sec}^{-1},$$

$$C_O^b = C_R^b = 10^{-3} \text{mol dm}^{-3}, \Delta E = 5 \text{mV}, T = 298.15 \text{K}$$

从图 3-1 可见, 电流基波振幅在 $E_{1/2}^r$ 处为极大。对于可逆过程, 基波振幅对称于 $\varphi = 0$ (即 $E_{dc} = E_{1/2}^r$), 其形状与直流波的一阶导数相同。式(3-41)还表明, 如把 $i(\omega t)$ 的振幅对 $\omega^{1/2}$ 作图, 则可得一直线, 截距为零(经过坐标原点), 如图 3-2。斜率与溶液中 O 和 R 的本体浓度 C_O^b 、 C_R^b 有关, 亦与 ΔE 的大小及直流电位有关。相角为 $\pi/4$, 与频率无关, 这可用作电化学反应是否可逆的判据。

对于准可逆反应^[5-8], 可如前面可逆反应同样处理, 只需把第

二边界条件(式(3-18))加以改变,使其考虑到非 Nernst 情形便可^[5],即

$$i(t) = nFk^0 [C_0^s e^{-a\varphi'} - C_R^s e^{b\varphi'}] \quad (3-46)$$

式中

$$\begin{aligned} \varphi' &= E(t) - E^0 \\ a &= \alpha nF/RT \\ b &= (1 - \alpha)nF/RT \end{aligned} \quad (3-47)$$

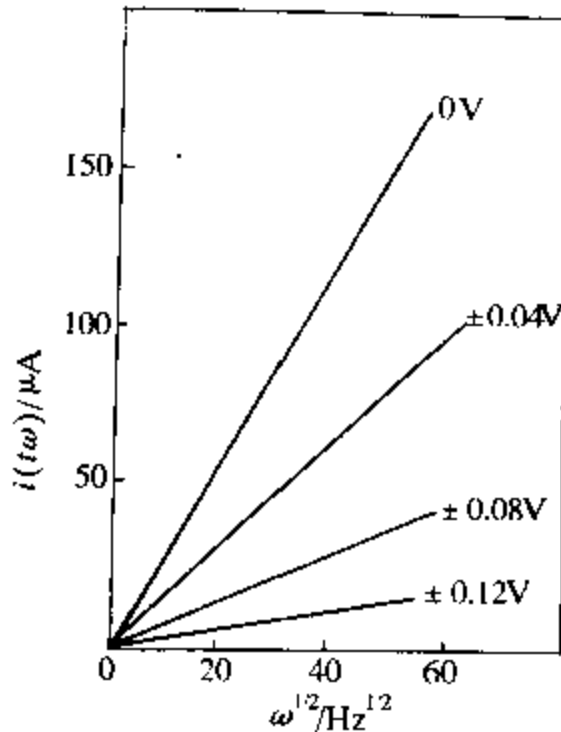


图 3-2 可逆电荷传递反应基波电流振幅随频率的变化

若作简化假设,使 $C_R^s = 0$,把式(3-22)和式(3-23)代入式(3-46),并应用前面的方法,可得电流基波为

$$i(\omega t) = I_{\text{可逆}} F(t) G(\omega, \lambda) \sin(\omega t + \varphi) \quad (3-48)$$

式中 $I_{\text{可逆}}$ 为可逆反应基波振幅(式(3-41))。

$$F(t) = 1 + \{ \alpha e^{-\varphi} - (1 - \alpha) \} D^{1/2} \phi_0(t) / k^0 e^{-a\varphi} \quad (3-49)$$

$$\psi_o(t) = (k^o e^{-\alpha\varphi} / D^{1/2}) \exp(\lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda t^{1/2}) \quad (3-50)$$

$$\lambda = k^o (e^{-\alpha\varphi} + e^{(1-\alpha)\varphi}) / D^{1/2} \quad (3-51)$$

$$G(\omega, \lambda) = \{2/[1 + (1+r)^2]\}^{1/2} \quad (3-52)$$

$$r = (2\omega)^{1/2} / \lambda \quad (3-53)$$

$$\cos\varphi = 1 + r \quad (3-54)$$

表示不可逆过程的式(3-48)与表示可逆过程的式(3-41)相比,在表达式中多了两个校正因子 $F(t)$ 和 $G(\omega, \lambda)$, 这两个因子使振幅有所改变。另外, r 的存在使相角由可逆情况的 $\pi/4$ 改变为不可逆情况的 $0 \sim \pi/4$ 之间的某一值。校正因子 $F(t)$ 考虑了直流过程中电荷传递过程的 k 为有限的因素, 这是因为表面平均浓度已不服从 Nernst 方程 ($k^o < 10^{-4} \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 或 $\lambda t^{1/2} < 50$)。而且, $F(t)$ 与时间有关, 因此 $i(\omega t)$ 也与时间有关。

第二个校正因子 $G(\lambda, \omega)$ 考虑了电荷传递过程的动力学因素对表面浓度的正弦响应的影响。当 O 和 R 在表面的浓度不服从 Nernst 定理时, $G(\lambda, \omega) \neq 1$ 。 $G(\lambda, \omega)$ 在 $0 \sim 1$ 之间, 当 $k^o \rightarrow 0$ 时, 或 $\omega \rightarrow \infty$ 时, $G(\lambda, \omega)$ 为 0; 当 $k^o \rightarrow \infty$, $\omega \rightarrow 0$ 时, $G(\lambda, \omega)$ 为 1。对于 r 来说, 当 $k^o \rightarrow \infty$ 时, $\lambda \rightarrow \infty$, 对有限频率时 $r \rightarrow 0$ 。当 $F(t) \rightarrow 1$, $G(\lambda, \omega) \rightarrow 1$ 时, 式(3-48)即为式(3-41)。基波电流对速率常数 k^o 的依赖关系见图 3-3。

式(3-48)也表明其对应的法拉第阻抗可用一电阻 R_s 和一电容 C_s 相串联来表示, 如式(3-41), 但其 Z' 和 Z'' 与式(3-41)不同:

$$Z' = R_s = R_{s,rev} [1 + (2\omega^{1/2}/\lambda)] / F(t) \quad (3-55)$$

$$Z'' = 1/\omega C_s = R_{s,rev} / F(t) \quad (3-56)$$

由 Z'/Z'' 可得相角(式(3-54))。法拉第阻抗的模为

$$|Z| = R_{s,rev} \{1 + [1 + (2\omega)^{1/2}/\lambda]^2\}^{1/2} / F(t) \quad (3-57)$$

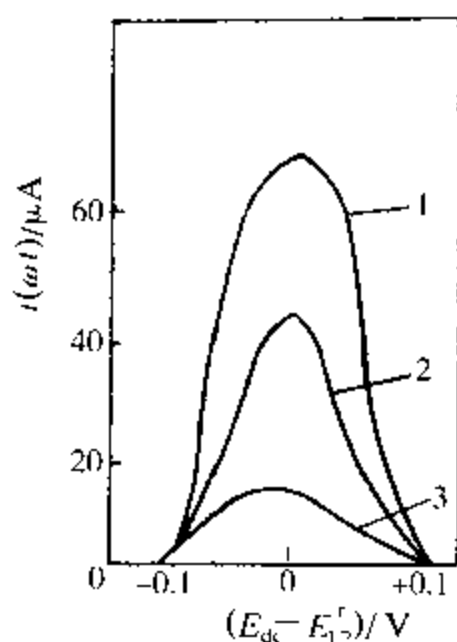


图 3-3 准可逆反应基波电流随电位的变化

$n = 1, \omega = 2500 \text{ Hz}, \beta = 0.5$, 其他参数同图 3-1。

(1) $k^\circ = \infty$, (2) $k^\circ = 10^{-3} \text{ m sec}^{-1}$, (3) $k^\circ = 10^{-4} \text{ m sec}^{-1}$

式中 $R_{\infty, rev}$ 为可逆过程对应的 R_s 。式(3-57)表明 $|Z|$ 与时间有关。当 $\alpha \exp(-\varphi) > 1 - \alpha$ 时, $F(t)$ 随时间的增加而减小, $|Z|$ 随时间的增加而增大; 当 $\alpha \exp(-\varphi) < 1 - \alpha$ 时, $F(t)$ 随时间的增加而增大, $|Z|$ 随时间的增加而减小。

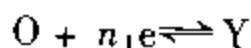
式(3-54)中, $\cos \varphi$ 不随时间变化是很重要的, 因为它提供了一个比较简便的估计动力学参数 k° 和 α 的方法。在固定频率下, $\cos \varphi$ 对 E_{dc} 作图, 可见一极大值。在极大处,

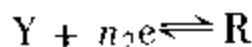
$$(E_{dc})_{\max} = E_{1/2}^r + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)$$

$$(\cos \varphi)_{\max} = 1 + (2\omega D)^{1/2} / k^\circ \left[\left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)^{-\alpha} + \left(\frac{\alpha}{1 - \alpha} \right)^{(1-\alpha)} \right]$$

可从实验数据 $(E_{dc})_{\max}$ 和 $(\cos \varphi)_{\max}$ 解得 k° 和 α 。

对于多步电荷传递反应:





如果 O、Y、R 三者均可溶于溶液, Smith 等^[6-7]用上面的方法进行了研究, 得到二个积分式

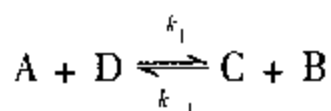
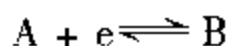
$$C_O^s = C_O^b - \int_0^t [i_1(t-u)/n_1 F D_O^{1/2} \pi^{1/2} u^{1/2}] du$$

$$C_Y^s = \int_0^t [i_1(t-u)/n_1 F D_Y^{1/2} \pi^{1/2} u^{1/2}] du = \\ - \int_0^t [i_2(t-u)/n_2 F D_Y^{1/2} \pi^{1/2} u^{1/2}] du$$

$$C_R^s = \int_0^t [i_2(t-u)/n_2 F D_R^{1/2} \pi^{1/2} u^{1/2}] du$$

$$C_Y^b = C_R^b = 0$$

由这一组积分方程可解得 ψ_1 和 ψ_2 , 但其结果过分复杂。在两个电荷传递过程以后尚有一化学过程与之偶合的情况:



Smith 等也已经过了研究, 并从实验数据得到了动力学参数^[9]。

不可逆过程的情况更复杂得多, 详见 Timmer 等^[10]和 Smith 与 McCord^[11]的论述。

3.3 高次谐波^[12-13]

从式(3-30)可得到可逆过程的电流高次谐波 $i(2\omega t)$, $i(3\omega t)$, \dots , $i(k\omega t)$ 。对于准可逆过程, 亦可以与其相对应的式子得到高次谐波表达式。

在式(3-30)中,用 $s = 2$ 代入,可得下列积分式

$$e^{-\varphi}(2 - x_0)(\sin^2 \omega t)/2 - e^{-\varphi}x_1 \sin \omega t = (1 + e^{-\varphi})x_2 \quad (3-58)$$

积分 x_0 和 x_1 分别见式(3-31)和式(3-35)。从式(3-58)可以得到可逆过程的二次谐波电流函数

$$x_2 = \left[(1 + C_R^b / \xi C_0^b) \sin^2 \omega t / 8 \cosh^2(\varphi/2) \right] \left[(e^\varphi - 1) / (e^\varphi + 1) \right] \quad (3-59)$$

根据双曲函数关系

$$\frac{e^\varphi - 1}{e^\varphi + 1} = \frac{\sinh \frac{\varphi}{2}}{\cosh \frac{\varphi}{2}}$$

及三角函数关系

$$\sin^2 \omega t = \frac{1 + \cos 2\omega t}{2}$$

可得

$$x_2 = \left[(1 + C_R^b / \xi C_0^b) \sinh(\varphi/2) / 16 \cosh^3\left(\frac{\varphi}{2}\right) \right] (1 - \cos 2\omega t) \quad (3-60)$$

式(3-60)表明 x_2 是由直流成分(即法拉第整流,此项与频率 ω 无关)与二次谐波 $\cos 2\omega t$ 组成。相应地,二次谐波电流函数 $\psi_2(t)$ 可写成如下一般形式

$$\psi_2(t) = A(t) + B \sin 2\omega t + C \cos 2\omega t \quad (3-61)$$

把式(3-61)代入(3-25),可得如下的积分方程

$$\int_0^t [A(t-u) / \pi^{1/2} u^{1/2}] du = \left[(1 + C_R^b / \xi C_0^b) \sinh(\varphi/2) \right] \times \\ 16 \cosh^3(\varphi/2) \quad (3-62)$$

$$\int_0^t \{ [B \sin 2\omega(t-u) + C \cos 2\omega(t-u)] / \pi^{1/2} u^{1/2} \} du =$$

$$- [(1 + C_R^b / \xi C_0^b) \sinh(\varphi/2) \cos 2\omega t] / 16 \cosh^3(\varphi/2)$$
(3-63)

把式(3-62)两边进行 Laplace 变换, 可得

$$A(s) = [(1 + C_R^b / \xi C_0^b) \sinh(\varphi/2)] / 16 \cosh^3(\varphi/2) s^{1/2}$$
(3-64)

式中假定 φ 与时间无关。进行 Laplace 反变换后可得

$$i_2(dc) = [n^3 F^3 A \Delta E^2 (C_0^b D_0^{1/2} + C_R^b D_R^{1/2}) \sinh(\varphi/2)] \times$$

$$[16 R^2 T^2 \cosh^3(\varphi/2) \pi^{1/2} f^{1/2}]^{-1}$$
(3-65)

对于可逆情况, 当 $\varphi = 0$ 时, 也就是说, 在直流可逆极谱的半波电位处, $i_2(dc) = 0$ 。

利用稳态近似, 可解得交流成分 $i(2\omega t)$

$$i(2\omega t) = \left\{ \sqrt{2} n^3 F^3 A \omega^{1/2} (C_0^b D_0^{1/2} + C_R^b D_R^{1/2}) \Delta E^2 \sinh(\varphi/2) / \right.$$

$$\left. 16 R^2 T^2 \cosh^3 \frac{\varphi}{2} \right\} \times \sin \left(2\omega t - \frac{\pi}{4} \right)$$
(3-66)

可逆反应的更高次谐波形式更为复杂, 在交换极谱实验中一般不用, 有兴趣的读者可详见 Smith 所列表格^[2]。

对于可逆电荷传递反应, 将二次谐波电流振幅对直流电位和频率作图, 见图 3-4。从图 3-4 中可见, 曲线在 $E_{dc} = E_{1/2} 0.034/n$ V 处有两个峰值, 在直流可逆半波电位处为零值。二次谐波电流随 $\omega^{1/2}$ 作线性变化, 截距为零(过原点), 斜率为参数 φ 、 n 、 F 、 A 、 C 、 D 、 T 和 ΔE 的函数。

对于简单可逆电荷传递反应, 电位 E 和基波电流及二次谐波

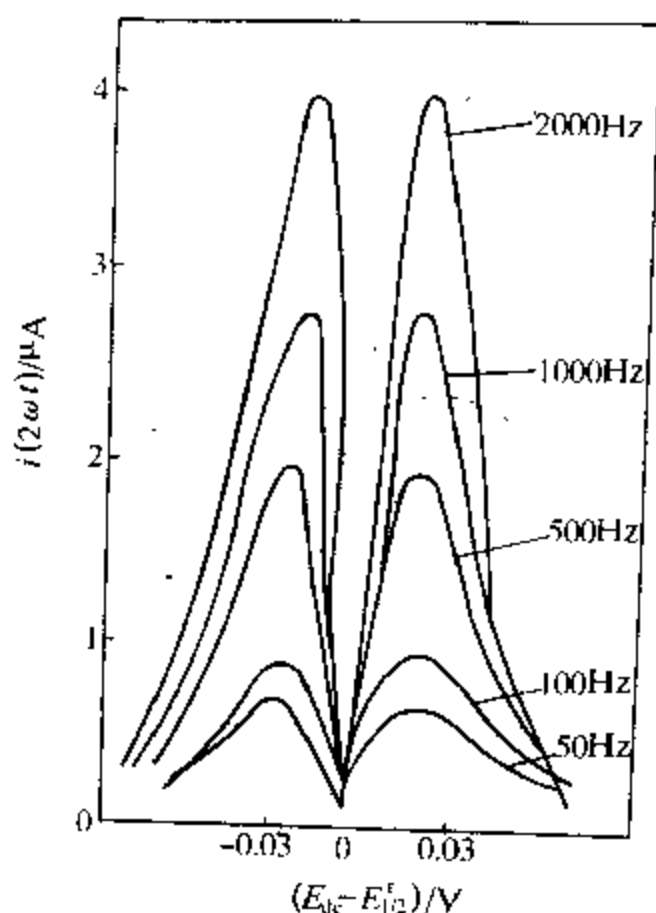


图 3-4 $i(2\omega t)$ 随电位和频率的变化，可逆电荷传递反应，其他参数同图 3-1。

电流的关系见图 3-5。二次谐波电流振幅和基波电流振幅比为

$$i(2\omega t)/i(\omega t) = (nF\Delta E/2 \times \sqrt{2}RT) \tanh(\varphi/2) \quad (3-67)$$

式(3-67)表明，对于 $n > 1$ ，即对于多电子传递的反应，二次谐波比单电子反应要重要得多。另外，式(3-68)也证明，该比值随正弦波电位振幅 ΔE 的增大而线性增加。该比值与直流电位函数 φ 也有关，当 $\varphi = 0$ 时，该比值为 0。

对于准可逆电荷传递过程，法拉第整流电流 $i_2(dc)$ 和二次谐波电流 $i(2\omega t)$ 要复杂得多

$$i_2(dc) = n^3 F^3 (C_0^b D_0^{1/2} + C_R^b D_R^{1/2}) \times \Delta E^2 \lambda J \exp(\lambda^2 t) \operatorname{erfc}(\lambda t^{1/2}) / 2R^2 T^2 \quad (3-68)$$

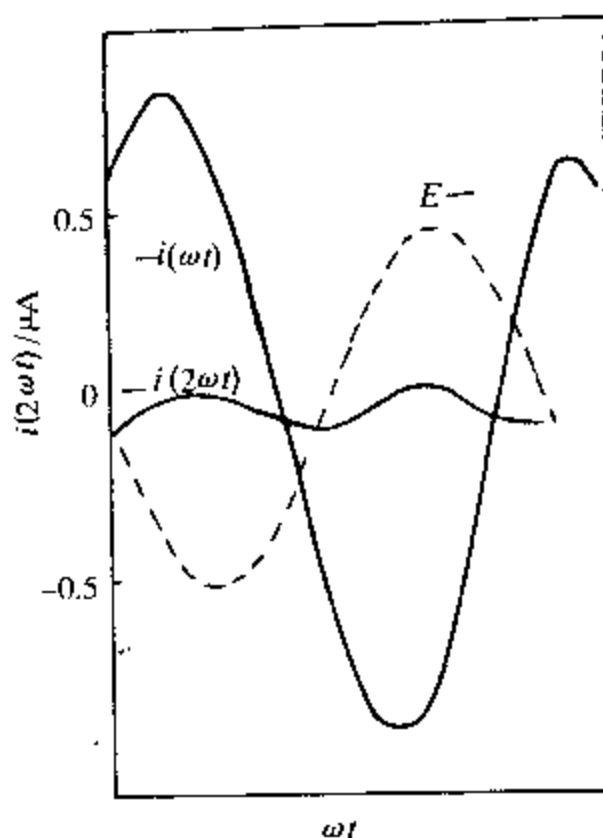


图 3-5 简单电荷传递反应 $E, i(\omega t), i(2\omega t)$ 随 ωt 的变化

$$E_{\text{d}} - E_{1,2} = \pm 0.12\text{V}, \omega = 50\text{Hz}$$

其他参数同图 3-1。

和

$$i(2\omega t) = [n^3 F^3 \omega^{1/2} (C_0^b D_0^{1/2} + C_R^b D_R^{1/2}) \Delta E^2 / R^2 T^2] \times \\ \{ (J^2 + H^2) / (1 + (1 + r)^2) \}^{1/2} \times \\ \sin\{2\omega t + \cos^{-1}[J + (1 + r)H] / [H - (1 + r)J]\} \quad (3-69)$$

此处

$$J = \{ (\alpha^2 [\exp(\varphi/2) + 2\exp(-\varphi/2) + \\ \exp(-3\varphi/2)] / 2 - [\alpha \exp(-\varphi/2) - \\ (1 - 2)\exp(\varphi/2)(2 + r) / (1 + (1 + r)^2)] 1 + \\ [\alpha \exp(-\varphi) - (1 - \alpha)] D^{1/2} \psi_0(t) / k^0 \times \exp(-\alpha\varphi) \} - \\ \{ [\alpha \exp(-\varphi) + (1 - \alpha)^2] [\exp(-\varphi/2) + \exp(\varphi/2)] / 2 \} \times \\ \{ 1 - [1 + \exp(\varphi)] \psi_0(t) / \lambda \} / 8 \cosh^2(\varphi/2) \quad (3-70)$$

$$H = \left\{ \gamma [\alpha \exp(-\varphi/2) - (1-2)\exp(\varphi/2)] / [1 + (1+r)^2] \right\} \times \\ \left\{ 1 + [\alpha \exp(-\varphi) - (1-2)] \times \right. \\ \left. D^{1/2} \psi_0(t) / k^0 \exp(-\alpha\varphi) \right\} / 8 \cosh^3(\varphi/2) \quad (3-71)$$

式中 $\psi_0(t)$ 、 λ 和 r 见式(3-50)、式(3-51)和式(3-53)。式(3-69)过于繁复,作为解析函数意义不大,但可用作数值分析,尤其可通过快速数字计算机获得有意义的结果。对于 $i(2\omega t)$ 的典型曲线如图 3-6 所示。数值分析的结果可总结如下:

- ① 当 $k \rightarrow \infty$ 时,准可逆过程的交流极谱图趋近于可逆极谱图;
- ② 当 $k \rightarrow 0$ 时,零点两侧的两上峰都压低了,但仍保持其对称性;
- ③ 如果 $\alpha \neq 0.5$,对称性破坏,且在 $E_d = E_{1/2}$ 处或其他电位处电流不为零;
- ④ 相角是动力学参数 k^0 和 α 的复杂函数,但当 $k^0 \rightarrow \infty$ 时,相角趋于 $\pi/4$ 。另外, $i(2\omega t)$ 是时间函数。

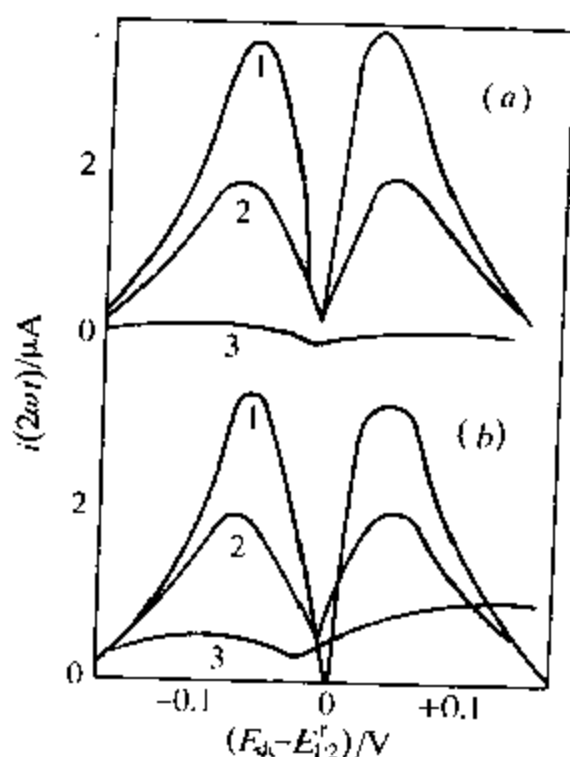


图 3-6 准可逆电荷传递反应二次谐波电流随电位的变化

$\omega = 300\text{Hz}$, 其他数据同图 3-1。

(a) $\beta = \alpha = 0.5$, (1) $k^0 = \infty$, (2) $k^0 = 10^{-3} \text{cm} \cdot \text{sec}^{-1}$, (3) $k^0 = 10^{-4} \text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$;

(b) $\beta = 0.80$; $\alpha = 0.20$, k^0 的数据同(a)

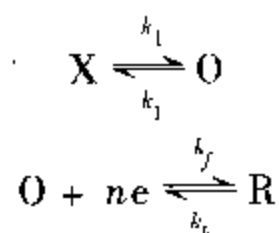
对于准可逆反应的三次和高次谐波的解析函数至今尚未导出。因其过分繁复,估计不会有大的用处。

3.4 反应机理

3.2节和3.3节的积分方程方法可以推广来研究具有各种复杂机理的电化学反应。在第二章里曾介绍了 Sluyters 的工作。Sluyters 的阻抗谱方法中隐含了稳态近似的假定,即假定测量阻抗时系统已达稳态,因此在方法上不如本章积分方程方法更严格一些。

3.4.1 CE 机理

对于一级 CE 机理



的扩散方程和初始条件及边界条件见表 3-1。

令

$$X = C_0 + C_x \quad (3-72)$$

$$Y = C_0 - KC_x \quad (3-73)$$

$$Z = k_{-1}(1 + K) \doteq k_1 + k_{-1} \quad (3-74)$$

则扩散方程变为

$$\frac{\partial X}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 X}{\partial x^2} \right) \quad (3-75)$$

$$\frac{\partial Y}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 Y}{\partial x^2} \right) - ZY \quad (3-76)$$

边界条件为

$$\begin{aligned} t = 0, x \geq 0, \quad X = C_0^b + C_x^b = r, \quad Y = C_0^b - KC_x^b = 0 \\ C_0^b / C_x^b = K \end{aligned} \quad (3-77)$$

$$t > 0, x \rightarrow \infty, X \rightarrow C_0^b + C_x^b = r, \quad Y \rightarrow C_0^b - KC_x^b$$

$$C_0/C_x \rightarrow K \quad (3-78)$$

$$t > 0, x = 0, Y = -KX \quad (3-79)$$

$$\partial Y/\partial x = \partial X/\partial x \quad (3-80)$$

$$i = nFD(\partial X/\partial x) \quad (3-81)$$

式(3-75)和式(3-76)经 Laplace 变换后为常微分方程

$$D\left(\frac{d^2 X(s)}{dx^2}\right) - sX(s) + r = 0 \quad (3-82)$$

$$D\left(\frac{d^2 Y(s)}{dx^2}\right) - (s + Z)Y(s) = 0 \quad (3-83)$$

其解为

$$X(s) = r/s + [X(0, s) - r/s]e^{-\alpha x} \quad (3-84)$$

$$Y(s) = Y(0, s)e^{-\beta x} \quad (3-85)$$

式中 $r = (s/D)^{1/2}$, $\beta = [(s + Z)/D]^{1/2}$ 。

对式(3-79)~式(3-81)进行 Laplace 变换可得

$$i(s) = nFD(\partial X(s)/\partial x)_{x=0} \quad (3-86)$$

$$\left(\frac{\partial Y(s)}{\partial x}\right)_{x=0} = \left(\frac{\partial X(s)}{\partial x}\right)_{x=0} \quad (3-87)$$

$$Y(s) = KX(s) \quad (3-88)$$

结合式(3-84)和式(3-85),并考虑

$$C_R(s) = C_H(0, s)e^{-\alpha x} \quad (3-89)$$

可得

$$X(0, s) = r/s - i(s)/nFD^{1/2}s^{1/2} \quad (3-90)$$

$$Y(0, s) = -i(s)/nFD^{1/2}(s + Z)^{1/2} \quad (3-91)$$

$$C_R(0, s) = i(s)/nFD^{1/2}s^{1/2} \quad (3-92)$$

由式(3-72)和式(3-73)可知

$$C(o, s) = [KX(o, s) + Y(o, s)] / (1 + K) \quad (3-93)$$

$$C_X(o, s) = [X(o, s) - Y(o, s)] / (1 + K) \quad (3-94)$$

在代入式(3-90)和式(3-91)后,可得

$$C_O(o, s) = [Kr/s - Ki(s)/nFD^{1/2}s^{1/2} - i(s)/nFD^{1/2}(s + Z)^{1/2}] / (1 + K) \quad (3-95)$$

$$C_X(o, s) = [r/s - i(s)/nFD^{1/2}s^{1/2} + i(s)/nFD^{1/2}(s + Z)^{1/2}] / (1 + K) \quad (3-96)$$

对式(3-92)、式(3-95)和式(3-96)进行 Laplace 反变换,应用卷积定理,可得实时下的表面浓度

$$C_O^s = \left\{ Kr - (K/nFD^{1/4}) \int_0^t [i(t-u)/\pi^{1/2}u^{1/2}] du - (1/nFD^{1/2}) \int_0^t [e^{-Zu}i(t-u)/\pi^{1/2}u^{1/2}] du \right\} / (1 + K) \quad (3-97)$$

及

$$C_X^s = \left\{ r - (1/nFD^{1/2}) \int_0^t [i(t-u)/\pi^{1/2}u^{1/2}] du + (1/nFD^{1/2}) \int_0^t [e^{-Zu}i(t-u)/\pi^{1/2}u^{1/2}] du \right\} / (1 + K) \quad (3-98)$$

及

$$C_R^s = (1/nFD^{1/2}) \int_0^t [i(t-u)/\pi^{1/2}u^{1/2}] du \quad (3-99)$$

式中 $r = C_O^b + C_X^b$ 。利用式(3-85)和式(3-86),由式(3-97)和式(3-99),表面浓度 C_O^s 和 C_R^s 可表示为

$$C_O^s = C_O^b - C_O^b K(1 + K) - C_O^b x' / (1 + K) \quad (3-100)$$

$$C_R^s = C_0^b x \quad (3-101)$$

式中

$$x' = \int_0^t [\psi(t-u) e^{-zu} / \pi^{1/2} u^{1/2}] du \quad (3-102)$$

把式(3-100)和式(3-101)代入式(3-86),可得一积分方程,对于准可逆电荷传递过程的 CE 机理,可解得响应函数 $\psi(t-u)$,即

$$\begin{aligned} i/nFk^0 = \exp(\alpha g \sin \omega t) \{ [1 - Kx/(1+K) - x'/(1+K)] \times \\ \exp[-\alpha nF(E_{dc} - E^0)/nF] - k \exp(-g \sin \omega t) \times \\ \exp[(1-\alpha)nF(E_{dc} - E^0)/RT] \} \quad (3-103) \end{aligned}$$

(3-103)中的 $\exp(\alpha g \sin \omega t)$ 、 $\exp(-g \sin \omega t)$ 、 K 、 x' 等进行级数展开后,可得一系列积分方程

$$\begin{aligned} Q_s(t) = (k^0/D^{1/2}) \{ (1-\alpha)^s e^{-\alpha\varphi} (\sin \omega t)^s / s! - \\ \sum_{r=0}^s \left[\frac{\alpha^r e^{-\alpha\varphi} (\sin \omega t)^r}{(1+K)^r r!} \right] \times \int_0^t [e^{-zu} Q_{s-r}(t-u) / (\pi u)^{1/2}] \\ du + (\sin \omega t)^s \left[\left[\frac{K\alpha^r e^{-\alpha\varphi}}{1+K} + (-1)^s (1-\alpha)^s e^{(1-\alpha)\varphi} \right] / r! \right] \\ \int_0^t [Q_{s-r}(t-u) / (\pi u)^{1/2}] du \} \quad (3-104) \end{aligned}$$

式中 $s=0, 1, 2, \dots$ (见表 3-1)。

$$\begin{aligned} Q(t) = i(t)/nFC_0^b D^{1/2} = \\ \sum_{s=0}^{\infty} Q_s(t) (nF\Delta E/RT)^s \quad (3-105) \end{aligned}$$

$$\varphi = nF(E_{dc} - E'_{1/2})RT$$

对于小振幅正弦扰动电位,在式(3-105)中代入 $s=1$, 使得基波电流

$$i(\omega t) = nFC_0^b D^{1/2} Q_1(t) \quad (3-106)$$

式中

$$Q_1(t) = (k^o/D^{1/2}) \left\{ F(t) \sin \omega t - e^{-\alpha\varphi} \int_0^t \frac{[e^{-Zu} Q_1(t-u)/(\pi u)^{1/2}] du}{1+K} - \right. \\ \left. [Ke^{-\alpha\varphi}/(1+K) + e^{(1-\alpha)\varphi}] \int_0^t [Q_1(t-u)/(\pi u)^{1/2}] du \right\} \quad (3-107)$$

$$F(t) = \alpha e^{-\alpha\varphi} \left\{ 1 - \int_0^t [e^{-Zu} Q_0(t-u)/(\pi u)^{1/2}] du \right\} - \\ [K\alpha e^{-\alpha\varphi}/(1+K) - (1-\alpha)e^{(1-\alpha)\varphi}] \times \\ \int_0^t [Q_0(t-u)/(\pi u)^{1/2}] du \quad (3-108)$$

应用三角函数关系

$$Q_1(t) = A \sin \omega t + B \cos \omega t$$

并利用稳态近似及三角恒等式

$$\sin \omega(t-u) = \sin \omega t \cos \omega u - \cos \omega t \sin \omega u$$

$$\cos \omega(t-u) = \cos \omega t \cos \omega u + \sin \omega t \sin \omega u$$

$$\int_0^\infty [(\cos \omega u)/(\pi u)^{1/2}] du = \int_0^\infty [(\sin \omega u)/(\pi u)^{1/2}] du =$$

$$(2\omega)^{-1/2} \int_0^\infty \{ [e^{-Zu} \cos \omega u] / (\pi u)^{1/2} \} du =$$

$$[1/2(\omega^2 + Z^2)^{1/2} + Z/2(\omega^2 + Z^2)]^{1/2}$$

$$\int_0^\infty \{ [e^{-Zu} \cos \omega u] / (\pi u)^{1/2} \} du =$$

$$[1/2(\omega^2 + Z^2)^{1/2} - Z/2(\omega^2 + Z^2)]^{1/2}$$

可得

$$Q_1(t) = [F(t)/(R^2 + s^2)^{1/2}] \sin[\omega t + \cos^{-1}(R/s)] \quad (3-109)$$

式中

$$R = D^{1/2}/k^0 + e^{-\alpha\varphi} [1/2(\omega^2 + Z^2)^{1/2} + Z/2(\omega^2 + Z^2)]^{1/2} / \\ (1 + K) + (2\omega)^{-1/2} [Ke^{-\alpha\varphi} / (1 + K) + e^{(1-\alpha)\varphi}] \quad (3-110)$$

$$s = e^{-\alpha\varphi} [1/2(\omega^2 + Z^2)^{1/2} - Z/2(\omega^2 + Z^2)]^{1/2} / (1 + K) + \\ (2\omega)^{-1/2} [Ke^{-\alpha\varphi} / (1 + K) + e^{(1-\alpha)\varphi}] \quad (3-111)$$

及

$$\cos\varphi = R/s \quad (3-112)$$

把式(3-109)代入式(3-106)可得 $i(\omega t)$ 的表达式。

从基波电流 $i(\omega t)$ 的表达式可见,它与函数 $F(t)$ 有关,而 $F(t)$ 是直流极谱响应的函数,因此,交流基波电流的表达式很难求得。但由于相角与直流极谱响应无关,因此,它作为从实验数据出发进行判断的主要手段。

典型的交流基波极谱图如图 3-7 所示,图 3-7 中 3 条曲线分别表示不同的速率常数 k_1 和平衡常数 K 。当 $K \rightarrow \infty$ 时,极谱图与简单电荷传递反应相同。当 K 下降时,电流峰下降,并移向更负的电位。

图 3-8 为相角图,它对研究 CE 机理极有价值。从图 3-8 可见,相角对电位的曲线有一极大处,对应的电位负于直流极谱半波电位,并依赖于前置化学反应的动力学参数。而且,不同动力学参数的各条相角曲线在电位较 $E_{1/2}$ 正时集中在一起,在这一电位

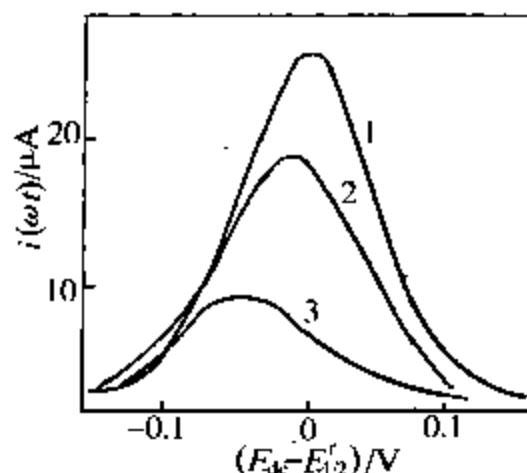


图 3-7 CE 机理基波电流随电位的变化

$\omega = 2500\text{Hz}$, 其他参数同图 3-3。

1) $K = \infty$; 2) $k_2 = 10^3\text{sec}^{-1}$; $K = 1$; 3) $k_1 = 10^3\text{sec}^{-1}$, $K = 0.1$

区, 相角曲线与简单的准可逆电荷传递过程相同, 因此, 在这一电位区, 相角曲线已不能用于判断机理。

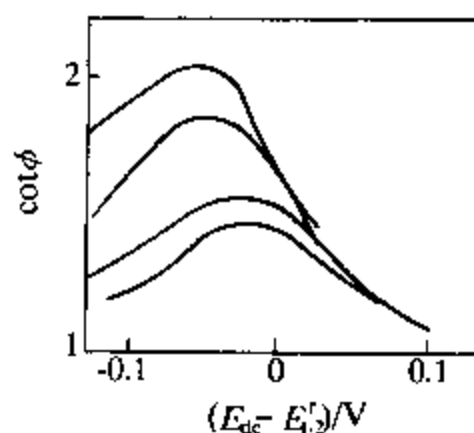


图 3-8 CE 机理下基波电流的相角随电位的变化

$\omega = 400\text{Hz}$, $K = 1$, $k^0 = 10^{-3}\text{m}\cdot\text{sec}^{-1}$, $\beta = 0.5$,

$D = 10^{-9}\text{m}\cdot\text{sec}^{-1}$, $n = 1$, $T = 298.15\text{K}$,

曲线 1, $k_1 = 5 \times 10^2\text{sec}^{-1}$; 曲线 2, $k_1 = 5 \times 10^3\text{sec}$;

曲线 3, $k_1 = 50\text{sec}^{-1}$; 曲线 4, $k_1 = 0$ 。

对于 CE 机理和 EC 机理的相角曲线随频率的平方根的变化见图 3-9。对于 $K = \infty$ 的情况, 相角表达式简化为

$$\cos \varphi = 1 + [(2D)^{1/2}/k^0(e^{-\alpha\varphi} + e^{(1-\alpha)\varphi})]\omega^{1/2}$$

(3-113)

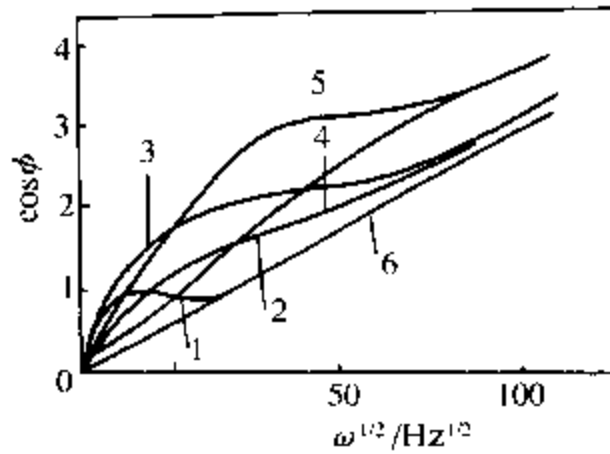


图 3-9 CE 和 EC 机理基波电流相角随频率的变化

$$D = 10^{-4} \text{ m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}, \beta = 0.50, n = 1, T = 298.15 \text{ K},$$

$$\Delta E = 5 \text{ mV}, k^{\circ} = 10^{-3} \text{ m} \cdot \text{sec}^{-1},$$

曲线 1, $k_1 = 50 \text{ sec}^{-1}, K = 1$; 曲线 2, $k_1 = 500 \text{ sec}^{-1}, K = 1$;

曲线 3, $k_1 = 5000 \text{ sec}^{-1}, K = 1$; 曲线 4, $k_1 = 50 \text{ sec}^{-1}, K = 0.1$;

曲线 5, $k_1 = 50 \text{ sec}^{-1}, K = 0.01$; 曲线 6, $K = \infty$.

式(3-113)与下面将要出现的式(3-114)相同, $\cos \varphi$ 与 $\omega^{1/2}$ 之间呈线性关系。这表示在前置化学反应中 X 完全转化为 O, 因此, 与一般准可逆反应无法区别。如果电荷传递过程为可逆, 即 $k^{\circ} = \infty$, 则相角与频率无关, 取值为 $\pi/4$, 这就是简单可逆电荷传递的情况。对于有限平衡常数 K , 当 $\omega \gg Z$ 及 $\omega \gg 1$ 时, 相角关系为:

$$\cos \varphi = 1 + \left\{ (2D)^{1/2} (1 + K) / k^{\circ} [K e^{-\alpha \varphi} + (1 + K) e^{(1-\alpha) \varphi}] \right\} \omega^{1/2} \quad (3-114)$$

这也是 $\cos \varphi$ 与 $\omega^{1/2}$ 的线性关系。式(3-114)表示相角与化学反应的动力学(即速率常数 k_1 和 k_{-1})无关。此时, CE 机理和 EC 机理相角对频率的依赖关系相同, 不能用相角对两者进行区分, 但可用 $\cos \varphi$ 对电位的依赖关系来区分(见图 3-10)。

CE 机理的二次谐波电流的一般关系式如下

$$i(2\omega t) = Z(2\omega) W(\omega) \sin(2\omega t + \varphi_2) \quad (3-115)$$

式中

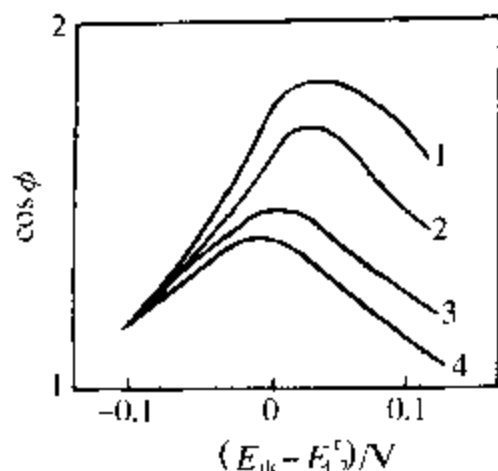


图 3-10 EC 机理下基波电流相角随电位的变化

$$\omega = 400\text{Hz}, K = 1, k^0 = 10^{-3}\text{m}\cdot\text{sec}^{-1}, \beta = 0.5,$$

$$D = 10^{-9}\text{m}^2\cdot\text{sec}^{-1}, n = 1, T = 298.15\text{K},$$

$$\text{曲线 1, } k_1 = 5 \times 10^2 \text{sec}^{-1}; \text{曲线 2, } k_1 = 5 \times 10^3 \text{sec}^{-1};$$

$$\text{曲线 3, } k_1 = 50 \text{sec}^{-1}; \text{曲线 4, } k_1 = 0.$$

$$Z(2\omega) = n^2 F^2 C_0^b (2\omega D_0)^{1/2} \Delta E F(t) G(2\omega) / 4RT \cosh^2(\varphi/2) \quad (3-116)$$

$$G(2\omega) = [2 / (V_2^2 + U_2^2)]^{1/2} \quad (3-117)$$

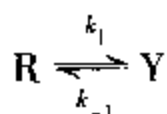
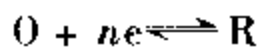
$$W(\omega) = nF\Delta E (P^2 + L^2)^{1/2} / 4RT \quad (3-118)$$

$$\varphi_2 = \arccos[(LV_2 + PU_2) / (LU_2 - PV_2)] \quad (3-119)$$

式中 L 、 P 、 V_2 、 U_2 及 $F(t)$ 都是电位和动力学参数的复杂函数, 详见 McCord 和 Smith^[13] 的论述.

3.4.2 EC 机理

EC 机理的反应式为



基波电流的表达式为式(3-6), 但其中

$$Q_1(t) = [C(t) / (T^2 + U^2)^{1/2}] \sin[\omega t + \cos^{-1}(T/U)] \quad (3-120)$$

直流响应函数 $G(t)$ 及参数 T 和 U 表示如下

$$G(t) = \alpha e^{-\alpha\varphi} - [\alpha e^{-\alpha\varphi} - K(1-\alpha)e^{(1-\alpha)\varphi} / (1+K)] \times \\ \int_0^t [Q_0(t-u) / (\pi u)^{1/2}] du + [(1-\alpha)e^{(1-\alpha)\varphi} / (1+K)] \\ \int_0^t [e^{-Zu} Q_0(t-u) / (\pi u)^{1/2}] du \quad (3-121)$$

$$T = (D^{1/2}/k^0) + [e^{(1-\alpha)\varphi} / (1+K)] [1/2(\omega^2 + Z^2)^{1/2} + \\ Z/2(\omega^2 + Z^2)]^{1/2} + (2\omega)^{-1/2} [e^{-\alpha\varphi} + Ke^{(1-\alpha)\varphi} / (1+K)] \quad (3-122)$$

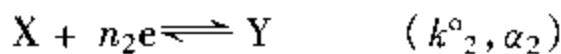
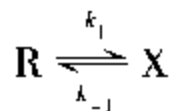
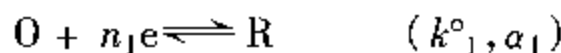
$$U = e^{(1-\alpha)\varphi} [1/2(\omega^2 + Z^2)^{1/2} - Z/2(\omega^2 + Z^2)]^{1/2} + \\ (2\omega)^{-1/2} [e^{-\alpha\varphi} + Ke^{(1-\alpha)\varphi} / (1+K)] \quad (3-123)$$

$\cos\varphi$ 在不同的 k_1 值下随电位的变化见图 3-10。从图 3-10 可见, 在正于可逆直流半波电位处, $\cos\varphi$ 有一极大值。可通过图 3-8 和图 3-10 的比较来区分 CE 机理和 EC 机理。

二次谐波电流响应的数学形式同式(3-115), 但各参数不同。

3.4.3 ECE 机理

ECE 机理的反应式如下



由于数学推导的复杂性, 此处只给出对于滴汞电极的扩展平面近似下的基波电流的表达式

$$i(\omega t) = (F^2 C_0^b D_0^{1/2} \Delta E / RT \Delta) [(n_1^2 \Delta_1 + n_2^2 \Delta_3)^2 + \\ (n_1^2 \Delta_2 + n_2^2 \Delta_4)^2]^{1/2} \times \sin\{\omega t + \cos^{-1} \\ [(n_1^2 \Delta_1 + n_2^2 \Delta_3) / (n_1^2 \Delta_2 + n_2^2 \Delta_4)] \}$$

式中

$$\Delta = \begin{vmatrix} (1+r_1^+) & r_1^- & \delta^+ & \delta_1^- \\ -r_1^- & (1+r_1^+) & -\delta_1^- & \delta_1^+ \\ r_2^+ & r_2^- & (1+\delta_2^-) & \delta_2^- \\ -r_2^- & r_2^+ & -\delta_2^- & (1+\delta_2^+) \end{vmatrix}$$

$$r_1^\pm = -R_1(\chi_{1,0} + \chi_{1,2}G_\pm)$$

$$\delta_1^\pm = -R_1\chi_{1,1}(1 - G_\pm)$$

$$r_2^\pm = -R_2\chi_{2,0}(1 - G_\pm)$$

$$\delta_2^\pm = -R_2(\chi_{2,1} + \chi_{2,2}G_\pm)$$

$$G_\pm = \{(1+g^2)^{1/2} \pm g\} / (1+g')^{1/2}$$

$$g = k/\omega$$

$$k = (k_1 + k_{-1})D^2/D_R D_X$$

$$D = (K_D R + D_X)/(1+K)$$

$$K = k_1/k_{-1}$$

$$R_i = \lambda_i/(2\omega)^{1/2}$$

$$\chi_{1,0} = -[1 + K(D_R/D)^{1/2}\exp(\varphi_1)/(1+K)][1 + \exp(\varphi_1)]$$

$$\chi_{1,1} = K(n_1/n_2)(D_R/D)^{1/2}\exp(\varphi_1)/(1+K)[1 + \exp(\varphi_1)]$$

$$\chi_{1,2} = -D_X^2\exp(\varphi_1)/DD_R(1+K)[1 + \exp(\varphi_1)]$$

$$\chi_{2,0} = (D_0/D)^{1/2}(n_1/n_2)/(1+K)[1+\exp(\varphi_2)]$$

$$\chi_{2,1} = -[(D_0/D)^{1/2}/(1+K) + (D_0/D_X)^{1/2}]/[1+\exp(\varphi_2)]$$

$$\chi_{2,1} = -(D_R/D_X)(D_0/D)^{1/2}K/(1+K)[1+\exp(\varphi_2)]$$

$$\lambda_i = (k^0 - f_i/D_{T,i}^{1/2})[\exp(-\alpha_i\varphi_i)] + \exp[(1-\alpha_i)\varphi_i]$$

$$f_1 = f_0^{(1-\alpha_2)} f_R^{\alpha_2}$$

$$f_2 = f_X^{(1-\alpha_2)} f_Y^{\alpha_2}$$

$$D_{T,1} = D_0^{(1-\alpha_1)} D_R^{\alpha_1}$$

$$D_{T,2} = D_X^{(1-\alpha_2)} D_Y^{\alpha_2}$$

$$\varphi_i = (niF/RT)(E_{dc} - E_{1/2,i}^r)$$

$E_{1/2,1}^r$ 和 $E_{1/2,2}^r$ 分别为第一电荷传递反应和第二电荷传递反应的可逆半波电位。 Δ_1 、 Δ_2 、 Δ_3 和 Δ_4 分别为行列式 Δ 中第一列、第二列、第三列和第四列被

$$\begin{vmatrix} F_1(t) \\ 0 \\ F_2(t) \\ 0 \end{vmatrix}$$

代替后得到的行列式。 $F_1(t)$ 和 $F_2(t)$ 为两个电荷传递反应的直流表面浓度和基本动力学参数的函数。用 Feldberg 的数字模拟技术,可计算直流表面浓度和估计 $F_1(t)$ 和 $F_2(t)$ 。

如果两个可逆直流半波电位分离较明显的话,则在交流极谱图上可见两个电流峰,峰的相对高度依赖于两个电荷传递反应的动力学参数。相角对动力学参数是敏感的,它随电位的变化见图 3-11,随频率的变化见图 3-12。

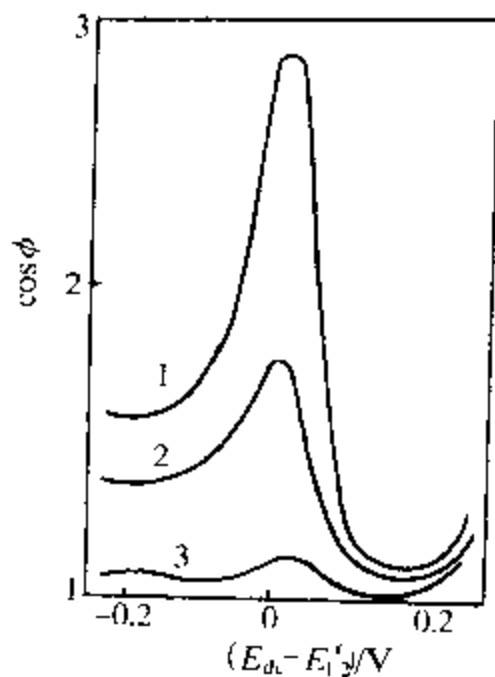


图 3-11 ECE 机理下基波电流的相角随电位的变化

其中, 化学反应为不可逆, 电荷传递反应为可逆。

$E_1^{\infty} = 0$, $E_2^{\infty} = 0.2\text{V}$, $C_0^b = 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $D_o = D_k = D_x = D_r = 10^{-9}\text{m}^2\cdot\text{sec}^{-1}$,

$\omega = 126\text{sec}^{-1}$, $t = 5\text{sec}$, $k_1^o = k_2^o = \infty$,

曲线 1, $k_1 = 10^3\text{sec}^{-1}$; 曲线 2, $k_1 = 5 \times 10^2\text{sec}^{-1}$; 曲线 3, $k_1 = 10^2\text{sec}^{-1}$ 。

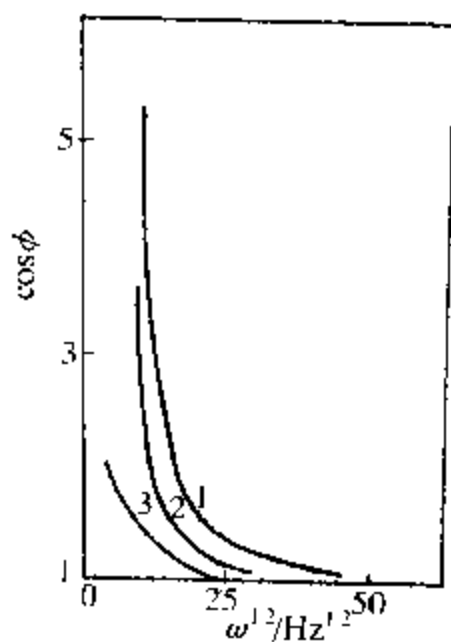


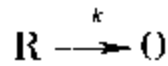
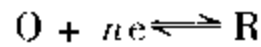
图 3-12 ECE 机理下基波电流的相角随频率的变化

参数同图 3-13。曲线 1, $k_1 = 10^2\text{sec}^{-1}$;

曲线 2, $k_1 = 50\text{sec}^{-1}$; 曲线 3, $k_1 = 10\text{sec}^{-1}$ 。

3.4.4 催化机理

化学反应为不可逆情况的一级催化机理的反应为



对于这一类型的反应,基波电流的表达式为

$$i(\omega t) = nFC_0^b D_0^{1/2} Q_1(t)$$

式中

$$Q_1(t) = [H_o(t)/(V^2 + W^2)^{1/2}] \sin[\omega t + \arccos(V/W)]$$

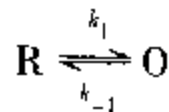
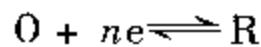
$$H_o(t) = \alpha e^{-\alpha\varphi} - [\alpha e^{-\alpha\varphi} - (1 - \alpha)e^{(1-\alpha)\varphi}]$$

$$\int_0^t [e^{-ku} Q_o(t-u)/(\pi u)^{1/2}] du$$

$$V = D^{1/2}/k^o + (e^{-\alpha\varphi} + e^{(1-\alpha)\varphi}) [1/2(\omega^2 + k^2)^{1/2} + k/2(\omega^2 + k^2)]^{1/2}$$

$$W = (e^{-\alpha\varphi} + e^{(1-\alpha)\varphi}) [1/2(\omega^2 + k^2)^{1/2} - k/2(\omega^2 + k^2)]^{1/2}$$

如化学反应为可逆



只需把上式中的 k 换成 $k_1(1+K)/K$, 式中 $K = k_1/k_{-1}$ 。和前面的机理一样,对于催化机理来说,相角也是最重要的判据。 $\cos\varphi$ 对电位和频率的依赖关系分别见图 3-13 和图 3-14。在图 3-13 中, $\cos\varphi$ 在可逆直流极谱半波电位处达极大值,在极大值两侧图形对称。极大值的高度依赖于电荷传递过程的动力学参数,也依赖于催化反应的速率常数。当 $k=0$ 时, $\cos\varphi$ 对电位的曲线退化

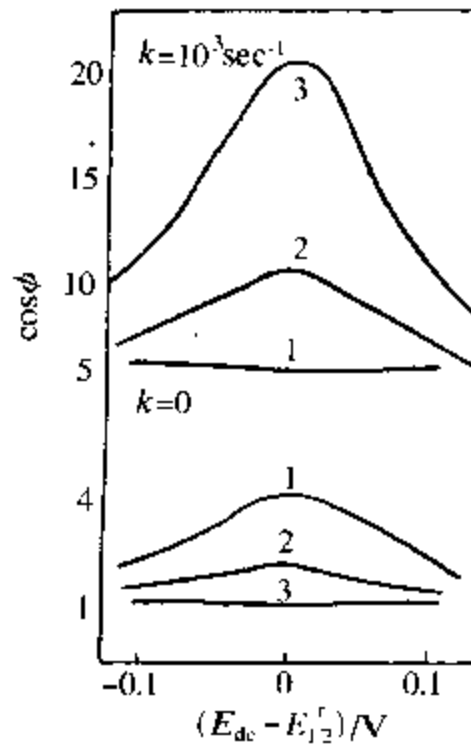


图 3-13 不可逆化学反应一级催化机理下
基波电流的相角随电位的变化

$$\omega = 400\text{Hz}, \beta = 0.5, D = 10^{-9}\text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}, n = 1, T = 298.15\text{K},$$

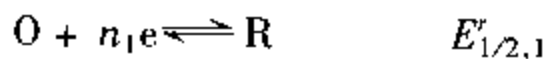
曲线 1, $k^0 = 1.5 \times 10^{-4}\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$; 曲线 2, $k^0 = 5 \times 10^{-4}\text{m} \cdot \text{sec}^{-1}$;

曲线 3, $k^0 = \infty$ 。

为简单准可逆电荷传递过程的情况; 当 $k^0 = \infty$ 时, 则与可逆过程相同。

图 3-14 显示在高频下, $\cos \varphi$ 对 $\omega^{1/2}$ 的曲线近似于简单电荷传递反应的线性关系。在此条件下, 偶合的化学过程的速率不足以影响表面浓度。在低频下, $\cos \varphi$ 比未偶合的要大一些。在 $k \rightarrow \infty$ 的极限下, $\cos \varphi \rightarrow \infty$, 即 $\varphi \rightarrow 0$, 此时法拉第阻抗为纯电阻型。

如果化学反应与多步电化学反应相偶合, 例如



基波电流的相角为两项之比, $\cos \varphi = V/U$, 分子和分母都是频率和

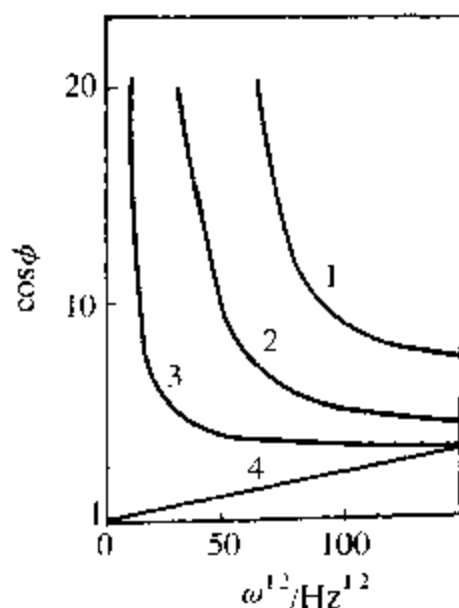


图 3-14 不可逆化学反应一级催化机理下
基波电流的相角随频率的变化

$$k^2 = 10^{-3} \text{m} \cdot \text{sec}^{-1}, \beta = 0.5, D = 10^{-9} \text{m}^2 \cdot \text{sec}^{-1}, n = 1, T = 298.15 \text{K},$$

$$\text{曲线 1, } k = 10^4 \text{sec}^{-1}; \text{曲线 2, } k = 2.5 \times 10^3 \text{sec}^{-1};$$

$$\text{曲线 3, } k = 10^2 \text{sec}^{-1}; \text{曲线 4, } k = 0;$$

偶合化学反应速率常数的函数。如果满足条件

$$E'_{1/2,1} \gg E'_{1/2,2} \approx E$$

及 $k \gg \omega$, 则 V 为负而 $U \approx 0$, 法拉第阻抗的相角为 π (即为一负电阻)。

3.4.5 与交流阻抗的关系

在交流极谱中, 测量的是基波电流 $i(\omega t)$, 它可表示为

$$i(\omega t) = a \sin \omega t + b \cos \omega t = \\ (a^2 + b^2) \sin[\omega t + \cos^{-1}(a/b)]$$

在本章中, $i(\omega t)$ 常取如下形式

$$i(\omega t) = \Phi \sin(\omega t + \cos^{-1} y)$$

这样,

$$a = \Phi y / (1 + y^2)^{1/2}$$

$$b = \Phi / (1 + y^2)^{1/2}$$

如果法拉第阻抗 $Z_F = Z'_F - jZ''_F$ 可表示为电阻 R_s 与电容 C_s 相串联的话, 则

$$Z_F = R_s - j/\omega C_s$$

$$R_s = a\Delta E / (a^2 + b^2) = y\Delta E / \Phi(1 + y^2)^{1/2}$$

$$1/\omega C_s = b\Delta E / (a^2 + b^2) = \Delta E / \Phi(1 + y^2)^{1/2}$$

对比准可逆过程的 $i(\omega t)$, 可得

$$\Phi = I_{rev} F(t) G(\omega, \lambda)$$

$$y = 1 + r$$

因此

$$R_s = \Delta E(1 + r) / I_{rev} F(t) G(\omega, \lambda) [1 + (1 + r)^2]^{1/2}$$

$$1/\omega C_s = \Delta E / I_{rev} F(t) G(\omega, \lambda) [1 + (1 + r)^2]^{1/2}$$

把 $G(\omega, \lambda)$ 的表达式(3-46)代入, 可得

$$R_s = \Delta E(1 + r) / \sqrt{2} I_{rev} F(t)$$

$$1/\omega C_s = \Delta E / \sqrt{2} I_{rev} F(t)$$

当 $k^\circ \rightarrow \infty$ 时, $r \rightarrow 0$, $F(t) = 1$ 时, 此时

$$R_s = R_{s, rev} (1 + r) / F(t)$$

$$1/\omega C_s = R_{s, rev} / F(t)$$

把式(3-47)代入上式, 可得与第二章相同的结果

$$R_s = R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}$$

$$1/\omega C_s = \sigma\omega^{-1/2}$$

式中

$$R_{ct} = 4RT \cosh^2(\varphi/2) n^2 F^2 \lambda (D_O^{1/2} C_O^b + D_R^{1/2} C_R^b) F(t)$$

$$\sigma = \lambda R_{ct} / \sqrt{2}$$

在 Nernst 条件下, 反应可逆, $k^{\circ} \rightarrow \infty$, 因此 $R_{ct} \rightarrow 0$, 可得 Warburg 阻抗 $Z_W = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j)$ 。

3.5 线性扫描交流伏安法和 循环交流伏安法^[22-23]

以上讨论的是在直流极谱上叠加交流信号的情况。如果用随时间缓慢变化的 $E(t)$ 代替式(3-13)中的 E_{dc} , 则结果将复杂得多。但是, 由于在交流极谱中一般使用滴汞电极, 它能在电位阶跃之间搅动溶液, 使扩散层不断更新, 而一般金属电极或碳电极不能实现这一点, 因此, 有时愿意使用斜坡式的 E_{dc} , 即用线性电位扫描方法及三角波电位扫描法来实现这一要求。

线性电位扫描法简称 LSV, 电位作为时间函数由下式表示

$$E(t) = E_i - vt \quad (3-124)$$

式中 v 为电位扫描速率。对于可逆电荷传递过程, 电子传递速率相对于 v 是极快的, 因此, Nernst 方程极能满足

$$\frac{C_O(t)}{C_R(t)} = \exp\left[\frac{nF}{RT}(E_i - vt - E^{\circ})\right] \quad (3-125)$$

对于线性电位扫描, 可得电流 - 电位曲线, 如图 3-15 所示。

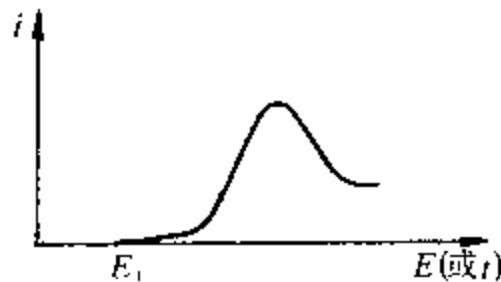


图 3-15 线性电位扫描电流 - 电位曲线

从图 3-15 可见, 电流响应存在一个峰值 i_p , 其对应的电位称为 E_p 。

三角波电位扫描又称为循环伏安法(CV), 即在线性电位扫描的基础上, 当 E 扫描到 E_x 时, 突然反向回扫到 E_i 去。由此, 可得电流-电位曲线。

在电流-电位曲线中, 在正向和反向分别出现一个电流峰 i_p^{ox} 和 i_p^{red} , 其对应的电位分别是 E_p^{ox} 和 E_p^{red} 。为了讨论用 LSV 和 CV 判断反应的可逆性, 松田和绫部^[24]引进了无量纲复相速率常数 Λ , 其定义为

$$\Lambda = \frac{k^{\circ}}{D^{1/2}(nF/RT)^{1/2}v^{1/2}} \quad (3-126)$$

式中 k° 为复相速率常数, D 为扩散系数, 假定 $D_O = D_R = D$, 他们把电极反应分成三类:

可逆反应(Nernst 型反应)	$\Lambda \geq 15$
准可逆反应	$15 \geq \Lambda \geq 10^{-2(1+\alpha)}$
完全不可逆反应	$\Lambda \leq 10^{-2(1+\alpha)}$

其中 α 为电荷传递系数。如果 $\alpha = 0.5$, $D = 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 则在 298K 下,

可逆反应	$k^{\circ} \geq 0.3 v^{1/2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
准可逆反应	$0.3 v^{1/2} \geq k^{\circ} \geq 2 \times 10^{-5} v^{1/2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$
完全不可逆反应	$k^{\circ} \leq 2 \times 10^{-5} v^{1/2} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$

Randles^[25]、Sevcik^[26]、Nicholson 和 Shain^[27]对 LSV 在动力学上的应用有严格的数学推导, 此处只叙述其结论。

对于可逆过程:

$$\left. \begin{aligned} i_p &= 0.4463 n^{3/2} F C_0 \left(\frac{F}{RT} \right)^{1/2} v^{1/2} D_0^{1/2} \\ E_p - E_{rev} &= -1.109 \frac{RT}{nF} \\ E_p - E_{p/2} &= -2.20 \frac{RT}{nF} \end{aligned} \right\} \quad (3-127)$$

对于可逆过程, LSV 只能得到热力学信息。在循环伏安法反向扫描时的峰电位 E_p 与 E_λ 有关。比值 $i_p(\text{反向})/i_p(\text{正向})$ 在理论上应为 1, 但由于反向基线较难确定, 实测值往往异于 1, 且依赖于 E_λ 。对于准可逆过程:

$$\left. \begin{aligned} i_p &= (i_p)_{rev} K(\Lambda, \alpha) \\ E_p - E_{rev} &= \bar{\Delta}(\Lambda, \alpha) \frac{RT}{nF} \\ E_{p/2} - E_p &= \Delta(\Lambda, \alpha) \frac{RT}{nF} \end{aligned} \right\} \quad (3-128)$$

$K(\Lambda, \alpha)$ 、 $\bar{\Delta}(\Lambda, \alpha)$ 和 $\Delta(\Lambda, \alpha)$ 为三个复杂的函数, 一般只有数值解。

对于 CV, ΔE_p 是规范速率常数 ψ 的函数:

$$\psi = \Lambda \pi^{1/2} = \frac{k^0 (D_O/D_R)^{a/2}}{[D_O \pi v (nF/RT)]^{1/2}} \quad (3-129)$$

对于完全不可逆过程, 问题比准可逆过程简单一些,

$$\left. \begin{aligned} i_p &= 0.227 nF C_O^b k^0 \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT} (E_p - E_{rev})\right] \\ E_p &= E_{rev} - \frac{RT}{\alpha nF} \left[0.780 + \ln\left(\frac{D_O^{1/2}}{k^0}\right) + \ln\left(\frac{\alpha nF v}{RT}\right)^{1/2} \right] \\ E_{p/2} - E_p &= 1.857 \frac{RT}{\alpha nF} \end{aligned} \right\} \quad (3-130)$$

LSV 或 CV 本身可以提供有关电化学反应机理的信息^[28], 但在实际使用上很复杂。当与交流极谱相结合时, 得到的结果却简单得多^[22]。只要两者的时间域相差很大, 即扫描速率 $v \ll \Delta\omega$, 两部分对扩散的影响可以互相独立, 此时可以把直流扫描确定的平

均表面浓度作为交流扰动的有效本体值,可以和前面一样进行讨论。

对于可逆情况,由于式

$$D_O^{1/2} C_O^s + D_R^{1/2} C_R^s = D_O^{1/2} C_O^b + D_R^{1/2} C_R^b \quad (3-131)$$

与 $E(t)$ 的形式无关,因此,在线性扫描上叠加交流信号的结果与前面的结果完全一样。对于 CV,交流电流幅值对 E_d 的图形正反向是重叠的,因此得到了一个峰对称的交流伏安图。

在直流 CV 中,动力学可逆性表现为峰分离接近 $60/n$ (mV),与扫描速率无关。在交流 CV 中,表现为相同的正向和反向峰电位,峰的宽度为 $90/n$ (mV),也与扫描速率无关。还原态的化学稳定性在直流实验中体现在峰电流的比值 $|i_p(\text{反向})/i_p(\text{正向})|$ 为 1。在电荷传递可逆的情况下,表现为峰交流电流幅值的比值也是 1。交流实验的优点是,对于定量测量来说,反向响应有一个明显的基线,而在直流响应中,反向电流的基线是较难确定的。

对于准可逆情况,可以分为两种情况:一种是电极反应很快,对直流线性扫描来说仍是可逆的,但对交流扰动来说,电荷传递电阻 R_{ct} 已不可忽略,对于这种情况,3.2 节中准可逆交流极谱得到的所有方程式和定性结论也适用于相应的线性扫描交流伏安图。对于循环伏安法,正向和反向的图形仍然准确地重叠,峰的形状和它的位置服从式(3-128)。

另一种是直流可逆性不存在,线性扫描伏安法和交流极谱之间的精确平行关系不再存在,情况就十分复杂。由于在正向和反向扫描时表面浓度不同,因此,在伏安图谱中它们相应的轨迹也不相同。在直流循环伏安图谱中,电子传递越迟缓,正向和反向峰分离 ΔE_p 愈大。峰分离也表明了两个扫描方向的不同电位范围内,表面浓度由近似纯 O 转变为纯 R。由于交流伏安图谱显示的响应只发生在这样一个转变的电位范围内,循环交流伏安图谱会出现与正向和反向直流伏安峰十分一致的分峰。标准电位 E° 将位于两个峰之间。

在向两个方向进行电位扫描时,存在一个基波电流响应相同的扫描电位交点 E_{co} ,这个电位可以严格地表示为:

$$E_{co} = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

它与直流极化的细节无关。该电位可以作为一个求 α 的方便的方法。在 E_{co} 处交流响应的幅值和相角与直流过程无关。 E_{co} 是通过 $\cos \varphi$ 对 $\omega^{1/2}$ 的图求 k° 最方便的一个点。也可以从交流伏安图谱中正向和反向峰值的间隔来得到 k° 。

直流循环伏安法的最大应用在于能识别化学反应与电极反应的偶合,交流循环伏安法也能用于这种判别。交流循环伏安正向与反向电流峰值比能灵敏地指示产物的稳定性,这方面与直流 CV 中 $|i_p(\text{反向})/i_p(\text{正向})|$ 一样,但交流比值容易精确测量。

参 考 文 献

- 1 A J Bard, J R Faulkner, 著,谷林模等译.电化学方法 原理及应用.北京:化学工业出版社,1986
- 2 D E Smith. In *Electroanalytical Chemistry*. New York: Marcel Dekker, 1966, 1: 1
- 3 D E Smith. *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* 1971, 2: 249
- 4 B Breyer, H H Bauer. *Alternating Current Polarography and Tensanmetry*. Interscience, 1963
- 5 H Z Matsuda. *Elektrochem.* 1957, 61: 489; 1958, 62: 977
- 6 H L Hung, D E Smith. *J. Electroanal Chem.* 1966, 11: 425
- 7 D E Smith. *Anal. Chem.* 1966, 38: 347
- 8 J R Delmastro, D E Smith. *Anal. Chem.* 1967, 39: 1050
- 9 I Ruzic, D E Smith. *Anal. Chem.* 1975, 47: 530
- 10 B Timmer, M Sluyters-Rehbach, J H Sluyters. *J. Electroanal Chem.* 1967, 14: 169, 181
- 11 D E Smith, T G McCord. *Anal. Chem.* 1968, 40: 474
- 12 D E Glover, D E Smith. *Anal. Chem.* 1971, 43: 755
- 13 T G McCord, D E Smith. *Anal. Chem.* 1971, 42: 126
- 14 H Matsuda, P Delahay, M Kleinerman. *Amer J. Chem. Soc.* 1959, 81: 6379
- 15 T G McCord, D E Smith. *Anal. Chem.* 1968, 40: 1959
- 16 T G McCord, H L Hung, D E Smith. *J. Electroanal. Chem.* 1969, 21: 5

- 17 A M Bond, D E Smith. *Anal. Chem.* 1974, 46:1946
- 18 H R Sobel, D E Smith. *J. Electroanal Chem.* 1970, 26:271
- 19 D E Smith, H R Sobel. *Anal. Chem.* 1970, 42: 1018
- 20 A M Bond, A T Casey, J R Thackeray. *Inorg Chem.* 1973, 12: 887
- 21 K R Bullock, D E Smith. *Anal. Chem.* 1974, 46:1567
- 22 A M Bond, R J O' Halloran, I Ruzic(ed). *Anal. Chem.* 1976, 48872 (1976)
- 23 A M Bond, R J O' Halloran, I Ruzic(ed). *Anal. Chem.* 1976, 50:216
- 24 H Matsuda, H Z Ayabe. *Elektrochem.* 1955, 59:494
- 25 J F B Randles. *Trans. Faraday Soc.* 1948, 44:327
- 26 A Sevcik, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1948, 13:349
- 27 R S Nicholson, I Shain. *Anal. Chem.* 1964, 36:706
- 28 V D Parker, in *Comprehensive Chemical Kinetics* C. H. Bamford, R. G. Compton (Eds), p, 145, Elsevier, Amsterdam 1986, 26: 145

第四章 线性动态系统的传递函数

4.1 相似系统和数学模型

交流阻抗谱的方法不仅可以用于对物质电性能的研究,还可以广泛地用于其他各种系统非电性质的研究。举一个机械平移系统来说明这一点。

设有一个弹簧-质量-阻尼器系统如图4-1所示。在图中 m 表示质量, f 表示粘性摩擦系数, k 表示弹簧的刚度。如果系统输入外力为 $x(t)$, 引起质量的位移为 $y(t)$, 则根据平移系统的牛顿定律可得

$$ma = \sum F \quad (4-1)$$

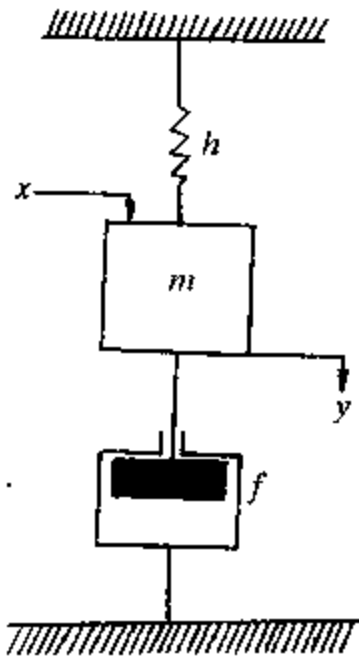


图4-1 弹簧-质量-阻尼器系统

即

$$m \frac{d^2 y}{dt^2} = -f \frac{dy}{dt} - ky + x \quad (4-2)$$

$$(4-2')$$

我们再来看一个由 L-R-C 串联的电路, 根据 Kirchoff 定律, 它满足下述微分方程

$$L \frac{d^2 q}{dt^2} + R \frac{dq}{dt} + \frac{1}{C} q = e \quad (4-3)$$

因此, 可以看到上述两种截然不同的系统具有完全相似的微分方程的形式。对比上述两个系统, 可以看到相互之间的相似性, 如表 4-1 所示。

表 4-1 力—电压相似性中的相似量

机械系统	电系统
力 p (力矩 T)	电压 e
质量 m (转动惯量 J)	电感 L
粘性摩擦系数 f	电阻 R
弹簧刚度 k	电容的倒数 $1/C$
位移 x (角位移 θ)	电量 q
速度 \dot{x} (角速度 $\dot{\theta}$)	电流 i

这说明, 两者的工作特性是相似的。因此, 可以通过对 L-R-C 串联电路交流阻抗的研究来了解上述机械平移系统的工作特性。上述两种系统可称为相似系统。

相似系统这一概念在实践中是很有用的, 因为一种系统可能比另一种系统更容易通过实验来处理。例如, 可以通过建造和研究一个与机械系统相似的电模拟系统来代替对机械系统的制造和研究, 因为一般说来, 电模拟系统更容易通过实验来进行研究。

必须注意,当系统的工作范围太宽时,两个系统的相似性会遭到破坏,因为相似性所依据的微分方程只是近似地表达了物理系统的动态特性,也只在一定的工作范围内适合。

表示动态系统特征的数学方程式称为该系统的数学模型。研究数学模型时,可以撇开系统的物理实质。不同物理实质的系统可以具有相同的数学模型,如上述机械平移系统和 L-R-C 串联电路便是一个例子。

把上述机械平移系统进行推广,一个线性动态系统的特性一般可以下述线性常微分方程来表示

$$a_0 y^{(n)} + a_1 y^{(n-1)} + \cdots + a_{n-1} \dot{y} + a_n y = b_0 x^{(m)} + b_1 x^{(m-1)} + \cdots + b_{m-1} \dot{x} + b_m x \quad (4-4)$$

上述微分方程的右侧称为输入,左侧称为输出或响应。微分方程的阶次称为该动态系统的阶次。

线性动态系统的数学模型还可以更简单地由传递函数来表示。在初始条件为零时,把式(4-4)两边分别进行 Laplace 变换,就可以得到该系统的传递函数。左边为

$$Y(s)(a_0 s^n + a_1 s^{n-1} + \cdots + a_{n-1} s + a_n)$$

右边为

$$X(s)(b_0 s^m + b_1 s^{m-1} + \cdots + b_{m-1} s + b_m)$$

传递函数为

$$G(s) = \frac{Y(s)}{X(s)} = \frac{b_0 s^m + b_1 s^{m-1} + \cdots + b_{m-1} s + b_m}{a_0 s^n + a_1 s^{n-1} + \cdots + a_{n-1} s + a_n} \quad (4-5)$$

传递函数是一个以复数 s 为变量的代数方程,它和式(4-4)等价地表示动态系统的特性,在形式上比式(4-4)为代表的微分方程更为简单。它的最大优点是可与交流阻抗或其他物理量的频率

响应特性相联系,从而在实验上可以进行测定。对于一个复杂的动态系统,我们可能并不了解它的工作特性,因而不能写出它工作的微分方程,但是,通过交流阻抗或其他频率响应实验,可以把它的工作特性确定下来。

微分方程式(4-4)是在时域对系统的特性进行描述,传递函数式(4-5)则是在频域对系统特性进行描述。

4.2 各种不同动态系统传递函数的推导

4.2.1 机械式系统(以地震仪为例)

图4-2表示了地震仪的原理图。地震仪可以指示出其壳体相对于惯性空间的位移,可用于测量地面在地震期间的位移。

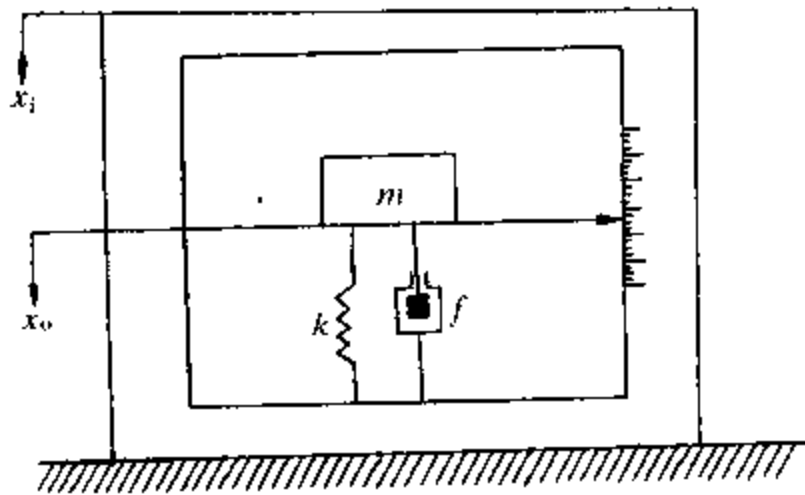


图 4-2 地震仪原理图

规定 x_i 为壳体相对于惯性空间的位移, x_o 为质量 m 相对于惯性空间的位移, $y = x_o - x_i$ 为质量 m 相对于壳体的位移。这个系统的运动方程为

$$m\ddot{x}_o + f(\dot{x}_o - \dot{x}_i) + k(x_o - x_i) = 0$$

将 $x_o = y + x_i$ 代入上式,可得到变量 y 的微分方程

$$m\ddot{y} + f\dot{y} + ky = -m\ddot{x}_i$$

设初始条件等于零,上述方程的 Laplace 变换为

$$(ms^2 + fs + k)Y(s) = -ms^2X_i(s)$$

设 x_i 为输入量, y 为输出量,则传递函数 $G(s)$ 为

$$G(s) = \frac{Y(s)}{X_i(s)} = \frac{-ms^2}{ms^2 + fs + k}$$

4.2.2 液面系统

在分析包含流体流动系统时,需按 Reynold 数的大小,将流动状态分为层流和紊流。Reynold 数大于 3000 ~ 4000 时,流动为紊流;小于 2000 时,流动为层流。紊流时,系统用非线性微分方程来描述;层流时,系统用线性微分方程来描述。

为了描述液面系统的运动特性,可以仿照电系统引入液阻和液容的概念。

设有一液流,通过连接两个液箱的短管。这时,短管中节流孔的液阻就定义为:产生单位流量变化所必需的液面差(两个液箱的液面差)的变化量,即

$$R = \frac{\text{液面差变化}}{\text{流量变化}}$$

在图 4-3 所示的液面系统里,液体通过负载阀流到液箱外面。如果通过节流孔的液流是层流,那么稳态流量与节流孔上液面的稳态水头之间存在下列关系

$$Q = KH$$

式中 Q 为稳态液体流量, H 为稳态水头, K 为比例系数。这一定律与库仑定律相似。

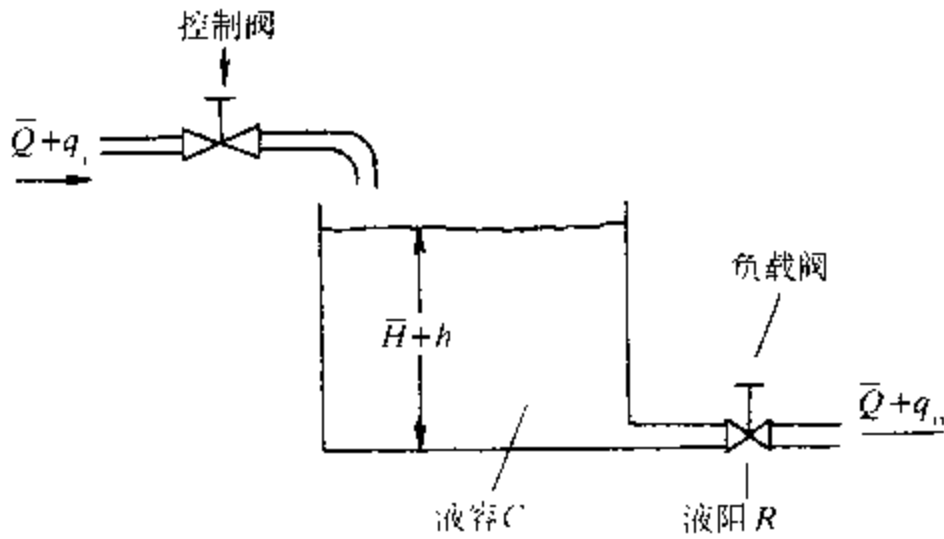


图 4-3 液面系统示意图

层流时的液阻为

$$R_e = \frac{dH}{dQ} = \frac{H}{Q}$$

如果通过节流孔的液流是紊流,则稳态流量为

$$Q = K\sqrt{H}$$

紊流时的液阻为

$$R_t = \frac{dH}{dQ} = \frac{2H}{Q}$$

引起单位位能(水头)变化所需要的液箱中贮存的液体量的变化定义为液箱的液容

$$C = \frac{\text{被贮存的液体量的变化}}{\text{水头的变化}}$$

对于如图 4-3 所示系统,各变量的定义如下:

\bar{Q} ——稳态流量(任何变化发生以前的流量);

q_i ——输入流量对它的稳态值的微小变化;

q_o ——为输出流量对它的稳态值的微小变化;

H ——稳态水头；

h ——水头对它的稳态值的微小变化。

对于层流来说,系统是线性的,此时,在微小的时间间隔 dt 内,液箱内液体增量等于输入量减输出量,即

$$Cdh = (q_i - q_o)dt$$

根据液阻定义, q_o 与 h 的关系为

$$q_o = \frac{h}{R}$$

当 R 为常量时,系统的微分方程为

$$RC \frac{dh}{dt} + h = Rq_i$$

对方程两边进行 Laplace 变换,并假定初始条件为零,可得

$$(RCs + 1)H(s) = RQ_i(s)$$

系统的传递函数为

$$\frac{H(s)}{Q_i(s)} = \frac{R}{RCs + 1}$$

4.2.3 压力系统

设一压力系统如图 4-4 所示,通过节流孔的气流是气压差 p_i

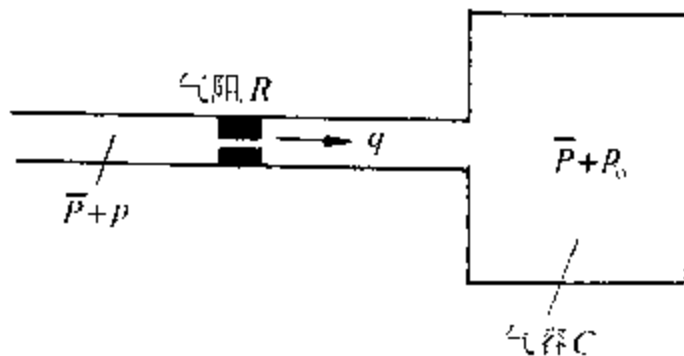


图 4-4 压力系统原理图

— p_0 的函数。这种压力系统的特性可以用气阻和气容这两个参数来描述。

气阻 R 可定义为

$$R = \frac{\text{气压差的变化}}{\text{气体流量的变化}}$$

或写成

$$R = \frac{d(\Delta p)}{dq}$$

式中 $d(\Delta p)$ 为压力差的微小变化, 而 dq 是气体流量的微小变化。

压力容器的气容可以定义为

$$C = \frac{\text{容器中气体的变化量}}{\text{气压变化量}}$$

或者写成

$$C = \frac{dW}{dp} = V \frac{d\rho}{dp}$$

式中 C 为气容, W 为容器中气体的质量, p 为气体的压力, V 为容器体积, ρ 为气体的密度。

压力系统的气容取决于膨胀过程的类型。利用理想气体定律, 可以计算气容。如果气体的膨胀过程是多方过程, 且气体状态的变化是等温或绝热的, 则

$$p \left(\frac{V}{W} \right)^n = \text{常数}$$

式中 n 为多方指数, 对于等温过程为 1, 对于绝热过程为 $\gamma = C_p/C_v$ 。 C_p 和 C_v 分别为气体的恒压热容和恒容热容。

对于图 4-4 所示压力系统, 如果假定在工作过程中, 系统的工作状态偏离稳态很小, 则这个系统可认为是线性的。假定 p_i 为输入气体压力的微小变化, p_0 为容器中气体压力的微小变化, q 为气体流量, 则

$$Cdp_o = qdt$$

由于

$$q = \frac{p_i - p_o}{R}$$

所以

$$RC \frac{dp_o}{dt} + p_o = p_i$$

如果分别把 p_i 和 p_o 看成输入量和输出量,则系统的传递函数为

$$\frac{p_o(s)}{p_i(s)} = \frac{1}{RCs + 1}$$

4.2.4 热力系统

凡是能将热量从一种物质传递到另一种物质的系统称为热力系统。由于热力系统的参数通常分布在整个物质内,用热阻和热容表示系统时,就应将它们理解为是分布参数系统用集中参数来进行等效(就像 1.3 节中分布参数电路的等效元件一样)。

热量可以通过传导、对流和辐射三种形式从一种物质传到另一种物质。在传导和对流中,热量传输的公式是

$$q = K\Delta\theta$$

式中 q 为热流量, $\Delta\theta$ 为温差, K 为传热系数。

在传热时,两种物质之间的热阻 R 可定义为

$$R = \frac{\text{温度差的变化量}}{\text{热流量的变化量}}$$

在传导和对流的情况下

$$R = \frac{d(\Delta\theta)}{dq} = \frac{1}{K}$$

热容 C 定义为

$$C = \frac{\text{被贮存的热量变化量}}{\text{温度变化量}}$$

或者

$$C = Wc_p$$

式中 W 为物质的重量, c_p 为物质的比热。

热力系统如图 4-5 所示。设 θ_i 为流入液体的稳态温度, θ_o 为流出液体的稳态温度, G 为稳态液体流量, M 为箱中液体质量, H 为稳态输入热流量。

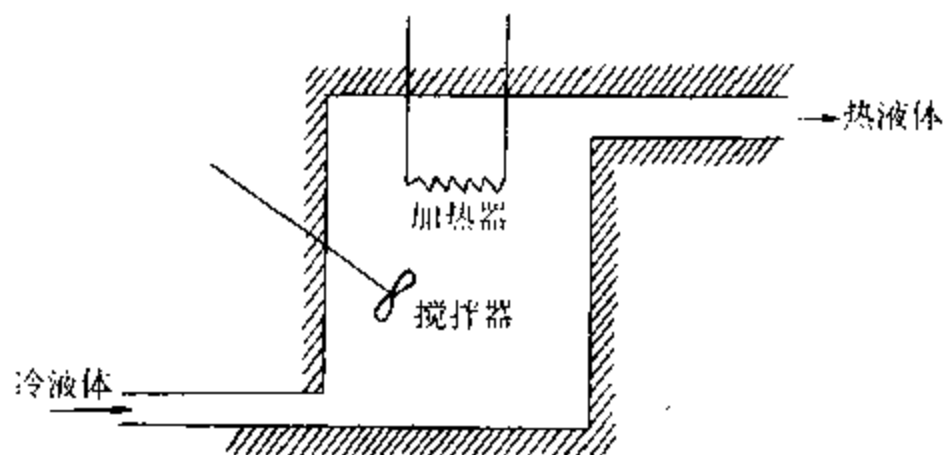


图 4-5 热力系统原理图

假设输入液体的温度保持不变, 输入热流量从 H 突然变化到 $H + h_i$ (h_i 表示输入热流量的微小变化), 这时输出热流量将从 H 改变到 $H + h_o$, 输出液体的温度也将从 θ_o 改变到 $\theta_o + \theta$, 在这种情况下, h_o 、 C 和 R 分别为

$$h_o = Gc\theta$$

$$C = Mc$$

$$R = \frac{\theta}{h_o} = \frac{1}{GC}$$

这个系统的微分方程为

$$C \frac{d\theta}{dt} = h_i - h_o$$

上式可改写为

$$RC \frac{d\theta}{dt} + \theta = Rh_i$$

其传递函数为

$$\frac{\theta(s)}{H_i(s)} = \frac{R}{RCs + 1}$$

4.3 传递函数的性质^[1]

传递函数和状态函数不同。状态函数唯一地确定系统的静态或平衡态,例如系统的热力学函数及状态方程等。传递函数仅仅确定系统某一种动态行为,例如,在前面所举的例子中,压力系统的传递函数仅仅描述了该系统在一定压力范围下的压力过程,而对其热性质等并无所知。

传递函数是描述线性动态系统状态和行为的特性函数,在线性范围内它与输入函数的形式无关。不论输入函数是阶跃信号还是脉冲信号或正弦波信号,只要信号的振幅较小,对于同一线性动态系统来说,传递函数的形式是一样的。因此,可以方便地用小振幅正弦信号作为输入来求得传递函数,只需把传递函数中的 s 用 $j\omega$ 来代替就行了。

考虑线性动态系统的输入和输出分别为 $x(t)$ 和 $y(t)$, 系统的传递函数为 $G(s)$,

$$G(s) = \frac{Y(s)}{X(s)} \quad (4-6)$$

设输入 $x(t)$ 是正弦函数,并由

$$x(t) = X \sin \omega t$$

来表示。假设传递函数 $G(s)$ 可写为两个 s 的多项式之比,即

$$G(s) = \frac{p(s)}{q(s)} = \frac{p(s)}{(s + s_1)(s + s_2)\cdots(s + s_n)} \quad (4-7)$$

于是输出量 $y(t)$ 的 Laplace 变换为

$$Y(s) = G(s)X(s) = \frac{p(s)}{q(s)}X(s) \quad (4-8)$$

设所讨论的仅为稳定系统。对于这种情况, $-s_i$ 的实部应为负值(详见第五章)。稳定的线性系统对正弦输入的稳态响应不因初始条件而变,因而可假设初始条件为零。

如果 $Y(s)$ 只具有不同的极点,那么式(4-8)的部分分式展开式为

$$Y(s) = \frac{p(s)}{q(s)} \frac{\omega X}{s^2 + \omega^2} = \frac{a}{s + j\omega} + \frac{\bar{a}}{s - j\omega} + \frac{b_1}{s + s_1} + \frac{b_2}{s + s_2} + \cdots + \frac{b_n}{s + s_n} \quad (4-9)$$

式中 a 和 b_i ($i = 1, 2, \cdots, n$) 为待定常数, \bar{a} 为 a 的共轭复数。式(4-9)的 Laplace 反变换为

$$Y(t) = ae^{-j\omega t} + ae^{j\omega t} + b_1e^{-s_1 t} + b_2e^{-s_2 t} + \cdots + b_n e^{-s_n t} \quad (t \geq 0) \quad (4-10)$$

对于稳定系统, $-s_1, -s_1, \cdots, -s_n$ 具有负实部。因而,随着 t 趋于无限大, $e^{-s_1 t}, e^{-s_2 t}, \cdots$ 和 $e^{-s_n t}$ 都趋于零。所以,除了式(4-10)右端第一,第二项外,其余各项在稳态都等于零。

如果 $Y(s)$ 包含有 m_j 重极点 s_j ,那么 $y(t)$ 将包含有像 $t^{m_j} e^{-s_j t}$ 的项。对于稳态系统,由于 $-s_j$ 的实部为负,所以像 $t^{m_j} e^{-s_j t}$ 的项随着 t 趋于无穷大亦趋于零。因此,式(4-10)的右方可以分成两部分,一部分为稳态响应,由 $ae^{-j\omega t} + ae^{j\omega t}$ 两项组成,另一部分为暂

态响应,由

$$b_1 e^{-s_1 t} + b_2 e^{-s_2 t} + \cdots + b_n e^{-s_n t}$$

等项组成。如果能知道传递函数

$$G(s) = \frac{p(s)}{q(s)}$$

的各个极点 b_i , 系统的暂态特性也就完全知道了。所以, 传递函数不但包含了线性动态系统的稳态信息, 也包含了该系统的暂态信息。下面再来讨论系统的稳态响应

$$y(t) = a e^{-j\omega t} + \bar{a} e^{j\omega t} \quad (4-11)$$

式中的 a 可由式(4-9)按下式确定

$$a = G(s) \frac{\omega X}{s^2 + \omega^2} (s + j\omega) \Big|_{s = -j\omega} = -\frac{XG(-j\omega)}{2j} \quad (4-12)$$

同时

$$\bar{a} = G(s) \frac{\omega X}{s^2 + \omega^2} (s - j\omega) \Big|_{s = j\omega} = \frac{XG(j\omega)}{2j}$$

所以, $G(j\omega)$ 是一个复数, 它可以写成如下形式

$$G(j\omega) = |G(j\omega)| e^{j\theta}$$

式中 $|G(j\omega)|$ 表示 $G(j\omega)$ 模, 而 θ 表示 $G(j\omega)$ 的相角, 即

$$\theta = \operatorname{arctg} \frac{G(j\omega) \text{ 的虚部}}{G(j\omega) \text{ 的实部}}$$

同样

$$G(-j\omega) = |G(-j\omega)| e^{-j\theta} = |G(j\omega)| e^{-j\theta}$$

因此,式(4-11)可写为

$$y(t) = X |G(j\omega)| \frac{e^{j(\omega t + \theta)} - e^{-j(\omega t + \theta)}}{2j} =$$

$$X |G(j\omega)| \sin(\omega t + \theta) =$$

$$Y \sin(\omega t + \theta)$$

式中 $Y = X |G(j\omega)|$ 。由此可见,对于线性动态系统,如果稳态输入是正弦的,则其输出也是正弦的,其频率相同。输出和输入之间有一相移。输出和输入的振幅比恰是传递函数的模值,相移值恰为传递函数的相角。上述关系可以写成

$$G(j\omega) = \frac{Y(j\omega)}{X(j\omega)}$$

亦即

$$|G(j\omega)| = \frac{|Y(j\omega)|}{|X(j\omega)|}$$

$$\angle G(j\omega) = \angle Y(j\omega) - \angle X(j\omega)$$

式中 \angle 表示复数的相角。从上面的论述可以看到:

①只要把传递函数 $G(s)$ 的自变量 s 换成 $j\omega$,便可和正弦波输入和输出的频率响应特性 $G(j\omega)$ 联系起来。如果已知 $G(s)$,则便知频率响应的特性 $G(j\omega)$;反之,如果通过实验已知 $G(j\omega)$,则亦可推测出系统的 $G(s)$ 。

②交流阻抗或导纳实际上是正弦传递函数的一种特殊情形。因此,传递函数的一切性质可以适用于交流阻抗或导纳。另一方面,从实验测得系统的交流阻抗或导纳,我们也可以对相应的动态系统的传递函数有所了解。

③在实验条件允许的情况下,可以像交流阻抗一样,得到其他各种传递函数谱,例如:

(i) 电化学流体力学阻抗谱 (Electrochemical Hydrodynamic

Impedance)².

在电化学反应中,反应物向电极界面或产物离开电极界面的传递过程用正弦波来调制。在恒电位或恒电流条件下,以电流或电压作为输出。实验上常用旋转圆盘电极,因其转速是可以调制的。电流型电化学流体力学导纳和电压型电化学流体力学导纳分别为

$$Y_{HD}^I = \left(\frac{\delta I}{\delta \Omega} \right)_I = - \frac{3}{2\Omega_0} \exp(-0.26pj) \frac{C_\infty - C_0}{1.288} \frac{3^{1/3}}{\delta}$$

$$\cdot \frac{K_1(s)}{A_1(s)} \cdot D \cdot \frac{Z_D}{2}$$

$$Y_{HD}^V = \left(\frac{\delta I}{\delta \Omega} \right)_V = - \frac{3}{2\Omega_0} \exp(-0.26pj) \frac{C_\infty - C_0}{1.288} \frac{K_1(s)}{A_1'(s)}$$

$$R_{ct}(k_f - k_b)$$

式中 Ω_0 为圆盘的平均角速度, $p = -\omega/\Omega_0$, ω 为调制频率, $A_1(s)$ 和 $A_1'(s)$ 为第一类 Airy 函数及其一阶导数。 $s = 1.56jpSc^{1/3}$, Sc 为 Schmidt 数 = ν/D , ν 为动力粘度, D 为扩散系数, $j = \sqrt{-1}$, Z_D 为扩散阻抗, R_{ct} 为电荷传递电阻, k_f 和 k_b 为氧化还原反应的前向和反向速率常数。 $K_1(s)$ 为

$$K_1(s) = - \sum_n \frac{s^n}{n!} \int_0^\infty \frac{\delta^n A_1}{\delta \xi^n} \left[\xi^2 \exp\left(-\frac{\xi^3}{6}\right) + \xi^4 \rho_0(\xi) \exp\left(\frac{\xi^3}{6}\right) \right] d\xi$$

电化学流体力学阻抗谱曾被用于碳素铜在氯离子溶液中腐蚀的研究。

(ii) 断裂传递函数(FTF)^[3]

Chung 和 Macdonald 定义了弹性-塑性材料在瞬态负载条件下裂缝传播的传递函数。应力强度表示为 $K_I(t)$, 裂缝传播速度

为 $\frac{da(t)}{dt}$, 断裂传递函数的定义为

$$\bar{H}_F(s) = \frac{L[K_I - K_{ISCC}]}{L\left[\frac{da(t)}{dt}\right]}$$

式中 K_{ISCC} 为慢生长裂缝的临界应力强度, L 为 Laplace 变换。

(iii) 电化学力学阻抗^[4]

可以定义一个引起裂缝传播的力学量, 输入对断裂样品的电化学反应的阻抗。

(iv) 流体力学阻抗^[5]

以人体内血液流动为例, 在心脏提供的血压的推动下, 血液以一定的流速和体积流量在全身的血管中流动。心脏的跳动频率每分钟 70 次左右, 也就是说, 是频率为 1Hz 左右的周期函数, 因此, 血液的流速和体积流量也是频率为 1Hz 左右的周期函数, 两者频率相同, 但相角不同, 它们的比便是流体力学阻抗。由于相位差的存在, 流体力学阻抗内存在感抗成分(详见第十章 10.6 节)。

4.4 传递函数曲线的绘制及从实验曲线 求取传递函数的解析表达式

下面要讨论的问题是: 如果已知传递函数的解析表达式, 如何绘制相应的曲线, 以及如何从实验曲线求取传递函数的解析表达式。

传递函数像第一章的交流阻抗一样, 可在 Bode 图或 Nyquist 图上来表示。在这一节中, 我们以 Bode 图为主。Bode 图可分成两张: 一张是 Bode 模图, 横坐标是 $\lg\omega$, 纵坐标是 $\lg|G|$; 另一张是 Bode 相角图, 横坐标亦为 $\lg\omega$, 纵坐标是相角 θ 。也可以把两张图绘在一起, 一上一下, 共用横坐标 $\lg\omega$ 。

先讨论由传递函数的解析式绘制曲线的问题, 熟悉了以后, 由

实验曲线求取解析表达式的问题就易于解决了。假定传递函数 $G(j\omega)$ 可以因子分解, 其中每一个因子都不高于二次。这样, 只要了解各常见因子的曲线表示, 由于 Bode 模图是对数图, 这些因子的相乘在 Bode 图上便转化为曲线相加了。

在传递函数的解析表达式中最常见的因子为:

- ①增益 K ;
- ②积分和微分因子 $(j\omega)^{\pm 1}$;
- ③一阶因子 $(1 + j\omega T)^{\pm 1}$;
- ④二阶因子 $\left[1 + 2\zeta\left(j\frac{\omega}{\omega_n}\right) + \left(j\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2\right]^{\pm 1}$ 。

4.4.1 增益 K

K 为大于零的实数。 K 值在 Bode 模图上为 $\lg K$ 。当 $K > 1$ 时, $\lg K > 0$; 当 $K < 1$ 时, $\lg K < 0$ 。在 Bode 模图上为一平行于横轴的水平线。 K 的相角为零。在实验上有时也用分贝 (dB) 为单位, 分贝数 = $20 \lg K$ 。

改变传递函数中的增益 K , 会导致传递函数的对数幅值曲线升高或降低一个相应的常量, 但不影响相角。

4.4.2 积分和微分因子 $(j\omega)^{\pm 1}$

$\frac{1}{j\omega}$ 的对数幅值为 $\lg \left| \frac{1}{j\omega} \right| = -\lg \omega$, $1/j\omega$ 的相角为一定值 -90° , $j\omega$ 的对数幅值为 $\lg |j\omega| = \lg \omega$, 其相角为 90° 。

因子 $1/j\omega$ 和 $j\omega$ 的频率响应的不同之处在于, 对数幅值曲线的斜率和相角都相差一个符号。在 $\omega = 1$ 时, 两个对数幅值都等于零。

如果传递函数的解析表达式中包含 $(1/j\omega)^n$ 或 $(j\omega)^n$ 因子, 则其对数幅值分别为

$$\lg |1/(j\omega)^n| = -n \lg \omega$$

$$\lg |(j\omega)^n| = n \lg \omega$$

因此,从该因子的对数幅值曲线的斜率可确定指数 n 。

4.4.3 一阶因子 $(1 + j\omega T)^{\pm 1}$

一阶因子 $1/(1 + j\omega T)$ 的对数幅值为

$$\lg \left| \frac{1}{1 + j\omega T} \right| = - \lg \sqrt{1 + \omega^2 T^2}$$

在低频处,即 $\omega \ll \frac{1}{T}$ 时,其对数幅值可近似地表示为

$$- \lg \sqrt{1 + \omega^2 T^2} \approx - \lg 1 \approx 0$$

在高频处,即 $\omega \gg \frac{1}{T}$, 其对数幅值近似为

$$- \lg \sqrt{1 + \omega^2 T^2} \approx - \lg \omega T$$

在 $\omega = \frac{1}{T}$ 时,其对数幅值等于 0; 当 $\omega \gg \frac{1}{T}$ 时,一阶因子的对数幅值曲线为一条斜率为 -1 的直线。

上述分析表明,因子 $1/(1 + j\omega T)$ 的频率响应对数表达式可用两条渐近线来近似表示: 当频率为 $0 < \omega < \frac{1}{T}$ 时,是一条与横轴重合的直线; 当频率在 $\frac{1}{T} < \omega < \infty$ 时,是一条斜率为 -1 的直线。图 4-6 和图 4-7 所示的是精确的对数幅值曲线及其渐近线以及精确的相角曲线。

两条渐近线相交处的频率称为转角频率。对于一阶因子 $1/(1 + j\omega T)$ 而言,频率 $\omega = \frac{1}{T}$ 就是转角频率。在转角频率 $\omega = \frac{1}{T}$ 处,两条渐近线有相同的值。转角频率将该因子对应的传递函数幅值曲线分为两段: 低频段和高频段。

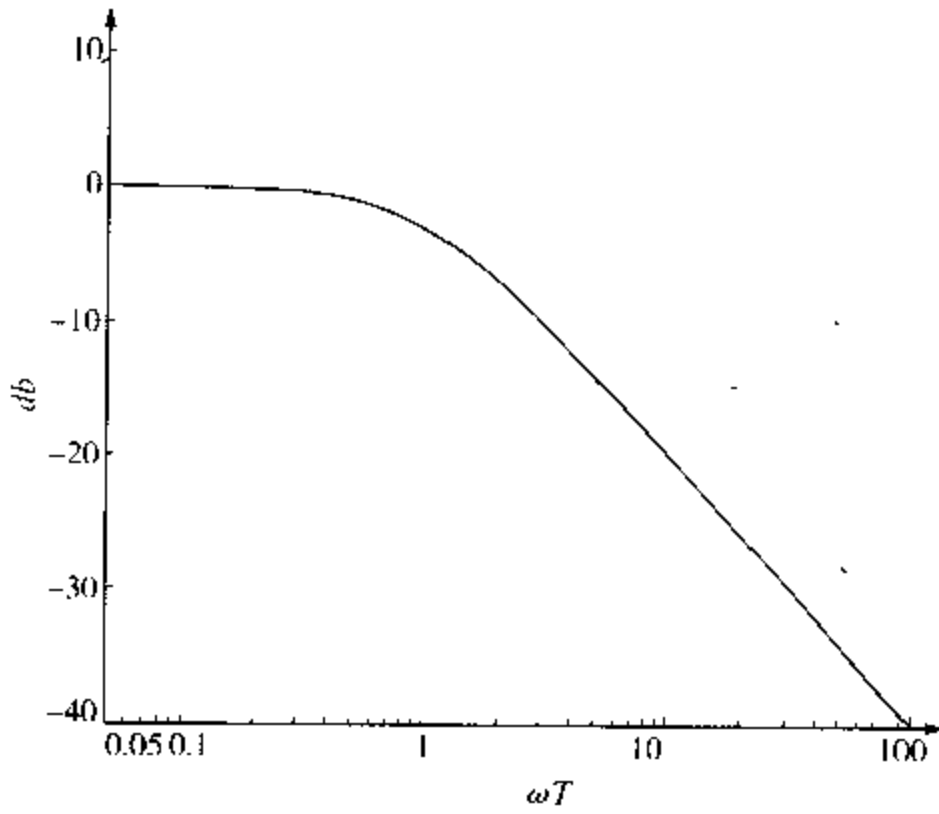


图 4-6 $1/(1 + j\omega T)$ 的对数幅值曲线

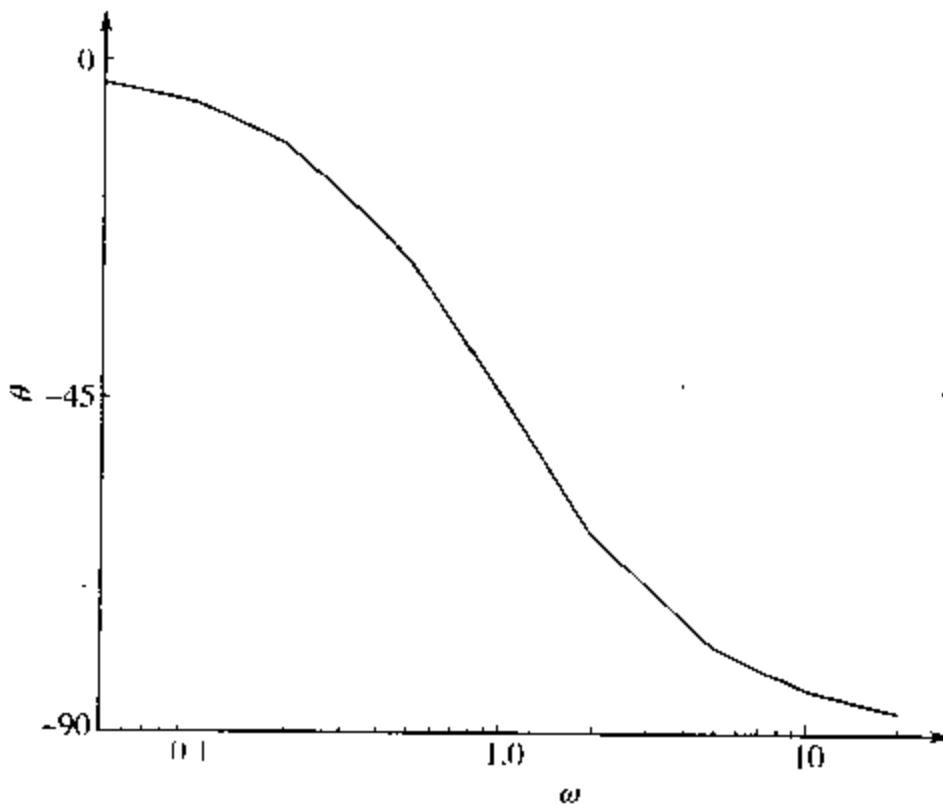


图 4-7 $1/(1 + j\omega T)$ 的渐近线及相角曲线

因子 $1/(1+j\omega T)$ 的精确相角 θ 为

$$\theta = -\arctg\omega T$$

当频率为零时,相角为 0° ;在转角频率处,相角为 $\theta = -\arctg \frac{T}{T} = -45^\circ$;当频率趋于无穷大时,相角变为 -90° 。

-1 阶因子 $1+j\omega T$ 是上述 $1/(1+j\omega T)$ 因子的倒数,其对数幅值和相角曲线仅与 $1/(1+j\omega T)$ 相差一个符号。其 Bode 模图和相角图分别如图 4-8 和图 4-9 所示。

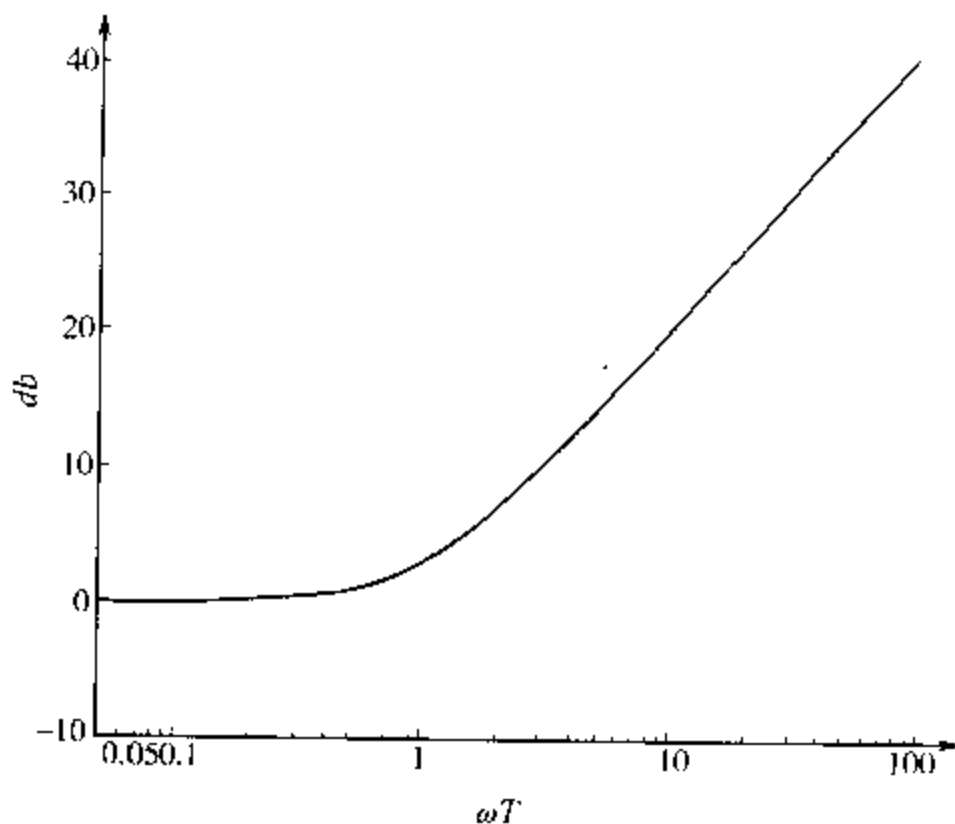
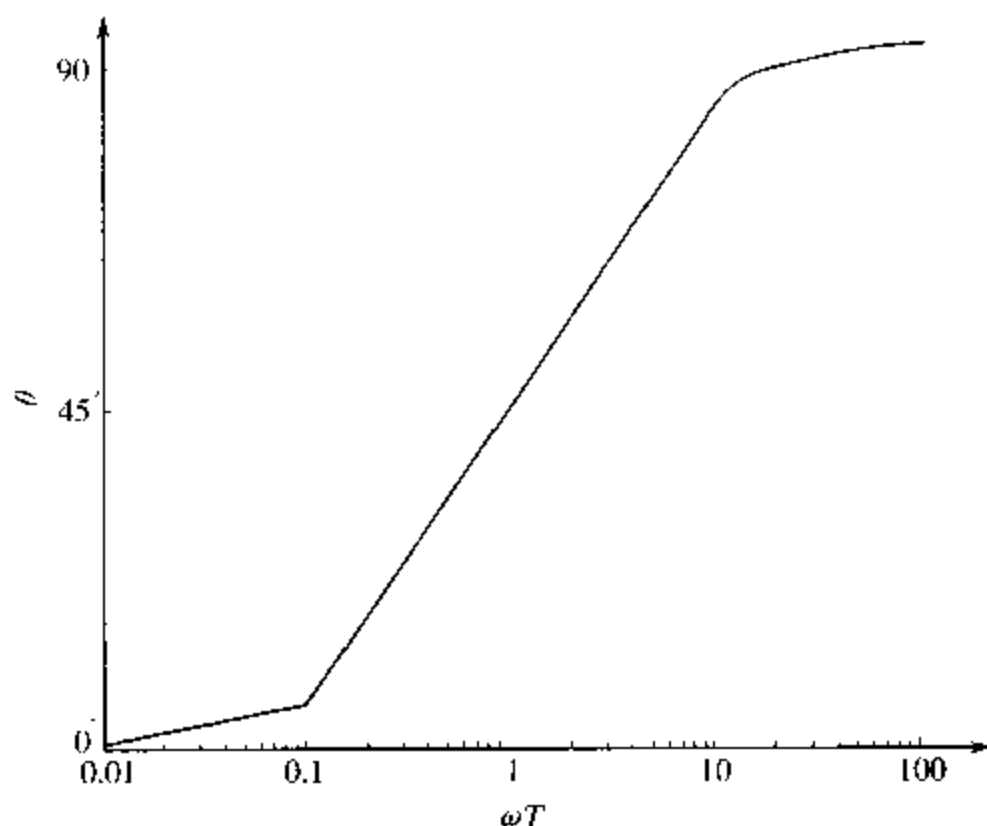


图 4-8 $1+j\omega T$ 的对数幅值曲线

当传递函数的解析表达式中包含如 $(1+j\omega T)^{\pm n}$ 的形式时,也可绘出类似的渐近线。这时,转角频率仍为 $\omega = \frac{1}{T}$,渐近线仍为直线,低频渐近线仍为与横轴重合的一条水平直线,而高频渐近线的斜率相应地为 $-n$ 或 n 。在每个频率上,相角为 $(1+j\omega T)^{\pm 1}$ 时的相角的 n 倍。

图 4-9 $1 + j\omega T$ 的渐近线及相角曲线

4.4.4 二阶因子 $[1 + 2\zeta(j\omega/\omega_n) + (j\omega/\omega_n)^2]^{-1}$

在各种线性动态系统中,包括交流阻抗测量中,二阶因子

$$\frac{1}{1 + 2\zeta\left(j\frac{\omega}{\omega_n}\right) + \left(j\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2}$$

是常见的。如果 $\zeta > 1$, 这个二阶因子可以用两个具有实极点的一阶因子来表示; 如果 $0 < \zeta < 1$, 上述二阶因子可以用两个共轭复数因子的乘积来表示。 ζ 称为阻尼比。对于小阻尼比 ζ 的二阶因子而言, 频率响应的渐近表达形式是不精确的, 因为这时二阶因子的幅值和相角不仅与转角频率有关, 也与阻尼比 ζ 有关。

渐近频率响应曲线可按式求得

$$\lg \left| \frac{1}{1 + 2\zeta\left(j\frac{\omega}{\omega_n}\right) + \left(j\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2} \right| = -\lg \sqrt{\left(1 - \frac{\omega^2}{\omega_n^2}\right)^2 + \left(2\zeta\frac{\omega^2}{\omega_n^2}\right)^2}$$

在低频,即 $\omega \ll \omega_n$ 时,对数幅值为 0,因此,低频渐近线为一条与横轴重合的水平线。而在高频,即 $\omega \gg \omega_n$ 时,对数幅值为

$$- \lg \frac{\omega^2}{\omega_n^2} = - 2 \lg \frac{\omega}{\omega_n}$$

所以,高频渐近线的方程是一条斜率为 -2 的直线。由于在 $\omega = \omega_n$ 时, $- 2 \lg \frac{\omega}{\omega_n} = 0$,所以高频渐近线与低频渐近线在 $\omega = \omega_n$ 处相交,这个频率可称为二阶因子的转角频率。

上面得到的两条渐近线均与 ζ 无关。然而,当频率接近 $\omega = \omega_n$ 时,二阶因子将产生谐振峰值。谐振峰值的幅值由阻尼比 ζ 的大小确定。图 4-10 所示为具有不同 ζ 值的二阶因子的准确对数幅值曲线和相角曲线。

二阶因子 $[1 + 2\zeta(j\omega/\omega_n) + (j\omega/\omega_n)^2]^{-1}$ 的相角为

$$\theta = - \lg^{-1} \left[\frac{2\zeta(\omega/\omega_n)}{1 - \left(\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2} \right]$$

相角 θ 是 ω 和 ζ 的函数。当 $\omega = 0$ 时,相角等于 0° ;而当转角频率 $\omega = \omega_n$ 时,不管 ζ 值的大小,相角总是等于 -90° ,这是因为

$$\theta = - \lg^{-1} \frac{2\zeta}{0} = - \lg^{-1} \infty = - 90^\circ$$

当 $\omega = \infty$ 时,相角为 -180° 。相角曲线对 $\theta = -90^\circ$ 的弯曲点而言是斜对称的。

因子

$$1 + 2\zeta \left(j \frac{\omega}{\omega_n} \right) + \left(j \frac{\omega}{\omega_n} \right)^2$$

的频率响应曲线可根据

$$\left[1 + 2\zeta \left(j \frac{\omega}{\omega_n} \right) + \left(j \frac{\omega}{\omega_n} \right)^2 \right]^{-1}$$

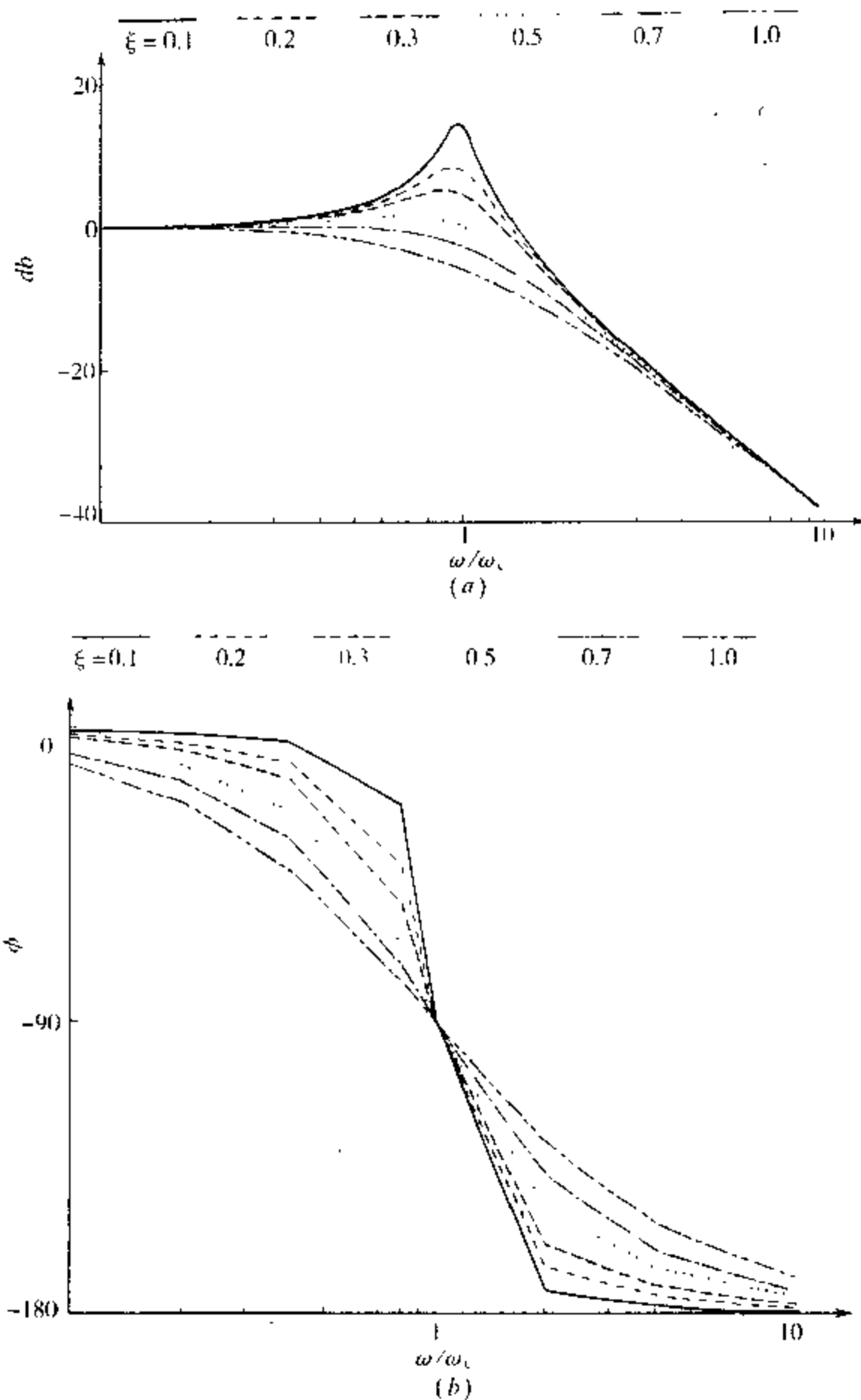


图 4-10 二阶因子的对数幅值曲线和相角曲线图

的相应曲线来求得,只要改变对数幅值和相角的符号即可。

为求给定的二阶传递函数的频率响应曲线,首先必须确定转角频率 ω_n 和阻尼比 ζ ,即把二阶因子写成标准形式,然后利用图 4-10 的曲线族来给出。

对于二阶因子来说,在某一频率 ω_r 时其值达到最大, ω_r 称为谐振频率,相应的幅值 M_r 称为谐振峰值。

$$G(j\omega) = \frac{1}{1 + 2\zeta\left(j\frac{\omega}{\omega_n}\right) + \left(j\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2}$$

的幅值为

$$|G(j\omega)| = \frac{1}{\sqrt{1 - \left(\frac{\omega^2}{\omega_n^2}\right)^2 + \left(2\zeta\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2}}$$

由于 $|G(j\omega)|$ 的分子是常数,所以当

$$g(\omega) = \left(\frac{\omega^2}{\omega_n^2}\right)^2 + \left(2\zeta\frac{\omega}{\omega_n}\right)^2$$

为最小时, $|G(j\omega)|$ 才产生峰值。上式可写为

$$g(\omega) = \left[\frac{\omega^2 - \omega_n^2(1 - 2\zeta^2)}{\omega_n^2} \right]^2 + 4\zeta^2(1 - \zeta^2)$$

所以,当 $\omega = \omega_n \sqrt{1 - 2\zeta^2}$ 时, $g(\omega)$ 有最小值,因此,谐振频率 ω_r 为

$$\omega_r = \omega_n \sqrt{1 - 2\zeta^2} \quad (0 \leq \zeta \leq 0.707)$$

当阻尼比 ζ 趋于零时,谐振频率 ω_r 趋近于 ω_n ; 当 $0 \leq \zeta \leq 0.707$ 时,谐振频率小于阻尼自然频率 $\omega_d = \omega_n \sqrt{1 - \zeta^2}$, 阻尼自然频率在瞬态响应中才表现出来; 当 $\zeta > 0.707$ 时,不产生谐振峰值; 当 $\zeta > 0.707$ 时,随频率 ω 的增大, $|G(j\omega)|$ 值是单调减小的,也就是说,

对于 $\zeta > 0.707$, 幅值曲线并没有峰值。

对于 $0 \leq \zeta \leq 0.707$, 谐振峰值的幅值为

$$M_r = |G(j\omega)|_{\max} = |G(j\omega_r)| = \frac{1}{2\zeta\sqrt{1-\zeta^2}}$$

当 $\zeta > 0.707$ 时

$$M_r = 1$$

当 ζ 趋于零时, M_r 趋于无穷大。

在谐振频率 ω_r 时, $G(j\omega)$ 的相角为

$$\begin{aligned} \angle G(j\omega_r) &= -\operatorname{arctg} \frac{\sqrt{1-2\zeta^2}}{\zeta} = \\ &= -\operatorname{arcsin} \frac{\zeta}{\sqrt{1-\zeta^2}} \end{aligned}$$

绘制对数频率响应曲线的步骤并不复杂。在上述绘制各因子相应的曲线的基础上, 只要把它们相加在一起便行了, 这在计算机上是非常容易进行的。必须注意的是, 在绘制对数幅值曲线以前, 先要把各因子表示成标准形式。例如

$$G(j\omega) = \frac{10(j\omega + 3)}{(j\omega)(j\omega + 2)[(j\omega)^2 + j\omega + 2]}$$

可先把它改写成标准形式

$$G(j\omega) = \frac{7.5\left(j\frac{\omega}{3} + 1\right)}{(j\omega)\left(j\frac{\omega}{2} + 1\right)\left[\frac{(j\omega)^2}{2} + \frac{j\omega}{2} + 1\right]}$$

上述传递函数 $G(j\omega)$ 由下列因子组成

$$K = 7.5, (j\omega)^{-1}, 1 + j\frac{\omega}{3}, \left(1 + j\frac{\omega}{2}\right)^{-1}, \left[1 + j\frac{\omega}{2} + \frac{(j\omega)^2}{2}\right]^{-1}$$

式中一阶和二阶因子的低频渐近线为与横坐标重合的水平线。第三、四、五项的转角频率分别为 $\omega = 3$ 、 $\omega = 2$ 和 $\omega = \sqrt{2}$ 。

下面再讨论一下最小相位系统和非最小相位系统的问题。在右半 s 平面上没有极点和零点的传递函数称为最小相位传递函数；反之，在右半 s 平面上具有极点和(或)零点的传递函数称为非最小相位传递函数。具有最小相位传递函数的系统称为最小相位系统；反之，具有非最小相位传递函数的系统称为非最小相位系统。

具有相同幅值特性的一些系统，最小相位传递函数的相角范围是最小的，而任意非最小相位传递函数的相角范围总是大于最小相位传递函数的相角范围。

设两个系统的正弦传递函数分别为

$$G_1(j\omega) = \frac{1 + j\omega T}{1 + j\omega T_1}, G_2(j\omega) = \frac{1 - j\omega T}{1 + j\omega T_1}$$

$$(0 < T < T_1)$$

在复 s 平面上， $G_1(s)$ 的零点为 $-\frac{1}{T}$ ，极点为 $-\frac{1}{T_1}$ ，都在 s 平面的左方，故它是最小相位传递函数。反之， $G_2(s)$ 虽与 $G_1(s)$ 有相同的极点 $-\frac{1}{T_1}$ ，但其零点 $\frac{1}{T}$ 在 s 平面的右方，故 $G_2(s)$ 不是最小相位传递函数。这两个传递函数的幅值特性是相同的，但它们的相角特性却不相同(见图 4-11)。

对于最小相位系统而言，幅值特性和相角特性是直接关联的，也就是说，如果系统的幅值曲线规定在从 0 变化到无穷大的整个频率范围内，则相角曲线就唯一确定，反之亦然。然而，这对非最小相位系统来说却是不成立的。

对于一个最小相位系统而言，相角在 $\omega = \infty$ 时变为 $-90^\circ(q - p)$ (其中 p 和 q 分别表示传递函数中分子和分母多项式的次数)。对于非最小相位系统来说，在 $\omega = \infty$ 时的相角就不等于 $-90(p -$

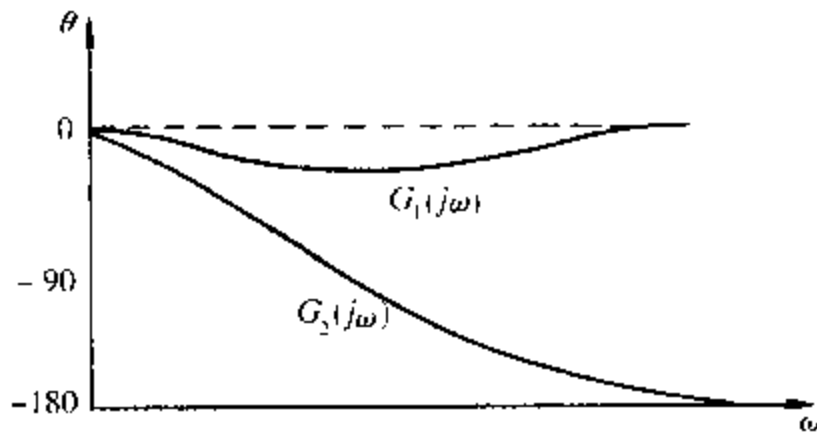


图 4-11 $G_1(j\omega)$ 和 $G_2(j\omega)$ 的相角特性

q), 两者就对数幅值曲线而言, 在 $\omega = \infty$ 时的斜率都等于 $p - q$ 。所以, 为了确定是不是最小相位系统, 既需要检查对数幅值曲线高频渐近线的斜率, 也需要检查在 $\omega = \infty$ 时的相角。如果 ω 趋于无穷大时, 对数幅值曲线的斜率为 $p - q$, 而其相角等于 $-90^\circ(q - p)$, 则系统就是最小相位系统。

对于最小相位系统, 可以通过 Bode 模图直接得到传递函数的解析表达式, 而不需应用 Bode 相角图。对于非最小相位系统, 系统中可能存在不稳定性。

下面再讨论一下根据传递函数中存在的积分因子 $(j\omega)^{-1}$ 的方次对系统进行分类的问题。一般, 可以根据 $(j\omega)^{-1}$ 的方次把系统分成 0 类、1 类和 2 类。系统的类型确定了低频时对数幅值曲线的斜率。

对于 0 类系统, $G(j\omega)$ 的幅值在低频时等于 K , 即

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} |G(j\omega)| = K$$

这表明, 低频渐近线是以 $\lg K$ 为幅值的一条水平线。

对于 1 类系统, 传递函数具有如下形式

$$G(j\omega) = \frac{K}{j\omega}$$

斜率为 -1 的起始线段或其延长线与 $\omega = 1$ 的直线的交点的幅值

为 $\lg K$ 。同时,斜率为 -1 的起始线段与横轴的交点的值 $\omega_1 = K$ (见图 4-12)。

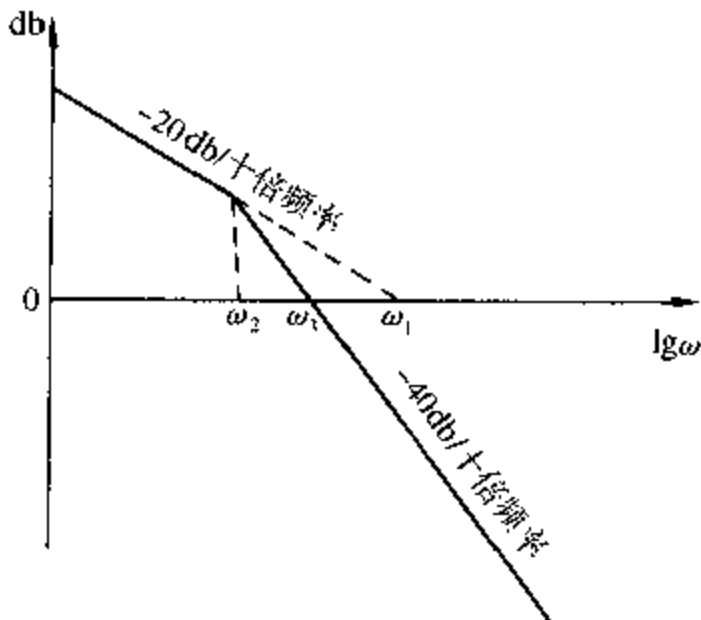


图 4-12 1 型系统的对数幅值曲线

对于 2 类系统,传递函数具有如下形式

$$G(j\omega) = \frac{K}{(j\omega)^2}$$

斜率为 -2 的起始线段(或它的延长线)与 $\omega = 1$ 直线的交点处的幅值是 $\lg K$,斜率为 -2 的起始线段与横轴的交点处的频率 ω_1 在数值上等于 \sqrt{K} ,如图 4-13 所示。

有了以上的讨论,可以最终从已知的实验曲线(Bode 模图)来求取传递函数的解析形式。

在进行这一工作以前,首先要从实验曲线确定该系统是不是最小相位系统,因为只有最小相位系统才能从 Bode 模图唯一地确定传递函数的解析形式。一个系统是不是最小相位系统,可由频率响应的高频特性来判断。

为了确定传递函数,首先必须对实验曲线分段作出渐近线并求其斜率,观察渐近线斜率的变化。如果实验的幅值曲线渐近线的斜率在 $\omega = \omega_1$ 处由 -1 变化到 -2 ,那么很明显在传递函数中应

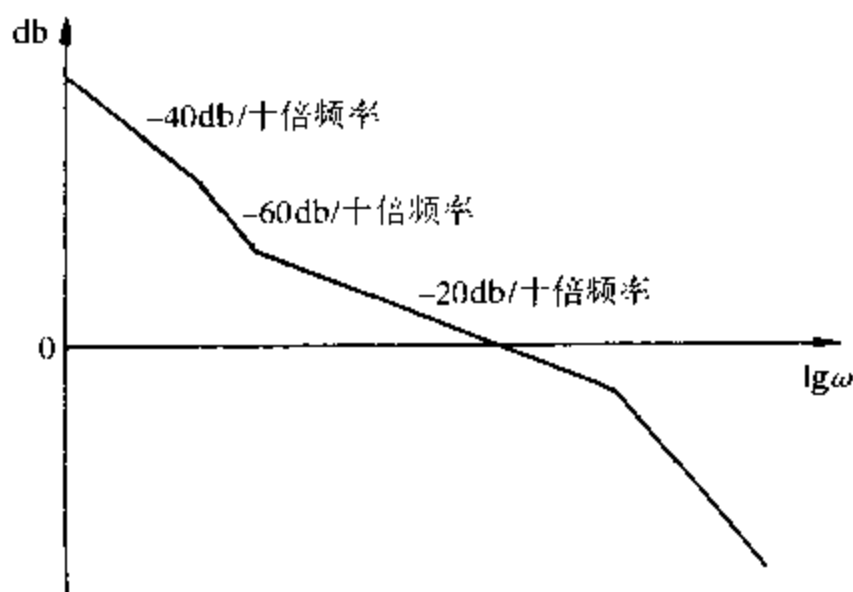


图 4-13 2 型系统的对数幅值曲线

包含有 $1 / \left[1 + j \frac{\omega}{\omega_1} \right]$ 的因子; 而如果在 $\omega = \omega_2$ 处, 斜率变化到 -2 , 那么在传递函数中必含有下列二阶因子

$$\frac{1}{1 + 2\zeta \left(j \frac{\omega}{\omega_2} \right) + \left(j \frac{\omega}{\omega_2} \right)^2}$$

二阶因子的无阻尼自然频率就等于转角频率 ω_2 。阻尼比 ζ 可通过测量实验对数幅值曲线在转角频率 ω_2 附近的谐振峰值, 并与图 4-10 所示的曲线进行比较后确定。

当传递函数 $G(j\omega)$ 中的各个因子确定以后, 增益可由对数幅值曲线的低频部分来确定。由于在 ω 趋于零这样极低的频率下, $1 + j \left(\frac{\omega}{\omega_1} \right)$ 和 $1 + 2\zeta \left(j \frac{\omega}{\omega_1} \right) + \left(j \frac{\omega}{\omega_2} \right)^2$ 是趋近于 1 的, 因此, 传递函数 $G(j\omega)$ 可写成

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} G(j\omega) = \frac{K}{(j\omega)^\lambda}$$

在许多实际系统中, $\lambda = 0, 1$ 或 2 。

对于 $\lambda = 0$, 即 0 类系统

$$G(j\omega) = K \quad (\omega \ll 1)$$

$$\lg |G(j\omega)| = \lg K \quad (\omega \ll 1)$$

低频渐近线是一条与横轴平行的 $\lg K$ 线, 可以从 $\lg K$ 线在纵轴的位置求得 K 。

对于 $\lambda = 1$, 即 1 类系统

$$G(j\omega) = \frac{K}{j\omega} \quad (\omega \ll 1)$$

$$\lg |G(j\omega)| = \lg K - \lg \omega \quad (\omega \ll 1)$$

低频渐近线的斜率为 -1 , 低频渐近线或它的延长线与横轴交点处的频率在数值上等于 K 。

对于 $\lambda = 2$, 即 2 类系统,

$$G(j\omega) = \frac{K}{j\omega^2} \quad (\omega \ll 1)$$

$$\lg |G(j\omega)| = \lg K - 2\lg \omega \quad (\omega \ll 1)$$

低频渐近线的斜率为 -2 , 渐近线或其延长线与横轴相交处的频率在数值上等于 \sqrt{K} 。

4.5 状态空间分析法^[6-9]

许多复杂的实际系统不能用前面的方法来处理。例如, 动态系统的特性不能简单地用式(4-4)来描述, 或者同时有多个扰动信号作用在系统上, 系统的响应也不止一个。对于这种复杂的情况, 必须用状态空间的方法来进行分析。

动态系统的状态是表示系统特性的最小一组变量(称为状态变量), 只要知道了在 $t = t_0$ 时这组变量和 $t \geq t_0$ 时外界对系统的扰动(即输入), 那么就能确定系统在任何时刻 $t \geq t_0$ 的行为。可以把一组状态变量看成是一个向量的各个分量, 该向量就称为状态向量。状态向量中如有 n 个分量, 则可由 x_1 轴、 x_2 轴、 \dots x_n 轴

组成一个 n 维空间,叫作状态空间。任意状态都可用状态空间中的一点来表示

如果一个 n 阶动态系统可用

$$y^{(n)} + a_1 y^{(n-1)} + \cdots + a_{n-1} \dot{y} + a_n y = u \quad (4-13)$$

来表示,式中 u 称为作用函数。可取 $y^{(t)}, \dot{y}^{(t)}, \cdots, y^{(n-1)(t)}$ 这 n 个状态变量作为一组变量。设

$$\begin{aligned} x_1 &= y \\ x_2 &= \dot{y} \\ &\cdots \\ x_n &= y^{(n-1)} \end{aligned}$$

那么,方程(4-13)可写成

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= x_2 \\ \dot{x}_2 &= x_3 \\ &\cdots \\ \dot{x}_{(n-1)} &= x_n \\ \dot{x}_n &= -a_n x_1 - \cdots - a_1 x_n + u \end{aligned}$$

或者

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{Ax} + \mathbf{Bu} \quad (4-14)$$

式中

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \\ -a_n & -a_{n-1} & -a_{n-2} & \cdots & -a_1 \end{pmatrix},$$

$$B = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

输出方程变为

$$y = (1 \ 0 \ \cdots \ 0) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$$

或者

$$y = Cx \quad (4-15)$$

一阶微分方程(4-14)是状态方程,而代数方程(4-15)是输出方程。

必须注意的是,描述给定系统的一组状态变量并不是唯一的。假设 x_1, x_2, \dots, x_n 是一组状态变量,那么可以取任意一组函数

$$\hat{x}_1 = X_1(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

$$\hat{x}_2 = X_2(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

.....

$$\hat{x}_n = X_n(x_1, x_2, \dots, x_n)$$

作为系统的另一组状态变量,只要对每一组 $\hat{x}_1, \hat{x}_2, \dots, \hat{x}_n$ 值都对应于唯一的一组 x_1, x_2, \dots, x_n 的值就行。反过来也成立。若 X_1, X_2, \dots, X_n 为线性关系式,则称为线性变换。线性变换可用矩阵 P 来表示。矩阵 P 的行列式如不等于 0,则称该矩阵为非奇异的。矩阵 P 的非奇异性保证了向量 x 与 \hat{x} 之间是一一对应的:

$$\hat{x} = Px$$

一个 $n \times n$ 阶矩阵 A 的特征值为下列特征方程

$$|\lambda I - A| = 0$$

的根,因此特征值又称为特征根。式中 I 为单位矩阵

$$I = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & & \\ 0 & & \ddots & \\ 0 & & & 1 \end{pmatrix}$$

线性代数中证明,线性变换下特征值是不变的,即 $|\lambda I - A|$ 和 $|\lambda I - P^{-1} A P|$ 是等价的。因此,为了计算特征值,可以把 $n \times n$ 阶矩阵化为对角矩阵。

如果 $n \times n$ 阶矩阵 A 为

$$A = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \\ -a_n & -a_{n-1} & -a_{n-2} & \cdots & -a_1 \end{pmatrix}$$

具有互不相同的特征值,那么线性变换 $x = Pz$ 将使 $P^{-1} A P$ 化为对角矩阵,即

$$P^{-1} A P = \begin{pmatrix} \lambda_1 & & & 0 \\ & \lambda_2 & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & \lambda_n \end{pmatrix}$$

式中

$$P = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \cdots & 1 \\ \lambda_1 & \lambda_2 & \cdots & \lambda_n \\ \lambda_1^2 & \lambda_2^2 & \cdots & \lambda_n^2 \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \lambda_1^{n-1} & \lambda_2^{n-1} & \cdots & \lambda_n^{n-1} \end{pmatrix}$$

$\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ 为 A 的 n 个互不相同的特征值。

对于如式(4-13)的动态系统,除了可以用前面所述的方法来得到式(4-14)和式(4-15)的标准的状态空间表示外,还可以用下面的方法,其效果也是一样的:

写下式(4-13)的传递函数

$$\frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{1}{s^n + a_1 s^{n-1} + \dots + a_{n-1} s + a_n} \quad (4-16)$$

把上式展开为部分分式

$$\begin{aligned} \frac{Y(s)}{U(s)} &= \frac{1}{(s + s_1)(s + s_2)\dots(s + s_n)} \\ \frac{Y(s)}{U(s)} &= \frac{p_1}{s + s_1} + \frac{p_2}{s + s_2} + \dots + \frac{p_n}{s + s_n} \end{aligned} \quad (4-17)$$

于是

$$Y(s) = \frac{p_1}{s + s_1} U(s) + \frac{p_2}{s + s_2} U(s) + \dots + \frac{p_n}{s + s_n} U(s) \quad (4-18)$$

令

$$\begin{aligned} X_1(s) &= \frac{p_1}{s + s_1} U(s) \\ X_2(s) &= \frac{p_2}{s + s_2} U(s) \\ &\vdots \\ X_n(s) &= \frac{p_n}{s + s_n} U(s) \end{aligned} \quad (4-19)$$

于是,通过对式(4-19)进行 Laplace 反变换,可得

$$\dot{x} = Ax + Bu \quad (4-14)$$

及输出方程

$$y = Cx \quad (4-15)$$

例如,对于动态系统

$$\ddot{y} + 6\dot{y} + 11y = u$$

其传递函数的形式为

$$\begin{aligned} \frac{Y(s)}{U(s)} &= \frac{6}{s^3 + 6s^2 + 11s + 6} = \\ &= \frac{6}{(s+1)(s+2)(s+3)} \end{aligned}$$

展开为部分分式,可得

$$\frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{3}{s+1} + \frac{-6}{s+2} + \frac{3}{s+3}$$

因此

$$Y(s) = \frac{3}{s+1}U(s) + \frac{-6}{s+2}U(s) + \frac{3}{s+3}U(s)$$

令

$$x_1(s) = \frac{3}{s+1}U(s)$$

$$x_2(s) = \frac{-6}{s+2}U(s)$$

$$x_3(s) = \frac{3}{s+3}U(s)$$

其 Laplace 反变换式为

$$\dot{x}_1 = -x_1 + 3u$$

$$\dot{x}_2 = -2x_2 - 6u$$

$$\dot{x}_3 = -3x_3 + 3u$$

另外

$$Y(s) = X_1(s) + X_2(s) + X_3(s)$$

因此

$$y = x_1 + x_2 + x_3$$

利用矩阵形式,可表示为

$$\begin{pmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \dot{x}_3 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & 0 \\ 0 & 0 & -3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 3 \\ -6 \\ 3 \end{pmatrix} (u)$$

及

$$y = (1 \ 1 \ 1) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{pmatrix}$$

现在,我们回到线性动态系统的标准形式(4-4),把输入的变量改写为 u

$$\begin{aligned} y^{(n)} + a_1 y^{(n-1)} + \cdots + a_{n-1} \dot{y} + a_n y &= b_0 u^{(n)} + \\ b_1 u^{(n-1)} + \cdots + b_{n-1} \dot{u} + b_n u &\quad (4-20) \end{aligned}$$

对于这样的标准的线性动态系统,不能像前面一样把 $y, \dot{y}, \cdots, y^{(n-1)}$ 当作一组状态变量,也不能像前面一样采用 Laplace 变换的方法。这是因为 n 个一阶微分方程

$$\dot{x}_1 = x_2$$

$$\begin{aligned} \dot{x}_2 &= x_2 \\ &\vdots \\ \dot{x}_n &= -a_n x_1 - a_{n-1} x_2 - \cdots - \\ &\quad a_1 x_n + b_0 u^{(n)} + b_1 u^{(n-1)} + \cdots + b_n u \end{aligned}$$

在 $x_1 = y$ 时可能得不到唯一的解。由于上面 n 个方程的最后一个方程右端包含有 u 的导数项, 必须在选取状态变量时能消去右端 u 的导数项。为此, 选取以下的 n 个变量作为一组状态变量

$$\begin{aligned} x_1 &= y - \beta_0 u \\ x_2 &= \dot{y} - \beta_0 \dot{u} \\ x_3 &= \ddot{y} - \beta_0 \ddot{u} - \beta_1 \dot{u} - \beta_2 u = \dot{x}_2 - \beta_2 u \\ &\vdots \\ x_n &= y^{(n-1)} - \beta_0 u^{(n-1)} - \beta_1 u^{(n-2)} - \cdots - \beta_{n-2} \dot{u} - \beta_{n-1} u \\ &= \dot{x}_{n-1} \beta_{n-1} u \end{aligned} \tag{4-21}$$

式(4-20)中的 $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \cdots, \beta_n$ 为

$$\left. \begin{aligned} \beta_0 &= b_0 \\ \beta_1 &= b_1 - a_1 \beta_0 \\ \beta_2 &= b_2 - a_1 \beta_1 - a_2 \beta_0 \\ \beta_3 &= b_3 - a_1 \beta_2 - a_2 \beta_1 - a_3 \beta_0 \\ &\vdots \\ \beta_n &= b_n - a_1 \beta_{(n-1)} - \cdots - a_{n-1} \beta_1 - a_n \beta_0 \end{aligned} \right\} \tag{4-22}$$

这样可以保证状态方程解的存在和唯一性。当然, 仍可对上述这

一组状态变量用非奇异矩阵 P 来进行线性变换,产生的新的状态变量仍满足解的存在和唯一性。

根据刚才选出的一组状态变量,对于方程(4-20)所描述的系统,可得到下列状态方程和输出方程

$$\begin{pmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \vdots \\ \dot{x}_{n-1} \\ \dot{x}_n \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \\ -a_n & -a_{n-1} & -a_{n-2} & \cdots & -a_1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_{n-1} \\ x_n \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_{n-1} \\ \beta_n \end{pmatrix} (u) \quad (4-23)$$

$$y = (1 \ 0 \ \cdots \ 0) \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix} + \beta_{ou}$$

或

$$\begin{aligned} \dot{\mathbf{x}} &= \mathbf{Ax} + \mathbf{Bu} \\ y &= \mathbf{Cx} + \mathbf{Du} \end{aligned} \quad (4-24)$$

其中

$$\mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} 0 & 1 & 0 & \cdots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \cdots & 1 \\ -a_n & -a_{n-1} & -a_{n-2} & \cdots & -a_1 \end{pmatrix}, \quad (4-25)$$

$$B = \begin{pmatrix} \beta_1 \\ \beta_2 \\ \vdots \\ \beta_{n-1} \\ \beta_n \end{pmatrix}, \quad C = (1 \ 0 \ \cdots \ 0),$$

$$D = \beta_0 = b_0$$

式(4-25)初始条件 $X(0)$ 可由方程(4-21)来确定。

在这个状态空间表达式中,矩阵 A 与方程(4-13)系统中的矩阵 A 实质上是相同的,方程(4-20)右边的导数项只影响 B 矩阵的各元素。

如果从实验只测得传递函数 $G(s)$

$$G(s) = \frac{Y(s)}{U(s)} = \frac{b_0 s^n + b_1 s^{n-1} + \cdots + b_{n-1} s + b_n}{s^n + a_1 s^{n-1} + \cdots + a_{n-1} s + a_n}$$

可先求出动态系统的微分方程式(4-20),再求状态空间的表达式。

下面来解齐次矩阵微分方程

$$\dot{x} = Ax$$

和非齐次矩阵微分方程

$$\dot{x} = Ax + Bu$$

在解矩阵微分方程前,先看纯量微分方程

$$\dot{x} = ax \tag{4-26}$$

的解。在解这个方程时,可假设解 $x(t)$ 为 t 的幂级数

$$x(t) = b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + \cdots + b_k t^k \cdots$$

将其代入纯量方程式(4-26),可得

$$b_1 + 2b_2 t + 3b_3 t^2 + \cdots + k b_k t^{k-1} + \cdots$$

$$= a(b_0 + b_1 t + b_2 t^2 + \cdots + b_k t^k + \cdots) \quad (4-27)$$

t 的同幂次项的系数相等, 因此

$$b_1 = ab_0$$

$$b_2 = \frac{1}{2} ab_1 = \frac{1}{2} a^2 b_0$$

$$b_3 = \frac{1}{3} ab_2 = \frac{1}{3 \times 2} a^3 b_0$$

\vdots

$$b_k = \frac{1}{k} a^k b_0$$

b_0 的值为 $x(t)$ 在 $t=0$ 时的值

$$x(0) = b_0$$

因此, 方程的解 $x(t)$ 可写为

$$\begin{aligned} x(t) &= \left(1 + at + \frac{1}{2!} a^2 t^2 + \cdots + \frac{1}{k!} a^k t^k + \cdots \right) x(0) \\ &= e^{at} x(0) \end{aligned}$$

仿照纯量方程的形式可解矩阵微分方程

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}\mathbf{x}$$

其解为

$$\mathbf{x}(t) = \mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_1 t + \mathbf{b}_2 t^2 + \cdots + \mathbf{b}_k t^k + \cdots$$

将解代入方程可得

$$\begin{aligned} \mathbf{b}_1 + 2\mathbf{b}_2 t + 3\mathbf{b}_3 t^2 + \cdots + k\mathbf{b}_k t^{k-1} + \cdots = \\ \mathbf{A}\mathbf{b}_0 + \mathbf{b}_1 t + \mathbf{b}_2 t^2 + \cdots + \mathbf{b}_k t^k + \cdots \end{aligned}$$

同样, 同幂项系数相等, 即

$$b_1 = Ab_0$$

$$b_2 = \frac{1}{2}Ab_1 = \frac{1}{2}A^2b_0$$

$$b_3 = \frac{1}{3}Ab_2 = \frac{1}{3 \times 2}A^3b_0$$

$$\vdots$$

$$b_k = \frac{1}{k!}A^k b_0$$

并且 b_0 为 $x(t=0)$ 时的值, 因此方程的解为

$$x(t) = \left(I + At + \frac{1}{2}A^2t^2 + \cdots + \frac{1}{k!}A^k t^k + \cdots \right) x(0)$$

右边括号里的展开式是 $n \times n$ 矩阵, 它类似于纯量指数的无穷级数, 我们称其为矩阵指数

$$I + At + \frac{1}{2}A^2t^2 + \cdots + \frac{1}{k!}A^k t^k + \cdots = e^{At}$$

利用矩阵指数的记号, 方程的解可写为

$$x(t) = e^{At}x(0)$$

矩阵指数 e^{At} 有如下性质:

- ① 对于有限的时间 t , 它是绝对收敛的;
- ② 它的导数

$$\frac{d}{dt}e^{At} = e^{At}A = Ae^{At}$$

$$\textcircled{3} \quad e^{A(t+s)} = e^{At}e^{As}$$

如果 $s = -t$, 则

$$e^{At}e^{-At} = e^{-At}e^{At} = e^{A(t-t)} = I$$

即 e^{At} 的逆矩阵为 e^{-At} 。由于 e^{At} 的逆矩阵总是存在的, 所以 e^{At} 为

非奇异矩阵。

④ 如果 $AB = BA$, 那么 $e^{(A+B)t} = e^{At}e^{Bt}$

如果 $AB \neq BA$, 那么 $e^{(A+B)t} \neq e^{At}e^{Bt}$

齐次方程还可用 Laplace 变换的方法来解。首先仍考虑纯量情况

$$\dot{x} = ax$$

将方程两边进行 Laplace 变换, 得

$$sX(s) - x(0) = aX(s)$$

式中的 $X(s) = L[x]$ 。由上述 Laplace 变换式解出 $X(s)$, 得

$$X(s) = \frac{x(0)}{s-a} = (s-a)^{-1}x(0)$$

对上式进行 Laplace 反变换, 得到解

$$x(t) = e^{at}x(0)$$

与前面的结果一样, 上述求纯量微分方程解的方法也可推广到求齐次矩阵方程的解。设齐次矩阵方程为

$$\dot{\mathbf{x}}(t) = \mathbf{A}\mathbf{x}(t)$$

进行 Laplace 变换后, 可得

$$s\mathbf{X}(s) - \mathbf{x}(0) = \mathbf{A}\mathbf{X}(s)$$

式中

$$\mathbf{X}(s) = L[\mathbf{X}(t)]$$

因此

$$(s\mathbf{I} - \mathbf{A})\mathbf{X}(s) = \mathbf{x}(0)$$

用 $(s\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1}$ 去左乘上式的两边, 可得

$$\mathbf{X}(s) = (s\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1}\mathbf{x}(0)$$

$X(s)$ 的 Laplace 反变换给出了解 $x(t)$, 因此

$$\mathbf{x}(t) = L^{-1}[(s\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1}]\mathbf{x}(0)$$

因为

$$(s\mathbf{I} - \mathbf{A})^{-1} = \frac{\mathbf{I}}{s} + \frac{\mathbf{A}}{s^2} + \frac{\mathbf{A}^2}{s^3} + \cdots$$

故其 Laplace 反变换式为

$$\mathbf{I} + \mathbf{A}t + \frac{\mathbf{A}^2 t^2}{2!} + \frac{\mathbf{A}^3 t^3}{3!} + \cdots = e^{\mathbf{A}t}$$

因此

$$\mathbf{x}(t) = e^{\mathbf{A}t}\mathbf{x}(0)$$

下面从上述齐次方程的解来定义状态转移矩阵。
齐次矩阵方程

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}\mathbf{x}$$

可写成如下的形式解

$$\mathbf{x}(t) = \Phi(t)\mathbf{x}(0)$$

式中

$$\Phi(t) = e^{\mathbf{A}t}$$

为 $n \times n$ 矩阵, $\Phi(t)$ 对时间求导, 得

$$\dot{\Phi}(t) = \mathbf{A}\Phi(t), \quad \Phi(0) = \mathbf{I}$$

$$\Phi^{-1}(t) = e^{-\mathbf{A}t} = \Phi(-t)$$

我们把 $\Phi(t)$ 称为状态转移矩阵, 它的物理意义是把状态 $\mathbf{x}(0)$ 转移为状态 $\mathbf{x}(t)$ 。

如果矩阵 \mathbf{A} 的所有特征值 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ 互不相等, 那么 $\Phi(t)$ 将包含 n 个指数函数

$$e^{\lambda_1 t}, e^{\lambda_2 t}, \dots, e^{\lambda_n t}$$

若 A 是对角矩阵, 则 $\Phi(t)$ 也是对角矩阵

$$\Phi(t) = e^{At} = \begin{pmatrix} e^{\lambda_1 t} & & & 0 \\ & e^{\lambda_2 t} & & \\ & & \ddots & \\ 0 & & & e^{\lambda_n t} \end{pmatrix}$$

如果 A 有多重特征值, 例如 λ_1 为三重的, 则 $\Phi(t)$ 除包含上述多指数函数外, 还应包含像 $te^{\lambda_1 t}$ 和 $t^2\lambda_1 t$ 的项。

状态转移矩阵 $\Phi(t)$ 有如下重要性质:

$$\textcircled{1} \Phi(t_1 + t_2) = e^{A(t_1 + t_2)} = e^{At_1} e^{At_2} = \Phi(t_1) \Phi(t_2) = \Phi(t_2) \Phi(t_1)$$

$$\textcircled{2} [\Phi(t)]^n = \Phi(nt)$$

$$\textcircled{3} \Phi(t_2 - t_1) \Phi(t_1 - t_0) = \Phi(t_2 - t_0) = \Phi(t_1 - t_0) \Phi(t_2 - t_1)$$

下面来讨论非齐次状态方程式(4-24)的解。首先考虑纯量的情况

$$\dot{x} = ax + bu$$

可写成

$$\dot{x} - ax = bu$$

在方程式两边同乘 e^{-at} , 可得

$$e^{-at}[\dot{x}(t) - ax(t)] = \frac{d}{dt}[e^{-at}x(t)] = e^{-at}bu(t)$$

对两边积分, 积分限取 0 到 t , 得

$$e^{-at}x(t) = x(0) + \int_0^t e^{-a\tau}bu(\tau)d\tau$$

或

$$x(t) = e^{at}x(0) + e^{at} \int_{\tau}^t O e^{-a\tau} b u(\tau) d\tau$$

积分号下 τ 为哑变量。方程右边第一项代表初始条件的响应, 第二项为输入 $u(t)$ 的响应。

推广到矩阵方程

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}\mathbf{x} + \mathbf{B}\mathbf{u}$$

式中 \mathbf{x} 为 n 维向量, \mathbf{u} 为 r 维向量, \mathbf{A} 为 $n \times n$ 阶常系数矩阵, \mathbf{B} 为 $n \times r$ 阶常系数矩阵。方程式(4-24)可写成

$$\dot{\mathbf{x}}(t) - \mathbf{A}\mathbf{x}(t) = \mathbf{B}\mathbf{u}(t)$$

两边左乘 $e^{-\mathbf{A}t}$, 可得

$$e^{-\mathbf{A}t}[\dot{\mathbf{x}}(t) - \mathbf{A}\mathbf{x}(t)] = \frac{d}{dt}[e^{-\mathbf{A}t}\mathbf{x}(t)] = e^{-\mathbf{A}t}\mathbf{x}(t) \mathbf{B}\mathbf{u}(t)$$

对上式积分, 积分限取 0 到 t , 可得

$$e^{-\mathbf{A}t}\mathbf{x}(t) = \mathbf{x}(0) + \int_0^t e^{-\mathbf{A}\tau}\mathbf{B}\mathbf{u}(\tau) d\tau$$

或

$$\mathbf{x}(t) = e^{-\mathbf{A}t}\mathbf{x}(0) + \int_0^t e^{\mathbf{A}(t-\tau)}\mathbf{B}\mathbf{u}(\tau) d\tau$$

上式亦可写成

$$\mathbf{x}(t) = \Phi(t)\mathbf{x}(0) + \int_0^t \Phi(t-\tau)\mathbf{B}\mathbf{u}(\tau) d\tau$$

式中

$$\Phi(t) = e^{\mathbf{A}t}$$

式(4-24)亦可通过 Laplace 变换来求解。式(4-24)的 Laplace 变换式为

$$s\mathbf{X}(s) - \mathbf{x}(0) = \mathbf{A}\mathbf{X}(s) + \mathbf{B}\mathbf{U}(s)$$

或

$$(sI - A)X(s) = X(0) + BU(s)$$

以 $(sI - A)^{-1}$ 左乘上式两边, 得

$$X(s) = (sI - A)^{-1}(0) + (sI - A)^{-1}BU(s)$$

求 Laplace 反变换

$$x(t) = e^{At}x(0) + \int_0^t e^{A(t-\tau)}Bu(\tau)d\tau$$

若方程的初始条件为 $t = t_0$, 则上式为

$$x(t) = e^{A(t-t_0)}x(t_0) + \int_{t_0}^t e^{A(t-\tau)}Bu(\tau)d\tau$$

以上的讨论中状态方程所表达的动态系统还仅限于式(4-4)的形式。状态空间方法的优点是能表达多输入-多输出系统。在这个系统中, x_1, x_2, \dots, x_n 表示状态变量; u_1, u_2, \dots, u_r 表示输入变量; y_1, y_2, \dots, y_m 为输出变量。这样, 便可得到一般的系统方程组

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= a_{11}x_1 + a_{12}x_2 + \dots + a_{1n}x_n + b_{11}u_1 + b_{12}u_2 + \dots + b_{1r}u_r \\ \dot{x}_2 &= a_{21}x_1 + a_{22}x_2 + \dots + a_{2n}x_n + b_{21}u_1 + b_{22}u_2 + \dots + b_{2r}u_r \\ &\vdots \\ \dot{x}_n &= a_{n1}x_1 + a_{n2}x_2 + \dots + a_{nn}x_n + b_{n1}u_1 + b_{n2}u_2 + \dots + b_{nr}u_r \end{aligned}$$

这个方程可简写为

$$\dot{x} = Ax + Bu$$

式中

$$x = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}, \quad u = \begin{pmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_r \end{pmatrix}$$

$$A = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & & a_{nn} \end{pmatrix}$$

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1r} \\ b_{21} & b_{22} & \cdots & b_{2r} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ b_{n1} & b_{n2} & \cdots & b_{nr} \end{pmatrix}$$

同时还有输出方程

$$y_1 = c_{11}x_1 + c_{12}x_2 + \cdots + c_{1n}x_n + d_{11}u_1 + d_{12}u_2 + \cdots + d_{1r}u_r$$

$$y_2 = c_{21}x_1 + c_{22}x_2 + \cdots + c_{2n}x_n + d_{21}u_1 + d_{22}u_2 + \cdots + d_{2r}u_r$$

$$\vdots$$

$$y_m = c_{m1}x_1 + c_{m2}x_2 + \cdots + c_{mn}x_n + d_{m1}u_1 + d_{m2}u_2 + \cdots + d_{mr}u_r$$

采用矩阵表示时,这 m 个方程可简写为

$$y = Cx + Du$$

式中

$$y = \begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ \vdots \\ y_m \end{pmatrix}, \quad C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \cdots & c_{1n} \\ c_{21} & c_{22} & \cdots & c_{2n} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_{m1} & c_{m2} & \cdots & c_{mn} \end{pmatrix}$$

$$D = \begin{pmatrix} d_{11} & d_{12} & \cdots & d_{1r} \\ d_{21} & d_{22} & \cdots & d_{2r} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ d_{m1} & d_{m2} & \cdots & d_{mr} \end{pmatrix}$$

动态系统的状态空间表示最后必须和传递函数建立起联系，因为传递函数是可以通过频域方法来测定的。这样，时域和频域的表达方法就建立了联系。

系统的状态空间表达式的一般形式为

$$\dot{x} = Ax + Bu$$

$$y = Cx + Du$$

首先考虑 u 、 y 和 D 为纯量的情况，即单输入和单输出的情况。将上式进行 Laplace 变换

$$sX(s) - X(0) = AX(s) + BU(s)$$

$$Y(s) = CX(s) + DU(s)$$

传递函数 $G(s)$ 为

$$G(s) = \frac{Y(s)}{U(s)}$$

将 $X(s) = (sI - A)^{-1}BU(s)$ 代入

$$Y(s) = [C(sI - A)^{-1}B + D]U(s)$$

可得

$$G(s) = C(sI - A)^{-1}B + D$$

这就是用 A 、 B 、 C 和 D 表示的传递函数的表达式。上式亦可写成

$$G(s) = \frac{Q(s)}{|sI - A|}$$

式中 $Q(s)$ 为 s 的多项式。因此,行列式 $|sI - A|$ 为 $Q(s)$ 的特征多项式。也就是说, A 的特征值与 $Q(s)$ 的极点相等,

对于 y, u 为向量, D 为矩阵的一般情形, $G(s)$ 称为传递矩阵

$$Y(s) = G(s)U(s)$$

此时

$$G(s) = C(sI - A)^{-1}B + D$$

为 $m \times \gamma$ 矩阵。

系统的状态空间表达法是时域的方法。本节的主要目的是,对于以式(4-4)为代表的一般系统,给出在状态空间的时域解法,同时给出传递函数,并建立它们之间的联系。对于更复杂的多输入-多输出系统,传递函数概念被推广为传递矩阵。对于以电压-电流信号为输入和输出的系统,如果除了电压-电流的输入和输出外,还有其他信号(如力学、热学、光学或声学的信号等),这也是一个多输入-多输出系统。对于这样的系统,交流阻抗(某导纳)与其他传递函数结合在一起组成传递矩阵。传递矩阵反映了这些不同输入之间的相互作用,能更好地反映复杂系统的内在特点。传递矩阵可以按一般矩阵代数的方法对角化,对角化的传递矩阵消除了各输入之间的相互影响。

本节未讨论微分方程的系数为时间的函数(即矩阵 A, B, C, D 中每个矩阵元都是时间函数的情况)的线性时变系统。本节所讨论的是常微分方程系统,只有时间一个自变量,对比在第二章讨论电化学系统时,可以发现电化学系统要更复杂一些,除了时间以外,还有空间变化的因素,必须用偏微分方程来处理,情况要复杂得多。

4.6 相平面分析

一个二阶系统可作为状态向量的一种最简单情况,设该二阶系统可用下列常微分方程描述

$$\ddot{x} + f(x, \dot{x}) = 0 \quad (4-28)$$

式中 $f(x, \dot{x})$ 是 x 和 \dot{x} 的线性函数。由于这是最简单的情况, 因而可推广到 $f(x, \dot{x})$ 为非线性的情况。

对于这种系统, 一般取以 x 和 \dot{x} 为坐标的平面作为二维状态空间, 系统的状态可由平面上的点来表示。当 t 变化时, $x - \dot{x}$ 平面上的点描绘出的曲线表征了系统的演变历程, 这种曲线称为相轨迹, $x - \dot{x}$ 平面称为相平面, 相平面方法是 Poincaré 首先提出的, 用以求解下列两个联立的一阶微分方程

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= f_1(x_1, x_2) \\ \frac{dx_2}{dt} &= f_2(x_1, x_2) \end{aligned} \right\} \quad (4-29)$$

式中 $f_1(x_1, x_2)$ 和 $f_2(x_1, x_2)$ 分别为变量 x_1 和 x_2 的线性函数或非线性函数。方程(4-29)称为自治方程, 它表示自变量 t 仅以导数形式出现。可以用方程式(4-29)来表示式(4-28)

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= x_2 \\ \frac{dx_2}{dt} &= f(x_1, x_2) \end{aligned} \right\} \quad (4-30)$$

根据联立微分方程解的存在和唯一性定理, 只要 $f_1(x_1, x_2)$ 和 $f_2(x_1, x_2)$ 是解析函数, 方程式(4-30)在给定初始条件下的解是唯一的。当在某一点上同时满足 $f_1(x_1, x_2) = 0$ 和 $f_2(x_1, x_2) = 0$ 时, 不能应用唯一性结论。这类点叫作奇点, 奇点就是平衡点。在平衡点, x_1, x_2 不随时间改变。奇点以外的点叫作普通点。

如果某奇点附近没有其他奇点存在, 则该奇点称为孤立奇点。很多实际系统往往只包含孤立奇点。

下面研究奇点附近相轨迹的特性, 为简单起见, 设原点是奇点或平衡点, 则方程式(4-29)为

$$f_1(0,0) = 0, \quad f_2(0,0) = 0$$

将 $f_1(x_1, x_2)$ 和 $f_2(x_1, x_2)$ 在原点附近进行 Taylor 展开

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= a_1x_1 + b_1x_2 + a_{11}x_1^2 + a_{12}x_1x_2 + a_{22}x_2^2 + g_1(x_1, x_2) \\ \frac{dx_2}{dt} &= a_2x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{12}x_1x_2 + b_{22}x_2^2 + g_2(x_1, x_2) \end{aligned} \right\} \quad (4-31)$$

式中 $g_1(x_1, x_2)$ 和 $g_2(x_1, x_2)$ 只包含 x_1 和 x_2 的三次方和更高的方次。

在原点附近, x_1 和 x_2 很少, 方程式(4-31)中线性项占主导地位, 于是可仅用线性项来近似表示

$$\left. \begin{aligned} \frac{dx_1}{dt} &= a_1x_1 + b_1x_2 \\ \frac{dx_2}{dt} &= a_2x_1 + b_2x_2 \end{aligned} \right\} \quad (4-32)$$

方程式(4-32)可以改写成

$$\ddot{x} + ax + bx = 0 \quad (4-33)$$

式中

$$x = x_1$$

$$a = -a_1 - b_2$$

$$b = a_1b_2 - a_2b_1$$

方程式(4-33)等价于方程式(4-32)。如果方程式(4-33)的特征方程

$$\lambda^2 + a\lambda + b = 0 \quad (4-34)$$

的根具有负实部, 则当 t 无限增大时, 靠近原点的所有相轨迹将趋

近于原点。如果至少有一个根等于零,则不能根据方程式(4-33)确定稳定性。在这种情况下,靠近原点的相轨迹特性取决于方程式(4-31)的高阶项。

线性自治系统的相平面图是一族互不相交的相轨迹,这些相轨迹描述了系统对所有可能初始条件的响应。对于方程式(4-33),其奇点位于 $x - \dot{x}$ 平面的原点。方程的解的性质取决于特征方程式(4-34)的两个根 λ_1 和 λ_2 。按 λ_1 和 λ_2 在复平面上的位置,可分为下列六种情况。

- ① λ_1 和 λ_2 为共轭复数,并且位于左半平面上;
- ② λ_1 和 λ_2 为共轭复数,并且位于右半平面上;
- ③ λ_1 和 λ_2 为实根,并且位于左半平面上;
- ④ λ_1 和 λ_2 为实根,并且位于右半平面上;
- ⑤ λ_1 和 λ_2 为共轭复数,并且位于 $j\omega$ 轴上;
- ⑥ λ_1 和 λ_2 为实根, λ_1 位于左半平面上,而 λ_2 位于右半平面上。

根据与每一种情况相应的响应特征,可以分别将奇点区分为稳定焦点、不稳定焦点、稳定节点、不稳定节点、中心点和鞍点,如图4-14所示。

除了上述六种奇点外,还存在着一种称为极限环的重要情况。极限环在相平面上是一个孤立的封闭曲线。对于给定的系统,可以有一个以上的极限环。极限环表示一种稳态振荡,所有极限环附近的相轨迹都将卷向极限环,或从极限环卷出。因此,极限环将相平面分隔成内部平面和外部平面。极限环内部的相轨迹不能穿过极限环到达它的外部。极限环外部的相轨迹亦不能穿过极限环进入其内部。

在非线性和系统中,极限环描述了自持振荡的振幅与周期。极限环表示一种周期运动,这种运动仅发生在非线性的非守恒系统中。

如果在极限环附近,起始于极限环外部或内部的相轨迹均收敛于该极限环,则该极限环叫作稳定极限环。在这种情况下,系统

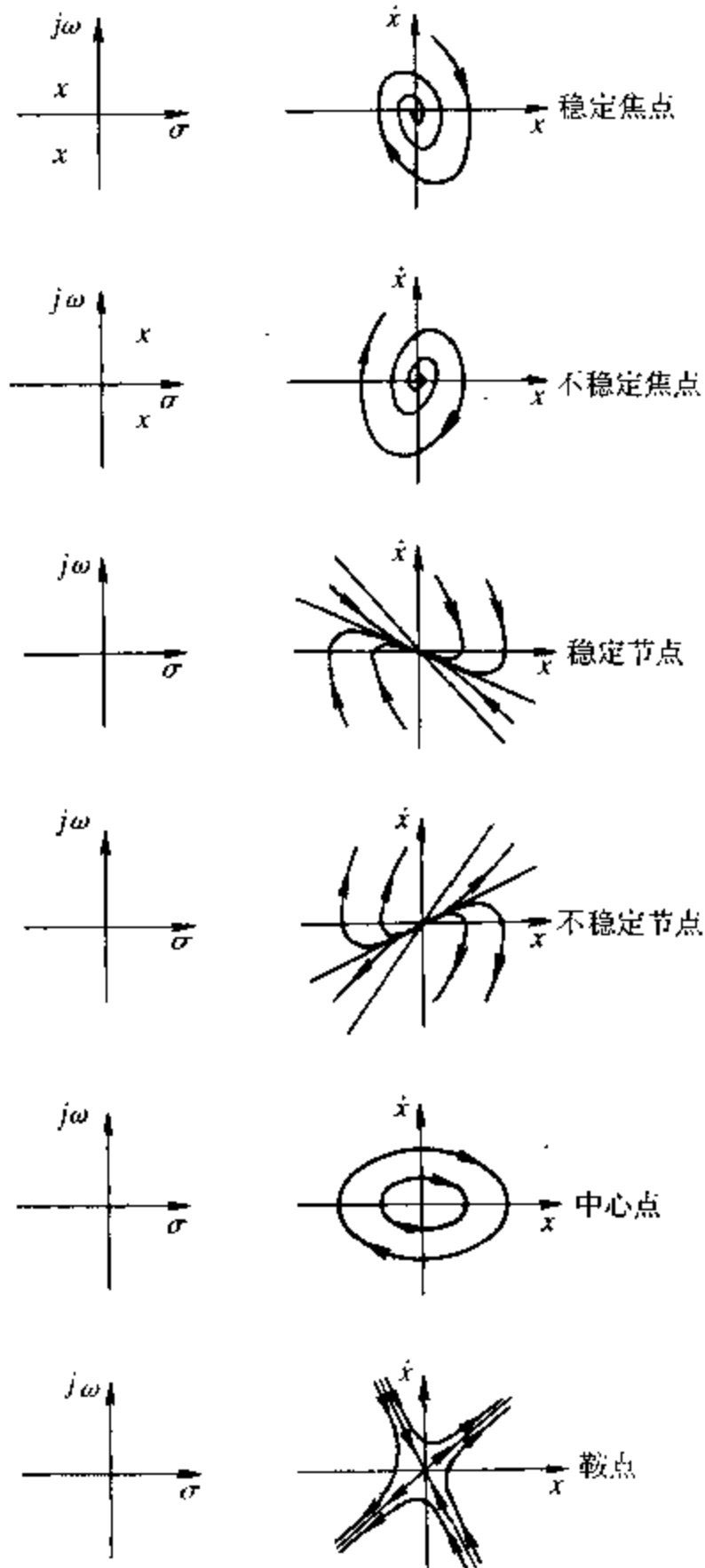


图 4-14 奇点的分类

表现为等幅持续振荡,见图 4-15(a)。

如果极限环附近的相轨迹是从极限环发散出去的,则该极限环叫作不稳定极限环。在这种情况下,不稳定区域包围着稳定区域。如果相轨迹起始于稳定区域内,则该相轨迹收敛于极限环内的奇点。但是,如果相轨迹起始于不稳定区域内,则随着时间的增加,该相轨迹将发散至无穷远,这种情况如图 4-15(b)所示。不

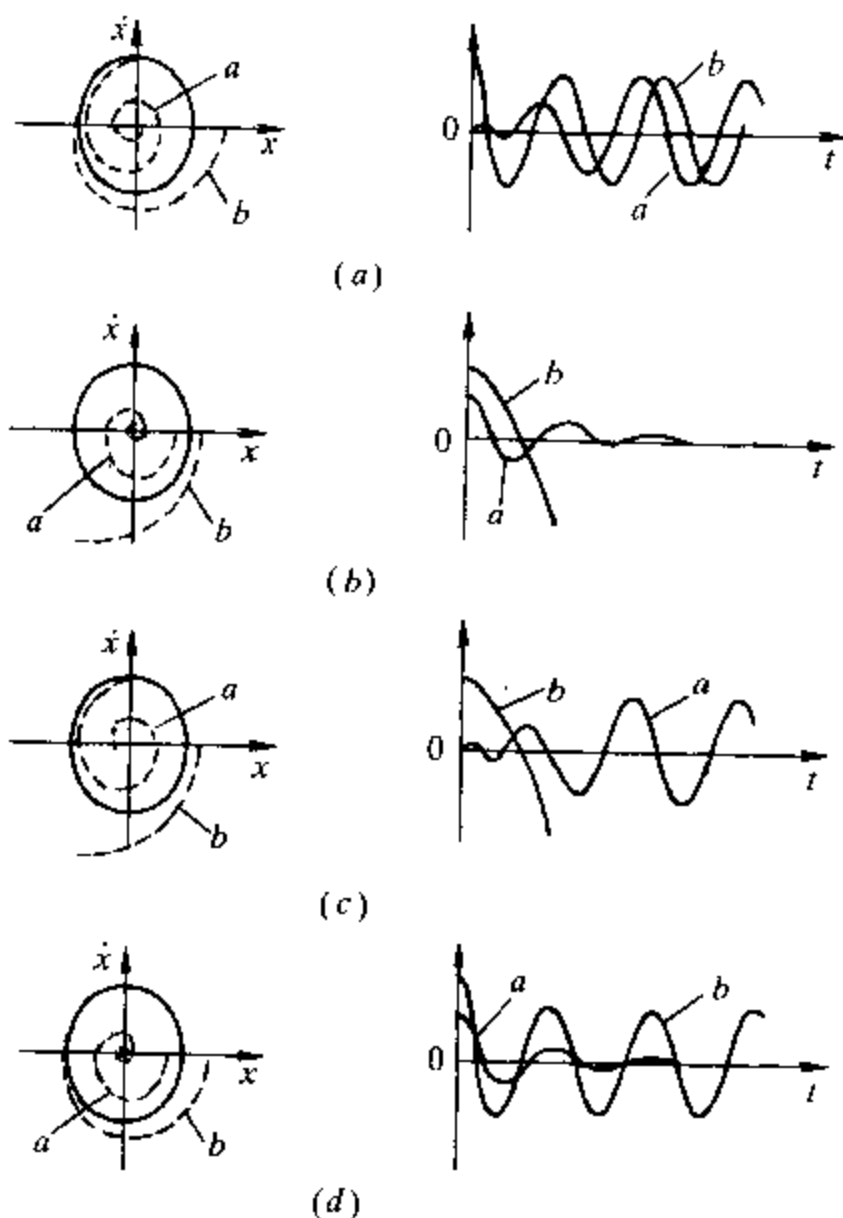


图 4-15 极限环和典型的 $x-t$ 曲线

(a) 稳定极限环; (b) 不稳定极限环;

(c) 半稳定极限环; (d) 半稳定极限环

稳定极限环的内部是稳定区域,而其外部则为不稳定区域。

如果起始于极限环外部各点的相轨迹从极限环发散出去,而起始于极限环内部各点的相轨迹收敛于极限环,如图 4-15(c)所示,或者相反,如图 4-15(d)所示,则这种极限环叫作半稳定极限环。

一个系统可能没有极限环,也可能有一个或数个极限环。如果系统有两个极限环,并且这两个极限环彼此靠得很近,较大的极限环是不稳定的,而较小的极限环是稳定的,则系统的特性类似于图 4-15(c)所示的半稳定极限环的情况。如果较大的极限环是稳定的,而较小的极限环是不稳定的,则系统的特性类似于图 4-15(d)所示的半稳定极限环。

相平面分析处理的是动态系统的特殊情况,它必须是一阶的或二阶的(实际上这些都是常见的情况)。方程式(4-28)或式(4-29)中不存在输入项,这相当于我们首先考虑在没有输入时,系统本身有何特性。因为不同的输入引起不同的响应,最终也是反映了系统本身的特性。一般来说,动态系统处在环境中,总要受到环境的各种干扰,如果系统是不稳定的,当受到干扰以后,在奇点(平衡点)附近,就会产生不稳定现象。对于高阶系统和非线性系统,还会产生极限环。关于极限环状态,我们还应当指出,必须以某种方式使能量输送到这类系统中去,例如直流电压等。在电化学系统中,我们往往使系统处在某种直流极化状态下,这时,就可能产生自激励或自振荡。自振荡系统能够从非周期能源产生出周期性的运动。例如,由下述方程所表示的一个系统

$$m\ddot{x} - f(1 - x^2)\dot{x} - kx = 0$$

式中 m 、 f 和 k 是正值。此方程称为 Van der Pol 方程。在阻尼项中,它是非线性的,根据对此项的研究,发现当 x 的值很小时,阻尼是负的,这时把能量输入系统中;而当 x 的值很大时,阻尼是正的,这时从系统中取出能量。这种现象可呈现持续振荡。由于它不是一个外力作用的系统,这种振荡是自激振荡或极限环。假若

系统仅有一个极限环,此极限环的振幅就不取决于初始条件。

在电化学系统中,已经发现不少这种电化学振荡的情况,在电化学文献中有很多报导,最近,Koper 又做了系统的研究。

本节涉及的稳定性现象是一个重要的问题,将在下章作更详细的讨论。

参 考 文 献

- 1 E V Bohn. *The Transform Analysis of Linear Systems*. Mass: Addison-Wesley Reading, 1963
- 2 C Deslouis, C Gabrielli, Ph. Sainte-Rose Franchine(ed). *J. Electrochem. Soc.* 1982, 129: 107
- 3 H Chang, D D Macdonald. Report to The Electric Power Research Institute. Palo Alto CA Project RP. 1166-1 (1981)
- 4 L E Eiselstun, M C H McKubre, R D Caligiui. Find Report by SRI .1985
- 5 J R Womersley. *J. Physiol.* 1955, 127: 553
- 6 P F Blackman. *Introduction to State-Variable Analysis*. Macmillan Press LTD, 1977
- 7 蔡燧林,盛骤.常微分方程组与稳定性理论.北京:高等教育出版社,1986
- 8 陆启韶.常微分方程的定性方法和分叉.北京:北京航空航天大学出版社,1989
- 9 张筑生.微分动力系统原理.北京:科学出版社,1987

第五章 稳定性和色散关系^[1~9]

5.1 绝对稳定性的 Routh 判据

任何系统在外界环境下总是不断受到环境的干扰,接受环境的干扰信号。如果系统原来处在平衡状态或稳定状态,受到干扰后离开了原来的平衡状态或稳定状态,但它能很快地恢复到原来的状态,这样的系统称为稳定的;反之,如果系统受到外界干扰(输入)以后,产生一个持续振荡的输出,或者系统偏离了原来的平衡状态或稳定状态,这样的系统便是不稳定的。

上述的稳定性是指绝对稳定性。除了绝对稳定性外,还有相对稳定性。因为实际系统中常常包含着一些储能元件(如电容等),当输入量作用于系统时,系统的输出量不能立刻随输入量变化,而是在系统达到稳态之前,表现为瞬态过程(或称为暂态过程)。对于实际系统,在达到稳态以前,瞬态或暂态响应常常表现为阻尼振荡过程。这就是系统的相对稳定性问题。

Routh 从系统的传递函数出发,研究了系统的绝对稳定性问题。如果系统的传递函数 $G(s)$ 可以写成如下形式

$$G(s) = \frac{b_0 s^m + b_1 s^{m-1} + \cdots + b_{m-1} s + b_m}{a_0 s^n + a_1 s^{n-1} + \cdots + a_{n-1} s + a_n} \quad (5-1)$$

式中 $m \leq n$ 。只有当极点都在左半 s 平面时,系统才是稳定的。为了求出极点,首先必须将式(5-1)的分母多项式分解成因式。

对于 $n > 2$ 的多项式,这种分解是很费时的。Routh 稳定性判据使我们无需分解多项式的因式,就能确定位于右半 s 平面的极点的数目

Routh 稳定性判据能够告诉我们在一个多项式方程中是否存在正根,而不必实际求解这一方程。这一稳定性判据只能用在只有有限项的多项式中。

Routh 稳定性判据的应用程序如下

①写出 s 的多项式

$$a_0 s^n + a_1 s^{n-1} + \cdots + a_{n-1} s + a_n = 0$$

式中的系数为实数。假设 $a_n \neq 0$,即排除掉任何零根的情况。

②如果在至少存在一个正系数的情况下,还存在有等于零或等于负值的系数,那么必然存在一个或一些虚根或具有正实部的根。这种情况下,系统是不稳定的。如果只对系统的绝对稳定性感兴趣,就不必进行下面的步骤。

下面来讨论多项式的系数完全是正的情形,这是系统稳定的必要条件,但不是充分条件。

必须注意对式(5-1)系数全部是正号的要求,实际上只是要求全部系数同号。因为若全部是负号,只需用 -1 乘整个式(5-1)便可。

对于一个具有实系数的 s 的多项式,总可以分解成一次因子和二次因子,即 $(s + a)$ 和 $(s^2 + bs + c)$,式中 a 、 b 和 c 都是实数。一次因子给出实根,二次因子给出一对共轭复根。只有当 b 和 c 都是正值时,因子 $(s^2 + bs + c)$ 才能给出具有负实部的根。为了使所有的根都具有负实部,所有因子中的常数 a 、 b 、 c 等都必须都是正值。任意个只包含正系数的一次因子和二次因子的乘积必然也是一个具有正系数的多项式。

③如果所有系数都是正值,将多项式的系数排列成下列形式的行和列:

$$\begin{array}{rcccccc}
 s^n & a_0 & a_2 & a_4 & a_6 & \cdots \\
 s^{n-1} & a_1 & a_3 & a_5 & a_7 & \cdots \\
 s^{n-2} & b_1 & b_2 & b_3 & b_4 & \cdots \\
 s^{n-3} & c_1 & c_2 & c_3 & c_4 & \cdots \\
 s^{n-4} & d_1 & d_2 & d_3 & d_4 & \cdots \\
 \vdots & \vdots & \vdots & & & \\
 s^2 & e_1 & e_2 & & & \\
 s^1 & f_1 & & & & \\
 s^0 & g_1 & & & &
 \end{array}$$

系数 b_1, b_2, b_3 等根据下列公式进行计算:

$$b_1 = \frac{a_1 a_2 - a_0 a_3}{a_1}$$

$$b_2 = \frac{a_1 a_4 - a_0 a_5}{a_1}$$

$$b_3 = \frac{a_1 a_6 - a_0 a_7}{a_1}$$

.....

系数 b 的计算一直进行到其余的 b 值全部等于零时为止。同样的用前两行系数交叉相乘的方法,可以计算 c, d, e 等各行的系数,即

$$c_1 = \frac{b_1 a_3 - a_1 b_2}{b_1}$$

$$c_2 = \frac{b_1 a_5 - a_1 b_3}{b_1}$$

$$c_3 = \frac{b_1 a_7 - a_1 b_4}{b_1}$$

.....

和

$$d_1 = \frac{c_1 b_2 - b_1 c_2}{c_1}$$

$$d_2 = \frac{c_1 b_3 - b_1 c_3}{c_1}$$

.....

这种过程一直进行到第 n 行被算完为止。系数的完整阵列呈现为三角形。

Routh 稳定性判据说明,在方程式(5-1)中,实部为正数的根数等于 Routh 阵列中第一列系数符号改变的次数。应当指出,第一列中各项系数的精确数值可以不必知道,只须知道它们的符号就行了。方程式(5-1)的全部根都位于左半 s 平面的必要和充分条件是方程式(5-1)的全部系数都是正值,并且 Routh 阵列第一列中所有项都具有正号。

下面举两个例子来说明 Routh 阵列的应用。

例 1 设有一个三阶多项式

$$a_0 s^3 + a_1 s^2 + a_2 s + a_3 = 0$$

式中所有系数都是正数。应用 Routh 判据来找出所有根都具有负实部的充分条件。

写下 Routh 阵列:

$$s^3 \quad a_0 \quad a_2$$

$$s^2 \quad a_1 \quad a_3$$

$$s^1 \quad \frac{a_1 a_2 - a_0 a_3}{a_1}$$

$$s^0 \quad s^3$$

显然,所有根都具有负实部的条件为

$$a_1 a_2 > a_0 a_3$$

例2 设有下列多项式

$$s^4 + 2s^3 + 3s^2 + 4s + 5 = 0$$

用 Routh 判据判断其带有正实部的根数。

先建立 Routh 阵列:

$$\begin{array}{rcccc} s^4 & 1 & 3 & 5 \\ s^3 & 2 & 4 & 0 \\ s^2 & 1 & 5 & \\ s^1 & -6 & & \\ s^0 & 5 & & \end{array}$$

注意,如果某一系数不存在,在阵列中可用零来代替。同一行中如有公因子(正数),除去后不影响结果。在上面的 Routh 阵列中, s^3 行可除以 2, s^1 行可除以 2、3、6 等任一正数。

从上面可以看到,Routh 阵列的第一列系数变号两次,因此,多项式有两个带正实部的根。

如果某一行中的第一列项等于零,但其余各项不等于零或没有其余项,那么可以用一个很小的正数来代替为零的一项,并据此可以计算出阵列中的其余各项。例如,对于下列方程式

$$s^3 + 2s^2 + s + 2 = 0$$

系数的 Routh 阵列为

$$\begin{array}{rcc} s^3 & 1 & 1 \\ s^2 & 2 & 2 \\ s^1 & 0 \approx \epsilon & \\ s^0 & 2 & \end{array}$$

如果零(ϵ)上面的系数符号与零(ϵ)下面的系数符号相同,则表明有一对虚根存在。如果零(ϵ)上面的系数符号与零(ϵ)下面的系数符号相反,则表明这里有一个符号变化。

如果某一导出行中的所有系数都等于零,则表明在 s 平面内存在一些大小相等符号相反的实根和(或)两个共轭复根。在这种情况下,利用最后一行系数,可组成一个辅助多项式,并用这个多项式方程导数的系数组成阵列的下一行。这样,阵列中其余各项的计算可连续进行下去。 s 平面中这些大小相等符号相反的实根和(或)共轭复根可以通过解辅助方程得到,而且根的数目总是偶数。对于 $2n$ 阶的辅助多项式,存在有 n 对这样的根。例如,对于下列方程式

$$s^5 + 2s^4 + 24s^3 + 48s^2 - 25s - 50 = 0$$

系数的阵列为

s^5	1	24	- 25
s^4	2	48	- 50
s^3	0	0	

s^3 行中各项全等于零,于是辅助多项式由 s^4 行的系数构成。辅助多项式 $p(s)$ 为

$$p(s) = 2s^4 + 48s^2 - 50$$

该式表明,有两对大小相等符号相反的根存在。这两对根通过解辅助多项式 $p(s) = 0$ 可以得到。求 $p(s)$ 对 s 的导数,得

$$\frac{dp(s)}{ds} = 8s^3 + 96s$$

s^3 行中各项可以用上述方程中的系数,即 8 和 96 来代替。于是系数的阵列变为

s^5	1	24	- 25
s^4	2	48	- 50
s^3	8	96	
s^2	24	- 50	
s^1	112.7	0	
s^0	- 50		

可以看出,在新阵列的第一列中有一次符号变化,因此原方程有一个带正实部的根。解辅助方程

$$2s^4 + 48s^2 - 50 = 0$$

可得

$$s^2 = 1, s^2 = - 25$$

即

$$s = \pm 1, s = \pm 5j$$

这说明原方程除有一带正实部的根外,还有一对符号相反、大小相等的根和一对虚根。

以上就动态系统传递函数的一般情况讨论了系统稳定性的Routh判据。对于传递函数为一次或二次函数的情形,就简单得多。以电化学系统为例,如果 x_i 为描述系统的状态参量 ($i = 1$ 或 $i = 1, 2$), 例如, $x_1 = x = c$ (电活性物质的浓度) 或 $x_1 = c$ (电活性物质浓度), $x_2 = \theta$ (反应物或产物在电极表面的覆盖度), 对于这种只有一个或两个状态参量的情况, 电化学系统的定态可表述为

$$i = i(E, x_i(E))$$

E 为外加电压, x_i 随 E 而变。当 E 不随时间改变时, x_i 亦不随时间改变, 即

$$\frac{dx_i}{dt} = 0$$

i 亦不随时间改变, 即

$$\frac{di}{dt} = 0$$

E 唯一地决定状态。对于这种情况, 定态的稳定性条件可简单地表述为

$$\frac{dx'_i}{dx_i} < 0$$

式中 x'_i 为 $\frac{dx_i}{dt}$ 。

下面简单讨论状态变量与阻纳之间的关系

①除 E 外, 有一个状态变量 x , 法拉第导纳 Y_F 为

$$Y_F = \frac{1}{R_{ct}} + \frac{\left(\frac{\partial i_F}{\partial x}\right)_{ss} \frac{dx}{dE}}{1 - j\omega / \left(\frac{\partial \dot{x}}{\partial x}\right)_{ss}}$$

式中下角 ss 表示定态。定态的稳定性条件是

$$\left(\frac{\partial \dot{x}}{\partial x}\right)_{ss} < 0$$

当 $\left(\frac{\partial i_F}{\partial x}\right)_{ss} \frac{dx}{dE} > 0$ 时, 等效电路为感抗性

$$\frac{1}{L} = \left(\frac{\partial i_F}{\partial x}\right)_{ss} \frac{dx}{dE}$$

当 $\left(\frac{\partial i_F}{\partial x}\right)_{ss} \frac{dx}{dE} < 0$ 时, 即 $\left(\frac{\partial i_F}{\partial x}\right)_{ss}$ 和 $\frac{dx}{dE}$ 异号时, 等效电路为容抗性。

②除 E 外, 有两个状态变量 x_1, x_2 时

$$Y_F = \frac{1}{R_{ct}} + \frac{A + j\omega B}{D - \omega^2 + j\omega T}$$

式中

$$A = m_1 b_2 J_{12} - m_1 b_1 J_{22} - m_2 b_2 J_{11}$$

$$B = m_1 b_1 + m_2 b_2$$

$$D = J_{11} J_{22} - J_{12} J_{21}$$

$$T = -(J_{11} + J_{22})$$

式中

$$m_i = \left(\frac{\partial i_F}{\partial x} \right)_{ss} \quad i = 1, 2$$

$$J_{ik} = \left(\frac{\partial x'_i}{\partial x_k} \right)_{ss} \quad i = 1, 2$$

$$b_i = \left(\frac{\partial x'_i}{\partial E} \right)_{ss} \quad i = 1, 2$$

定态的稳定性条件是

$$T > 0, D > 0, T^2 \geq 4D$$

5.2 Nyquist 判据

由于在实践上, $G(s)$ 的解析表达式不容易得到, 往往只能得到传递函数的实测曲线, 因此, 上述 Routh 判据的应用有一定的局限性。我们希望能从实测曲线本身出发来判断系统的稳定性。Nyquist 根据复变函数论中的 Candy 映射定理, 提出了稳定性的另一判据。首先根据 De Levie 的讨论, 把 Nyquist 判据用于电化学阻抗谱的讨论上, 然后再就传递函数的结构特点作一般的讨论。这里要指出的是, De Levie 在他的原始论文中, 把 Nyquist 判据错误地归功于 Llewellyn。

下面叙述 Nyquist 判据在电化学系统中的应用。

若复 s 平面为 Laplace 平面, 在其中取一封闭曲线包围全部右半 s 平面。封闭曲线系由整个的 $j\omega$ 轴(从 $\omega = -\infty$ 到 $\omega = +\infty$) 和右半平面上半径为无穷大的半圆轨迹组成。这一封闭曲线称为 Nyquist 回路 $\Gamma(s)$, 如图 5-1 所示。回路的方向为顺时针方向。在 Nyquist 回路所包围的范围内, $Z(s)$ 的零点和极点数可由 Nyquist 回路到 $Z(s) = Z' + jZ''$ 平面的映射来得到。

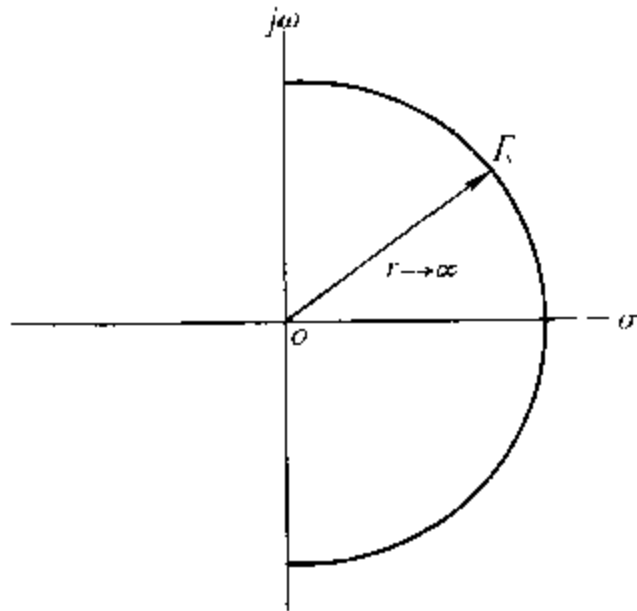
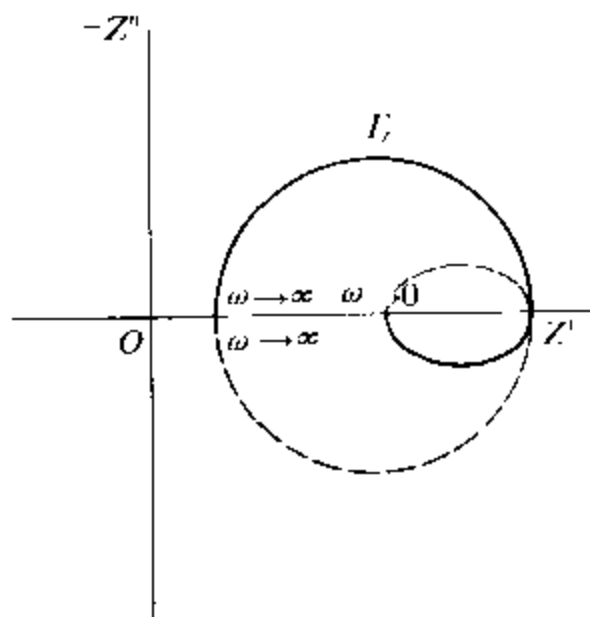


图 5-1 Nyquist 回路 $\Gamma(s)$

如果封闭曲线 $\Gamma(s)$ 在 s 平面上包围 $Z(s)$ 的 Z 个零点和 P 个极点, 且在顺时针方向绕封闭曲线环行时不通过 $Z(s)$ 的任何极点或零点, 则 $\Gamma(s)$ 在 $Z(s)$ 平面上的映射沿顺时针方向包围 $Z(s)$ 的原点 $N = Z - P$ 次。

对于电化学系统来说, 由于在电化学中习惯以 $-Z''$ 代替 Z'' , 因此在上述定理中应把顺时针改为逆时针, 把 N 改成 $-N$, 如图 5-2 所示。

因为 s 平面上 Nyquist 回路 Γ_s 在 Z 平面上的映射 Γ_z 恰巧与实验得到的阻抗曲线相对应, $s = j\omega, \omega > 0$ 的映射曲线就是实测的阻抗曲线, $s = j\omega, \omega < 0$ 的映射曲线则是它的镜像(图中虚线)。当 $r \rightarrow \infty$ 时, 从 $\omega = -\infty$ 到 $\omega = +\infty$ 时的映像恰是 $Z(s)$ 平面的原点或 $Z'(\omega = +\infty)$ 点。它相应于电化学系统在外电路的欧姆损耗

图 5-2 经 $Z(s)$ 映射后所得 $\Gamma(s)$

或溶液电阻:

$$Z(s) = R_s + Z_{in}(s)$$

$$Z_{in}(s) = \frac{1}{sC_d + Y_F(s)}$$

式中 R_s ——外电路的欧姆损耗或溶液电阻(Ω);

$Z_{in}(s)$ ——电化学系统内部的阻抗(Ω);

C_d ——双层电容(C);

Y_F ——法拉第导纳(S)。

Nyquist 稳定性判据可以陈述如下:

一个电化学系统当且仅当对回路 Γ_z 来说 Z 平面原点的逆时针包围次数等于其右半 s 平面的极点数时是稳定的, 否则, 右半 s 平面上的零点数, 也就是系统可能产生的不稳定状态数 $Z = P - N$ 。

例 1 一个电化学系统其阻抗为

$$Z = R_s + Z_{in}(s) = \frac{R_s Y_{in}(s) + 1}{Y_{in}(s)} \quad s = \sigma + j\omega$$

当零点 $\sigma = 0$ 时系统不稳定, 即 $Z(j\omega) = 0$ 。假定界面过程属 Randles 型, 扩散阻抗可以忽略, 此时, 界面阻抗可表示为

$$Z_{in}(s) = \frac{1}{sC_d + R_{ct}^{-1}} = \frac{1}{Y_{in}(s)}$$

式中 R_{ct} ——电荷传递电阻(Ω)。

阻抗 Z 在

$$s = \frac{1}{C_d} \left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{ct}} \right)$$

时, 若 $R_{ct} = -R_s$ 时为零。在 $Y_{in}(s) = 0$ 时, 即 $s = -\frac{1}{C_d R_{ct}}$ 时, 有一极点。若 $R_{ct} < 0$, 该点显然在 Nyquist 回路内部。对于 $R_{ct} < 0$, 随着 R_s 的变化, 系统稳定性的变化如图 5-3 所示。

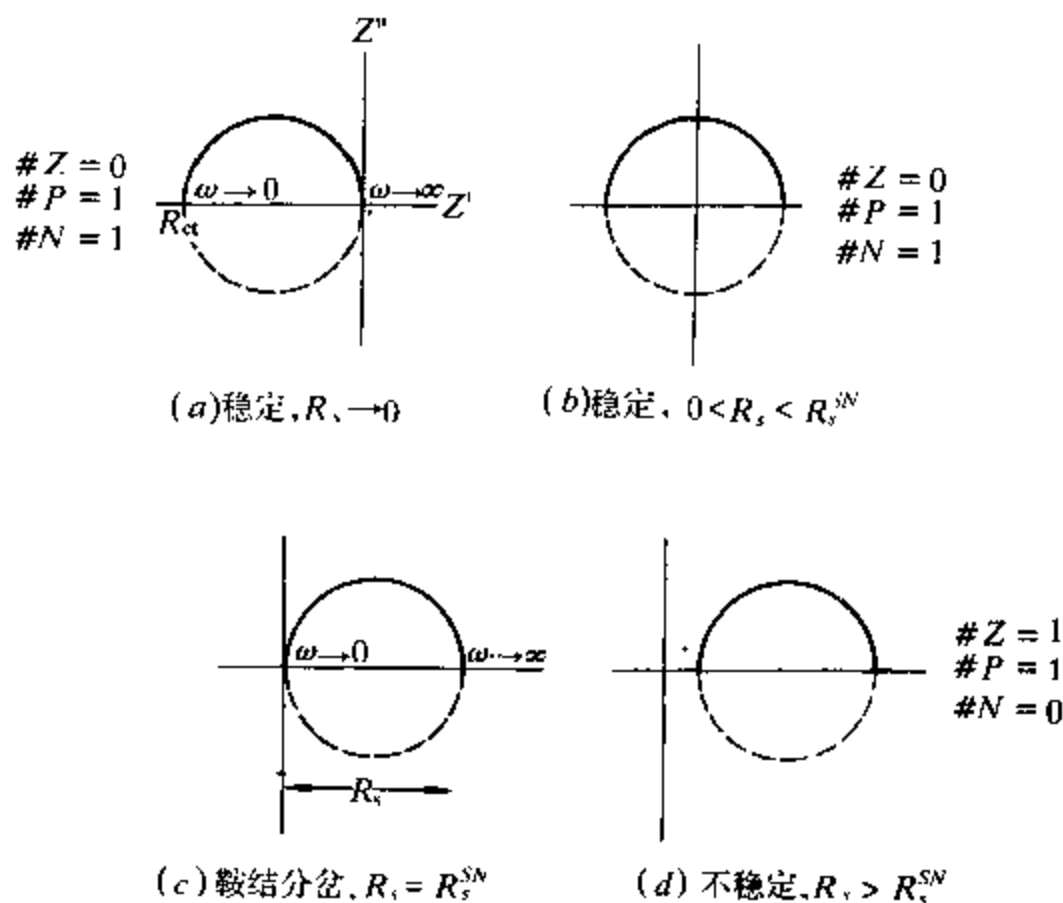


图 5-3 电荷传递阻抗为 R_{ct} 的简单电化学过程阻抗平面的失稳

R_s 的临界值为 R_s^{SN} , 当 $R_s > R_s^{SN}$ 时, $Z = 1$, 系统不再稳定。

例 2 若除 R_{ct} 为负外, 有限扩散层厚度的 Warburg 扩散阻抗 Z_w 亦负, 此时 Nyquist 图如图 5-4 所示。

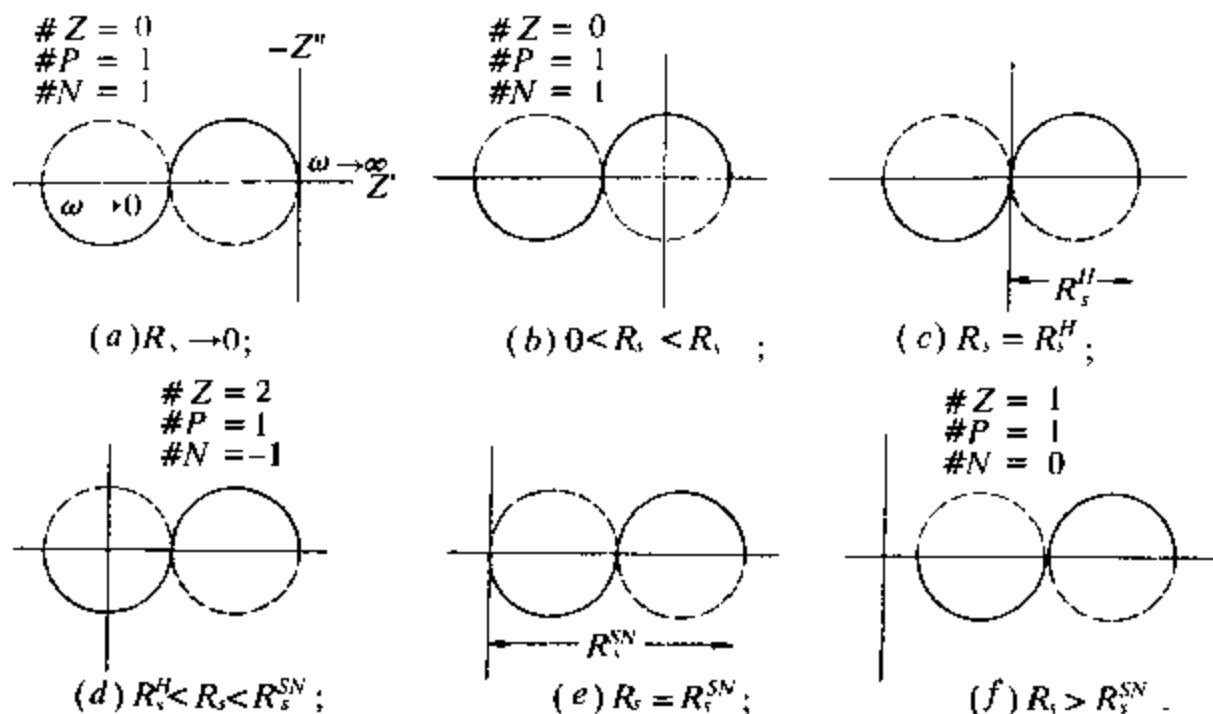


图 5-4 两个半圆的电化学过程阻抗平面的失稳过程

R_s 存在一临界值 R_s^H , 当 $R_s > R_s^H$ 时, 零点数 $Z = 2$, 系统不稳定。当 $R_s > R_s^{SN}$ 时, 零点数 $Z = 1$, 系统亦不稳定。

例 3 这一情况在 Jouanneau A 等^[7]和 Cattarin S 等^[8]的工作中讨论过, 见图 5-5。

除了从实测 $G(j\omega)$ 或 $Z(j\omega)$ 曲线直接用 Nyquist 判据来判别系统的稳定性外, 也可以通过 $G(j\omega)$ 或 $Z(j\omega)$ 的解析形式用 Nyquist 判据判断其稳定性。

许多系统的传递函数或交流阻抗取

$$G(j\omega) = \frac{G_2(j\omega)}{1 + G_1(j\omega)}$$

的形式。对于这样的系统, 只须从 $G_1(j\omega)$ 的解析形式进行讨论便行了, 可使问题得到简化。

根据前面已经叙述的 Nyquist 判据, 只要讨论 $G_1(j\omega)$ 的轨迹

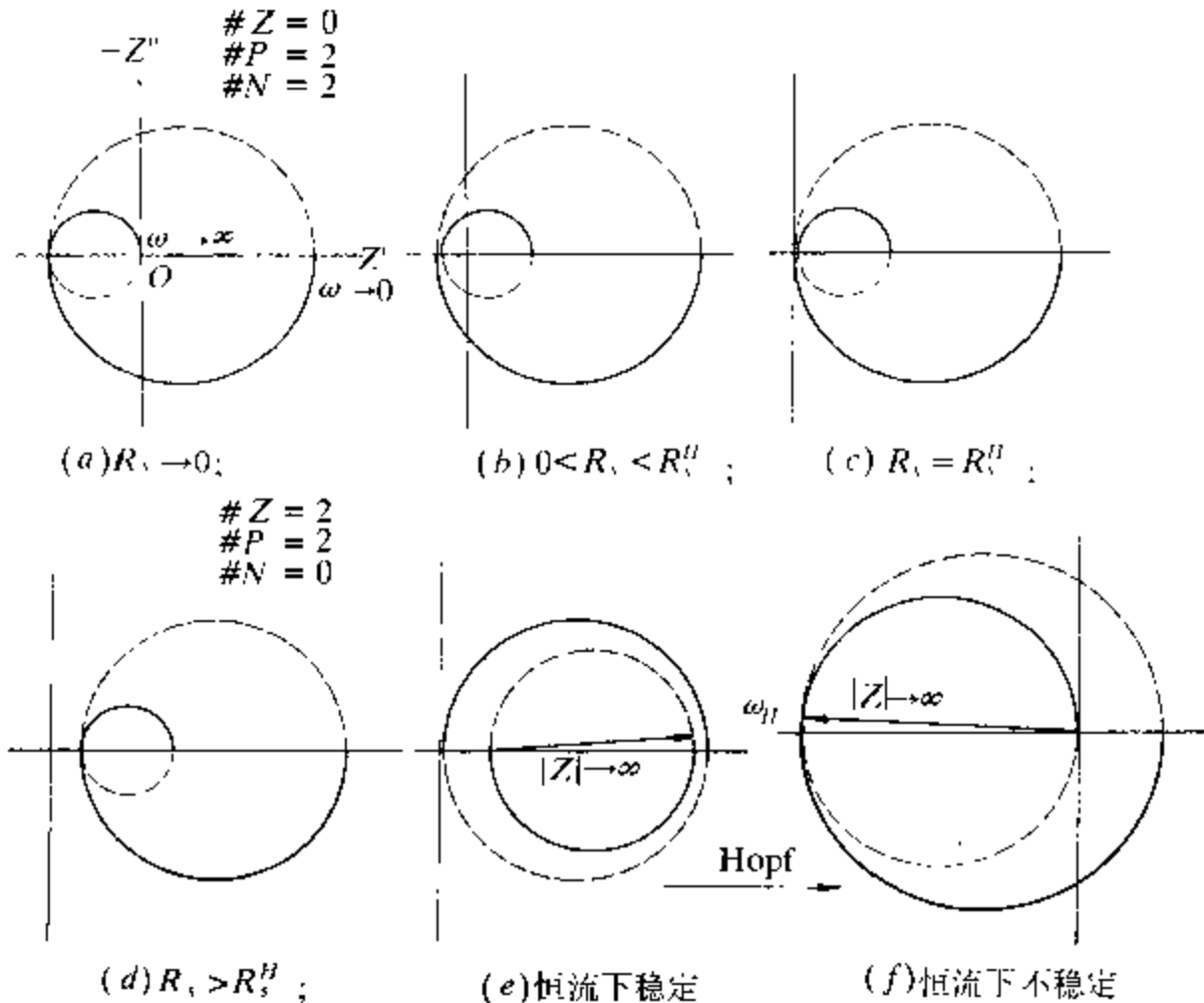


图 5-5 恒流下不稳定阻抗图的一个例子

对 $-1 + j0$ 点的包围情况就可对系统进行分析。这样, Nyquist 判据可叙述如下:

对于 $G_1(s)$ 在 $j\omega$ 轴上既无极点又无零点的情况, 如果 $G_1(s)$ 在右半 s 平面上有 k 个极点, 并且 $\lim_{s \rightarrow \infty} G_1(s) = \text{常数}$, 则为了使系统 $G_1(j\omega)$ 稳定, 当 ω 从 $-\infty$ 变化到 $+\infty$ 时, $G_1(j\omega)$ 的轨迹必须逆时针包围 $-1 + j0$ 点 k 次。

这一判据可以表示为 $Z = N + P$

式中 Z 为函数 $1 + G_1(s)$ 在右半 s 平面上的零点, N 为对 $-1 + j0$ 点顺时针包围的次数, P 为 $G_1(s)$ 在右半 s 平面上的极点数。如果 P 不等于零, 对于稳定的系统, 必须 $Z = 0$ 或 $N = -P$, 即必须逆时针包围 $-1 + j0$ 点 P 次。

如果 $G_1(s)$ 在右半平面上无任何极点, 则 $Z = N$ 。因此, 为了保证系统稳定, $G_1(j\omega)$ 的轨迹必须不包围 $-1 + j0$ 点。在这种情况下, 没有必要研究全部 $j\omega$ 轴的轨迹, 只要对正频率范围进行研究就可以了。观察 $-1 + j0$ 点是否被 $G_1(j\omega)$ 的 Nyquist 图所包围, 就可确定系统的稳定性。

如果 $G_1(j\omega)$ 的轨迹通过 $-1 + j0$ 点, 则特征方程的零点(即 $G(s)$ 的极点)将位于 $j\omega$ 轴上。因为 Nyquist 回路不能通过 $G_1(s)$ 的极点或零点, 所以, 如果 $G_1(s)$ 有极点或零点位于原点或者位于 $j\omega$ 轴上除原点外的其他点上, 则 s 平面上封闭曲线的形状必须加以改变。在原点附近改变封闭曲线形状的方法, 通常是采用具有无限小半径 ϵ 的半圆, 如图 5-6 所示, 变点 s 沿负 $j\omega$ 轴从 $-j\infty$ 到 $j0_-$, 从 $s = j0_-$ 到 $s = j0_+$, 变点 s 沿着半径为 ϵ 的半圆运动, 然后再沿正 $j\omega$ 轴从 $j0_+$ 到 $j\infty$ 。从 $s = j\infty$ 开始, 轨迹变为半径为无穷大的半圆。可以对这样的 Nyquist 回路画出相应的 $G_1(s)$ 的轨迹, 并按 Nyquist 判据来进行分析。

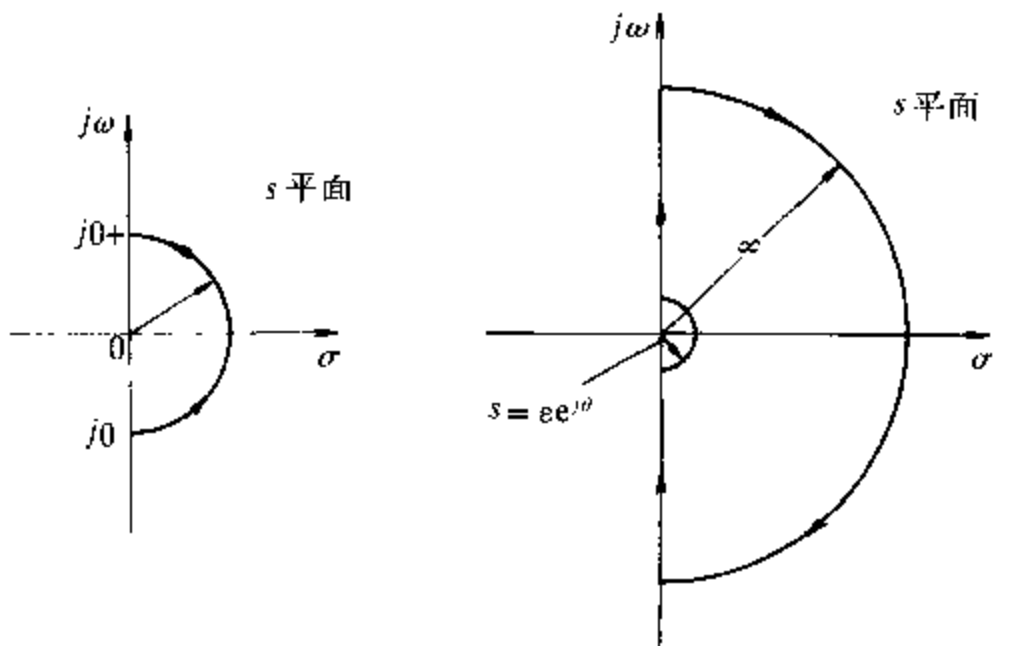


图 5-6 s 平面上避开位于原点的极点和零点的封闭曲线

如果 $G_1(s)$ 含有位于 $j\omega$ 轴上的极点和(或)零点, 则可以采用类似的方法进行分析。Nyquist 判据可概括为:

对于以 $G(s)$ 为传递函数的系统, 如果 $G_1(s)$ 在右半 s 平面上有 k 个极点, 则系统稳定的条件是: 当 s 顺时针通过按上述方法变化后的 Nyquist 回路时, $G_1(s)$ 的轨迹必须逆时针包围 $-1 + j0$ 点 k 次。

有时, 可能应用 $[G_1(s)]^{-1}$ 进行 Nyquist 分析更方便一些, 这时, 所达到的效果是一样的。因为对于

$$G(s) = \frac{G_2(s)}{1 + G_1(s)}$$

的分子和分母各除以 $G_1(s)$, 则可得

$$G(s) = \frac{\frac{G_2(s)}{G_1(s)}}{1 + \frac{1}{G_1(s)}}$$

5.3 Lyapunov 稳定性分析

对于大多数情况来说, Routh 稳定性分析和 Nyquist 稳定性分析已经足够, 但是, 有些更复杂的情况(如非线性情况等)还必须用更一般的办法——Lyapunov 第二方法。

前面对稳定性的定义是不严格的。在讨论 Lyapunov 第二方法以前, 先对稳定性概念本身进行讨论。

如果所研究的系统以

$$\dot{x} = f(x, t) \quad (5-2)$$

来表示。式中 x 为状态向量(n 维向量), $f(x, t)$ 也是 n 维向量。假设在给定的初始条件下式(5-2)有唯一解。

用 $\phi(t, x_0, t_0)$ 表示方程(5-2)的解, 其中当 $t = t_0$ 时, $x = x_0$, 即

$$\phi(t_0, x_0, t_0) = x_0 \quad (5-3)$$

在方程式(5-2)的系统中,对所有 t ,总存在着

$$f(x_e, t) = 0 \quad (5-4)$$

则称 x_e 为系统的平衡状态。如果系统是线性定常的,即

$$f(x, t) = Ax \quad (5-5)$$

且 A 中矩阵元 a_{ij} 不是时间的函数,则当 A 为非奇异矩阵时,系统只存在一个平衡状态。如果 A 为奇异矩阵,则系统存在有无穷多个平衡状态。对于非线性系统,可有一个或多个平衡状态,这些状态都对应于系统的常值解。平衡状态不由方程式(5-2)确定,而是由方程式(5-4)确定。

任意一个孤立平衡态都可通过坐标变换移到坐标原点处,即 $f(0, t) = 0$,因此,为简单起见,可假定平衡态在坐标原点。

下面来讨论 Lyapunov 意义下的稳定性。

我们用下式表示在平衡状态 x_e 周围,半径为 k 的球域:

$$\|x - x_e\| \leq k$$

式中 $\|x - x_e\|$ 叫作欧几里德范数,它等于

$$\|x - x_e\| = [(x_1 - x_{1e})^2 + (x_2 - x_{2e})^2 + \cdots + (x_n - x_{ne})^2]^{1/2}$$

设 $S(\delta)$ 是包含使

$$\|x_0 - x_e\| \leq \delta$$

的所有各点的一个球域,而 $S(\epsilon)$ 是包含使

$$\|\phi(t, x_0, t_0) - x_e\| \leq \epsilon \quad (t \geq t_0)$$

的所有各点的一个球域。

如果对应于每一个 $S(\epsilon)$, 都存在着一个 $S(\delta)$, 使得当 t 无限增加时,从 $S(\delta)$ 出发的轨迹不离开 $S(\epsilon)$, 那么方程式(5-2)系统的平衡状态 x_e 在 Lyapunov 意义下称为稳定的。实数 δ 与 ϵ 有关,通常也与 t_0 有关。如果 δ 与 t_0 无关,那么这种平衡状态叫作一致

稳定的

在上面的讨论中, $S(\epsilon)$ 的大小是由我们选择的, 对于稳定的平衡状态, 必须存在一个域 $S(\delta)$, δ 是 ϵ 的函数, 当 t 无限增加时, 在 $S(\delta)$ 内出发的轨迹总离不开域 $S(\epsilon)$ 。

如果平衡状态 x_e 在 Lyapunov 意义下是稳定的, 并且从域 $S(\delta)$ 出发的任意一个解当时间 t 无限增加时都不离开 $S(\epsilon)$, 而且收敛于 x_e , 则方程式(5-2)的系统的平衡状态 x_e 叫作渐近稳定的。

渐近稳定性是一个局部的概念, 确定渐近稳定性的最大范围是很必要的。对所有的状态(状态空间中的所有各点), 如果由这些状态出发的轨迹都保持渐近稳定性, 则平衡状态就叫作在大范围内渐近稳定的。也就是说, 如果方程式(5-2)的每一个解, 当 t 无限增大时都收敛于 x_e , 则系统的平衡状态 x_e 叫作在大范围内渐近稳定的。显然, 在大范围内渐近稳定性的必要条件是在整个状态空间中只有一个平衡状态。

如果对于某个实数 $\epsilon > 0$ 和任意一个实数 $\delta > 0$, 不管这两个实数有多小, 在 $S(\delta)$ 内总存在一个状态 x_0 , 使得由这一状态出发的轨迹脱离开 $S(\epsilon)$, 则平衡状态 x_e 是不稳定的。

对于二维平面情况, 上述稳定性、渐近稳定性和不稳定性可由图 5-7 来表示。

Lyapunov 意义下的稳定性是由一个纯量函数的正定性来判定的。如果对所有在域 Ω 中的非零状态 x , 有 $V(x) > 0$, 而在 $x = 0$ 处有 $V(0) = 0$, 则在域 Ω (域 Ω 包含状态空间的原点) 内的纯量函数 $V(x)$ 称为是正定的。

如果 $-V(x)$ 是正定的, 则 $V(x)$ 称为负定的。如果 $V(x)$ 除了在原点以及某些状态处等于零外, 在域 Ω 内的所有状态都是正定的, 那么 $V(x)$ 叫作正半定的; 如果 $-V(x)$ 是正半定的, 则 $V(x)$ 叫作负半定的。

例如, $V(x) = x_1^2 + x_2^2$ 是正定的; $V(x) = (x_1 + x_2)^2$ 是正半定的; $V(x) = -x_1^2 - (3x_1 + 4x_2)^2$ 是负定的; $V(x) = x_1x_2 + x_2^2$ 是不

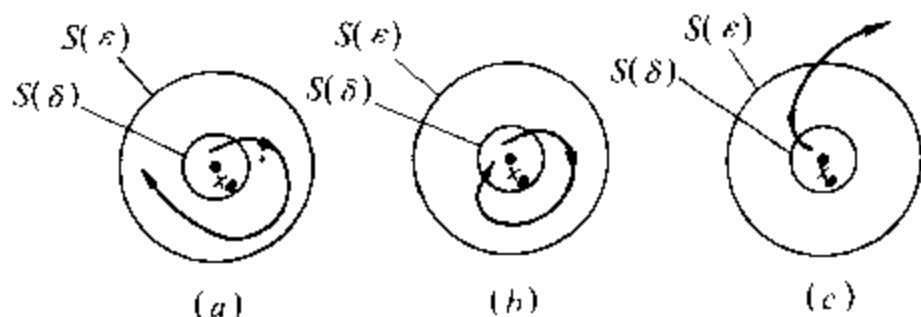


图 5-7 二维平面情况下的典型轨迹

(a) 稳定平衡状态的典型轨迹; (b) 渐近平衡状态的典型轨迹;

(c) 不稳定平衡状态的典型轨迹。

定的

用 Lyapunov 第二方法进行稳定性分析, 依赖于二次型纯量函数 $V(x)$, 例如

$$V(x) = x'Px =$$

$$(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} & \dots & p_{1n} \\ p_{21} & p_{22} & \dots & p_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ p_{n1} & p_{n2} & \dots & p_{nn} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \vdots \\ x_n \end{pmatrix}$$

这里 x' 为 x 的转置矩阵, P 为实对称矩阵。Sylvester 提出, 二次型 $V(x)$ 为正定的充要条件是矩阵 P 的所有主子行列式为正, 即

$$p_{11} > 0, \begin{vmatrix} p_{11} & p_{12} \\ p_{21} & p_{22} \end{vmatrix} > 0, \dots, \begin{vmatrix} p_{11} & p_{12} & \dots & p_{1n} \\ p_{21} & p_{22} & \dots & p_{2n} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ p_{n1} & p_{n2} & \dots & p_{nn} \end{vmatrix} > 0$$

如果 P 是奇异矩阵, 并且它的所有主子行列式为非负, 则 $V(x) = x'Px$ 是正半定的。

Lyapunov 第二方法由下面三个定理来表述:

定理1 假设系统的状态方程为

$$\dot{x} = f(x, t)$$

式中

$$f(0, t) = 0$$

如果存在一个具有连续的一阶偏导数的纯量函数 $V(x, t)$, 并且满足以下条件:

- ① $V(x, t)$ 是正定的;
- ② $V \cdot (x, t)$ 是负定的。

则在原点处的平衡状态是一致渐近稳定的。

此外, 如果随着 $\|x\| \rightarrow \infty$, 有 $V(x, t) \rightarrow \infty$, 则在原点处的平衡状态是在大范围内一致渐近稳定的。

定理2 假设系统由下式描述:

$$\dot{x} = f(x, t)$$

式中

$$f(0, t) = 0 \quad (t \geq t_0)$$

如果存在一个纯量函数 $V(x, t)$, 它具有连续的一阶偏导数, 且满足下列条件:

- ① $V(x, t)$ 是正定的;
- ② $V \cdot (x, t)$ 是负半定的;

③ $V \cdot [\phi(t, x_0, t_0), t]$ 对任意 $x_0 \neq 0$, 在 $t \geq t_0$ 时不恒等于零, 则在系统原点处的平衡状态是在大范围内渐近稳定的; 式中的 $\phi(t, x_0, t_0)$ 表示在 t_0 时从 x_0 出发的解。

定理3 假设系统由下列方程描述:

$$\dot{x} = f(x, t)$$

式中

$$f(0, t) = 0 \quad (t \geq t_0)$$

如果存在一个纯量函数 $W(x, t)$, 它具有连续的一阶偏导数而且满足下列条件:



① $W(x, t)$ 在原点的某一邻域内是正定的;

② $W \cdot(x, t)$ 在同样的邻域内是正定的。

则原点处的平衡状态是不稳定的。

下面用 Lyapunov 第二方法来对线性动态系统进行稳定性分析。

对于线性动态系统 $\dot{x} = Ax$, 式中 x 为状态向量, A 为 $n \times n$ 常数矩阵。假设 A 是非奇异矩阵, 则唯一的平衡状态在原点 $x = 0$ 处。对于这一系统, 取一个可能的 Lyapunov 函数, 如 $V(x) = x^* Px$, 式中 P 是一正定的 Hermite 矩阵(如 x 是实向量, 则可取正定的实对称矩阵)。 $V(x)$ 对时间的导数为

$$\begin{aligned} \dot{V}(x) &= \dot{x}^* Px + x^* P\dot{x} = \\ &= (Ax)^* Px + x^* PAx = \\ &= x^* A^* Px + x^* PAx = \\ &= x^* (A^* P + PA)x \end{aligned}$$

由于 $V(x)$ 取为正定, 对于渐近稳定性, 要求 $\dot{V}(x)$ 为负定的。所以必须有

$$\dot{V}(x) = -x^* Qx$$

式中

$$Q = -(A^* P + PA)$$

是正定的。因此对于上述系统的渐近稳定的充分条件是 Q 为正定。为了判定 $n \times n$ 矩阵的正定性, 可用 Sylvester 规则。

在判断 $\dot{V}(x)$ 时, 往往先指定一个正定的矩阵 Q , 然后检查由 $A^* P + PA = -Q$ 中所确定的 P 是否也是正定的。这比先指定一个正定的矩阵 P , 然后再检查 Q 是否也正定要方便得多。把上面的叙述可以归结为定理形式。

定理 4 设描述系统的方程为

$$\dot{x}' = Ax$$

式中 x 为 n 维状态向量, A 为 $n \times n$ 常系数非奇异矩阵。平衡状态 $x = 0$ 在大范围内渐近稳定的充要条件为: 给定一个正定的 Hermite 矩阵 Q , 存在一个正定的 Hermite 矩阵 P , 使

$$A'P + PA = -Q$$

则纯量函数 $x'Px$ 就是这个系统的 Lyapunov 函数。

在应用这一定理时, Q 是任意选定的, 最终结果与 Q 的选择无关。

为了确定 P 的元素, 可以使矩阵 $A'P + PA$ 和矩阵 $-Q$ 的各元素相等。为了确定矩阵 P 的元素 $p_{ij} = p_{ji}$, 就会导致有 $n(n+1)/2$ 个线性方程。如果用 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ 表示矩阵 A 的特征值, 各特征值不是特征方程的重根, 并且, 每两个根的和

$$\lambda_j + \lambda_k \neq 0$$

则矩阵 A 的元素就唯一地被确定。如果矩阵 A 表示一个稳定系统, 那 $\lambda_j + \lambda_k$ 的和总是不等于零的。

最方便的方法是选取 $Q = I$, 于是 P 的各元素可按下式确定

$$A'P + PA = I$$

然后检验 P 的正定性。下面举一个例子。

设二阶系统的方程为

$$\begin{pmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix}$$

显然, 原点为一个平衡状态。试确定该状态的稳定性。

设假定的 Lyapunov 函数为

$$V(x) = x'Px$$

式中 P 由下式确定

$$A'P + PA = -I$$

即

$$\begin{pmatrix} 0 & -1 \\ 1 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} \\ p_{12} & p_{22} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} \\ p_{12} & p_{22} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 & 1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -1 & 0 \\ -1 & -1 \end{pmatrix}$$

将矩阵方程展开,可得联立方程组

$$-2p_{12} = -1$$

$$p_{11} - p_{12} - p_{22} = 0$$

$$2p_{12} - 2p_{22} = -1$$

从方程组解出 p_{11} 、 p_{12} 、 p_{22} 可得

$$\begin{pmatrix} p_{11} & p_{12} \\ p_{12} & p_{22} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 1 \end{pmatrix}$$

为了验算 P 的正定性,按 Sylvester 准则来检验各主行列式:

$$p_{11} = \frac{3}{2} > 0, \quad \begin{vmatrix} p_{11} & p_{12} \\ p_{12} & p_{22} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \frac{3}{2} & \frac{1}{2} \\ \frac{1}{2} & 1 \end{vmatrix} > 0$$

可见 P 是正定的,因此在原点处的平衡状态是在大范围内渐近稳定的,其 Lyapunov 函数为

$$V = x'Px = \frac{1}{2}(3x_1^2 + 2x_1x_2 + 2x_2^2)$$

$$\dot{V} = -(x_1^2 + x_2^2)$$

5.4 色散关系

因果律是自然界的基本定律。在因果律的基础上由 Kramers 和 Kronig 得出的色散关系,在光学、电介质物理及量子场论等中有

很重要的应用。1945年, Bode把色散关系应用在线性电路上, 称为 Kramers-Kronig 关系, 简称 K-K 关系或 K-K 变换。Bode 在推导 K-K 关系时的 4 个条件是^[2]:

①因果性。系统的响应仅仅是由于外加的扰动引起的, 而不是由环境噪声引起的。

②线性。系统的扰动/响应之间的关系由线性微分方程来表达, 也就是说, 阻抗或传递函数与外界扰动信号的形状和大小无关。

③稳定性。系统必须是稳定的, 即在外界扰动移去后, 系统能回复到原来的状态。

④阻抗或传递函数的值在 $\omega \rightarrow 0$ 和 $\omega \rightarrow \infty$ 时必须是有有限, 在中间频率区中必须是 ω 的连续有限函数。

K-K 变换表达式为

$$Z'(\omega) - Z'(\infty) = \left(\frac{2}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{xZ''(x) - \omega Z''(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (5-6)$$

$$Z'(\omega) - Z'(0) = \left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \left[\frac{\omega}{x} Z''(x) - Z''(\omega) \right] \frac{1}{x^2 - \omega^2} dx \quad (5-7)$$

$$Z''(\omega) = - \left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{Z'(x) - Z'(\omega)}{x^2 - \omega^2} dx \quad (5-8)$$

$$\theta(\omega) = \left(\frac{2\omega}{\pi}\right) \int_0^{\infty} \frac{\ln |Z(x)|}{x^2 - \omega^2} dx \quad (5-9)$$

式中 Z' 、 Z'' 为阻抗的实部和虚部, θ 为其相角。

Tyagai 和 Kolbasov 等于 1972 年首先把 K-K 关系应用于电化学系统。K-K 关系联系了阻抗的实部和虚部, 它告诉我们, 阻抗的实部和虚部不是独立的, 而是相互依赖的。如果在全部频率范围内了解了阻抗的实部, 便可同时知道其虚部, 反之亦然。同时, 因为

K-K 关系是由自然界中的基本定律因果律推导而得的,因此它有很强的普遍适用性。可以通过对实测阻抗数据之间的互洽性的检验来判断实验结果的可靠性。

由于实测的实验数据是有限的,本书作者应用了梯形面积求和的近似法直接得到 K-K 关系的数值积分,得到了很好的结果^[10]。

但是,在对电化学系统实际应用 K-K 变换时,有些系统却并不满足这一关系^[11-12]。因此,对于 K-K 变换在电化学系统中的适用性,必须仍从因果律出发作进一步的讨论。

Kramers 和 Kronig 推导的原始的色散关系式为^[13]

$$\alpha'(\omega) = \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{s \alpha''(s)}{s^2 - \omega^2} ds \quad (5-10)$$

$$\alpha''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\alpha'(s)}{s^2 - \omega^2} ds \quad (5-11)$$

式中 $\alpha(s)$ 和 $\alpha(\omega)$ 为复变量 s 和 ω 的响应函数, s 为哑变量, ω 为角频率, α' 和 α'' 分别表示响应函数的实部和虚部, P 表示积分取主值。

K-K 关系成立的最根本前提是解析函数所满足的 Riemann-Cauchy 条件,它把复变函数的实部和虚部有机地联系在一起,在此基础上可用 Cauchy 积分来建立色散关系。

K-K 关系成立的必要充分条件是:

- ① $\alpha(\omega)$ 的所有极点均在实轴的下方;
- ② $\alpha(\omega)/\omega$ 沿处于复平面上半平面中一个无限半圆周上的积分为零,实际上,只要当 $|\omega| \rightarrow \infty$ 时 $\alpha(\omega)$ 一致地趋于零便已足够;
- ③ 对于实的 ω , $\alpha'(\omega)$ 是偶函数, $\alpha''(\omega)$ 是奇函数。

条件①实际上反映了系统的稳定性。条件②只要求高频极限下 $\alpha(\omega)$ 趋于零,对低频极限没有要求,这是值得注意的,因为交流阻抗谱在低频下往往发散。实际上,式(5-10)、式(5-11)与式(5-6)~式(5-9)是等价的,用 Kramers-Kronig 提出的 3 个条件来讨论式(5-6)~式(5-9),比 Bode 条件更根本一些。对于条件

③, 可以证明, 若 $Z(\omega)$ 为由

$$Z = \frac{K}{1 + j\omega T}$$

或

$$Z = \frac{K(1 + j\omega T_2)}{1 + j\omega T_1}$$

形式的因子所组成, 便可满足。式中 T, T_1, T_2 和 K 为实常数。

以下对电化学系统的各种不同的等效电路分别进行讨论, 所用等效元件分别为电阻 R 、电容 C 、电感 L 、常相角元件 Q 、Warburg 阻抗 W 、双曲正切阻抗 T 和双曲余切阻抗 O 。等效元件串联时, 相应符号并列, 并加圆括号(在不致引起混淆时省略), 如 RC 串联简写为 (RC) 或 RC , 等效元件并联时则加方括号, 如 $[RC]$ 表示 RC 并联。Randles 等效电路可表示为 $R_s[C_d Z_F]$, 式中 R_s 为溶液电阻, C_d 为双层电容, Z_F 为法拉第阻抗。一般 Z_F 可进一步表示为 $R_{ct}W$, 式中 R_{ct} 为电荷传递电阻, W 为 Warburg 阻抗:

① RC $Z = R - j \frac{1}{\omega C}$, 极点在原点, 不符合条件①, 不满足 K-K 关系;

② RL $Z = R + j\omega L$ 同上;

③ $[RC]$ $Z = \frac{R}{1 + j\omega RC}$ 满足 K-K 关系, $R_1[CR_2]$ 等亦能满足;

④ $[RL]$ $Z = \frac{j\omega RL}{R + j\omega L}$ 满足 K-K 关系, $R_1[LR_2]$ 等亦能满足;

⑤ Randles 等效电路 $R_s[C_d Z_F]$, 若 Z_F 为纯电阻已讨论, 若 Z_F 为 $(R_{ct}W)$, 由于在低频极限下可近似地表示为

$$Z' = R_s + R_{ct} + A\omega^{-1/2}$$

$$Z'' = 2A^2 C_d^{-1} + A\omega^{-1/2}$$

式中 A 为与系统有关的常数。这两个式子不符合条件③,故 K-K 关系不适用。

对于扩散层厚度为有限的过程, Z_F 为 $(R_{ct}T)$, 其中 T 为双曲正切元件, 其阻抗 Z_T 为

$$Z_T = A(j\omega)^{-1/2} \tanh[B(j\omega)^{-1/2}]$$

式中 A 、 B 为与系统性质有关的常数(见 1.3.3 节)。在 1.3.3 节中已经讨论, 在频率较高时, $Z_T = Z_W$, 在低频区, Z_T 相当于电阻 $R = AB$ 和电容 $C = B/3A$ 的并联元件。由于 Warburg 阻抗在高频时相当于没有浓度极化的情形, 所以当 Z_F 为 $(R_{ct}T)$ 时, K-K 关系是适用的。

对于双曲余切元件 O , Z_O 为

$$Z_O = A(j\omega)^{-1/2} \coth[B(j\omega)^{-1/2}]$$

(见 1.3.3 节), 在高频下, $Z_O = A(j\omega)^{-1/2} = A(2\omega)^{-1/2}(1-j) = Z_W$, 与 Warburg 阻抗相接近, 在低频下, 可表示为一个阻容串联的复合元件, 故不满足 K-K 变换的条件。

常相角元件 Q 的情况比较复杂, 若在 Nyquist 图中为一压扁的圆, 则满足 K-K 关系。

必须注意的是, 阻抗与导纳在 K-K 变换的适用性上是不同的。对于 (RC) , 阻抗不满足 K-K 变换, 导纳却能满足; 反之, 对于 $[RC]$, 阻抗满足 K-K 变换, 导纳却不能满足。在 1.4 节中曾讨论了 Damaskin 的等效电路 (RC) 与 $[R_p C_p]$ 的转换关系, 利用这一关系, 不满足 K-K 关系的等效电路可以转换成满足 K-K 关系的等效电路来进行处理。

对于 1.2.3 节讨论的多个时间常数的过程, 在 Nyquist 图中为第一象限中多个相切的半圆或在第四象限有封闭的感抗弧的情形, 都能满足 K-K 关系。但若在 Nyquist 图中出现低频发散, 则 K-K 关系不能满足。

一般说来, $Z(j\omega)$ 的表达式可表示为

$$Z(j\omega) = K \prod_{j=1}^m \prod_{i=1}^m \frac{(1 + j\omega T_i)}{(1 + j\omega T_j)}$$

式中的 T_i 、 T_j 均大于 0, 则 $n \leq m$, 则 K-K 关系可成立。

参 考 文 献

- 1 H Nyquist. Bell System Tech. J. 1932, 11: 126
- 2 H W Bode. Network Analysis and Feedback Amplifier Design. Princeton; D. van Nostrand Company Inc, 1945
- 3 R De Levie. J. Electroanal. Chem. 1970, 25: 257
- 4 I Epelboin, C Gabrielli, J C Lestrade. Rev Gén Electr. 1970, 79: 669
- 5 I Epelboin, C Gabrielli, M Keddam(ed). J Electrochem Soc. 1972, 119: 1632
- 6 I Epelboin, C Gabrielli, M Keddam. In Comprehensive Treatise of Electrochemistry. New York, Plenum Press: 1984
- 7 A Jouanneau, M Keddam, M C Petit. Electrochimica Acta. 1976, 21: 287
- 8 Cattarin S, Tributsch H. J. Electrochem. Soc. 1990, 137: 3475
- 9 曹楚南. Electrochim Acta. 1990, 35: 837
- 10 史美伦. 同济大学学报. 1994, 22(3): 346
- 11 D D Macdonald, Urquidi M-Macdonald. J Electrochem Soc. 1985, 132: 2316
- 12 H Shih, F Mansfeld. Corros Sci. 1985, 28: 933
- 13 史美伦. 同济大学学报. 1996, 24 (4)

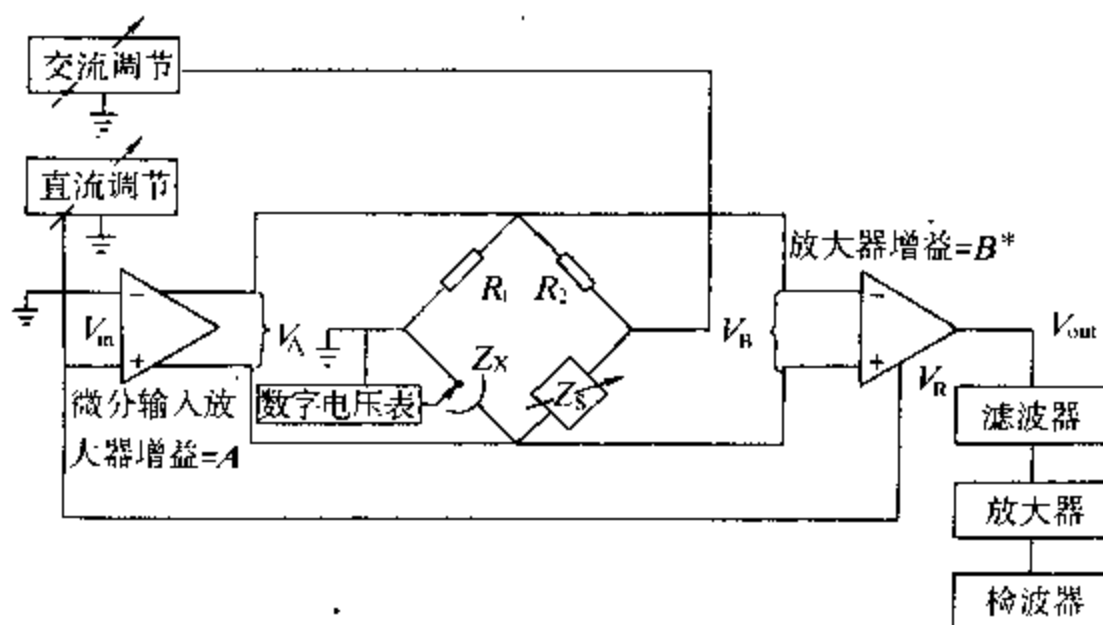
第六章 交流阻抗谱的测量与数据处理

6.1 频域测量

数字计算机应用以前,在电化学实验中测量的都是模拟信号,阻抗测量是在频域中进行的。早期应用的有电桥法和 Lissajous 法。

6.1.1 电桥法^[1-2]

在电化学测量中应用电桥法时一般都要要求在交流信号上叠加直流极化。在早期的 Wheatstone 电桥基础上,应用运算放大器的音频电桥如图 6-1 所示。



$$*V_{out} = BV_R - V_R = (AB - 1)V_{in}. \text{ For } AB = 1, V_{out}(DC) = 0.$$

图 6-1 高频电桥示意图

Z_1 为 R_1 和 C_1 串联, 调节 Z_1 使电桥平衡, 此时被测阻抗 Z_x 可由下式得到

$$Z'_x = \left(\frac{R_1}{R_2} \right) R_x$$

$$Z''_x = \left(\frac{R_1}{R_2} \right) / \omega C_1$$

由于寄生电容和阻抗的非线性, 在高频时电桥有较大误差, 应用 Wagner 接地后可使寄生电容降低, 使测量频率可达 10^5 Hz 。

一般零点检测系统由放大器、滤波器和交流伏特计组成。当被测阻抗的电阻成分和电抗成分的数量级相同时, 零点检测较为灵敏。但对于电化学系统来说, 低频时容抗占主导地位, 因此, 在低频时零点检测效果较差。

另外, 由于系统的非线性, 低频时二次谐波的干扰也影响了测量的准确性。因此, 需用相敏检波(PSD)来代替。

在这一类音频电桥上, 直流极化的叠加受到限制, 因为电桥要求被测系统是两电极的, 而电化学系统往往要求是三电极的。

图 6-2 所示的变压器比例臂电桥可降低高频时的寄生电容。

变压器比例臂电桥对寄生电容不敏感, 如图 6-3 所示, C_1 、 C_2 、 C_3 不会产生测量误差, 但高频时变压器比例臂电桥在变压器上产生的串联漏电感引起的测量误差与频率成正比。在低频时, 输入变压器和输出变压器使测量池产生电流和电压, 因此产生检测信号。当频率降低时, 检测信号亦随着降低, 当低于 100 Hz 时, 这一效应就较显著了。

变压器比例臂电桥的直流限制也和前述的音频电桥相同。

Berberian 和 Cole 改进了上述电桥, 其电桥如图 6-4 所示。其外部可调电阻和电容分别为 R_1 和 C_1 , R' 和 R'' 为内部固定电阻。从图 6-4 可见

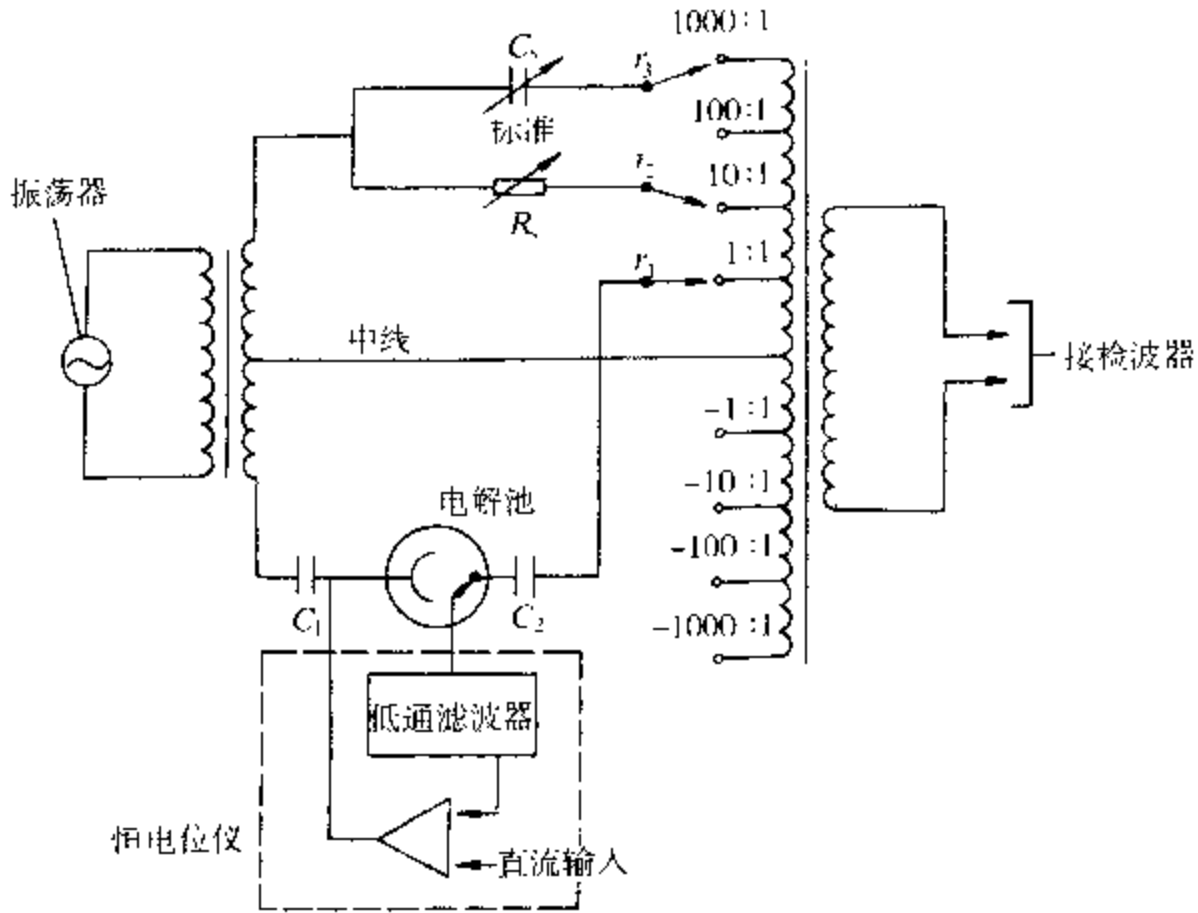


图 6-2 可控制直流电位的变压器比例臂电桥

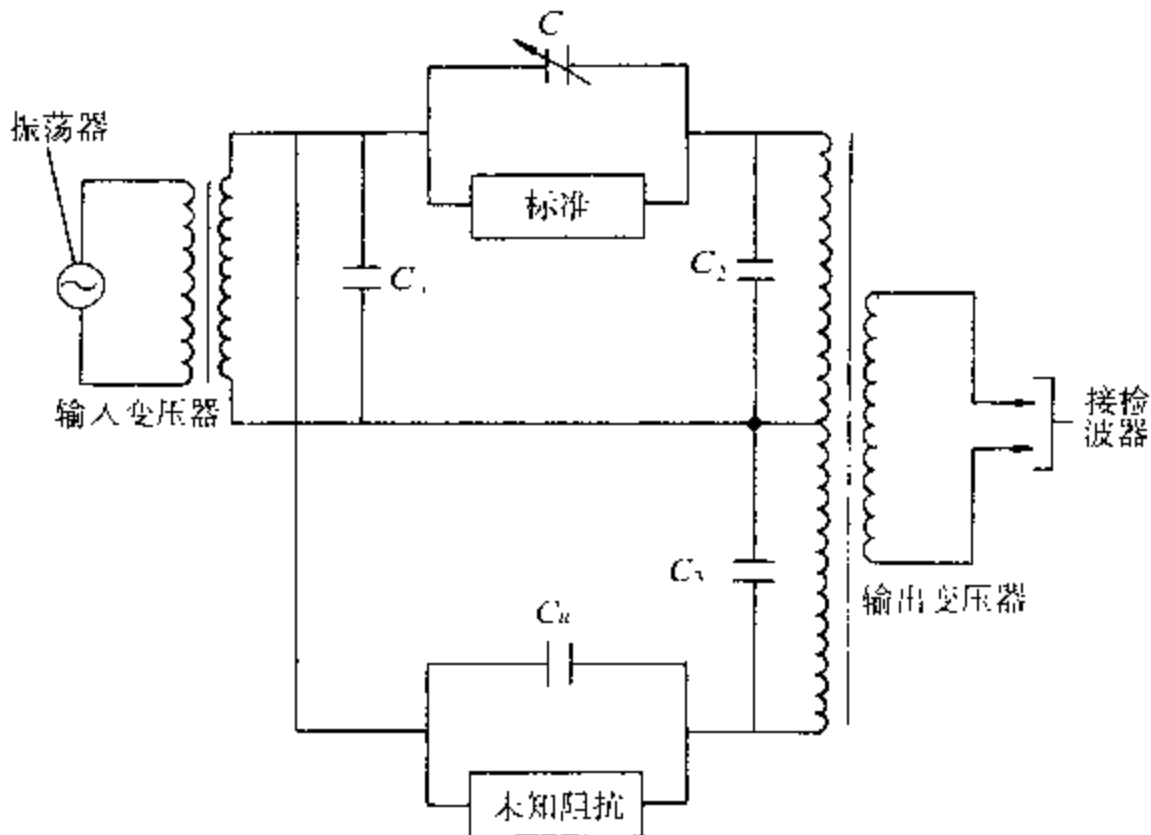


图 6-3 变压器比例臂电桥的寄生电容效应

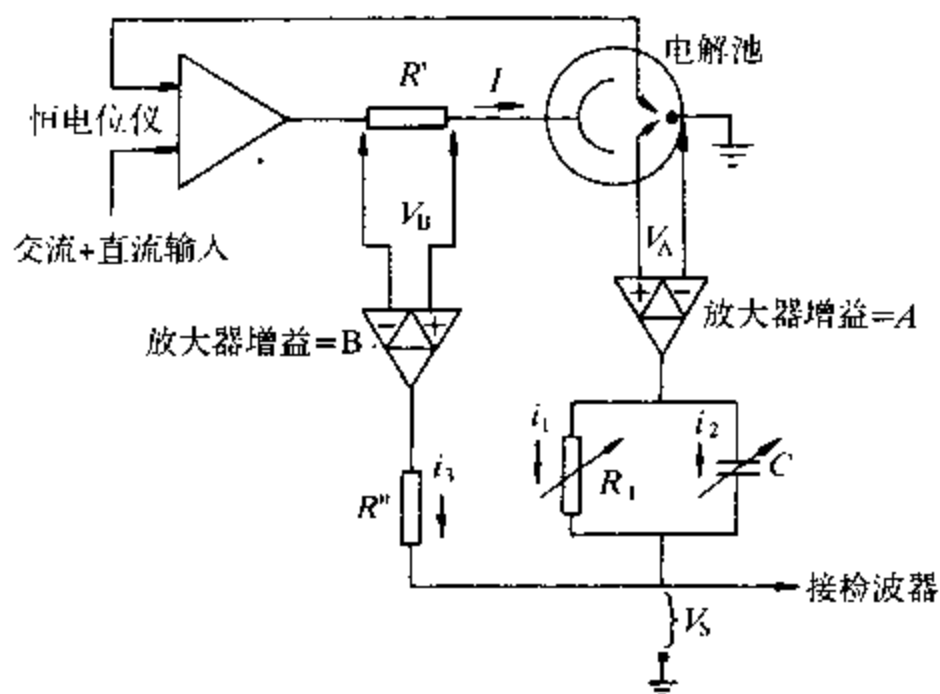


图 6-4 改进的 Berberian-Cole 电桥

$$i_1 + i_2 + i_3 = 0$$

$$i_1 = AV_A/R_1 \quad (V_A = IZ)$$

$$i_2 = AV_A(j\omega C) \quad (V_A = IZ)$$

$$i_3 = BV_B/R' \quad (V_B = -IR')$$

式中 Z ——工作电极和参比电极之间的阻抗(Ω);

I ——流过测量池的电流(A)。

因此在平衡点

$$BIR'/R'' = AIZ/R_1 + AIZ(j\omega C)$$

消去 I , 可解得

$$Z = \frac{BR'R_1}{AR''} \frac{(1 - j\omega R_1 C)}{1 + \omega^2 R_1^2 C^2}$$

Berberian-Cole 电桥是一个三电极测量系统,工作电极可以直接控制。这一电桥在低频工作时性能较佳,但其高频误差较大。

6.1.2 Lissajous 图形法

如果把正弦波电压信号和正弦波电流响应信号分别输入示波器或 X-Y 记录仪的 X 轴和 Y 轴,由于电压信号和电流信号之间的相位差,在示波器屏幕或 X-Y 记录仪上出现一个椭圆图形——Lissajous 图形。

如果 X 轴输入的电压信号为

$$V_x = V_m \sin \omega t \quad (6-1)$$

Y 轴输入的电流信号(经电阻 R 后测量电阻两端的电压降)为

$$\begin{aligned} V_y &= RI_m \sin(\omega t + \theta) = V'_m \sin(\omega t + \theta) = \\ &V'_m (\sin \omega t \cos \theta + \cos \omega t \sin \theta) \end{aligned} \quad (6-2)$$

式中 $V'_m = RI_m$ 。把式(6-1)中的 $\sin \omega t$ 代入式(6-2),并取 $\cos \omega t = \sqrt{1 - \sin^2 \omega t}$, 可得

$$V_y = V'_m \left(\frac{V_x}{V_m} \cos \theta + \sqrt{1 - \frac{V_x^2}{V_m^2}} \sin \theta \right)$$

将上式移项并两边平方,整理后得

$$\frac{V_y^2}{(V'_m \sin \theta)^2} - \frac{2V_x V_y \cos \theta}{V_m V'_m \sin^2 \theta} + \frac{V_x^2}{(V_m \sin \theta)^2} = 1 \quad (6-3)$$

这是一个椭圆方程,它是一个经旋转一定角度的椭圆。该椭圆 V_x 的最大值为 V_m , V_y 的最大值为 V'_m 。

$$Z = \frac{e}{eR} R = \frac{(e' + je'')}{(e'_R + je''_R)} R$$

由于电化学系统在测量时线性条件的限制,输入信号振幅必须很小,这样,噪声便会对测量产生干扰。因此,必须应用相敏检波技术。电压的实部和虚部可以通过相敏检波器(PSD)与一参比信号进行比较来直接测量。

相敏检波技术包括两部分:

- ①相乘;
- ②时间平均。

相乘是把输入的正弦波信号 e_i 与一参比的方波信号 e_{ref} 相乘。参比方波信号 e_{ref} 可用其 Fourier 分量来表示

$$e_{ref} = \frac{4}{\pi} \left[\sin(\omega_r t) + \frac{1}{3} \sin(3\omega_r t) + \frac{1}{5} \sin(5\omega_r t) + \dots \right] \quad (6-4)$$

若输入信号为 $e_i = A \sin(\omega_i t + \theta)$, 则两信号相乘后的输出为

$$e_{mux} = e_{ref} e_i = \frac{2|A|}{\pi} \left\{ \cos[(\omega_i - \omega_r)t + \theta] + \frac{1}{3} \cos[(\omega_i - 3\omega_r)t + \theta] - \frac{1}{3} \cos[(\omega_i + 3\omega_r)t + \theta] + \dots \right\} \quad (6-5)$$

在一般实验条件下, ω_r 与 ω_i 出自同一信号源, 即 $\omega_i = \omega_r$, 此时, 相乘后的输出为

$$e_{mux} = \frac{2|A|}{\pi} \left[\cos\theta - \cos(2\omega_r t + \theta) - \frac{1}{3} \cos(-2\omega_r t + \theta) - \frac{1}{3} \cos(4\omega_r t + \theta) + \dots \right] \quad (6-6)$$

在 $V_s = 0$ 时, $V_x = V_n$, 代入上式可得

$$\sin\theta = \pm \frac{V_n}{V_m}$$

同样,在 $V_1 = 0$ 时, $V_2 = V'_n$, 可得

$$\sin\theta = \pm \frac{V'_n}{V'_m}$$

对于大多数电化学系统,复阻抗呈容抗性,上式应取负值:

$$\theta = -\arcsin^{-1} \frac{V'_n}{V'_m} = -\arcsin^{-1} \frac{V'_n}{V'_m}$$

复阻抗的模为

$$|Z| = \frac{V_m}{I_m} \frac{V'_m}{V'_m} R$$

由此可求得复阻抗的实部 Z' 和虚部 Z'' 。

由于低频时的漂移,低于 1Hz 时很难达到 1% 的精度。频率稍高时,输入噪声使电化学阻抗的 Lissajous 图形发生畸变,如图 6-5 所示。



图 6-5 由输入噪声引起的 Lissajous 图形的畸变

和 Lissajous 图形相仿的是在同一坐标轴上输入电压和电流来比较其波形的方 法,一般可用双线示波器(用双线记忆示波器更好)或双笔 X-Y 记录仪。把电流和电压作为 Y_1 和 Y_2 输入,以 X 轴为时间轴,这样便可同时记录到电流和电压随时间的变化图。从图上可以方便地求得电压和电流之间的相位差,并可得到电流和电压的幅值 I_m 和 V_m ,这是最原始的方法,用这一方法计算复阻抗极不方便。

6.1.3 直接测量法—相敏检波^[3]

直接测量法直接分别测量电压信号和电流信号。

在式(6-6)中只有第一项与时间无关,如果应用时间平均电路,以后各项均为零,只有

$$e_{\text{输出}} = \frac{2}{\pi} A \cos \theta \quad (6-7)$$

这显然是一相敏直流输入电压,在 $\theta = 0$ 时达到极大。

由于式(6-5)在 $\omega_r \neq \omega_i$ 时的时间平均为零,因此相敏检波器的输出是选频的。重要的例外情况是 $\omega_i = 3\omega_r, 5\omega_r, 7\omega_r$ 等,也就是输入信号的奇次谐波的情况,但随着谐波次数的上升,其贡献越来越小。

时间平均可用模拟方法,亦可用数字方法来完成。对于大多数商品仪器均用模拟低通平滑电路,在仪器面板上用旋钮来调节时间常数。这样的设计比较简单,且便于高频操作。一般的高频上限为 10^5 Hz ,低频极限为 $0.5 \sim 10 \text{ Hz}$ 。在这一频率范围内测量精度可达 0.1% 。用数字积分法可把低频限降至 10^{-3} Hz 。

6.1.4 自动频率响应分析^[4~6]

在阻抗测量时用直接方法可比电桥法快得多。使用数字解调和相敏检波,只需测量一个循环。但是,对于不稳定系统,如腐蚀系统等,若要一个频率一个频率地逐点测量,PSD的方法还是不够的。现在已经发展了自动数字解调的频率响应分析技术,并已有商品生产。例如,EG&G Princeton Applied Research Corporation 出品的 1025 型频率响应检测仪 FRD。该仪器的简单原理如图6-6所示。

FRD 把被测信号同时与互相正交的两个同步参比信号关联,这两个同步的参比信号一个称为在相的,用正弦波来表示,另一个是正交的,用余弦波来表示。如被测信号为 $S(t)$,正弦波扰动信号为

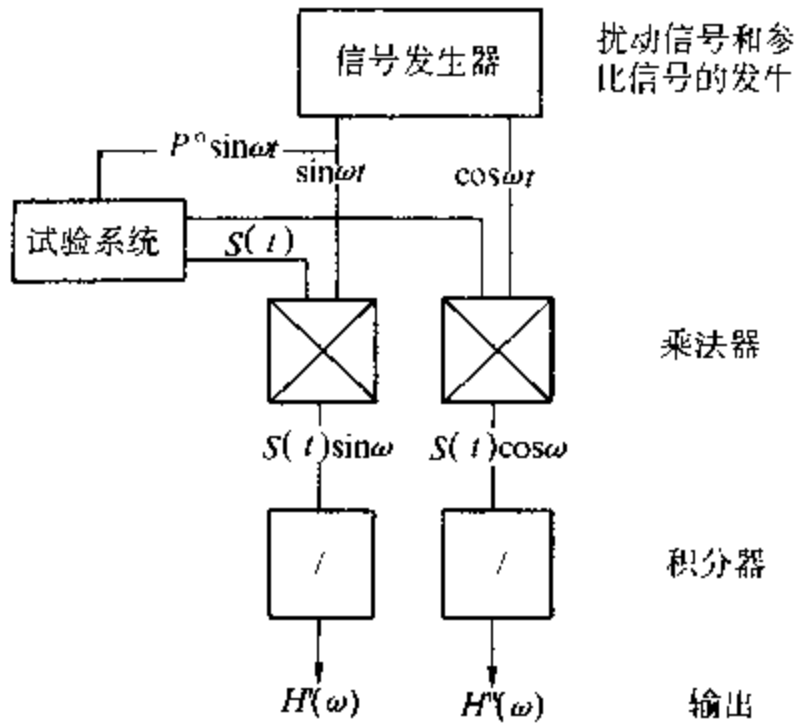


图 6-6 频率响应检测仪的简单原理

$$P(t) = P_0 \sin \omega t$$

此处 P_0 为其振幅, ω 为其角频率。两者通过乘法器后为

$$S(t) = P_0 |Z(\omega)| \sin[\omega t + \theta(\omega)] + \sum_m A_m \sin(m\omega t + \theta_m) + N(t) \quad (6-8)$$

式中 $|Z(\omega)|e^{j\theta(\omega)}$ 为测量池的传递函数, 上式中的第一项为基波。由于电化学系统是非线性的, 因此, 其响应中存在高次谐波。最后一项为环境噪声和仪器噪声。

阻抗的实部和虚部可通过下面两个积分获得

$$H'(\omega) = \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \sin \omega t dt \quad (6-9)$$

$$H''(\omega) = \frac{1}{T} \int_0^T S(t) \cos \omega t dt \quad (6-10)$$

把式(6-8)代入式(6-9)和式(6-10), 可得

$$\begin{aligned}
 H'(\omega) = P | Z(\omega) | & \int_0^T \sin[\omega t + \theta(\omega)] \sin \omega t dt + \\
 & \frac{1}{T} \int_0^T \sum_m A_m \sin(m\omega t + \theta_m) \sin \omega t dt + \\
 & \frac{1}{T} \int_0^T N(t) \sin \omega t dt \quad (6-11)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 H''(\omega) = P | Z(\omega) | & \int_0^T \sin[\omega t + \theta(\omega)] \cos \omega t dt + \\
 & \frac{1}{T} \int_0^T \sum_m A_m \sin(m\omega t + \theta_m) \cos \omega t dt + \\
 & \frac{1}{T} \int_0^T N(t) \cos \omega t dt \quad (6-12)
 \end{aligned}$$

如果噪声是完全随机的,则式(6-11)和式(6-12)的最后一项积分为零。如果对正弦波扰动的 N_f 个周期进行积分,则其等效滤波器为

$$\Delta f / f_1 = 1 / N_f \quad (6-13)$$

式中 f_1 为中心频率, Δf 为带宽。从上式可见,进行积分的周期数 N_f 越大,则噪声消除越好,但其代价是数据收集时间太长,对于不稳定系统来说,将会影响测量结果。

对于式(6-11)和式(6-12)中的高次谐波项,其积分可展开为

$$\begin{aligned}
 \int_0^T \sin(m\omega t + \theta_m) \sin \omega t dt = \\
 \cos \theta_m \int_0^T \sin \omega t \sin m\omega t dt - \sin \theta_m \int_0^T \sin \omega t \cos m\omega t dt
 \end{aligned} \quad (6-14)$$

$$\int_0^T \sin(m\omega t - \theta_m) \cos \omega t dt =$$

$$\cos \theta_m \int_0^T \cos \omega t \sin m\omega t dt - \sin \theta_m \int_0^T \cos \omega t \cos m\omega t dt$$

(6-15)

因为

$$\int_0^{k\pi} \sin nx \sin mx dx = \begin{cases} 0, & \text{如 } m, n \text{ 为整数, } m \neq n, \\ k\pi/2 & \text{如 } m, n \text{ 为整数, } m = n \end{cases}$$

$$\int_0^{k\pi} \sin nx \cos mx dx = \begin{cases} 0, & \text{如 } m, n \text{ 为整数, } m + n \text{ 为偶数} \\ 2k\pi / (m^2 - n^2), & \text{如 } m, n \text{ 为整数, } m + n \\ & \text{为奇数} \end{cases}$$

因此,只要使积分的时间为 2π 的整数倍,可使式(6-14)和式(6-15)的谐波项恒等于零。这样,仪器便可有效地消除谐波。于是,从积分器中实部和虚部的输出分别为

$$H'(\omega) = P | Z(\omega) | \cos[\theta(\omega)]$$

$$H''(\omega) = P | Z(\omega) | \sin[\theta(\omega)]$$

由此可得阻抗的实部和虚部。

以上是 FRD 测量阻抗的基本原理。对于阻抗测量的高次谐波技术(如解调技术、互调技术等,见第二章 2.4 节及交流极谱,见第三章),FRD 中可通过将参比信号乘入乘法器来得到。高次谐波技术对于研究非线性系统是十分有用的。

6.2 时域方法^[7~8]

时域方法就是分别测量电压 V 和电流 I 随时间变化的规律,

然后再从时域转成频域,从它们在频域的商求得阻抗或导纳。

时域方法的优点是快捷和准确。由于数学计算机的发展,计算工作可以很快地进行。

由于电化学测量的都是模拟值,所以首先必须进行模数转换。在模数转换以后,通过计算机接口把信息转入微机进行处理。现在通用的接口是 IEEE-488,又称为万用接口(GPIB 即 General-purpose interface bus)^[9],可以把测量阻抗的恒电位仪/恒电流仪(如 EG&G PARC 出品的 273 型或 283 型)和 1025 型 FRD 通过万用接口直接接通微机。

时频转换是两种常用的积分变换,即 Laplace 变换

$$F(s) = \int_0^{\infty} F(t)e^{-st} dt$$

式中 $s = \sigma + j\omega$ 是复数, Fourier 变换为

$$F(j\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(t)e^{-j\omega t} dt$$

实际上,把 Laplace 变换中的变量 $s = \sigma + j\omega$ 取虚部,便可看到, Laplace 变换就是单向的 Fourier 变换。

电压 $V(t)$ 经 Fourier 变换后成为 $V(j\omega)$, 电流 $I(t)$ 经 Fourier 变换后成为 $I(j\omega)$, 其商

$$Z(j\omega) = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)}$$

便是交流阻抗。Laplace 变换和 Fourier 变换是线性积分变换^[10]

$$F(q) = \alpha \int_a^b K(t, q) F(t) dt$$

的特例,式中 $K(t, q)$ 为积分核。

从任意时域函数得到阻抗频率谱的整个过程分为两个步骤。首先是输入信号和响应信号在时间窗口的采样和记录,然后对它们进行积分变换并取商。对于 Fourier 变换,已经发展了两种计算

程序:离散 Fourier 变换(DFT)和快速 Fourier 变换(FFT)^[11]。只需对离散数据进行采样,便可很快得到交流阻抗的频率谱。

现在国内流行的阻抗测量仪器为 273 型或 283 型恒电位仪/恒电流仪与 5210 型锁相放大器或 1025 型频率响应检测仪(FRD 即 Frequency Response Detector)。273 型的测量频率从 $10^{-5} \sim 10^5 \text{Hz}$, 283 型从 $10^{-5} \sim 3 \times 10^7 \text{Hz}$ 。对电化学系统的测量来说, 10^5Hz 的高频已经足够,但对介电性质来说,最好能测得 MHz 级,即大于 10^6Hz 。273 型或 283 型恒电位仪/恒电流仪与 5210 型锁相放大器或 1025 型频率响应检测仪连接后,通过万用接口 GPIB 连通微机(PC/XT 或 AT),通过阻抗软件 M398(早期开发的 M378 或 M388 软件亦可用)可以进行自动测量、自动记录、自动数据和图形显示、自动数据处理和作图。图形可以选择 Bode 模图、Bode 相角图或 Nyquist 图来显示,亦可根据需要以导纳图或 Cole-Cole 图(电容的实部和虚部即介电常数的实部和虚部)形式来显示,还可显示为以 $\omega^{1/2}$ 为横坐标的图形,以便于对 Randles 情况进行分析。一般把系统的阻抗测量结果表示为等效电路,并求出各等效元件的参数(详见本章 6.3 节)。荷兰 Boukamp 提供了相应的软件 EQUIV-CRT 可以完成上述任务,该软件亦由生产 283 型恒电位仪/恒电流仪和 1025 型频率响应检测仪的 EG&G 公司提供,在该仪器上可直接利用该软件进行等效电路和等效元件的求取。

在交流阻抗的测量中,另一种常用的方法是测量交流极谱(见第三章),在 283 型恒电位仪/恒电流仪上可用 M270 软件进行各种电化学的直流测量,包括时间电位法、时间电流法、时间电量法、线性扫描法和循环伏安法等暂态方法,如能开发一种能把 M270 和 M398 结合在一起的软件,则还可以进行交流极谱的测量。

下面讨论用输入信号和输出信号的功率谱来得到传递函数的方法^[12]。

传递函数(或复阻抗)除了可用下式

$$G(j\omega) = \frac{V(j\omega)}{I(j\omega)} = \frac{F[V(t)]}{F[I(t)]} = Z(j\omega)$$

得到外,还可通过输入和输出的交叉功率谱来得到

$$G(j\omega) = \frac{P_{yx}(j\omega)}{P_{xx}(j\omega)} = \frac{S_y(j\omega) S_x^*(j\omega)}{S_x(j\omega) S_x^*(j\omega)}$$

式中 $F[\quad]$ 表示从时域函数到频域函数的 Fourier 变换, $P_{yx}(j\omega)$ 表示输入和输出的平均交叉功率谱, $P_{xx}(j\omega)$ 为输入的平均交叉功率谱, $S_x(j\omega)$ 和 $S_y(j\omega)$ 为输入和输出的线性谱, * 表示复共轭。

从上式可见,运算阻抗 $G(j\omega)$ 的信息包含在输入和输出的线性谱中,但在实践中它们很难计算。功率谱和交叉功率谱提供的信息相同,它们的计算却快得多。

功率谱的计算可通过相关函数来进行。对于时域的输入函数 $x(t)$ 和输出函数 $y(t)$,其自相关函数 R_{xx} 和互相关函数 R_{yx} 分别为

$$R_{xx} = \frac{1}{T} \int_0^T x(t)x(t+\tau)dt$$

$$R_{yx} = \frac{1}{T} \int_0^T x(t)y(t+\tau)dt$$

式中 T ——相关所需的时间间隔(s);

τ ——时间位移量或延时量(s)。

从本质上说,相关函数得到的是时间平均,但其信噪比大大改善,由此可见相关函数的意义。

相关函数与功率谱之间的关系为

$$P_{xx}(\omega) = F[R_{xx}(t)]$$

$$P_{yx}(\omega) = F[R_{yx}(t)]$$

因此,可以从自相关和互相关函数的 Fourier 变换来计算频域里的功率谱,从而可得传递函数或阻抗。Blanc 等^[13]、Barker^[14] 和 Bindra 等^[15] 最早利用随机噪声输入函数和内部发生噪声的相关技术来确定电化学阻抗。

6.3 数据处理

阻抗测量是一种准稳态的研究方法,在测量时必须首先确定被测对象所处的状态,往往需要通过同一个系统在不同状态下进行阻抗测量,并对系统在不同状态下的阻抗特征进行比较,以判断系统的性质或其工作特性。对系统在不同状态下的阻抗谱进行比较,已经作出定性的判断,这时,阻抗数据本身并不重要。

在需要使用阻抗数据作定量研究时,首先必须对阻抗数据的准确性和可靠性进行校验。除了进行重复测试外,一个重要的方法是应用 K-K 变换(见第五章)。对于不能进行重复测试的系统(例如,在测试的时间中,系统已发生较明显的变化,或者经过极化条件下的测试,系统的状态已不能恢复,例如腐蚀系统等),应用 K-K 变换作为校验数据的准确性和可靠性尤为重要。K-K 变换反映了阻抗谱中实部和虚部的内在联系。K-K 变换要求很多的实验数据,但实际情况往往不能满足要求,尤其在低频情况下更是如此。对于有限的阻抗数据,建议采用史美伦等的计算方法。

对于具体的数据处理方法,可以分成两大类:不用等效电路的方法和用等效电路的方法。

6.3.1 不用等效电路的方法

不用等效电路的方法是从 Bode 模图出发寻求阻抗的解析表达式(详见第四章)。在从 Bode 模图出发寻求阻抗的解析表达式时,必须首先确定系统是最小相位系统(见第四章)。对于一些简单的表达式如 $K(1 + j\omega T)^{\pm 1}$ 等,很容易讨论参数 K 、 T 与状态参量的关系(详见 5.1 节,其中 T 是时间常数或称弛豫时间)。

另外,从交流极谱法也可得到交流阻抗的解析式,其形式有时和直接进行阻抗测量略有不同(见第三章)。从暂态的直流方法可得 $i(t)$ 和 $E(t)$,经 Laplace 变换后得 $i(s)$ 和 $E(s)$,其商为运算阻抗或称 Laplace 阻抗。

6.3.2 应用等效电路的方法

应用等效电路来处理阻抗数据分两种情况：

①阻抗的等效电路是已知的,对于阻抗谱曲线形状比较简单的系统,可以从曲线形状直接得到等效电路的知识。对于一些比较简单的物理过程和化学过程,也可以从对该过程的知识出发,作出相应的等效电路,例如 Randles 等效电路等。对于已知等效电器的系统,阻抗数据可用于确定等效电路中的元件参数。

②阻抗的等效电路是未知的,要通过对阻抗数据的分析来求出最可能的等效电路,并求出该等效电器中各等效元件的参数。由于等效电路不是唯一的,通常可按串并相间的原则来确定其结构。所谓串并相间的原则,就是电阻、电容或电感等元件串联并联相间,可以用所谓“电路描述码”(Circuit Description Code 简称 CDC)描述的电路^[16]。

先讨论前一种情况。

对于溶液中的电化学系统,必然有电解液的电阻 R_{sol} 和电极/溶液界面的双层电容 C_d 。不论电化学系统所进行的电化学过程的具体情况如何,其阻抗统称为法拉第阻抗 Z_F ,这是一切电化学系统都有的三个等效元件,这一等效电路比 Randles 等效电路还简单一些,可表示为 $R_{sol}[C_d Z_F]$, Randles 等效电路中 Z_F 由 $(R_{ct} Z_w)$ 来表示。

Delahay 首先提出由实测阻抗数据求取 Z_F 的方法：

首先进行不存在电活性物质的平行试验,此时,没有法拉第过程,可直接测出 R_{sol} 和 C_d 。他假定加入电活性物质后 R_{sol} 和 C_d 不变。在加入电活性物质后测得阻抗为 $R_B - j/\omega C_B$,再来求得 R_s 和 C_s ,法拉第阻抗 $Z_F = R_s - j/\omega C_s$ 。首先从串联的 R_B 和 C_B 中减去 R_{sol} ,使串联电路为 R'_B 和 C_B ,再用 1.4 节中的 Damaskin 方法把 $(R'_B C_B)$ 变换成 $[R_p C_p]$,再把 C_p 变换成 $[C_d C'_p]$,减去 C_d 得 $[R_p C'_p]$,再转换成 $(R_s C_s)$ 即为 Z_F 。

Shuyters 改进了 Delahay 方法,把 Z_F 用 R_{ct} 和 Z_w 来表示。对于粗略的估计,只需用 Nyquist 图上半圆便可(详见第二章),从半圆

与实轴的高频交点可求取 $R_{\omega l}$, 从半圆的半径可求取 R_{ct} 等, Z_w 亦可用低频直线的截距来求取。下述解析方法是在 Delahay 方法基础上进行的, 在数值上可更好一些。

$$Z' = R_B = R_{\omega l} + \frac{R_s}{A^2 + B^2}$$

式中

$$A = (C_d/C_s) + 1$$

$$B = \omega R_s C_d$$

同样

$$Z'' = \frac{1}{\omega C_B} = \frac{B^2/\omega C_d + A/\omega C_s}{A^2 + B^2}$$

已知 $Z_w = \sigma \omega^{-1/2}(1-j)$, 因此

$$R_s = R_{ct} + \frac{\sigma}{\omega^{1/2}}$$

$$C_s = \frac{1}{\sigma \omega^{1/2}}$$

Randles 参数便可求出:

在 Sluyters 的工作中, 有时直接求电极导纳 Y_{el} 即 $Y_F + \omega C_d$ 。Sluyters 设计了很多从图解来求取电化学系统动力学参数的方法, 都可在计算机上进行互相的校验, 以使结果准确可靠。

首先, 以 $\omega^{-1/2}$ 为横坐标, 以 R_s 或 $\frac{1}{\omega C_s}$ 为纵坐标, 可得两条直线, 如图 6-7 所示。可用来校验系统是否 Randles 行为及数据是否可靠。

下面关于电极导纳 Y_{el} 的各关系式均可用来作图与校验。

$$Y'_{el} = \frac{\omega^{1/2}}{\sigma} \frac{p+1}{p^2+2p+2}$$

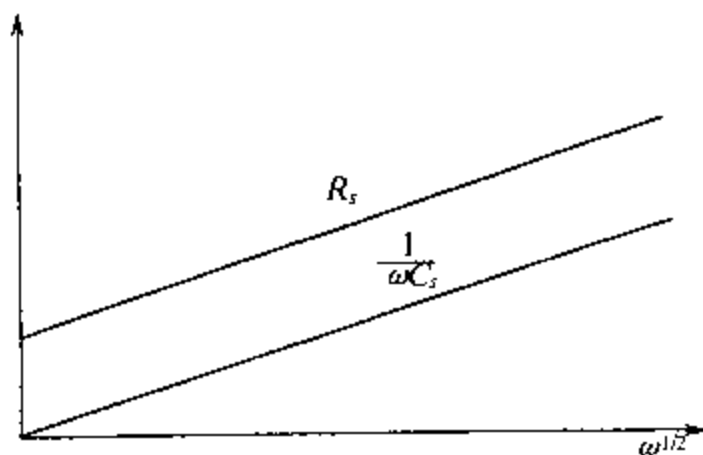


图 6-7 $\omega^{-1/2} - R_s$ 及 $\omega^{-1/2} - \frac{1}{\omega C_s}$ 图

$$Y''_{el} = \frac{\omega^{1/2}}{\sigma} \frac{1}{p^2 + 2p + 2} + \omega C_d$$

$$Y''_{el} - Y'_{el} = -\frac{\omega^{1/2}}{\sigma} \frac{p}{p^2 + 2p + 2} + \omega C_d$$

$$\frac{Y''_{el} - Y'_{el}}{\omega} = -\frac{1}{\sigma \omega^{1/2}} \frac{p}{p^2 + 2p + 2} + C_d$$

式中

$$p = p' \omega^{1/2}, p' = \frac{R_{ct}}{\sigma}$$

其所作各种图形为

① $\frac{Y'_{el}}{Y''_{el} - \omega C_d} = p + 1 = p' \omega^{1/2} + 1$, 对 $\omega^{1/2}$ 作图, 得一直线, 其斜

率为 $p' = \frac{R_{ct}}{\sigma}$, 如图 6-8 所示。

② $\frac{\omega^{1/2}}{Y'_{el}}$ 对 $\omega^{1/2}$ 作图, 当 $\omega^{1/2} \rightarrow \infty$ 时, 从斜率可得 R_{ct} , 如图 6-9 所示。

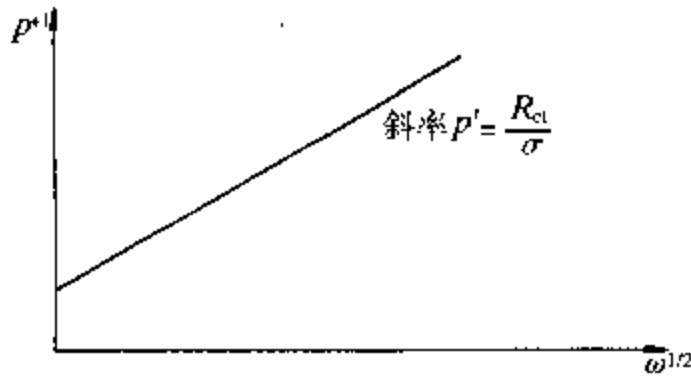


图 6-8 $\frac{Y'_{el}}{Y'_{el} - \omega C_d} - \omega^{1/2}$ 图

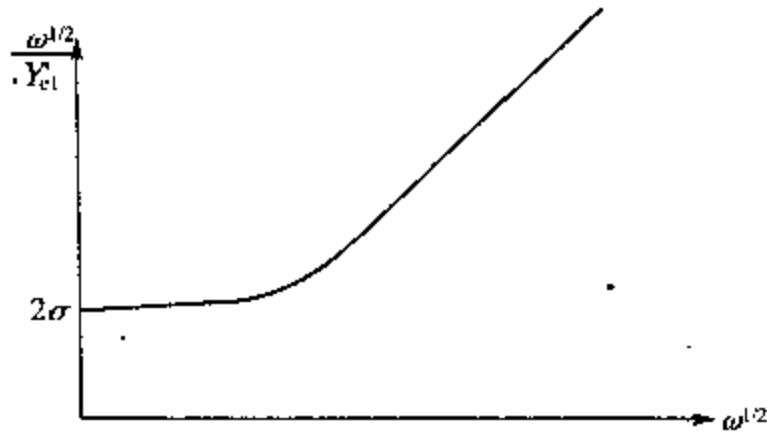


图 6-9 $\frac{\omega^{1/2}}{Y'_{el}} - \omega^{1/2}$ 图

③ Y'_{el} 对 $\omega^{1/2}$ 作图, 在高频极限为水平线, 其值为 $1/R_{cl}$ 。

6.3.3 电路描述码 (CDC)

电路描述码的基本假设是, 等效电路中的每一个元件都可视为一个有两个端点(而且只有两个端点)的黑盒, 元件的传递函数(即阻抗或导纳)为已知。元件可分为简单元件或复合元件。

简单元件的传递函数不能再进一步分解成各独立部分。一个简单元件与一个宏观物理过程有关, 例如材料的电阻 R 、双层电容 C 和表示扩散过程的 Warburg 阻抗 W 等。复合元件为一有内部结构的两端黑盒, 其内部由更高阶的简单元件和(或)复合元件经串联或并联构成。复合元件的阶为复合元件包含的盒子的编号,

包括该元件自身所处的盒子。因此,电路描述码只考虑可被分解为两端元件的情况。

在电路描述码中规定,两个或多个元件串联时把该元件连写在一起,例如 RC、RL、RCL 等,两个或多个元件并联时加上圆括号,如(RC)、(CL)等。这与我们在第五章中的规定不同。电路描述码把等效电路翻译成计算机程序能识别的语言。由于电路描述码是中并相间的,故规定并联为奇数阶,串联为偶数阶。电路描述码中的简单元件有以下七种:R、C、L、W、Q(常相角元件)、T(双曲正切元件)和 O(双曲余切元件)。

Boukamp^[17]的 EQUVCRT 软件用“支解”的方法来求取可能的等效电路。通常从阻抗谱的高频段开始支解。

如果认为有一个简单元件或复合元件串联在电路上,就在阻抗平面上减去这个简单元件或复合元件,并记下减去的简单元件或复合元件的参数值;如认为有一个简单元件或复合元件并联在电路上,就在导纳平面上减去这个简单元件或复合元件,并记下减去的简单元件或复合元件的参数值。这样,逐步支解直到剩下的阻纳数据中看不到相应的简单元件或复合元件为止。

在得出一个可能的等效电路后,按电路描述码的规定划分阶。最里面的括号阶数最高,对奇数阶计算导纳,对偶数阶计算阻抗,从里往外逐阶计算:

$$G_{k-1} = G_{k-1}^* G_{Tk}^{-1}$$

式中 k 为电路描述码中的阶数, G 视 k 的奇偶性为导纳或阻抗, G_{k-1}^* 为除去 k 阶元件后其余部分的阻纳。

阻抗谱曲线的拟合大多应用复数非线性最小二乘法 (CNLS)^[18] 来进行。一般先设定一与曲线形状相当的方程式,再选定各待定阻抗参数的初始值。将初始值代入曲线的方程中,计算出与各个实验点对应的计算值,以各实验点与其对应的计算值之差的平方和作为目标函数。由于阻抗数据是一复数,目标函数为

$$S = \sum_{i=1}^k w'_i (z'_i - Z'_i)^2 + w''_i [z''_i - Z''_i]^2$$

式中 k 为实验点数, w'_i 和 w''_i 分别为第 i 个实验点的权重, 如各实验点的可靠性相同, 可简单地取为 1, z_i 和 Z_i 分别为计算值和实验值。在得到目标函数后, 通过对各参数求偏导来求得使目标函数为极小时各参数应调整的值。在进行这一步计算时, 假设各参数的初始设定值已很接近应有的数值, 调整值很小, 调整后的计算值与实验值之差是调整值的线性函数。在这样的假定下, 由目标函数对各参数求偏导, 得到一组以各参数的调整值为变量的线性方程组, 解此线性方程组, 可得各个参数的调整值。然后按上述方法重复进行迭代, 每进行一次, 目标函数就变小一次, 直到两次迭代所得的计算结果基本相等为止。选择合适的参数初始值很重要, 它决定拟合时所需进行的迭代的次数。

在对各个参数求偏导时, 也要分别求出实部和虚部对参数的偏导。计算阻纳的偏导时要将其实部和虚部分别进行计算。若元件的参数用 c_i 表示, 则

$$\frac{\partial G'_{k-1}}{\partial c_i} = \frac{G''^2_k - G'^2_k}{G'^2_k + G''^2_k} \frac{\partial G'_k}{\partial c_i} - \frac{2G'_k G''_k}{(G'^2_k + G''^2_k)^2} \frac{\partial G''_k}{\partial c_i}$$

$$\frac{\partial G''_k}{\partial c_i} = \frac{G''^2_k - G'^2_k}{(G'^2_k + G''^2_k)^2} \frac{\partial G''_k}{\partial c_i} + \frac{2G'_k G''_k}{(G'^2_k + G''^2_k)^2} \frac{\partial G'_k}{\partial c_i}$$

式中 G'_k 表示第 k 阶复合元件阻纳的实部, G''_k 表示第 k 阶复合元件阻纳的虚部。同样, k 为奇数时, G_k 表示导纳; k 为偶数时, G_k 表示阻抗。偏导从参数为 c_i 的元件出现的那一阶复合元件算起。

参 考 文 献

- 1 J G Berberian, R H Cole. Rev Sci Instrum. 1969, 40:811
- 2 M C H Mckubre, D D Macdonald. In Comprehensive Treatise of Electro-Chemistry. New York: Plenum Press, 1984
- 3 M C H Mckubre, G J Hills. Sci Instrum. 1987, 7:613

- 4 C Gabrielli, M Keddah. *Electrochim Acta*. 1974, 19:355
- 5 R D Armstrong, A A Metcalfe. *J Electroanal Chem*. 1977, 88:187
- 6 C Gabrielli. *Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis*. England: Farnborough, 1981
- 7 W Smyrl, L L Stephenson. *J Electrochem Soc*. 1985, 132:1563
- 8 J B Macdonald. *J Appl Phys*. 1985, 58:1955
- 9 M Colloms. *Computer Controlled Testing and Instrumentation*. London: Pentech Press, 1983
- 10 E V Bohn. *The Transform Analysis of Linear Systems*. Mass.: Addison-Wesley Reading, 1963
- 11 D F Smith. *Anal Chem*. 1976, 48: 221A
- 12 P R Roth. *Hewlett Packard J*. 1970, 21:2
- 13 G Blanc, C Gabrielli, N Keddah. *Electrochim Acta*. 1995, 20:687
- 14 G Barker. *J Electroanal Chem*. 1969, 21:127
- 15 P Bindra, M Fleischmann, J W Oldham. *Faraday Discuss Chem Soc*. 1973, 56:180
- 16 B A Boukamp. *Solid State Ionics*. 1986, 20:31
- 17 B A Boukamp. *Solid State Ionics*. 1984, 11:39
- 18 Y T Tsai, D W Whitmore. *Solid State Ionics*. 1982, 7:129

第七章 在材料研究中的应用

7.1 单晶和多晶材料

在固体材料的交流阻抗研究中,必须注意用强度量代替广度量,即用复电导率 σ 和复电阻率 ρ 来代替 Y 和 Z ,因为样品大小不同,笼统地讨论其导纳和阻抗是没有意义的。复导纳率可以定义为

$$\psi = \sigma + j\omega\epsilon \quad (7-1)$$

式中 σ ——复电导率(S/m);

ϵ ——介电常数。

对于单晶材料, V 为沿任意方向施加的电压,按欧姆定律,则

$$i = \sigma E = \sigma \nabla V \quad (7-2)$$

式中 E ——电场强度(V/m);

∇V ——电位梯度。 i 和 ∇V 均为向量。

$$\begin{aligned} i_x &= \sigma_{11} \frac{\partial V}{\partial x} + \sigma_{12} \frac{\partial V}{\partial y} + \sigma_{13} \frac{\partial V}{\partial z} \\ i_y &= \sigma_{21} \frac{\partial V}{\partial x} + \sigma_{22} \frac{\partial V}{\partial y} + \sigma_{23} \frac{\partial V}{\partial z} \\ i_z &= \sigma_{31} \frac{\partial V}{\partial x} + \sigma_{32} \frac{\partial V}{\partial y} + \sigma_{33} \frac{\partial V}{\partial z} \end{aligned} \quad (7-3)$$

也就是说, i 的每一个分量都是 $\frac{\partial V}{\partial x}$ 、 $\frac{\partial V}{\partial y}$ 、 $\frac{\partial V}{\partial z}$ 的线性函数, σ 是一个 3×3 阶张量,它可以用 3×3 阶矩阵表示。上面的式子,也可简写

为

$$(i_x, i_y, i_z) = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial V}{\partial x} \\ \frac{\partial V}{\partial y} \\ \frac{\partial V}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (7-3')$$

σ 矩阵就是第四章中的传递矩阵, 可称为导纳矩阵。选取适当晶轴, 可使 σ 对角化

$$(i_x, i_y, i_z) = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{\partial V}{\partial x} \\ \frac{\partial V}{\partial y} \\ \frac{\partial V}{\partial z} \end{pmatrix} \quad (7-4)$$

σ 矩阵是一个复矩阵, 可写为

$$\sigma = \sigma' + j\sigma'' \quad (7-5)$$

式中 σ' 和 σ'' 均为 3×3 阶矩阵。 σ 的逆矩阵 σ^{-1} 为阻抗矩阵 ρ

$$\sigma^{-1} = \rho = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}^{-1} \quad (7-6)$$

$$\sigma\rho = I$$

I 为单位矩阵。

单晶的晶型存在稳定性问题, 往往在不同温度有不同的稳定晶型, 在一定温度下发生相变。对于在某一温度下不稳定的晶型, 可以加入稳定剂使其稳定(详见 7.3 节 ZrO_2 固体电解质陶瓷)。

用第五章中的 Lyapunov 第二方法, 可以从 σ 矩阵出发对其稳定性进行讨论。

对于多晶, 存在着晶粒间界。在多晶固体中, 交流阻抗谱与固体的微结构密切相关, 因此是了解固体微结构的探针。作为例证, 将在 7.3 节陶瓷电解质 ZrO_2 和 $\beta - Al_2O_3$ 中讨论。早在 1969 年, Bauerle^[11] 就开始从事这方面的研究工作。交流阻抗谱的工作往往和扫描电镜的工作结合在一起, 来确定多晶固体的微结构。这方面的工作包括研究晶粒和晶粒间界的结构, 一个分散相分散在一个连续相中等。交流阻抗谱工作的特点是往往要根据被研究系统的特点首先提出模型和相应的等效电路。早在 1881 年, Maxwell 已经提出了两相混合物电导的模型。

对于多相系统, i 相的复导纳率 ψ_i 定义为

$$\psi_i = \sigma_i + j\omega\epsilon_i$$

式中 ψ_i 、 σ_i 和 ϵ_i 等都是频率 ω 的函数。笼统地说, 两相系统的微结构可用图 7-1 等效电路来表示。

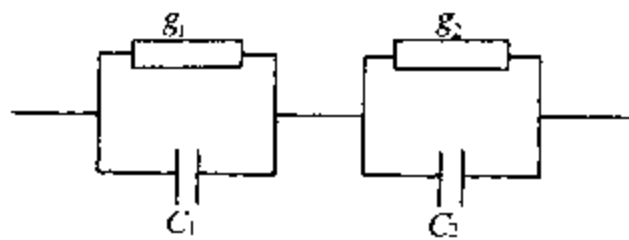


图 7-1 两相微观结构的等效电路

可把它整个看成是复合元件, 称为 Voigt 元件。图中 g_1 、 g_2 为电导, C_1 、 C_2 为电容。

7.1.1 层模型

最早描述两相混合物电性质的模型是 Maxwell 的串联层模型: 两相按层堆积, 平行于测量电极。每相总厚度正比于其体积分数 x_1 和 x_2 。串联层模型可用下式表示

$$\psi_i^{-1} = x_1\psi_1^{-1} + x_2\psi_2^{-1} \quad (7-7)$$

或

$$\rho_t = x_1 \rho_1 + x_2 \rho_2 \quad (7-8)$$

式中 ψ_t 和 ρ_t 分别为总导纳和总阻抗。串联层模型相当于图 7-2 的等效电路, 其中

$$\begin{aligned} g_1 &= \sigma_1/x_1, & g_2 &= \sigma_2/x_2 \\ c_1 &= \epsilon_1/x_1, & c_2 &= \epsilon_2/x_2 \end{aligned} \quad (7-9)$$

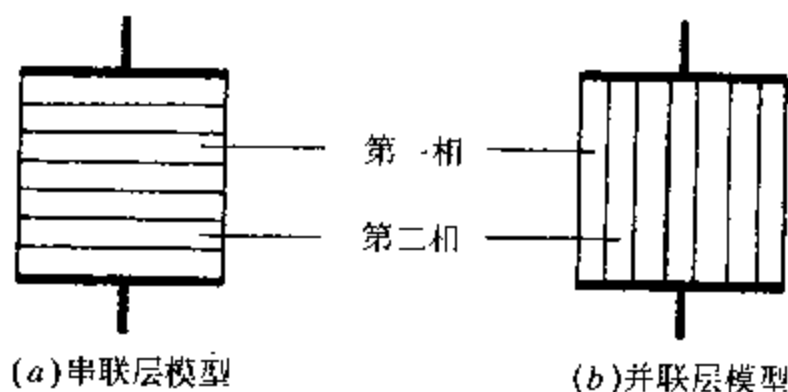


图 7-2 两相的串联层及并联层模型

这一模型的阻抗谱和模谱包含两个半圆。这两个半圆的直径在阻抗谱中分别为 g_1^{-1} 、 g_2^{-1} , 在模谱中分别为 c_1^{-1} 、 c_2^{-1} 。在实践中, 阻抗谱和模谱的图形都不易分解。将两相的时间常数分别定义为 $\tau_1 = c_1/g_1$ 和 $\tau_2 = c_2/g_2$, 如果两相的 c_1 和 c_2 相差很大, 则它们在阻抗谱里是两个分离很好的弧; 如果两相的 g_1 和 g_2 相差很大, 则它们在模谱里分离得很好。

除了串联层模型以外, 还有并联层模型或称平行层模型^[2], 它们层的堆积垂直于电极。对于并联层模型, 复导纳率 ψ_t 服从线性混合规律。

这两个模型描述了两种极端情况, 其中没有一个相是连续的, 因此与陶瓷的微结构相差甚远。后来, Beekmans 和 Heyne^[3] 提出了第三个层模型, 称为砖层模型^[4-6], 见图 7-3。它是由立方晶粒堆砌而成, 晶粒之间由上平面的晶粒间界分开。每一晶粒的大小为 D , 晶粒间界的厚度为 d , $d \ll D$ 。晶粒间界相的体积分数

为 $3d/D$ 。假定电流为一维的, 电流在晶粒角上的弯曲忽略不计, 这样, 电流只能沿着两条途径进行: 通过晶粒并穿过晶粒间界, 或者是沿着晶粒间界(见图 7-3(b))。前者的电导率为 σ_{gi} , 后者的电导率为 σ_{gb} , 根据两者的相对大小, 可以决定电流主要沿哪一条途径。

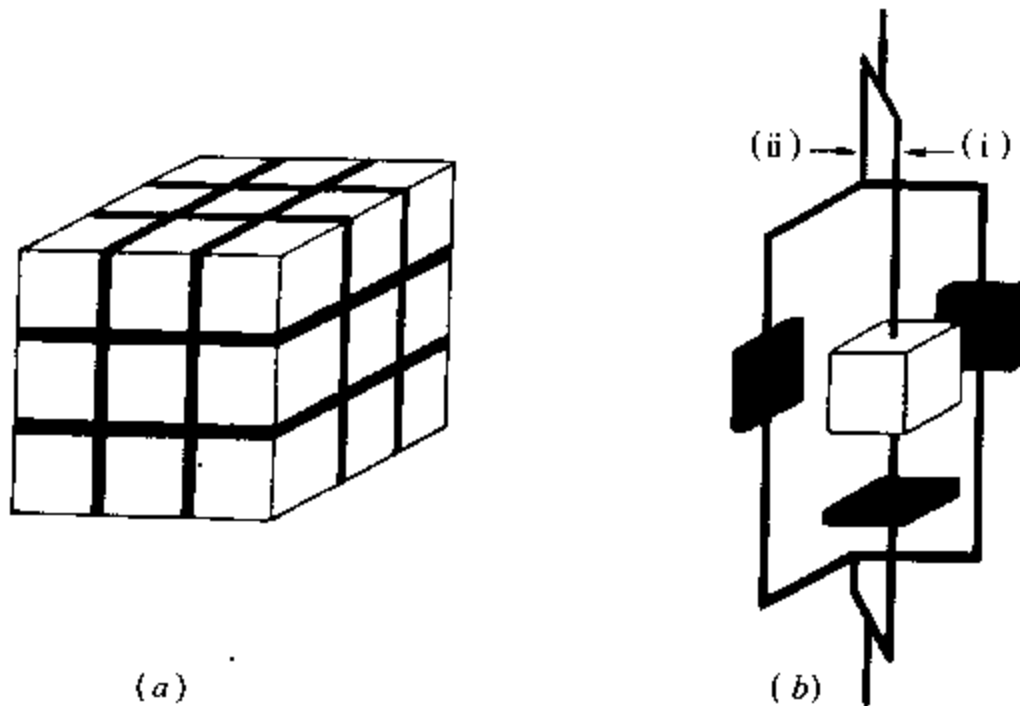


图 7-3 两相陶瓷的砖层模型

(a) 晶粒内部与晶粒间界; (b) 电流的路径。

(i) 通过晶粒和晶粒间界; (ii) 沿晶粒间界。

对于第一种情况, $\sigma_{gi} \gg \sigma_{gb}$, 沿晶粒间界的电导可以忽略, 电流通过晶粒并穿越晶粒间界, 其行为可用复阻抗率来表示:

$$\rho_t = \rho_{gi} + \frac{x_{gb}}{3} \rho_{gb} \quad (7-10)$$

对于第二种情况, $\sigma_{gi} \ll \sigma_{gb}$, 电导以沿晶粒间界为主, 复导纳为

$$\psi_t = \psi_{gi} + \frac{2}{3} x_{gb} \psi_{gb} \quad (7-11)$$

Näfe^[7]认为, 多晶的性质可用不同的 σ_{gi}/σ_{gb} 比例由两种不同的路径组成的网络来表示, 因此, 多晶的复电导率为

$$\psi_i = \left(\psi_{gi}^{-1} + \frac{x_{gb}}{3} \psi_{gb}^{-1} \right)^{-1} + \frac{2}{3} x_{gb} \psi_{gb}$$

对于 $\sigma_{gi} \gg \sigma_{gb}$, 砖层模型等价于串联层模型, 但必须考虑晶粒间界电阻, 其权重为 $1/3$, 这实际上只考虑了电流在晶粒间界三个方向中的一个。因此, 砖层模型的等效电路就是图 7-1, 只需把参数定为

$$\begin{aligned} g_{gi} &= \sigma_{gi}, & c_{gi} &= \epsilon_{gi} \\ g_{gb} &= 3\sigma_{gb}/x_{gb}, & c_{gb} &= 3\epsilon_{gb}/x_{gb} \end{aligned} \quad (7-12)$$

在此基础上, 可得晶粒内部电容、晶格间界电容和体积分数之间的关系式:

$$x_{gb} = 3 \frac{c_{gi} \epsilon_{gb}}{c_{gb} \epsilon_{gi}} \quad (7-13)$$

或者表示成晶粒大小 D 和间界厚度 d 之间的关系:

$$\frac{d}{D} = \frac{c_{gi} \epsilon_{gb}}{c_{gb} \epsilon_{gi}} \quad (7-14)$$

这一关系建立了电性质和微结构之间的联系。这样, 可以比较从电性质得到的晶粒间界厚度和从显微镜实测的厚度。晶粒间界的体积分数 x_{gb} 很难用电子显微镜来观察, 一般可用式 (7-13) 估计, 只需假定其中 $\epsilon_{gb} = \epsilon_{gi}$ 。在实践上, 往往因为对 ϵ_{gb} 估算的不确定性, 在估算晶粒间界厚度时造成很大的变动。

一般把 g_{gi} 称为晶粒内部电导, g_{gb} 称为晶粒间界电导。对于砖层模型, $d \ll D$, 因此, g_{gi} 就是晶粒内部的微观电导。相反, 由于 x_{gb} 很小, g_{gb} 一般比 σ_{gb} 高 $100 \sim 1000$ 倍, 因此, g_{gb} 可以大于 g_{gi} , 这并不意味着 σ_{gb} 大于 σ_{gi} 。

对于第二种情况, 如果电流主要沿晶粒间界而行, 则砖层模型等价于并联层模型, 但需考虑晶粒间界项的权重为 $2/3$ 。在这种情况下, 阻抗图或模图中只有一个圆弧, 因此不能得到微结构的信

息

因此,在单用阻抗谱的基础上,便可区分晶粒导电但晶粒间界是阻塞的和晶粒导电很差但晶粒间界导电良好这两种情况。

综上所述,可见 Nafe 提出的方程把两种极端情况融为一体,将晶粒和晶粒间界之间电导比为很大和很小的情况都包括了进去。但这一模型是否可用于整个 σ_{gi}/σ_{gb} 比的范围还不清楚。

上述砖层模型假定在个别晶粒之间有一连续的晶粒间界。但在很多情况下,当 $\sigma_{gi} > \sigma_{gb}$ 时,从经验上发现两个不同电导率的活化能是相同的或是相近的。在此基础上, Bauerle 假定,在晶粒间界上有些区域,其间晶粒间的接触良好, Bauerle 把这些区域称为“捷径”。图 7-4 为两相陶瓷的捷径模型。图 7-4(a) 为两个晶粒被不连续晶粒间界所分离的图示。图 7-4(b) 为 Bauerle 提出的串联等效电路。由图中可见,导电离子在传导时在晶粒和晶粒间界部分地受到了阻塞, g_{ep} 分路是一条捷径。由于 $\epsilon_{gb} \approx \epsilon_{gi}$, 晶粒间小的接触并不明显影响 c_{gb} 。

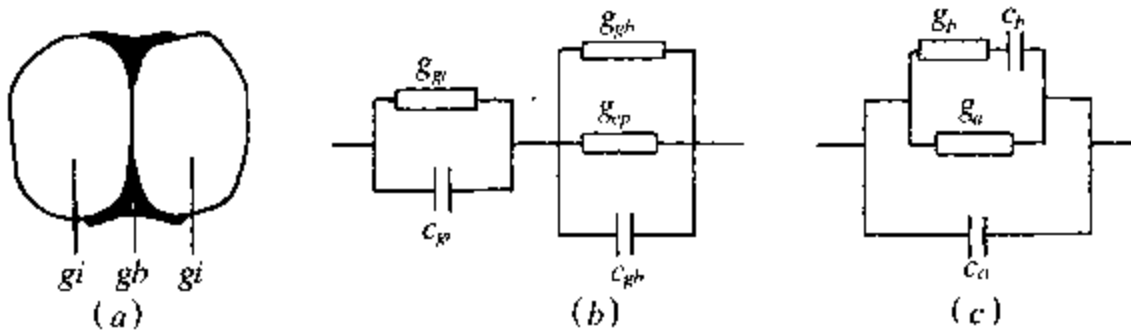


图 7-4 两相陶瓷的捷径模型

Schouler^[8]提出如图 7-4(c)所示的另一等效电路。他把离子流分成两条途径,一条途径(g_b, c_b)被电容器阻塞,另一条途径(g_a)未受阻塞。受阻塞的离子流所占的比例为

$$\beta = g_b / (g_a + g_b) \quad (7-15)$$

显然,图 7-4(b)和(c)的两种等效电路是等价的,因此比值 β 可表示为串联模型的相应值:

$$\beta = r_{gb} / (r_{gi} + r_{gb}) \quad (7-16)$$

这两个模型都解释了 r_{gi} 和 r_{gb} 在一定温度范围内活化能相同。但这两个模型究竟何者合理,应视具体情况而定:如果晶粒间界完全被第二相所覆盖,晶粒间只在少数几个点上相互接触,则图 7-4(b)所示的 Bauerle 模型是合理的;反之,如果晶粒间界相是孤立的,覆盖度很低,则图 7-4(c)所示的等效电路是合理的。

7.1.2 有效介质模型^[9]

上述层模型的优点是简洁明了,但它对复相介质中电流分布的假定过分理想化。若考虑电流分布的实际情况,则可提出另一种模型——有效介质模型。有效介质模型最初由 Maxwell 提出。一个复导纳率为 ψ_{eff} 的连续介质称为有效介质,介质的一部分被一包含相 1 和相 2 两个相的复相系统所替换,如果电流分布不因此而改变, ψ_{eff} 可以写成 ψ_1 和 ψ_2 的函数。此时的 ψ_{eff} 可写成总复导纳率 ψ_t 。

Maxwell 首先提出这一模型,他假定相 2 为球状粒子,相 1 是连续的,相 2 分散在相 1 中。他讨论了这种系统的直流电导。Wagner 把这一模型推广到复电导的情况。

Maxwell-Wagner 模型给出的复电导率的表达式如下

$$\psi_t = \psi_1 \frac{2\psi_1 + \psi_2 - 2x_2(\psi_1 - \psi_2)}{2\psi_1 + \psi_2 + 2x_2(\psi_1 - \psi_2)} \quad (7-17)$$

虽然这一表达式比层模型相应的表达式要复杂得多,但它适于描述复相介质的阻抗谱。这一模型的缺点是不能提出相对应的等效电路。在这一模型中假定相 2 分散在相 1 中,但相 2 的浓度较小。图 7-5(a)和(b)为 $x = 0.25$ 时的阻抗图和模图。模图比阻抗图更能反映微结构的实质。

应用有效介质概念,Brailsford 和 Hohnke^[9] 提出了另一种模型。他们把 Maxwell-Wagner 模型中许多小球分散在连续相中改为两个同心球,里面的球表示晶粒内部,半径为 r_2 ,外面的球壳为晶粒间界,半径为 r_1 。因此,晶粒间界的体积分数为 $x_2 = 1 - (r_2/r_1)^3$ 。

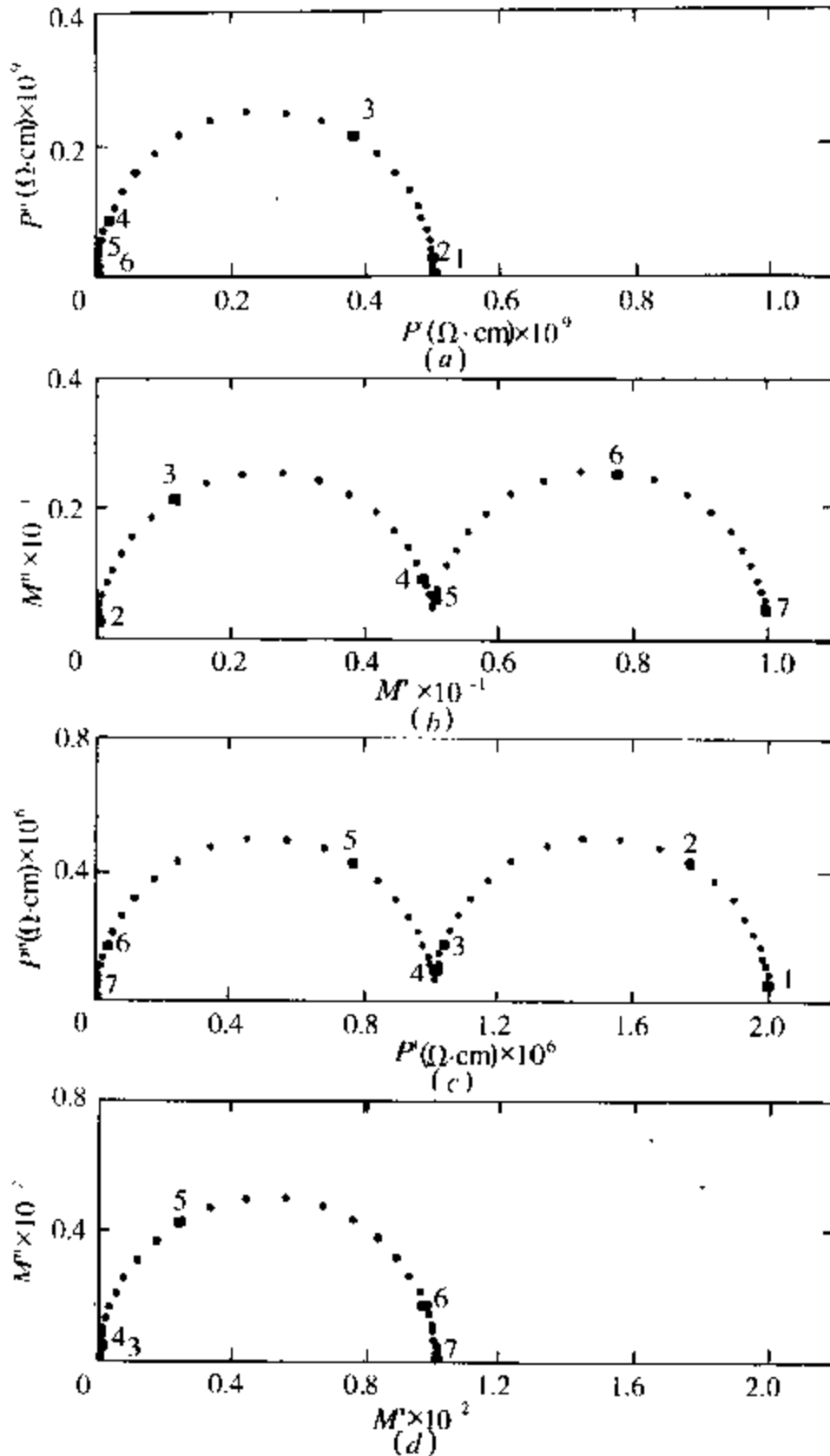


图 7-5 在有效介质模型基础上的两相微结构的模拟复阻抗谱和模谱(输入参数见表 7-1)
 (a)、(b)第一相中含 25% 体积第二相的球状颗粒;
 (c)、(d)第二相的球状颗粒被第一相的壳层所包围。

Brailsford 和 Hohnke 给出的 ψ_i 的表达式为

$$\psi_i = \frac{3\psi_2 - 2x_1(\psi_2 - \psi_1)}{3 + x_1(\psi_2 - \psi_1)/\psi_1} \quad (7-18)$$

此式与 Maxwell-Wagner 的表达式不同,以体积分数 x_1 来表示。当 $x_1 \rightarrow 0$ 和 $\psi_2 \gg \psi_1$ 时,此式即成为砖层模型;当 $x_1 \rightarrow 1$ 和 $\psi_1 \gg \psi_2$ 时,此式也是砖层模型的表达式。

对于电解质陶瓷来说,晶粒间界相的体积分数很小,两相的电导率相差很大,尤其是晶粒内电导往往大于晶粒间界相的电导,即 $\sigma_{gi} \gg \sigma_{gb}$ 。在这种情况下,晶粒的几何形状虽然不同,但所得结果是一样的。这说明晶粒的形状只对晶粒间界性质和等效电路参数有很小的影响。因此,应用交流阻抗谱方法作为材料特征的判断是很实用的。根据这一模型做得的模拟复阻抗谱和模谱见图 7-5(c)和(d)。

表 7-1 图 7-5 模拟微结构的等效电路参数

体积分数 x_2	ϵ_1 ($\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$)	ϵ_2	c_1 F/cm	c_2	ϵ_1/ϵ_2	c_1/c_2
0.25	2×10^{-9}	10^{-6}	1.8×10^{-13}	1.8×10^{-13}	2×10^{-3}	1
0.997	10^{-6}	10^{-6}	8.8×10^{-10}	8.8×10^{-13}	1	997

从图可见,对于揭示微结构特征来说,究竟使用阻抗谱还是使用模谱更方便,要视两相的比例而定。如果高电导分散相所占的体积分数较小,阻抗谱用处不大,模谱能很好地反映微结构的特征;相反,如果连续的晶粒间界相所占的体积分数较小,则复阻抗谱给出的结果较好。

对于 $\sigma_{gi} \ll \sigma_{gb}$ 的情况,如果晶粒内孔的体积分数为 x_p ,则可得下式

$$g_{gi} = \frac{\sigma_{gi}}{1 + \frac{3}{2}x_p} \quad (7-19)$$

分布在晶粒间的孔对晶粒间界电导有很大影响,故

$$g_{gb} = \frac{3\sigma_{gb}}{x_{gb} \frac{3}{2} x_p} \quad (7-20)$$

比较式(7-19)、式(7-20)和式(7-12)可见,孔的存在改变了阻抗谱中弧的直径:晶粒内孔隙率改变晶粒弧的直径,晶粒间孔隙改变晶粒间界弧的直径。但孔的存在并不在阻抗谱中产生新的弧。所以,孔的存在虽然影响阻抗谱,但是不能从阻抗谱图中判断孔的类型和程度。要想从阻抗谱了解孔的性质,除非事先了解在没有孔的情况下晶粒和晶粒间界的电性质,这实际是不大现实的。

从图7-5的模拟阻抗曲线和模曲线来看,式(7-17)的图谱和简单的RC电路相似(见第一章)。因此Maxwell-Wagner模型等价于图7-1的二元件等效电路。可以从此导出 g_1 、 g_2 和 c_1 、 c_2 与 σ_1 、 σ_2 、 ϵ_1 、 ϵ_2 及不连续相的体积分数 x_2 之间的关系:

$$\begin{aligned} g_1 &= \frac{\sigma_1 A_\epsilon - \epsilon_1 A_\sigma}{\sigma_1 B_\epsilon - \epsilon_1 B_\sigma} \sigma_1 & g_2 &= \frac{\sigma_1 A_\epsilon - \epsilon_1 A_\sigma}{A_\epsilon B_\sigma - B_\epsilon A_\sigma} A_\sigma \\ c_1 &= \frac{\sigma_1 A_\epsilon - \epsilon_1 A_\sigma}{\sigma_1 B_\epsilon - \epsilon_1 B_\sigma} \epsilon_1 & c_2 &= \frac{\sigma_1 A_\epsilon - \epsilon_1 A_\sigma}{A_\epsilon B_\sigma - B_\epsilon A_\sigma} A_\epsilon \end{aligned} \quad (7-21)$$

式中

$$\begin{aligned} A_\sigma &= 2\sigma_1 + \sigma_2 - 2x_2(\sigma_1 - \sigma_2) \\ B_\sigma &= 2\sigma_1 + \sigma_2 + x_2(\sigma_1 - \sigma_2) \\ A_\epsilon &= 2\epsilon_1 + \epsilon_2 - 2x_2(\epsilon_1 - \epsilon_2) \\ B_\epsilon &= 2\epsilon_1 + \epsilon_2 + x_2(\epsilon_1 - \epsilon_2) \end{aligned} \quad (7-22)$$

这些式子表示了Maxwell-Wagner的有效介质模型和二元件等效电路(图7-1)形式上的联系,它们与式(7-12)所示的砖层模型亦相似。给定一个微结构模式,其电路参数便可算出。如果想

要得到某一形状的阻抗谱, 只要对电路进行模拟便行, 不需对式(7-17)进行计算。表 7-1 中对图 7-5 模拟微结构模型的电路参数进行了计算。

7.1.3 两相分散系统的 Fricke 模型^[10]

Fricke 对椭球状粒子建立了类似 Maxwell 模型的表达式。表达式中包含了形式因子 ϕ , 这一形式因子与椭球的轴率和椭球对电场的取向有关。对于随机取向的情况, 其相应的表达式为

$$\psi_t = \psi_2 + \frac{(\psi_1 - \psi_2)(1 - x_2)}{1 + (x_2/3) \sum_{n=1}^3 (\psi_1 - \psi_2) / (\phi_n \psi_1 + \psi_2)} \quad (7-23)$$

式中 ψ_t ——分散系统总的复电导率(S/m);
 ψ_1, ψ_2 ——分散介质和分散相的电导率(S/m);
 x_2 ——分散相的体积分数;
 $\phi_{1,2,3}$ ——与椭球粒子轴率有关的形状因子, 设椭球的半轴长为 a, b, c , 其中 $a \geq b \geq c$ 。

形状因子表见表 7-2。

表 7-2 式(7-23)中的形状因子表

a/b	b/c	ϕ_1	ϕ_2	ϕ_3	粒子形状
1	1	2.00	2.00	2.00	球状粒子
1	2	4.79	1.42	1.42	
1	4	12.2	1.16	1.16	半椭球($a = b$)
1	6	21.6	1.09	1.09	
2	2	7.9	2.50	0.66	全椭球
2	6	20.7	6.9	0.209	

完全随机分布的微观结构在现实中是最常见的。表 7-3 和图 7-6 所示为模拟的阻抗谱与模谱的图形及其等效电路参数和表 7-3 图 7-6 的模拟阻抗谱和模谱的参数(Fricke^[10])

电导率	$\sigma_1 = 10^{-9}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}, \sigma_2 = 10^{-6}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$
介电常数	$\epsilon_1 = \epsilon_2 = 8.85 \times 10^{-13} \text{F/cm}$
椭球半轴比	$a/b = 2, b/c = 2$
形状因子	$\phi_1 = 7690, \phi_2 = 2.50, \phi_3 = 0.66$
分散相的体积因子	$\alpha_2 = 0.25$

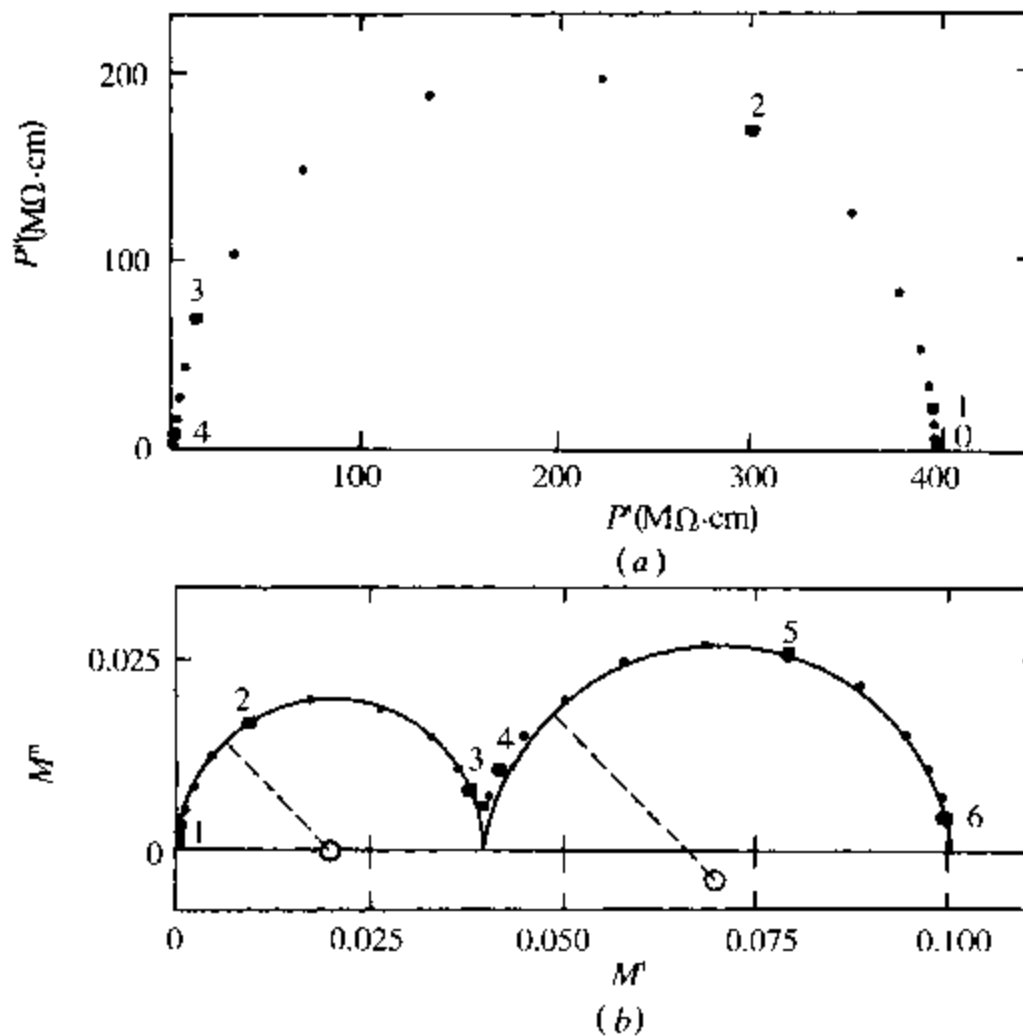


图 7-6 第一相中含 25% 体积的随机定向的第二相椭球时的两相微观结构的模拟阻抗谱和模谱(数据见表 7-3)

微结构参数。

对于上述特别选定的参数,在图 7-6(b)的模谱上可见两个弧。低频弧(左面)对应于低电导连续相,它是一个很好的半圆,圆心在实轴上。高频弧对应于分散相,它实际包含了三个弛豫过程,对应于椭球的三个可能方向。在图 7-6(b)中仅能见到右面的弧不是理想的半圆,且其圆心在实轴下方。在图 7-6(a)中只能看到一近似理想的低频弧,其高频段的扭曲不易察觉。虽然阻抗图对微结构不敏感,但其右方截矩受第二相存在的影响。

这一 Nyquist 图可用图 7-7 所示的等效电路图来表示。图中包含四个 RC 复合元件。对于对称性较高的情况(球或半椭球),复合元件数下降。对于球状粒子,便可退化到 Maxwell-Wagner 的情形。

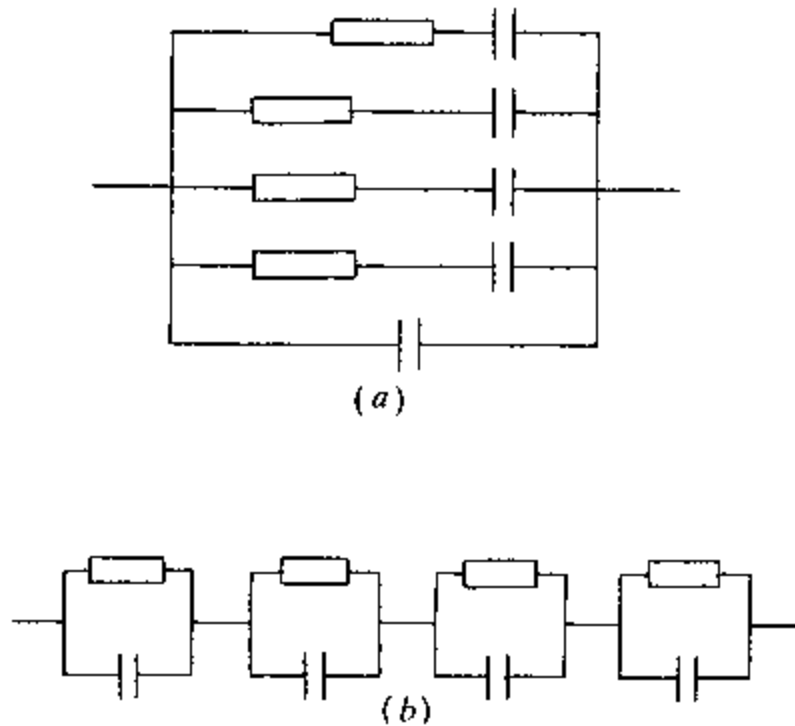


图 7-7 图 7-6 的等效电路

(a) 并联等效电路; (b) 串联等效电路。

从上面的叙述可知,从不同的模型出发,微结构的参数可以与等效电路的参数联系起来,微结构的特征可以从阻抗谱得到了解。从 Fricke 的论证还可知道,粒子的形状因素可使阻抗弧变形,

但这并不意味着从阻抗谱圆弧的非理想性可以推断系统是复相的。

要揭示系统的微结构,谱图的选择是很重要的。谱图选得不好,微结构特征可能被掩盖。对于大多数场合,如果晶粒内部—晶粒间界效应是主要的,可选用阻抗谱。对于其他情形,可选用模谱。现在用计算机软件控制仪器进行测量时,图谱间的转换是软件的一个主要功能。

7.2 固体电解质^[11]

大部分高离子电导的物体以液体形式存在。它们或者是离子化合物溶于极性溶剂中形成电解质溶液,或者是离子化合物处于高温熔融态。少数离子化合物在室温或低于熔点的高温下(在固体形式下)具有较高的离子电导率,这种离子化合物称为固体电解质或超离子导体。与液态离子导体不同,固体电解质中的两种带相反电荷的离子往往只有一种是可移动的,另一种离子则组成晶体的骨架。可移动离子在固体电解质中的运动往往是由于它与反号离子之间的离子键较弱,它在晶格中的振动具有较大的振幅,另外,在晶格结构上的特征如存在隧道等也是形成超离子导体的原因。有些超离子导体具有多种不同的载流子,它可能具有一种以上的导电离子,但更多见的是电子和离子的混合导体。

用交流阻抗谱的方法研究固体电解质,旨在:

①研究固体电解质的离子电导;

研究导电离子的导电机理;

研究不同载流子各自对电导的贡献;

研究结构与制备工艺对固体电解质性能的影响。

②研究固体电解质参与的电化学过程,即所谓固体电化学。

在研究电导方面,曾经用在微波频段的阻抗谱(2~4GHz)来研究 α -AgI中 Ag^+ 离子的跳跃扩散机理。在这一频段范围内得到

了复电导函数 $\sigma(\omega)^{[12]}$, 虚部往往通过 Kramers-Kronig 关系来求得 (见第五章), 由此可得到正离子跳跃的速度关联函数。大多数工作是在一般常用的阻抗频段 ($10^{-2} \sim 10^4 \text{ Hz}$) 内进行的, 一般可用阻塞电极 (Blocking Electrode) 进行测量。所谓阻塞电极, 有些类似于液体电化学中的理想极化电极, 即电荷不能穿越电极/电解质界面进行电化学反应, $R_{ct} = \infty$ 。其等效电路为 RC 串联电路, C 为电极与固体电解质之间的界面双层电容, R 为固体电解质的电阻。如有电子电导存在, 则在电容上有并联的漏电阻, 可从并联电阻确定电子电导的相对贡献。

当固体电解质是几种离子的混合导体, 或是电子-离子混合导体时, 总电导 σ 等于各种导电离子或电子电导的总和, 即

$$\sigma = \sum_k \sigma_k$$

一种荷电粒子对电导的相对贡献称为迁移数 t_k , t_k 为

$$t_k = \sigma_k / \sigma$$

一般情况下需用对阳极和阴极的化学分析才能确定某种荷电粒子的迁移数 (如 HiHorf 法)。对于电子-离子混合导体, 如果除电子外, 荷电粒子只有一种离子, 只需测定该导电离子的迁移数便可。更简单的办法是在阻塞电极两端通以直流, 因离子不能发生电荷传递, 电流完全由电子电导所贡献。

对于固体电解质参与的电化学反应, 必须用活化电极来进行研究 (相当于 Randles 等效电路)。必须注意的是, 对于液体电解质的场合, 可以应用大量支持电解质来消除电迁移的影响, 对于固体电解质的场合却不能这样做, 因此, 在考虑扩散的同时不能忽略电迁移的影响, Fick 定律必须用更一般的 Nernst-Einstein 关系和 Nernst-Planck 关系来代替:

$$J_i = -D_i \nabla c_i - Z_i F c_i u_i \nabla \phi$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = ZFu_i \frac{\partial c_i}{\partial x} E + D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2}$$

式中 J_i ——导电离子的通量(C);

D_i ——该离子的扩散系数;

∇c_i ——浓度梯度;

Z_i ——该离子所带电荷(C);

u_i ——迁移率(又称离子淌度);

$\nabla \phi$ ——电位梯度即电场强度(V/m)。

本书中主要讨论两种固体电解质的交流阻抗谱,即氧化锆固体电解陶瓷和 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$,它们是在实际应用中最重要固体电解质。

7.3 陶瓷材料

在 7.1 节对两相模型及 7.2 节对固体电解质讨论的基础上,本节讨论陶瓷电解质的交流阻抗谱,主要讨论氧化锆陶瓷和 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$,其应用见第九章。

在 7.1 节讨论的微结构和等效电路之间的关系,可以用等效电路的参数来研究材料在外部条件改变时微结构的变化。

对于陶瓷来说,如能了解阻抗是由于晶粒引起的或是由晶粒间界引起的,就有助于研究和掌握陶瓷生产的工艺过程,如退火、晶粒生长及固态沉积等。

7.3.1 氧化锆陶瓷的微结构和等效电路

ZrO_2 是多晶型的,它有三种不同的晶体结构:在室温下是单斜(m)的,在 1170°C 转变为四方(t)的, 2370°C 转化为立方(c)的。在冷却时,晶格结构由 c 向 t 最后向 m 转化。从纯 ZrO_2 制备陶瓷是不行的,因为在 $t \rightarrow m$ 转化时立方晶型破坏,所以,一般 ZrO_2 与

其他氧化物如 CaO 、 MgO 和 Y_2O_3 等形成固溶体, 这些固溶体称为稳定氧化锆^[31]。当稳定剂的浓度在 10% (mol) 时, 固溶体为立方结构, 类似高温立方相, 这种氧化锆称为是全稳定的(也称 FSZ)。若固溶体中含有 2% ~ 6% (mol) 的 Y_2O_3 , 则如果晶粒很小(约 500nm 大小), 仍可保持四方结构, 这种陶瓷一般在较立方氧化锆低的温度下退火, 其机械强度甚好, 称为四方氧化锆多晶体 (TZP)。当稳定剂的含量在两者之间时的陶瓷称为部分稳定的 (PSZ), PSZ 以立方 ZrO_2 为母体, 四方 ZrO_2 和/或单斜 ZrO_2 分散于其中, 在陶瓷制备中一般经过老化步骤, 使其分散相粒径小于约 100nm, 因为超过此临界值, 在冷却时易自动转化为单斜晶型。

当氧化锆与低价元素的氧化物形成固溶体时, 这些低价元素占据了 Zr^{4+} 的位置, 在晶格中的 O^{2-} 位置上产生空位。在高温下, 空位的迁移使氧化锆陶瓷具有良好的离子电导, 因此 ZrO_2 陶瓷可用作燃料电池的电解质及氧传感器(详见第九章)。一般 FSZ 应用其电性能, PSZ 和 Y-TZP 应用其结构特征。近年来, PSZ 和 TZP 亦开始用于各种中温器件中。

Bauerle^[1]首先研究陶瓷电解质的交流阻抗谱。他在导纳图上把晶粒内部、晶粒间界及电极/电解质界面的极化进行了分解。

在 Bauerle 以后, 一般广泛应用阻抗谱, 它较 Bauerle 的导纳谱更简单一些。图 7-8 为含 6% (mol) Y_2O_3 的 ZrO_2 样品在 240°C 下的导纳图、阻抗图和按等效电路(参数见表 7-4)模拟的阻抗图。

表 7-4 用图 7-8(b)的阻抗数据按图 7-8 的等效电路模拟的阻抗图(图 7-8(c))的参数

$C_{gr} = 4.8\text{pF}$	$C_{gb} = 1.7\text{nF}$	$C_2 = 2.0\text{ }\mu\text{F}$
$R_{gr} = 2.1\text{M}\Omega$	$R_{gb} = 1.5\text{M}\Omega$	$R_c = 5.0\text{M}\Omega$

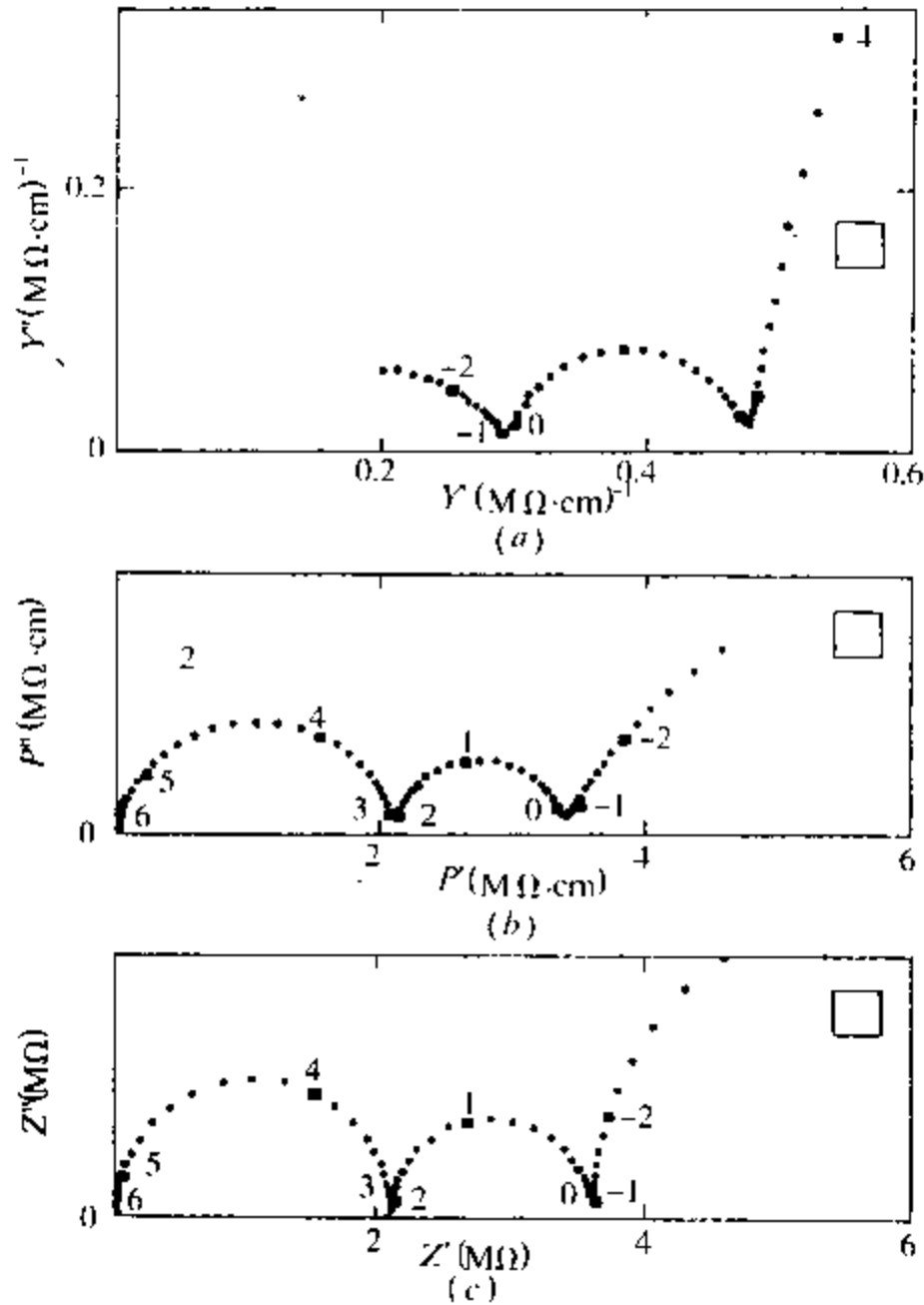


图 7-8 $\text{ZrO}_2:6\%(\text{mol})\text{Y}_2\text{O}_3$ 在 240°C 下导纳谱和阻抗谱的比较

(a) 实验导纳曲线; (b) 实验阻抗谱; (c) 模拟阻抗图。

7.3.2 微结构—晶粒间界性质的相关性

下面用两个例子来说明晶粒间界对阻抗谱的影响。一个例子是 $3\%(\text{mol})\text{Y}_2\text{O}_3$ 的四方氧化锆多晶 (TZP), 另一个是 $6\%(\text{mol})\text{Y}_2\text{O}_3$ 的立方材料。前者用于结构研究, 后者用于氧传感器。在 300°C 下两种氧化锆陶瓷的阻抗谱见图 7-9。两者均属 Bauerle 等效电路。

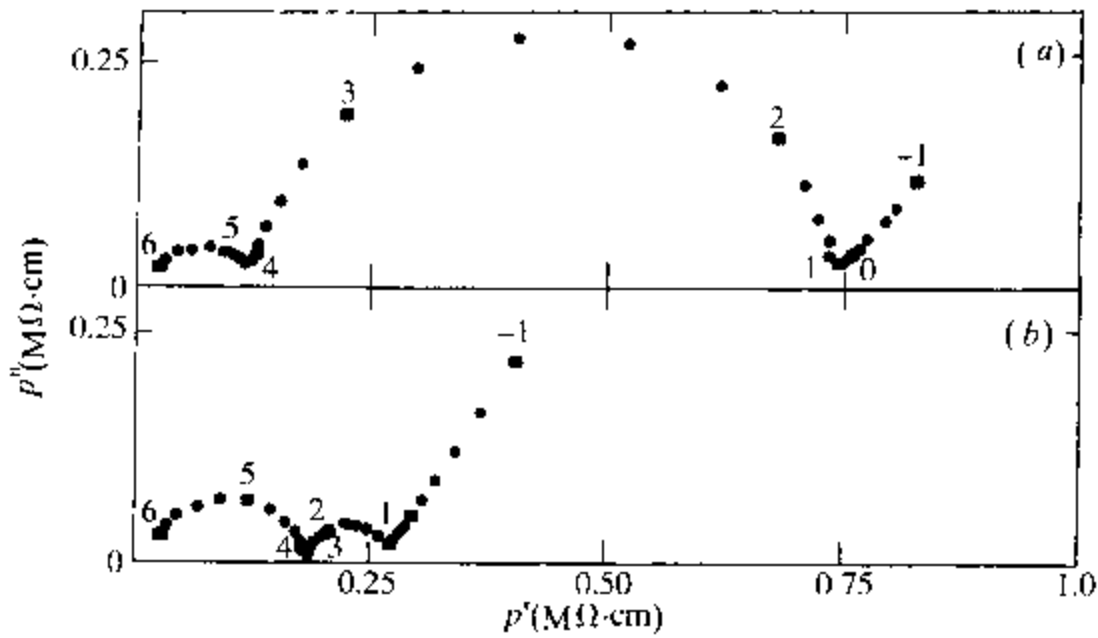


图 7-9 300°C 下两种氧化锆陶瓷的阻抗图

(a) $\text{ZrO}_2 + 3\% (\text{mol}) \text{Y}_2\text{O}_3$ 晶粒间界相连续, 故其阻抗弧大;

(b) $\text{ZrO}_2 + 6\% (\text{mol}) \text{Y}_2\text{O}_3$ 晶粒间界相分散, 故其阻抗弧小。

在图 7-9(a) 中, 电阻以晶粒间界为主。在图 7-9(b) 中, 即 6% (mol) 的 ZrO_2 陶瓷, 晶粒间界对电阻贡献较小, 与其以离子电导为主相符合, 在这种情况下, 由于晶粒间界相分散, 因而其电阻较小。这里要强调的是, 在阻抗谱中观察到 $r_{gb} < r_{gi}$, 并不意味着 $\rho_{gb} < \rho_{gi}$, 也不说明离子流量是沿着晶粒间界进行的。

从 r_{gi} 和 r_{gb} 随温度的变化规律亦可得到关于晶粒间界相形态的间接信息。离子导体的电导率与温度的关系为

$$\sigma = (\sigma_0/T) \exp(-\Delta H_m/kT)$$

式中 H_m —— 离子迁移的活化焓 (J/mol)。

用对数作图, 可得直线, 其斜率为 $\Delta H_m/k$ 。上述对数图称为 Arrhenius 图。两种陶瓷的 r_{gi} 和 r_{gb} 的 Arrhenius 图在 200 ~ 500°C 时为线性的。对于四方陶瓷 (图 7-10(a)), 两条直线的斜率显然不同, 其中 r_{gb} 稍高, 与 7.1 节没有捷径的砖层模型相当。相反, 在图 7-10(b) 中, 立方陶瓷的两条直线的斜率是一样的, 这说明对于立

方 ZrO_2 陶瓷, 部分阻塞模型更合适一些。三种组成的 $ZrO_2:Y_2O_3$ 陶瓷的电导活化能如表 7-5 所示。

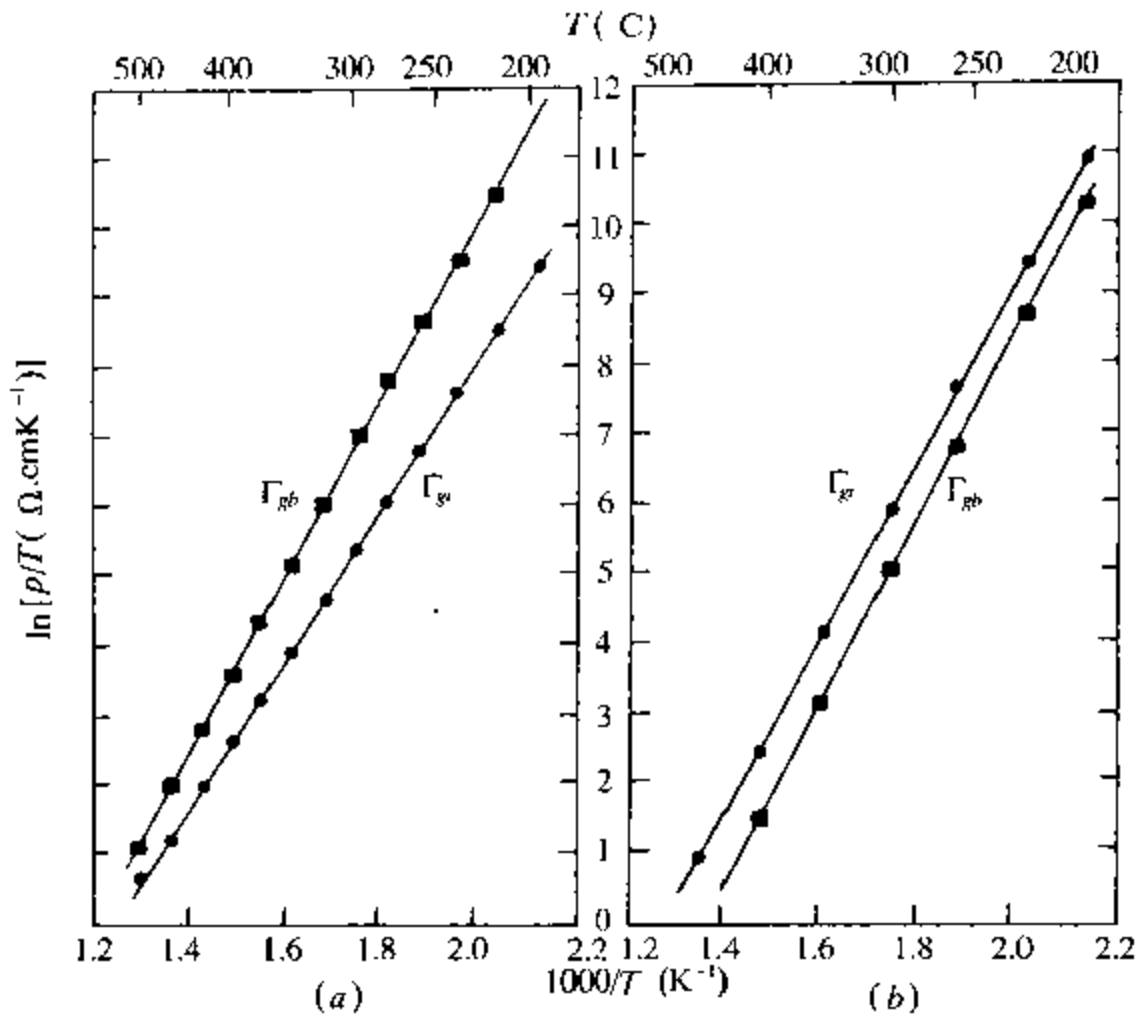


图 7-10 两种氧化锆陶瓷的晶粒内部和晶粒间界电阻的 Arrhenius 图

(a) 四方氧化锆陶瓷, $ZrO_2 + 3\% \text{ mol } Y_2O_3$, r_{gb} 与 r_{gi} 斜率不同;

(b) 立方氧化锆陶瓷, $ZrO_2 + 6\% \text{ mol } Y_2O_3$, r_{gb} 与 r_{gi} 斜率相同。

对于电容的估算, 视不同模型而异。对于砖层模型, 晶粒间界电容还可用于计算晶粒界间的厚度。估算电容一般需预先知道两相的介电常数。如不能知道, 可假定 $\epsilon_{gi} = \epsilon_{gb}$, 不致引入大的误差 (误差小于因晶粒大小的分布而造成的误差)。按此计算, 可得四方 ZrO_2 陶瓷的晶粒间界厚度约为 4nm 。此值与电子显微镜观察得到的估算值约 10nm 相符。

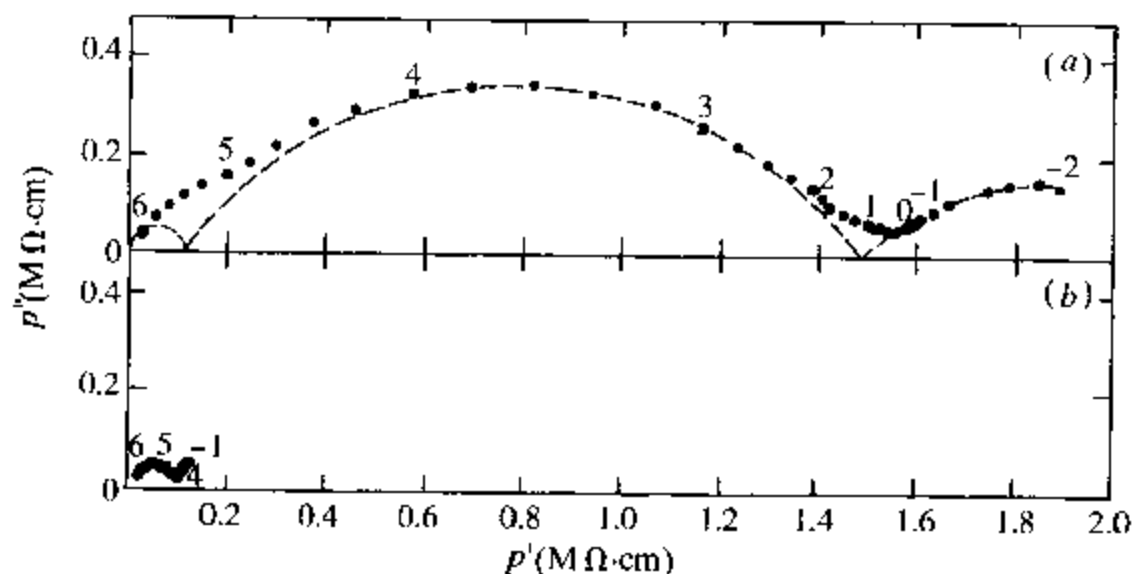
表 7-5 三种不同组成和结构的 $ZrO_2:Y_2O_3$ 的电导活化能

样品	组成	结构	$\Delta H_{gr}/eV$	$\Delta H_{gb}/eV$
Y-TZP	3.0% mol Y_2O_3	四方	0.92	1.09
Y-PSZ	4.7% mol Y_2O_3	立方+四方	1.07	1.15
Y-PSZ	6.0% mol Y_2O_3	立方+四方	1.07	1.12

对于以立方为主的 6% mol 氧化锆陶瓷不能用此法计算, 因其晶粒间界相是不连续的。对此, 可估算式(7-15)中的阻塞系数 β , 对上述 ZrO_2 陶瓷的估算值为 0.3, 这说明晶粒间界的 30% 被第二相覆盖。

除了上述两个例子以外, 再讨论一个没有晶粒间界阻抗弧的例子: 由 $ZrO_2:Y_2O_3$ 组成的单晶, 其中包含 2.2% mol 和 3.4% mol 的 Y_2O_3 。从 X-射线衍射和电镜观察确定其为单晶。两种单晶的阻抗谱如图 7-11 所示。

含 2.2% mol 的晶体得到一大的压扁的晶粒内弧和电极弧(见

图 7-11 300°C 下两种 $ZrO_2:Y_2O_3$ 单晶阻抗谱的比较

(a) $ZrO_2:2.2\% mol Y_2O_3$ 四方加单斜单晶, 阻抗弧大;

(b) $ZrO_2:3.4\% mol Y_2O_3$ 全四方单晶, 阻抗弧小。

图 7-11(a)), 它由四方相和单斜相组合而成。含 3.4% mol 的晶体的高频弧表示了四方相(见图 7-11(b)), 这些都与电镜观察相符。这两个图说明交流阻抗谱对陶瓷结构的变化是敏感的, 因而可用来研究陶瓷的微结构。

虽然对于大多数陶瓷电解质来说, 交流阻抗谱中包含三个弧, 但对多晶 ZrO_2 陶瓷来说, 晶粒间界弧是不存在的。图 7-12 所示为 $ZrO_2:(Y_2O_3 + MgO)$ 系统, 在 $1400^\circ C$ 老化 10h, 在 $300^\circ C$ 下测其阻抗谱。从半圆通过原点可知, 它反映的是陶瓷的本体性质。从图谱可知其电容为 $4pF/cm$ 。

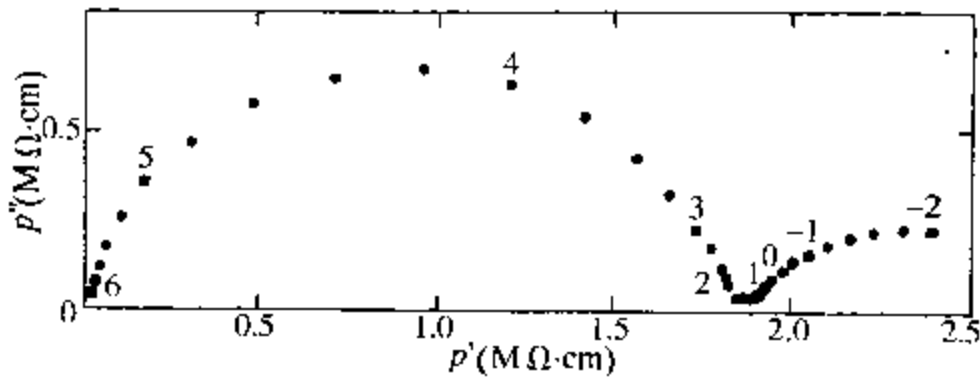


图 7-12 部分稳定氧化锆陶瓷(组成为 $ZrO_2 + 7.0\% \text{ mol MgO} + 1.5\% \text{ mol } Y_2O_3$) $300^\circ C$ 下的阻抗谱

另一个没有晶粒间界弧的例子是 $Bi_2O_3:Er_2O_3$ 陶瓷。 Bi_2O_3 高温相的氧离子电导很大, 可用 Y_2O_3 来稳定这一相, 掺杂 Y_2O_3 后氧离子电导有所下降。 $Bi_2O_3 + 17\% \text{ mol } Er_2O_3$ 在 $300^\circ C$ 下的阻抗谱中也没有晶粒间界弧。

从上述对 ZrO_2 和 Bi_2O_3 系统晶粒间界阻抗谱的讨论可见, 在陶瓷中存在电性质与晶粒内部不相同的第二相。即使对于由超纯 ZrO_2 所制的陶瓷, 阻抗谱中仍存在晶粒间界弧, 因此, 在晶粒与晶粒相接触的界面, 电性质与晶粒内部是不相同的。例如, 掺杂剂 Y_2O_3 会聚集在界面区, 导致一相对的高阻层。此外, 陶瓷的晶粒间界可能带电, 在界面区邻近造成一空间电荷耗尽区或积聚区, 电性质便与晶粒内部区不相同, 这样, 在陶瓷氧化物半导体中的晶粒

间界的电性质便不服从欧姆定律,这一特性可应用于半导体器件(见第九章)。

7.3.3 用交流阻抗谱研究两相分散系统

两相分散系统是常用的工程材料,可由固相沉积法制得,在陶瓷固溶体(又称陶瓷合金)中这种微结构是很普遍的。在陶瓷固体电解质中,阻抗谱可用有效介质模型来解释。由于两相时间常数分解的不同,可分成两种不同的情况。

1. 在碱金属卤化物系统中电导可以分离处理

常用碱金属卤化物系统可作为研究固相沉积和点缺陷的典型例子。包含有序沉积相 CdNa_6O_8 的 $\text{NaCl}:\text{CdCl}_2$ 系统可成长为单晶,其阻抗谱只有一个弧,是由本体电导和电极所引起的,不存在晶粒间界弧。但其模谱可见两个弧相交盖,如图 7-13 所示。这说明,从模谱上可以看到两个相,即母体相和沉积相。由于掺杂剂正离子空位浓度较高,沉积相的离子电导和弛豫频率均比母体相要高一些。虽然沉积粒子不是球状的,但仍可用 Maxwell-Wagner 有效介质模型来解释(见 7.1 节),可用等效电路参数及体积分数来得到一定温度范围内的两相的微观电导。

2. 多相陶瓷结构—性能相关

因为两相的时间常数很接近,在多相陶瓷中一般不易在阻抗谱或模谱中把各相的弧分离开来。但阻抗谱或模谱仍是了解多相

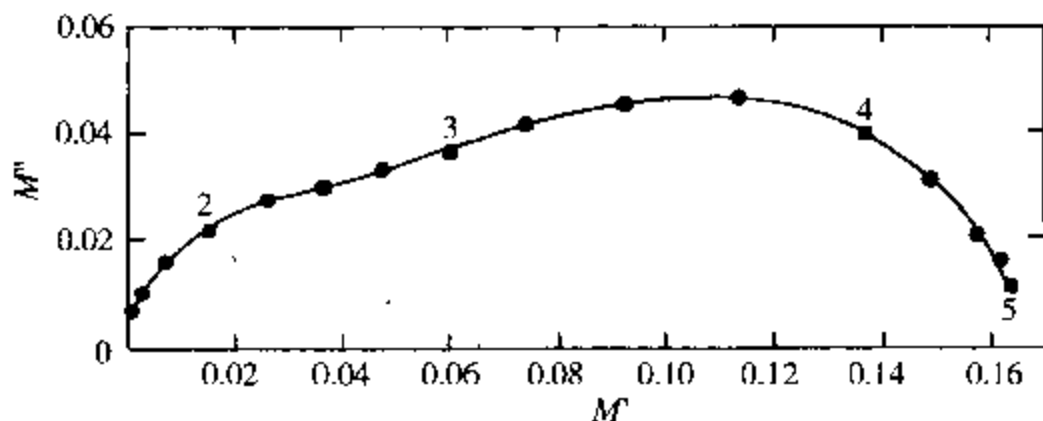


图 7-13 $\text{NaCl}:\text{CdCl}_2$ 单晶在 150°C 下的模图

陶瓷结构的有效工具。

PSZ 陶瓷的晶粒包含立方 ZrO_2 母体和分散在其中的四方晶体的细粒。这些细粒略显长形,沿三条晶轴等机遇分布,可用 7.1 节中 Fricke 提出的随机椭球有效介质模型来描述它。从这一模型得出的等效电路预言有四个弛豫过程(即四个时间常数),其中两个与晶粒和晶粒间界有关,一个与多相结构有关。

对 PSZ 陶瓷进一步老化可使四方晶体变成单斜晶体,除此以外,陶瓷的其他性状均无变化。由于 c 、 t 和 m 相的电导均不相同,故阻抗谱能敏感地反映这些变化:例如,对于用 8% mol CaO 稳定 ZrO_2 ,从 X 射线衍射及透射电镜都可知道,经 1400°C 老化 20h 后, t 型晶粒完全转化为 m 型, t - ZrO_2 占体积分数 0.3,椭球状晶粒的轴率 a/b 和 b/c 均接近于 2。相应的形式因子 $\phi_1 = 7.9$, $\phi_2 = 2.5$, $\phi_3 = 0.66$,这样,式(7-23)中的参数都是已知的,唯一的未知数是复电导率。

对于上述 CaO 稳定 ZrO_2 陶瓷,在 1400°C 下老化不同时间后的阻抗谱如图 7-14 所示。

从这些阻抗图可见,并未出现母体和分散相不同的时间常数,而是出现了 Bauerle 类型的谱图(见 7.1 节),阻抗谱不能把母体和分散相的时间常数分开,说明系统的等效电路不能用图 7-7 (b)来表示,晶粒内部可用简单的 RC 复合元件来表示。不同老化时间电阻的变化见图 7-15。在图 7-15 中, r_{gi} 曲线的形状可分为三个不同的阶段。把 CaO 稳定的 PSZ 从 1800°C 开始冷却,此时 PSZ 中缺乏 t 相,且其组成未达到平衡。第一阶段, r_{gi} 下降,可解释为 t 相体积分数增加,且 $\sigma_t > \sigma_c$ 。第二阶段为体积分数不变,分散颗粒成长。按照 Fricke 模型,粒子大小不应影响电导。在第二阶段,组成不应发生改变,否则将在阻抗谱中得到反映。到了第三阶段,由于分散相由 t 转化为 m ,电阻率大大增加($\sigma_t \gg \sigma_m$)。在分散相发生 $t \rightarrow m$ 转变时,组成未发生变化,因此,母体的电导 σ_c 在第二阶段和第三阶段维持不变。这一条件可应用到从第二阶段到第三阶段转化的数值分析上去,代入式(7-23),可得第二阶段和

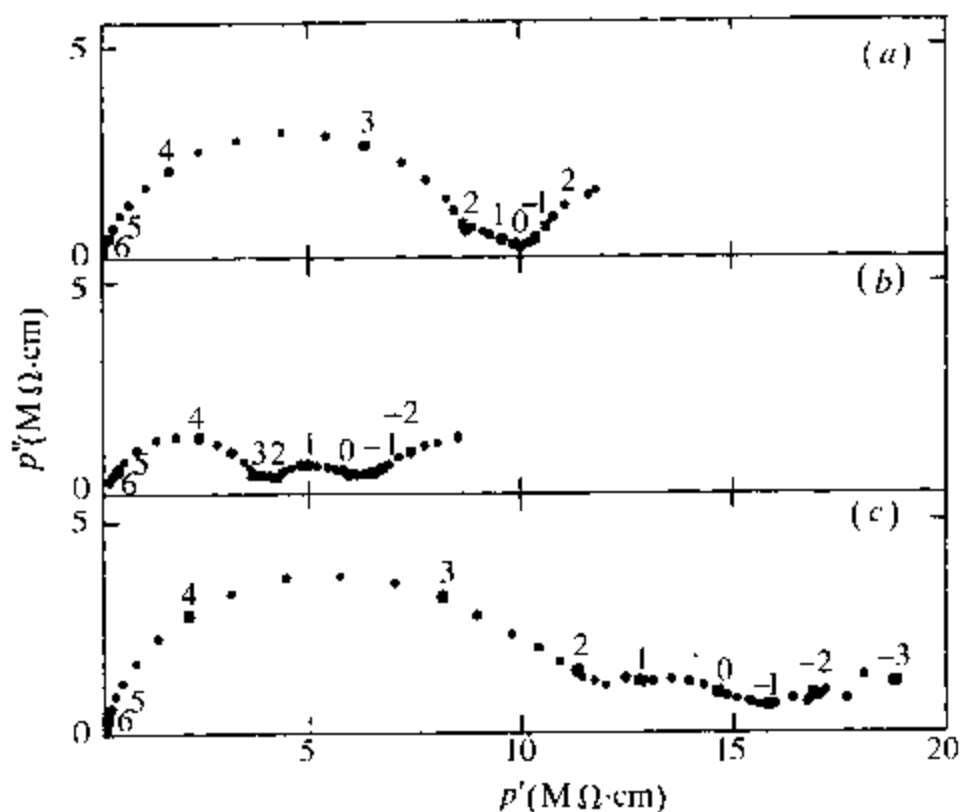


图 7-14 部分稳定陶瓷在 300°C 下的
阻抗谱 ($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{ mol CaO}$)

(a) 未经老化; (b) 1400°C 下老化 15h; (c) 1400°C 下老化 30h.

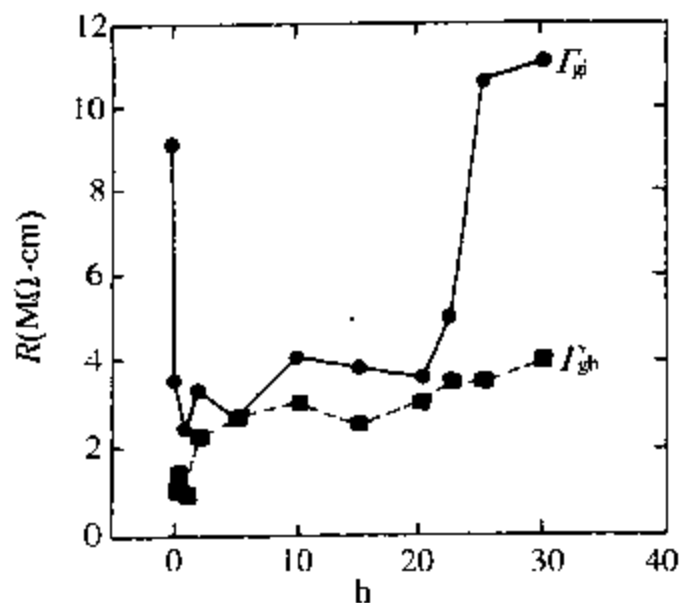


图 7-15 300°C 下部分稳定氧化锆陶瓷 ($\text{ZrO}_2 + 8\% \text{ mol CaO}$) 的
晶粒内部电阻和电粒间界电阻与在 1400°C 下老化时间的关系

第三阶段的电导率。从上面的分析可知,只有当 $\sigma_t > \sigma_i > \sigma_m$ 时,才能得到稳定的 ZrO_2 陶瓷。由于 t 相作为掺杂物浓度很低,上述结论似乎有些出乎意外。同时,在老化时,由于在晶粒间界形成单斜 ZrO_2 ,晶粒间界电阻 r_{gb} 逐渐增加。

上述工作可见,交流阻抗谱可用于有多相结构的工程陶瓷的研究。

7.3.4 交流阻抗谱用于材料鉴定

可以钠 $\beta-Al_2O_3$ 为例^[4]来说明交流阻抗谱用于材料鉴定。前面讨论的 ZrO_2 陶瓷是各向同性的,而 $\beta-Al_2O_3$ 陶瓷由长形颗粒组成,其电导是高度各向异性的,因其传导离子 Na^+ 只沿一特殊的晶格平面运动。

交流阻抗谱可用于区分活化能分别为 0.2eV 和 0.4eV 的晶粒内电导和晶粒间界电导。 β -氧化铝的交流阻抗谱的测定频率一直高到几个 MHz,温度范围从 $-135 \sim 400^\circ C$ 。测量在低温下进行,以便观察到晶粒内部弧,因为在常温下钠离子电导很高,可达 $5 \times 10^{-3} (\Omega \cdot cm)^{-1}$ 。图 7-16(a)所示 $-135^\circ C$ 下的阻抗谱中可见一大的晶粒间界电阻。

图 7-16(b)所示的两条电导率的 Arrhenius 曲线显示存在两个区:在低温区两种电导的活化能均为 0.18eV;在高温区晶粒间界活化能升至约 0.45eV。在 $220^\circ C$ 两线相交,此处 $r_{gi} = r_{gb}$ 。第一区可用捷径模型来解释。当通过晶粒间界区(活化能较高)的电导超过晶粒间接触区的电导时,达到了第二区。这些结果表明同一材料中从捷径到真实晶粒间界电导之间的过渡,从而支持了 7.1 节中提出的模型。这里得到的活化能和前面确定的值符合甚好。

对于 $\beta-Al_2O_3$, RC 复合元件组成的等效电路不能反映截面积的变化和晶粒的取向,因此必须用由串并联组合而成的等效电路,如图 7-17。De Jonghe 提出的模型考虑了系统的非均相性,他把晶粒间界的电阻和电容表示为许多不同的 r_i 和 c_i 组成的并联复合元件,而晶粒内电阻 r_{gi} 取常数。 r_{gi} 和 r_{gb} 的活化能分别定为

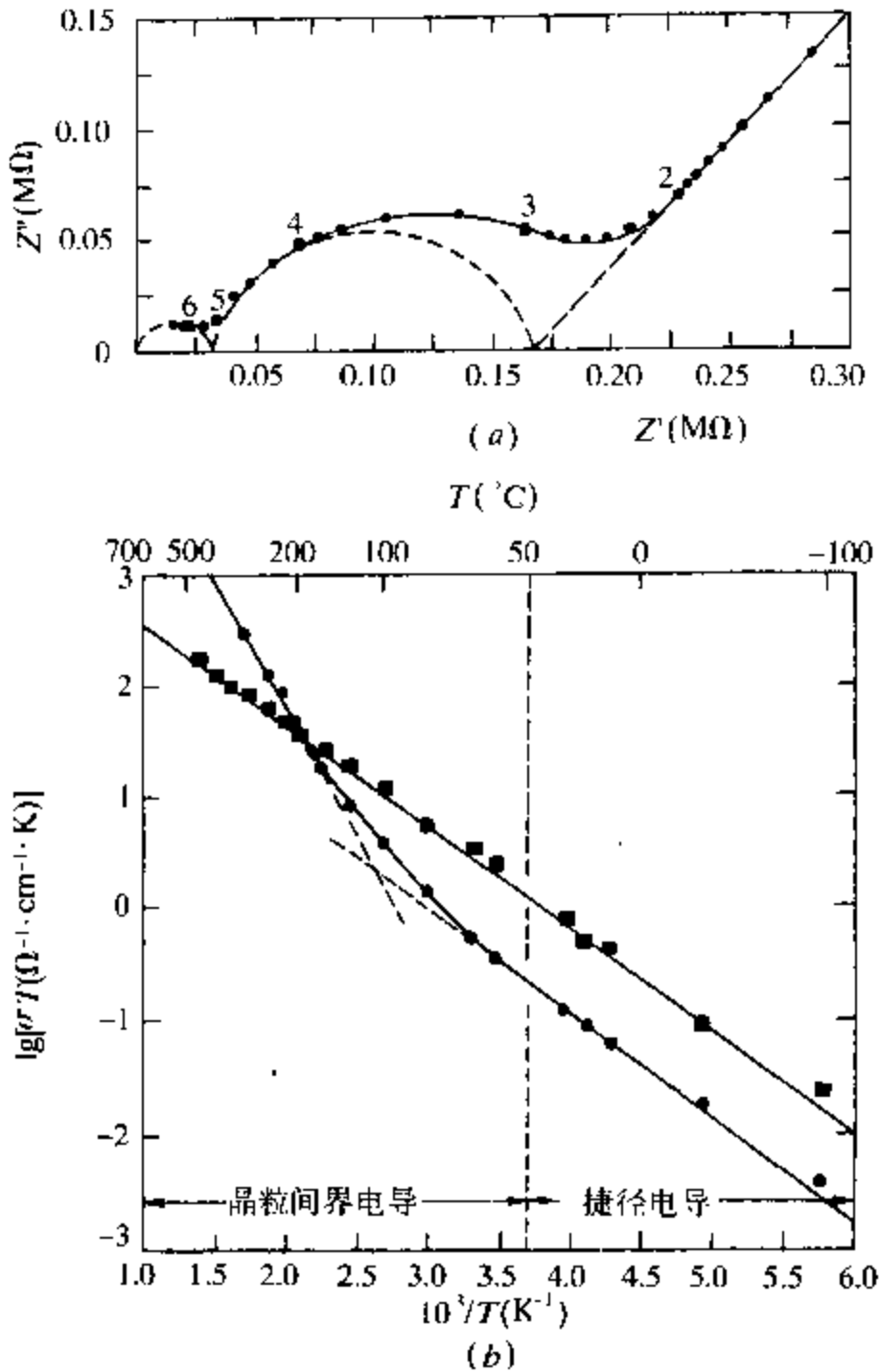


图 7-16 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的交流阻抗谱

(a)用金阻塞电极在 -135°C 下的交流阻抗谱; (b) σ_{gi} 和 σ_{gb} 的 Arrhenius 曲线。

0.17eV 和 0.35eV, 在一个模拟电路中, i 的值取到 100, 把 100 个分支的导纳加在一起, 再把其结果用串联模型来表达出来。这种做法在几个不同的温度下进行, 把由 100 个分支相加得到的导纳称为 r_{gb} 和 r_{gi} , 忽略 r_{gi} 。结果表明, 除了最低温度下, 估算值与实例

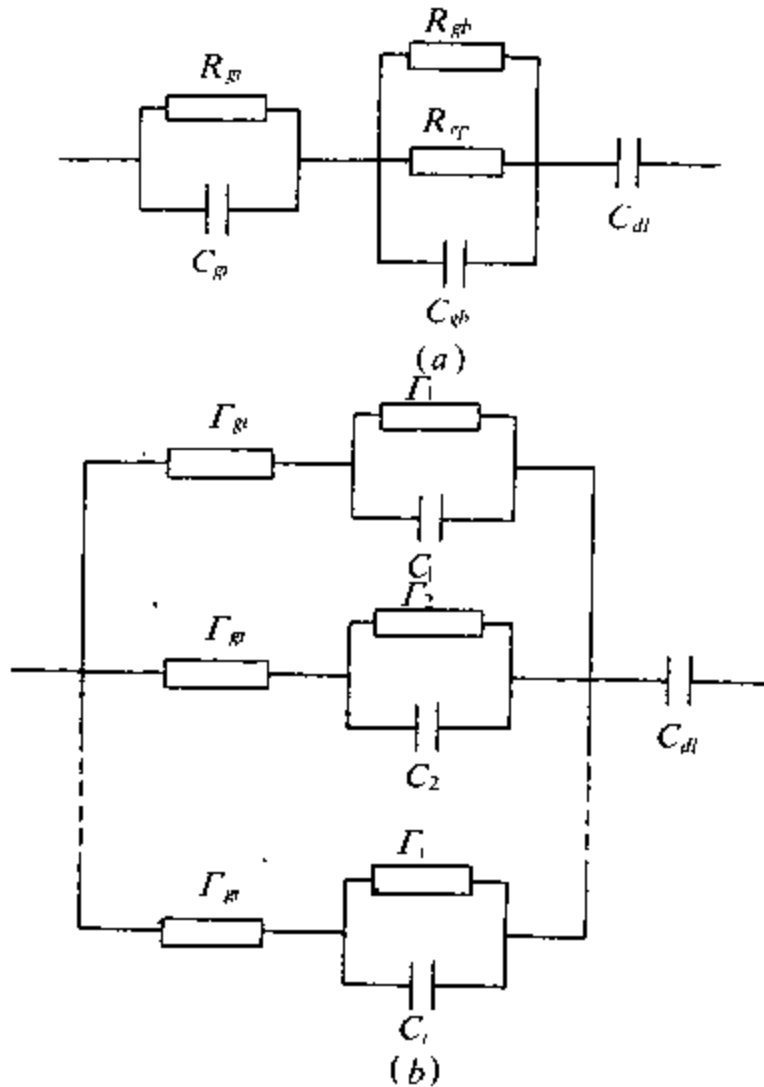


图 7-17 $\text{Na-}\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 多晶交流阻抗谱的等效电路
(a)捷径模型;(b)多元件模型。

值有不少差距。因此, De Jonghe^[15]认为交流阻抗谱方法不适宜用于微结构研究,除了低温以外,交流阻抗谱方法不能得到有意义的结论。

但是, De Jonghe 的模拟方法只企图研究陶瓷的非均相性和各向异性,他以此为基础,对串联模型进行了批评,并进而认为串联模型对微结构的研究一无是处。实际上,交流阻抗谱是研究陶瓷结构的有力工具,已被世界公认。只要实验条件控制得较好,所得结果是可靠的、可重复的。Lilley 和 Strutt^[16]测定了各种不同温度下的电容参数,其结果如表 7-6 所示。

表 7-6 在各种不同温度下 $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 等效电路的电容值

温度 K	C_{gc}/F	C_{gb}/F	C_g/F
138	4×10^{-12}	7×10^{-10}	1.5×10^{-7}
149	—	8×10^{-10}	1.5×10^{-7}
371	—	8×10^{-10}	1.0×10^{-7}
652	—	—	0.8×10^{-7}

从表 7-6 可见,在整个温度范围内,晶粒间界电容约为 800pF。

对于串联模型的另一种批评是认为这一模型忽略了沿晶粒间界的电导。对此, Nafe 提出另一种模型,即串联—并联模型(见 7.1 节)。

Nafe 的模型认为,晶粒相和晶粒间界相的电导均服从 Arrhenius 关系,但其活化能和幂前因子不同。应用串联—并联模型,可得以直流电导 σ_{dc} 作为温度函数的解析表达式。用萤石结构的固体电解质如 $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZrO}_2:\text{CaO}$ 、 $\text{ThO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ 及 $\text{ThO}_2:\text{CaO}$ 的直流电导率的数据来进行拟合。

从各个固体电解质的数据拟合可得活化能 ΔH_{gi} 、 ΔH_{gb} 及幂前因子 a_{gi} 、 a_{gb} ,还可得到晶粒间界厚度和晶粒大小之比 d/D 。对于所有的固体电解质, $\Delta H_{gi} > \Delta H_{gb}$ 。另外,所得 d/D 数据与透射电镜的结果相吻合。以 $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ 为例,其数据见表 7-7。

表 7-7 $\text{ZrO}_2:\text{Y}_2\text{O}_3$ 系统电导的 Arrhenius 参数

$\Delta H_{gi}/\text{eV}$	$\Delta H_{gb}/\text{eV}$	a_{gi}	a_{gb}	d/D
1.14	0.38	5.5×10^5	27	5×10^{-3}

由于 Nafe 的数据是由直流阻抗得出的,因此与表 7-5 由交流阻抗所得的数据相差甚远。而且,他的结论 $\Delta H_{gi} > \Delta H_{gb}$ 也与交流结果相矛盾。

由此可见,直流方法和串联-并联模型都是有其局限性的。相比之下,还是砖层模型和在此基础上的交流阻抗谱方法能很好地揭示陶瓷的微结构特征。

7.4 玻 璃^[17]

简单地说,玻璃是非晶态物质,或称过冷液体。玻璃中的原子排列仅为短程有序。在玻璃中,最重要的是氧化物玻璃,它们把网络形成剂氧化物(SiO_2 、 GeO_2 、 B_2O_3 、 P_2O_5 、 AlO_3 等)与网络变性剂氧化物(Li_2O 、 Na_2O 、 K_2O 、 Ag_2O 、 CaO 、 BaO 等)结合起来。在网络形成剂中,共价键确保宏观分子结构的刚性,而网络变性剂中引入了离子键以产生正离子电导。一般玻璃的电导率很低,在室温下仅 $10^{-13} \sim 10^{-9}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$,但也有一些含银离子的导电玻璃的电导率在室温下可达 $10^{-2}(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$ 数量级。

交流阻抗测量中,玻璃的 Nyquist 图比一般固体电解质和液体电解质的 Nyquist 图要简单一些。高频圆弧反映了玻璃的介电性质,低频段反应了导电离子的输运性质。与多晶材料不同,没有代表晶粒间界电现象的圆弧,从而实验曲线较简单。

玻璃的电导率主要取决于氧化物组分的含量和性质。在 SiO_2 - Na_2O 系统中, Na_2O 含量越高,电导率就越大。单位体积中钠原子的浓度增加2倍,在 100°C 下玻璃的电导率增加100倍。

组分对电导率的影响还表现为混合碱效应。当玻璃中的一种碱离子逐步取代另一种时,电导率显著降低;当两种碱离子以相等的浓度共存时,电导率降低到原来的千分之一。交流阻抗谱方法可以用来研究电导率降低的机理。

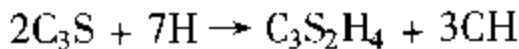
交流阻抗的测量还可用于研究离子在玻璃中迁移的机理。根据玻璃的等效电路可以计算 ϵ'' ,并表示为在 $10^2 \sim 10^6\text{Hz}$ 范围内的频率的函数。 ϵ'' 的变化都有一个标志介电吸收的极大值,电导率 σ 和极大值频率之间有许多关联。

通过交流阻抗谱的研究,可以提出解释玻璃电导率的微观模型。

7.5 水 泥

Portland 水泥是最重要的现代建筑材料。它的主要成分是 C_3S (又称 Alite)、 C_2S (又称 Belite) 和 C_3A (按照标准水泥的化学符号: $C = CaO, S = SiO_2, A = Al_2O_3, H = H_2O, C-S-H$ 代表一种可变的成分)。水泥最重要的化学过程是水化过程, 它使砂浆和混凝土凝结和硬化。

C_3S 的水化可用下列反应式表示



实际上水化硅酸钙的化学成分不正好是 $C_3S_2H_4$, 而是一种成分多变的无定形物质, 通常用 $C-S-H$ 来表示。

水化过程是一个极复杂的过程, 在早期(以分计)、中期(以小时计)和后期(以天计)进行着不同的化学过程, 其动力学行为也不相同。水泥的水化过程一直是许多研究者的主要研究对象, 他们采取了许多不同的研究方法。近年来, 交流阻抗谱方法在水化水泥的微结构研究方面十分活跃。本节分不同的深度和层次来介绍这方面的工作。

7.5.1 电导方法

水化水泥包括两部分: 孔隙溶液和固体。固体中包括集料、水化物和未水化的水泥。在水泥浆体中孔隙溶液的电阻率约为 $0.25 \sim 0.35 \Omega \cdot m$; 在混凝土中, 常用集料的电阻率为 $10^3 \sim 10^{12} \Omega \cdot m$, 一般可视为良好的绝缘体。在空气中干燥的 Portland 水泥浆体和混凝土的电阻率约为 $6.54 \sim 11.4 k\Omega \cdot m$, 而湿混凝土和水泥浆体的电阻率分别为 $25 \sim 45 \Omega \cdot m$ 和 $10 \sim 13 \Omega \cdot m$ 。在浆体中水的电阻率为 $100 \sim 150 \Omega \cdot m$, 比孔隙溶液中水的电阻率大两三个数量级。水化水泥系统中的电导为离子电导, 主要的导电离子为 Na^+ 、 K^+ 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 和 Ca^{2+} , 电子电导可忽略不计。

水化水泥是一个多相系统,从电导研究可初步了解多相系统的微结构参数,特别是各相的组成。

下面先简述几个电导模型。

1. 两相系统的 Maxwell 模型

如 7.1 节所述,Maxwell 模型为一连续的母体相(相 1,其电导率为 σ_1)和一球形粒子的分散相(相 2,其电导率为 σ_2),粒子的直径远小于两粒子间的距离。两相组成的系统的电导率 σ_c 可表示为

$$\frac{\sigma_c}{\sigma_1} = \frac{2\sigma_1 + \sigma_2 - 2x_2(\sigma_1 - \sigma_2)}{2\sigma_1 + \sigma_2 + x_2(\sigma_1 - \sigma_2)}$$

当 $\sigma_2 \ll \sigma_1$ 时,上式可简化为

$$\sigma_c = \frac{2(1 - x_2)}{2 + x_2} \sigma_1 \quad (7-24)$$

式(7-24)用于砂浆或混凝土,可得

$$\sigma_c = \frac{2(1 - x_a)}{2 + x_a} \sigma_p \quad (7-25)$$

式中 x_a ——集料的体积分数;

σ_p ——浆体的电导率(S/m)。

但对于砂浆和混凝土,Maxwell 模型与实验不符。实验测得 σ_c 和 x_a 之间的关系是线性的。模型与实验结果不符的主要原因是集料粒子的大小和粒子间距离之比太大了些。

2. Whittington 等^[18]的混凝土模型

Whittington 等的混凝土模型如图 7-18 所示。

在 Whittington 模型中,假定电流在混凝土中分三条不同的途径通过:(a)通过集料在浆体中的分散相;(b)集料粒子互相接触,电流从集料粒子间通过;(c)只通过浆体。

在图 7-18 中用 y 、 x 、 z 分别代表上述 a、b、c 的截面分数。在这三者之间,路径 a 的电阻率为 $500\Omega \cdot \text{m}$,路径 b 的电阻率要大 10

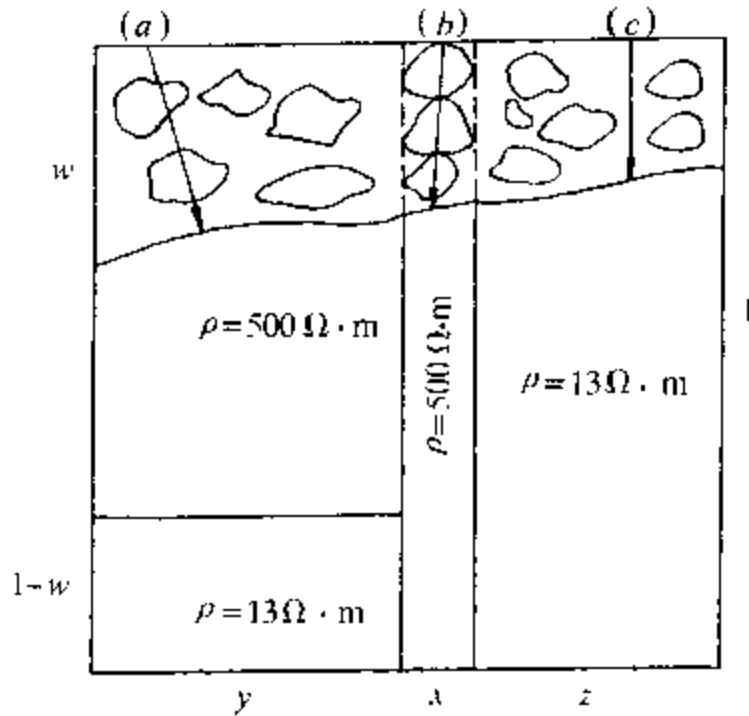


图 7-18 Whittington 等的混凝土电导模型

倍,约为 $5000\Omega\cdot\text{m}$, 路径 c 的电阻率最小, 仅 $13\Omega\cdot\text{m}$ 。因此, 当电流通过时, 路径 b 可忽略不计, 通过路径 a 的分数为 w , 通过路径 c 的分数为 $1-w$, 从这些参数可以估算 y 、 z 和 w 。

3. 水化水泥的谢平模型^[19]

谢平^[19]等认为, 从宏观上说, 水化水泥的各组分是均匀分布的, 每一组分的尺寸和整个试样的尺寸相比较都是很小的。他们推得多相系统电导率的表达式为

$$\sigma_c = \sum_{i=1}^n \psi_i \sigma_i \quad (7-26)$$

式中 σ_i ——各组分的电导率(S/m);

ψ_i ——截面的面积分数。

对于水化水泥系统, 固体相的电导率与孔隙溶液的电导率相比可以忽略不计, 因此

$$\sigma_c = \psi_p \cdot \sigma_1 = (1 - \psi_s) \sigma_1 \quad (7-27)$$

式中 ψ_p ——孔隙溶液相的面积分数;

σ_1 ——孔隙溶液的电导率(S/m)。

式(7-26)用于水泥浆体,砂浆和混凝土系统可得不同的电导率表达式:

(1)水泥浆体电导率 σ_p

$$\frac{\sigma_p}{\sigma_1} = \frac{A}{1 + \left[\frac{w}{c} \right] \left(\frac{\rho_c}{\rho_w} \right)} + B \quad (7-28)$$

式中 ρ_c 和 ρ_w 分别为水泥和混合水的密度, A 是与水化程度或水化时间有关的常数, B 是与水化物几何形状有关的常数。从实验可知 $A > 0, B > 0, dA/dt < 0, dB/dt < 0$ 。从式(7-28)可见,水灰比 w/c 是影响水泥浆体电导率的重要因素。

(2)砂浆电导率 σ_m

谢平和唐明述^[20]考虑了集料/水泥浆体界面和浆体本身的微结构不同,因此它们对砂浆的电导贡献亦不相同。对于以 r 为半径的球形集料粒子,砂浆的电导率为

$$\left. \begin{aligned} \sigma_m &= kx_a + b \\ k &= 3 \left[\frac{\delta}{r} \right] \left[1 + \frac{\delta}{2r} \right] [\sigma_f - \sigma_p] - \frac{3}{2} \sigma_p \\ b &= \sigma_p \end{aligned} \right\} \quad (7-29)$$

式中 δ ——界面区的厚度(m);

σ_f ——界面区的电导率(S/m);

x_a ——集料的体积分数。

从式(7-29)可见,砂浆电导率与 x_a 之间的关系为线性。式(7-29)中的 σ_p 与式(7-28)中的相同。从式(7-29)可见,影响砂浆电导率的因素比影响水泥净浆电导率的因素要复杂得多,除了水灰比以外,还需考虑集料大小和界面的特征。

(3)混凝土的电导率

混凝土和砂浆的区别在于混凝土中含有粗集料。砂浆可视为

混凝土的母体。混凝土的电导率仍可应用式(7-29),只需把砂浆电导率代入式(7-29)中的 σ_p ,把粗集料的半径代入 r 便可。

上述电导模型的主要依据是:水化水泥系统的电导率由两个因素决定:水化水泥系统的微结构特征,包括集料的大小和多少、水灰比、水化物的几何形状、界面参数、孔隙率、孔径分布和孔的连接度;孔隙溶液的电导。

水化水泥系统的电导本质上是离子电导,也就是说,是由孔隙溶液中离子在电场中的运动所贡献。在孔隙溶液中的离子主要是 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 OH^- 、 SO_4^{2-} 等,它们都是强电解质,其电导规律(与浓度的关系、与温度的关系等)都服从 Debye-Hückel 强电解质理论^[21]。

如用交流方法测量电导,还可测得介电常数及电容或位移电流的影响(详见 8.2 节)。

7.5.2 电导方法的应用

1. 水化水泥系统的密度

水化水泥系统的电导率依赖于系统中导电组分与非导电组分的相对含量,因此电导方法可用于测定系统的密度,即非导电系统的相对含量。可引进一个“形成因子”概念,其定义为

$$F = \frac{\text{系统的总电阻率}}{\text{导电组分的电阻率}} = \frac{\text{导电组分的电导率}}{\text{系统的总电导率}}$$

式中 F ——形成因子。

非导电组分的含量越大, F 越大。与孔隙溶液相比,水化水泥系统中所有的固相均可视为非导电组分。因此, F 反映了固体在系统中的相对含量,即系统的密度。

形成因子仅仅是表征水泥微结构的一个近似量。形成因子可以对同一系统在不同水平(层次)上来表征其微结构。例如,混凝土在宏观层次上可以被看作是由粗集料(非导电相)和砂浆(导电相)组成,在这一层次上,形成因子反映了粗集料的相对含量。混

凝土亦可在中观层次(或称细观层次,即介于宏观与微观之间的层次)看成是由粗集料、细集料和水泥浆体组成的,这时,形成因子便可看成是粗细集料总含量与水泥浆体的含量比。如果进一步把混凝土在微观层次上看成是由固相(包括各种集料、水化物、未水化的水泥粒子)和孔隙溶液组成的,形成因子则反映了全部固相组成在水化水泥系统中所占的比例。

常用的有如下方程。

(1)Maxwell 方程

令 x_a 和 x_p 分别为两相系统中非导电相和导电相的体积分数, $x_a = 1 - x_p$, 则系统的形成因子 F 为

$$F = \frac{\sigma_p}{\sigma_c} = \frac{2 + x_a}{2(1 - x_a)} = \frac{3 - x_p}{2x_p} \quad (7-30)$$

式(7-30)仅适合于很小的非导电相粒子规则地分散在导电母体中的情况。

(2)Fricke 方程

Fricke 方程不仅适合于分散相是球状粒子的情况,亦可用于分散相为椭球或扁长粒子的情况。

$$F = \frac{(x + 1) - x_p}{xx_p} \quad (7-31)$$

式中,对球状粒子 $x = 2$,对椭球粒子 $x < 2$ 。椭球的轴率越大, x 越小。对 Fricke 研究过的砂粒 $x = 1.4$,因此,

$$F = \frac{2.4 - x_p}{1.4x_p} \quad (7-31')$$

Whittington 等把由式(7-30)和式(7-31)得到的 F 值与实测砂浆进行比较,两者符合甚好。但 Maxwell 方程误差稍大。

(3)Slawinski 方程

Slawinski 得到球状粒子为分散相的经验方程:

$$F = \frac{(1.3219 - 0.3219x_p)^2}{x_p} \quad (7-32)$$

(4) Whittington 方程

Whittington 从实验得到水泥浆体在混凝土中的体积分数 x_p 与形成因子 F 之间的指数关系:

$$F = Ax_p^{-m} \quad (7-33)$$

式中 A 与 m 为两个经验常数。

(5) 谢平所得砂浆系统的形成因子

$$F = \frac{1}{1 - 3\left(\frac{1}{2} - \alpha\right)x_a} = \frac{1}{1 - 3\left(\frac{1}{2} - \alpha\right)(1 - x_p)} \quad (7-34)$$

式中

$$\alpha = \left(\frac{\delta}{r}\right) \left(1 + \frac{\delta}{2r}\right) \left(\frac{\sigma_f - \sigma_p}{\sigma_p}\right) \quad (7-35)$$

式中无量纲参数 α 为界面特征参数, α 的值一般远小于 0.5。从式(7-34)可见, 砂浆的形成因子不但与体积分数 x_a 或 x_p 有关; 亦与集料—水泥浆体的界面特征有关。式(7-35)中的 r 为集料粒子的半径, δ 为界面区的厚度。

2. 集料—水泥浆体界面的微结构与化学性质

电导法可成功地用于表征集料—水泥浆体界面的微结构和化学性质。混凝土中界面的微结构与水泥浆体本体的微结构不同。可以定义一个表征界面微结构的参数 θ , 称为界面过剩电导或简称为 θ 参数:

$$\theta = \delta(\sigma_f - \sigma_p) \quad (7-36)$$

式中 δ ——界面层厚度(m);

σ_f 和 σ_p ——界面区和浆体本体的电导率(S/m)。

θ 参数满足下列关系:

$$\frac{I}{E} = \sigma_{pl} S_p + \theta L_f \quad (7-37)$$

式中 I ——通过混凝土样品截面的电流强度(A);

E ——外电场(V/m);

S_p ——横截面上的水泥浆体面积(m²);

L_f ——截面上集料的总周长,即界面区的总长度(m)。

式(7-37)的第一项为水泥浆体的贡献,第二项为界面区的贡献。

θ 参数可由下式表示:

$$\theta = \delta(\sigma_{fl} - \sigma_{pl}) + \delta(\psi_{ps} \sigma_{pl} - \psi_{fs} \sigma_{fl}) \quad (7-38)$$

式中 σ_{pl} 和 σ_{fl} ——在界面区和在水泥浆本体的孔隙溶液的电导率(S/m);

ψ_{ps} 和 ψ_{fs} ——固体相在两个区里的面积分数。

从式(7-38)可见, θ 依赖于两个主要的因素:一个因素是界面区和浆体本体的微结构;另一个因素是两个区的孔隙溶液的电导率。因此, θ 参数既反映了界面区和水泥浆体本体的微结构差别,也反映了液相的电导。 θ 参数是研究界面微结构和化学性质的一个有效的指征。

如果集料的加入不改变系统的电导性质,即界面区孔隙溶液的电导率仍与本体孔隙溶液的电导率相等, $\sigma_{fl} = \sigma_{pl} = \sigma_l$,则式(7-38)为

$$\theta = \delta(\psi_{ps} - \psi_{fs}) \sigma_l \quad (7-39)$$

在此情况下, θ 只反映了两个区的微结构之差。此式可进一步表示为

$$\theta = A \frac{\delta_u \delta_l}{1 + \left(\frac{w}{c}\right) \cdot \left(\frac{\rho_c}{\rho_w}\right)} \quad (7-39')$$

式中 A 为经验常数, δ_u 为混合时集料表面的水膜厚度(m), ρ_c 和

ρ_w 分别为水泥和水的密度 (kg/m^3)。

如果集料为化学活性的,则集料和水泥浆体之间可能产生化学作用,此时,会有新的产物形成并在液相有所变化。界面的任何化学过程均会改变 θ 参数的值。孔隙溶液的电导与化学过程产生的离子浓度有关,因此,界面的孔隙溶液的电导率 σ_{fl} 可以提供集料与水泥浆体间发生的化学过程的信息。界面区孔隙溶液的化学组成会因集料与水泥浆体间的化学反应而发生改变。集料与水泥浆体间的化学反应也会改变界面区的微结构,如 ψ_{fs} ,它也会影响 θ 参数的值。

由式(7-29)中 σ_m 对 x_a 的直线关系可得斜率 k 和截距 b ,由此可得砂浆系统的 θ 参数。一般说来, $\delta \ll 2r$,因此从式(7-29)和式(7-39)可得

$$\theta = r \left(\frac{k}{3} + \frac{b}{2} \right) = \alpha \cdot r \cdot \sigma_p \quad (7-40)$$

3. 硬化混凝土中集料含量的确定

在实际工作中,往往需要用简单的方法来准确测定混凝土中集料的含量。电导方法简单易行,可以用于此目的。在水化时间 t 时的混凝土电导率 $\sigma_c(t)$ 正比于集料的总体积分数(不管粗细集料的相对含量如何):

$$\sigma_c(t) = k_c(t)x_a + \sigma_p(t) \quad (7-41)$$

式中 x_a ——集料的总体积分数。

此式与式(7-29)甚为相似。式(7-29)与式(7-41)的区别在于前者由模型导出,后者由经验得出。式(7-41)中的 $k_c(t)$ 不能表示为式(7-29)中的 k 值,因为集料的粒子尺寸是不均匀的。式(7-41)中的斜率 $k_c(t)$ 和截距 $\sigma_p(t)$ 在水化后期与时间无关。如果式(7-41)中的 $k_c(t)$ 和 $\sigma_p(t)$ 为已知,则由电导率 $\sigma_c(t)$ 的测定可以很容易地得到集料的体积分数 x_a 。对于给定的水泥品种, $k_c(t)$ 和 $\sigma_p(t)$ 很容易在实验室中预先准确测定。在此基础上,可用电导法在工地上现场测定混凝土中的集料含量。

4. 水化早期的电响应

电导方法可用于水化早期现象(开始时的 24h 内)的研究。在这一时期,整个系统无论固相还是孔隙溶液在微结构和组成上均发生了强烈的变化,这些变化可在电导上得到反映。早期水化的典型的电导率随时间变化曲线如图 7-19 所示。当水和水泥刚混合时,电导率迅速上升,达到第一峰值,接着便连续下降。与第一峰值相对应的的时间约为 0.5 ~ 2h,对于给定的水泥品种,与养护条件有关。第一峰值的强度强烈地依赖于养护条件和化学添加剂、温度及水灰比。第二个峰值大约在 6 ~ 10h,这一峰值与水泥品种、水泥细度、水灰比、温度、化学添加剂的类型和数量等有关。第一峰值与水泥中矿物的水解有关。在水解过程中,各种离子如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 OH^- 及 SO_4^{2-} 等进入液相,使液相电导率增加。由于固体产物如 C-S-H 及 CH 等的不断生成,使液相中离子的相对含量逐渐减小,因此电导率不断下降。除了电导率外,在这一时期,介电常数也显著下降(约在水化 250min 时)。介电常数的显著下降意味着系统中分子的极化率下降了,这可能与下述因素有关:水在固相表面吸附,转动受到限制,极性分子被固定在水泥颗粒凝胶状水化产物上,降低了它们的运动,因而使系统的总极化率下降。

不是所有的水泥系统都存在第二个峰,Portland 水泥中加入一

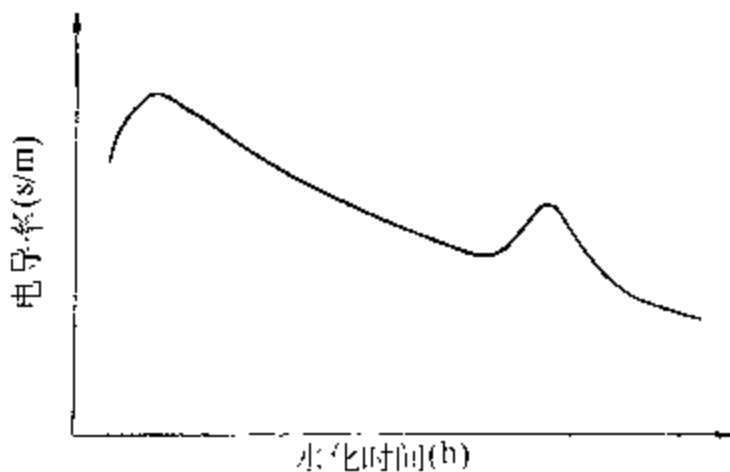


图 7-19 早期水化的典型电导率随时间变化曲线

定数量的石膏,可观察到这一峰,其原因尚无定论。

5. 无损检测

电导法可用于水化水泥组成和微结构变化的连续的无损检测,因而可用于混凝土结构强度的现场检测

对于不同混合比例的混凝土系统,混凝土的电阻率与抗压强度呈线性关系,这一关系与水化时间无关。可利用这一关系来检测混凝土的抗压强度。

6. 水化水泥系统离子扩散系数的测定

材料的离子扩散系数是材料抵抗离子运动能力的一个量度。离子的扩散服从 Fick 第二定律(见第二章)。多相系统的粒子扩散系数可表示为

$$D = \sum_{i=1}^n \psi_i D_i \quad (7-42)$$

式中 D_i ——第 i 相的粒子扩散系数;

ψ_i ——截面的面积分数。

与孔隙溶液相比,水化水泥系统中固相的扩散系数可以忽略不计,因此,水化水泥系统的表观扩散系数为

$$D = \psi_p D_l \quad (7-43)$$

式中 ψ_p ——孔所占的面积分数;

D_l ——孔隙溶液中的扩散系数。

扩散系数与电导率之间有下列关系:

$$\frac{D}{D_l} = \frac{\sigma}{\sigma_l} \quad (7-44)$$

这是 Nernst-Einstein 关系式的一种形式。在实验上, D_l 、 σ 和 σ_l 都较易测定,可用以确定 D 。

7.5.3 交流阻抗谱

与由直流方法或固定一个交流频率进行电导率测定相比,交

流阻抗谱方法可以更多地获得关于水化过程和微结构的信息。交流阻抗谱方法也需建立模型,但其模型与前面所述电导率方法不同,它是用等效电路来表示的。建立等效电路的模型的方法有两种:一种是从交流阻抗谱的实测结果出发,其模型往往带有经验性;另一种是从推测的机理出发,然后进行数据拟合。由于阻抗谱图的半圆常呈压扁或扭转状,也就是说,圆心往往在实轴下方,因此,在等效电路中包含常相角元件 CPE(见第一章)。

下面介绍几个不同的等效电路。

1. McCarter 和 Brousseau 等效电路^[22]

这一等效电路由三个复合元件串联而成,如图 7-20(a)所示,电极部分的贡献由右端 Randles 型复合元件所表示(见第一、二章),水泥浆体本体由中间 $[R_b C_b]$ 并联来表示,最左端的 R_e 为孔隙溶液的电阻,由于它的存在,使半圆不通过 Nyquist 图的原点。

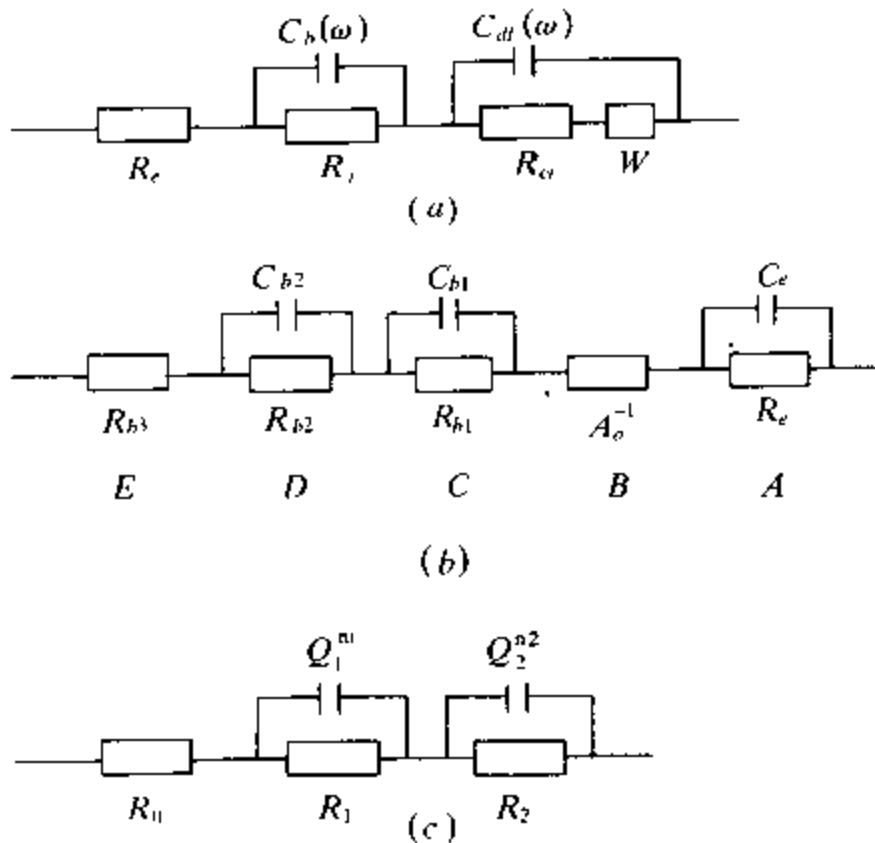


图 7-20 水化水泥浆体的等效电路

(a) McCarter 和 Brousseau 提出; (b) Scuderi 等提出; (c) Christensen 等提出

2. Scuderi 等人的等效电路^[23]

Scuderi 等人的等效电路见图 7-20(b) 最右端 $[R_c C_c]$ 并联表示了电极/水泥浆体界面的贡献。元件 B 为电极界面的扩散阻抗,它是一个 CPE 元件。中间元件 C 和 D 为两个相似的表示水泥浆体的阻抗弧的 $[R_b C_b]$ 并联元件。等效电路中用两个复合元件 C 和 D 来表示,表示水泥浆体结构的复杂性。元件 E (Rb_3) 唯象地表示阻抗弧不通过坐标原点。

3. Christensen 等人的等效电路^[24]

这一等效电路用 $R_0 - [R_1 Q_1^n] - [R_2 Q_2^m]$ 电路来表示,反映水泥浆体的早期水化。

4. 顾平等人的等效电路^[25]

顾平等人的等效电路建立在“固液界面单位胞”模型的基础上(见图 7-21(a))。一个“固液界面单位胞”包含固相、液相和固/液界面相三个组成部分,这三个组成部分分别由图 7-21(b)的各等效元件来表示,这些等效元件的串联组成整个等效电路的一个单元,整个等效电路由 n 个这样的单元串联而成。图 7-21(c)是图 7-21(b)的综合效果。

在得到等效电路后,可以结合阻抗谱来确定各 RC 参数,然后再与微结构联系起来。下面将从 RC 参数来确定孔隙率、平均孔径、孔隙溶液中的离子浓度和水泥浆体的水化度。

按照谢平和顾平的模型,水化水泥浆体可以用由 N 个复合元件相串联的电路来表示。这些复合元件在物理意义上是一样的,由固体、孔隙溶液和固液界面所组成(见图 7-22(a)和(b)),其对应的等效电路为图 7-22(d)和(e)。

总阻抗 Z 可分成两部分:

$$Z = Z_1 + Z_2 \quad (7-45)$$

$$Z_1 = \frac{L}{S} \frac{1}{1 - \phi s} \frac{1}{\sigma_l} \quad (7-46)$$

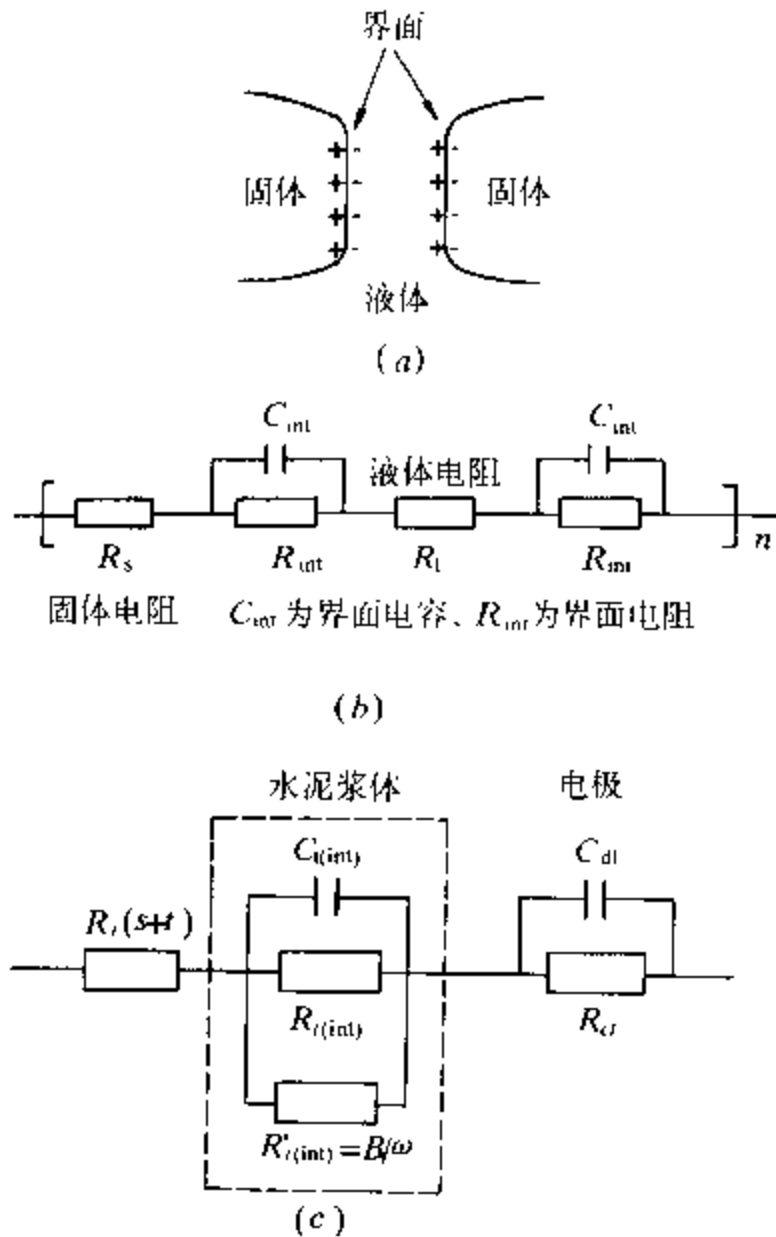


图 7-21 顾平等提出的等效电路

(a)固液界面单位胞模型；(b)相应的等效电路；(c)一层水泥浆体总的等效电路。

$$Z_2 = \frac{NR_f}{1 + (\omega C_f R_f)^2} - j \frac{N_{co} C_f R_f^2}{1 + (\omega C_f R_f)^2} \quad (7-47)$$

式中各符号见图 7-22。

将式(7-46)和式(7-47)代入式(7-45)可得

$$Z = R_1 + \frac{R_2}{1 + (\omega C_d R_2)^2} - j \frac{\omega C_d R_2^2}{1 + (\omega C_d R_2)^2} \quad (7-48)$$

式中

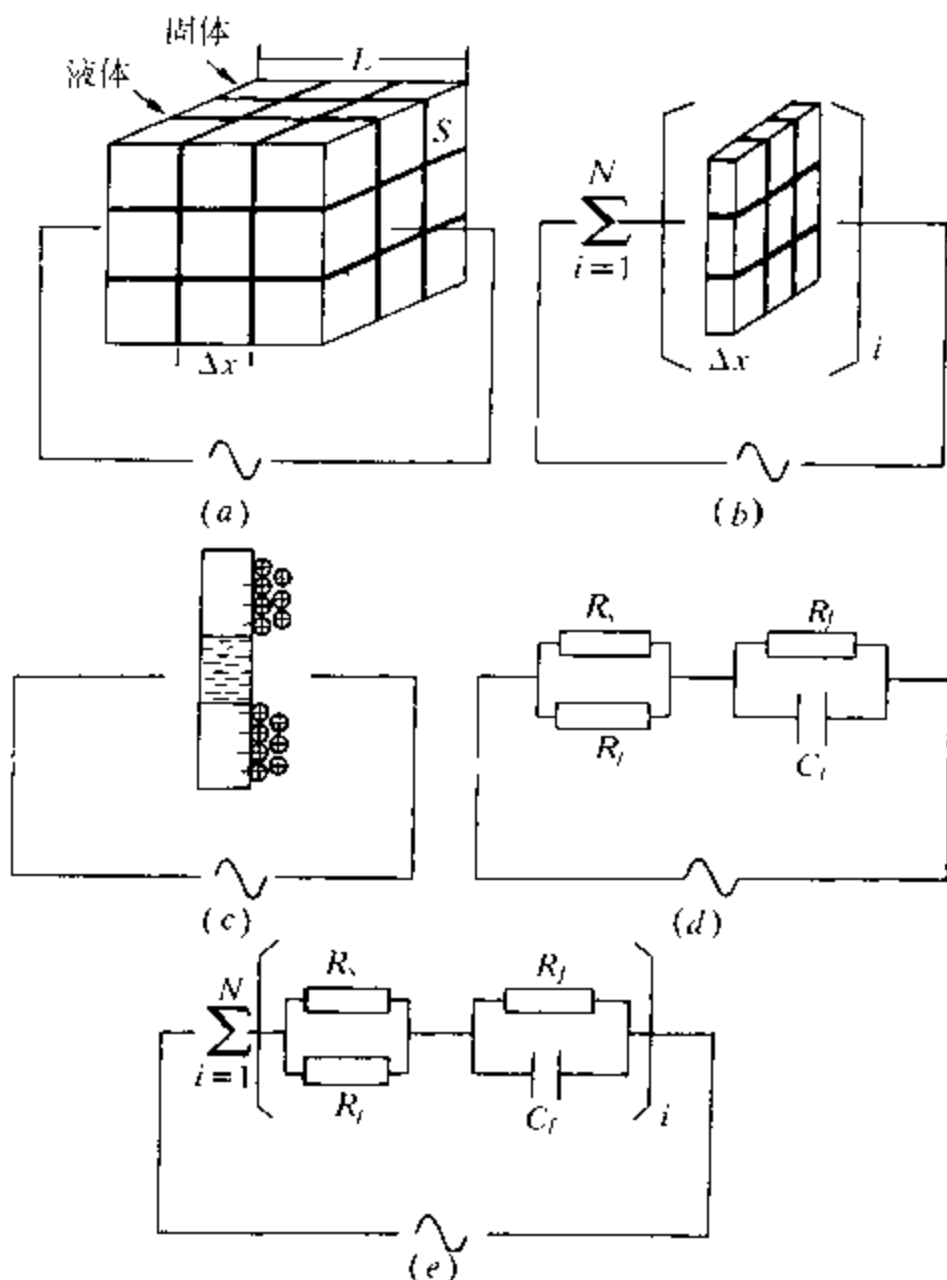


图 7-22 水化系统的电导模型

(a)、(b)简化的电导模型和等效电路；(c)、(d)对交流阻抗有贡献的元件及相应的等效电路；(e)整个样品的交流阻抗等效电路。

$$R_1 = \frac{L}{S} \frac{1}{1 - \psi_s} \frac{1}{\sigma_l} \quad (7-49)$$

$$R_2 = NR_2, \quad C_d = C_f/N \quad (7-50)$$

从式(7-49)可见,高频电阻 R_1 为固相微结构和孔隙溶液离子浓度的函数。式(7-48)是一个半圆(见图 7-23(b)),从图中可以得到 R_1 、 R_2 和 C_d 。

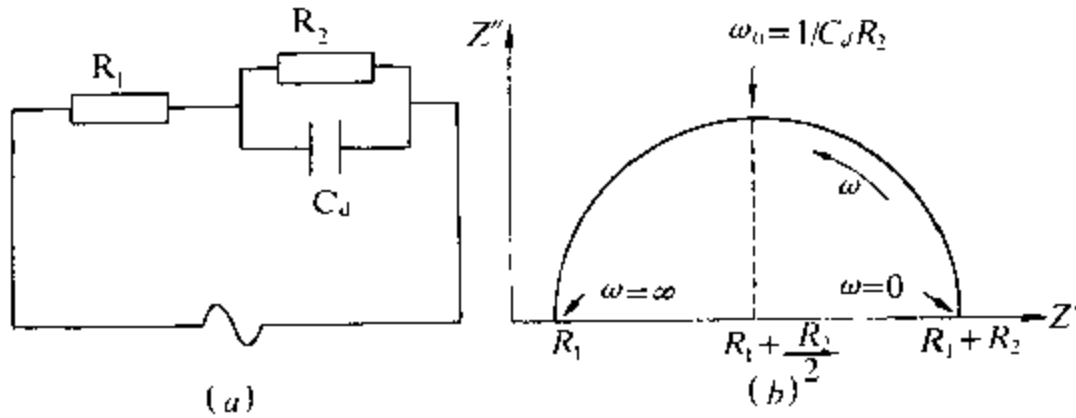


图 7-23 (a)水化水泥浆体的等效电路；(b)对应的高频半圆。

从式(7-49)根据 Kohlrausch 定律可得

$$R_1 = x' \left[\frac{10^3}{\lambda_0(1 - \beta' \sqrt{c})c} \right] \quad (7-51)$$

式中 λ 是当量电导, λ_0 是无限稀释时的当量电导, 则

$$\lambda = \lambda_0(1 - \beta' \sqrt{c})$$

$$\sigma_l = \lambda c / 10^3$$

$$K' = K / (1 - \phi_s)$$

式中 β' —— 与离子相互作用和溶液粘度有关的实验常数。

如果 σ_l 是常数, 则式(7-49)可表示为

$$R_1 = K \frac{\rho_1}{1 - \phi_s} \quad (7-52)$$

式中 ρ_1 —— 孔隙溶液的电阻率。

由于水泥粒子可被视为小圆球, 固体的体积分数正比于面积分数, 即 $\phi_s = \alpha' x_s$ 。令 P 为孔隙率, 则 $x_s = 1 - P$ 。式(7-49)可表示为

$$R_1 = K \left[\frac{\rho_1}{1 - \alpha'(1 - P)} \right] \quad (7-53)$$

把式(7-51)和式(7-53)结合起来, 可得

$$R_i = K \left[\frac{1}{1 - \alpha'(1 - \rho)} \right] \left[\frac{1}{\lambda_0(1 - \beta' \sqrt{c})c} \right] \quad (7-54)$$

从式(7-53)或式(7-54)可由高频电阻 R_i 得到孔隙率。

固液界面相的存在亦影响水化水泥浆的交流阻抗谱。固液界面相的 Stern 模型如图 7-24 所示。

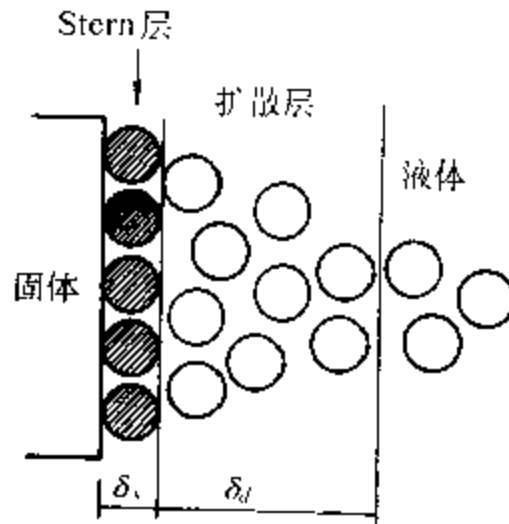


图 7-24 固液界面的 Stern 模型

从图 7-24 可见,固液界面区由两部分组成,即 Stern 层与扩散层。Stern 层是反号离子的紧密吸附层,界面电阻 R_f 定义为

$$R_f = \frac{\delta_f}{S_{st}} \cdot \frac{1}{\sigma_f} \quad (7-55)$$

式中 σ_f 的定义为

$$\frac{1}{\sigma_f} = \frac{1}{\sigma_d} + \left(\frac{\delta_{st}}{\delta_f} \right) \left(\frac{1}{\sigma_{st}} - \frac{1}{\sigma_d} \right) \quad (7-56)$$

式中 σ_{st} 和 σ_d ——Stern 层和扩散层的电导率(S/m);

δ_{st} ——Stern 层的厚度(m);

δ_f ——界面区的总厚度(m);

S_{st} ——在截面中固液界面所占的面积(m²);

σ_f ——界面区的表观电导(S)。

界面电容 C_f 的定义为

$$\frac{1}{C_f} = \frac{\delta_f}{\epsilon_0 S_d} \cdot \frac{1}{\epsilon_f} \quad (7-57)$$

式中

$$\frac{1}{\epsilon_f} = \frac{1}{\epsilon_d} + \frac{\delta_{st}}{\delta_f} \left(\frac{1}{\epsilon_{st}} - \frac{1}{\epsilon_d} \right) \quad (7-58)$$

其中 C_{st} ——Stem 层的电容(C);

ϵ_{st} 和 ϵ_d ——Stem 层和扩散层的介电常数;

ϵ_0 ——真空介电常数;

ϵ_f ——界面层的表观介电常数

结合式(7-55)和式(7-57)可得

$$C_f R_f = \frac{\epsilon_f \epsilon_0}{\sigma_f} \quad (7-59)$$

由于 $R_f C_f$ 为时间常数 $\tau = \frac{1}{\omega_0}$ (ω_0 为 Nyquist 图中半圆顶点处相应的频率), 因此

$$\sigma_f = \omega_0 \epsilon_f \epsilon_0$$

对于水化水泥系统, ω_0 相应的频率 f 约为 1.5MHz, 因此, σ_f 的估计值为 $1.4 \times 10^{-3} (\Omega \cdot m)^{-1}$, 此值比孔隙溶液中的电导率值 $2.8 \sim 4.0 (\Omega \cdot m)^{-1}$ 约低三个数量级。

下面讨论 R_2 , 它可由高频半圆的直径来获得。

如果假定 Kohlrausch 定律对双层区仍成立, 则 σ_f 和 δ_f 可由下式表示:

$$\sigma_f = \lambda_0 (1 - \beta' \sqrt{c_f}) c_f$$

$$\delta_f = \delta_{st} + \delta_d = \delta_{st} + \frac{k_1}{\sqrt{c}}$$

式中 c 和 c_f ——孔隙溶液本体离子浓度和扩散层离子浓度。

比例常数 k_1 与孔隙溶液中的离子价态有关, 也与温度有关。

一般假定水泥基材料的 c_f 近似为常数, 则

$$R_2 = k_2 + \frac{k_3}{\sqrt{c}}$$

R_2 与微结构参数有关, 如孔隙率为 p , 平均孔径为 r_0 , 则

$$R_2 = \frac{k_4}{\sigma_f} \left(\delta_{st} \frac{k_5}{\sqrt{c}} \right) \left(\frac{1}{p \cdot r_0} \right)$$

式中 k_4 与 k_5 皆为常数。

如果孔隙中离子浓度为常数, 则上式可简化为

$$R_2 = \frac{k_6}{p \cdot r_0}$$

式中 k_6 为常数。

综上所述, 高频电阻 R_1 是孔隙溶液中的离子浓度和孔隙率的函数, 它们之间呈反比关系。高频半圆的直径 R_2 也是孔隙溶液的离子浓度及孔隙率和平均孔径的函数, 它们之间也呈反比关系, 界面电容 C_f 也受孔隙溶液的离子浓度和水泥浆体的微结构的影响。

7.5.4 微结构的计算机数字模拟^[26]

一个宏观的水泥浆体样品, 从中观(或细观)来看, 是由许多很小的固体微粒、孔隙溶液和固液界面区所组成。中观水平上把每一个小的固体微粒、孔隙溶液和固液界面区视为一个个小的单元, 整个宏观水泥浆体样品的广度性质就体现了这些小的单元的性质总和。将每一个小的单元用一个小的复合元件来表示, 也就是说, 一个小的单元就是一个由电阻电容串联并联等组成的等效电路。固体微粒、孔和界面区分别用不同的复合元件表示, 大量的由这些复合元件连接起来的等效电路的电学性质就体现了整个水泥浆体样品的电学性质。由于数量非常巨大, 所以整个工作要由计算机来完成。这一等效电路可以用二维来表示, 亦可用三维来表

示。Coverdale 等^[26]进行了 20×20 个由这样的小单元组成的系统的计算,把计算结果做成交流阻抗图,与实验结果相比较,从而确定各个小单元的复合元件的参数。Coverdale 等应用的小单元分别为水泥颗粒、孔和 C-S-G。他们取孔的电容和电阻为 1;水泥颗粒为绝缘体,只有电容, $C = 0.001$; C-S-G 的 $C = 1, R = 60$;电极系统的 $C = 100, R = 10^{-6}$, 详见图 7-25。

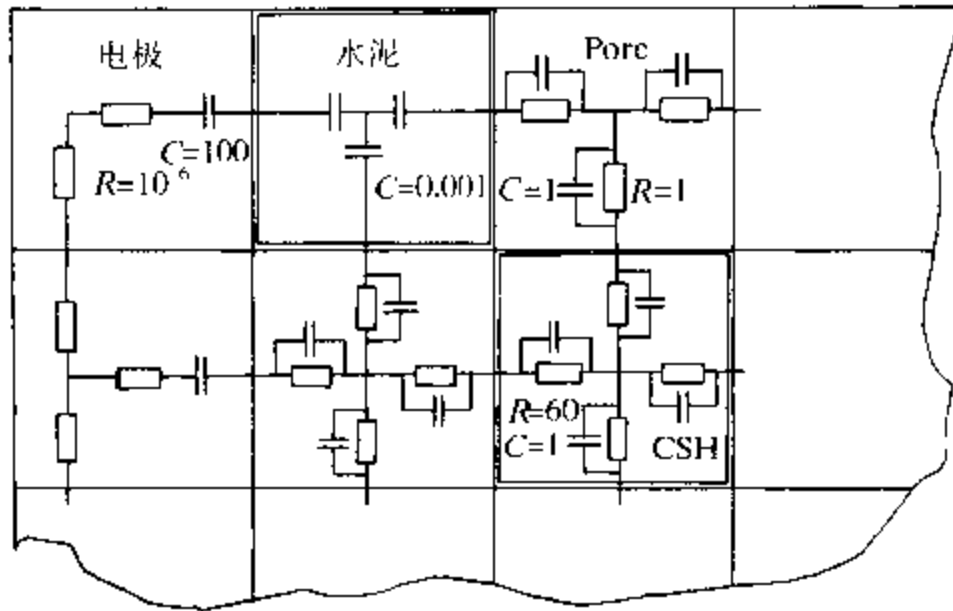


图 7-25 计算机数字模拟

7.5.5 混凝土的低频特性

以往关于水化水泥浆体的交流阻抗谱的工作都集中在高频段,即 1MHz 附近的频段,其主要理由是低频段只反映了电极的特性。本书作者在低频段进行了研究工作,在低频段仍能获得水化水泥浆体的大量结构信息。在水化水泥浆体及混凝土的测量中,电极是阻塞电极,即电化学中所谓的理想极化电极,因此,在电极上不可能进行电荷传递反应, $R_{ct} = \infty$, 在低频段测得的实际上还是水泥及混凝土系统本身的扩散性质或渗透性质(即 Warburg 阻抗的性质)。

本书作者用不同的水泥品种、不同的水灰比、不同的养护条件测量了不同样品的交流阻抗谱。如果测量的结果用 Bode 图来表

示的话,从 Bode 模图来看,一般都有一水平段,在频率低到 1Hz 左右时,Bode 模图的水平线开始弯曲,出现另一条直线,直到 1mHz 甚至更低频率。不同的水泥品种、不同的水灰比和养护条件,其水平阻抗、倾角等都不相同,实验数据如表 7-8。

表 7-8 各种不同试样的各种参数

参数 试样	$ Z /h/\Omega$	Bode 角/ $^{\circ}$	$Q_p/^{\circ}$	f_p/mHz	Z'_{min}/Ω	Z''_{min}/Ω	r
K457	1112	157	16.6	10	2173	646.7	0.298
K507	490	163	32.3	10	1363	826.6	0.633
K557	476	154.5	35.2	20	1819	1283	0.705
K4514	717	119	35.4	25	2459	1733	0.705
KS014	625	102.4	48.1	50	4393	4407	1.003
KS514	620	109	40.6	63	3485	2577	0.740
G457	632	135	25.6	25	1844	873.5	0.474
G507	481	119.7	34.4	130	2685	1395	0.520
G557	514	117	35.4	100	4833	1589	0.561
G4514	740	108	37.3	100	3958	2564	0.633
G5014	622	108.5	39.8	63	3618	2715	0.750
G5514	649	113.5	36.9	40	3009	2077	0.690

表中 K 为矿渣水泥, G 为普通硅酸盐水泥, 45、50 和 55 分别表示水灰比为 0.45、0.50 和 0.55, 7 和 14 表示养护天数。从表中可见,不同品种的水泥、不同的水灰比和不同的养护,样品的交流阻抗谱是不相同的。

除此以外,作者还试图从混凝土样品的交流阻抗谱的低频特性了解混凝土渗水过程的特性。

在混凝土试样两端施加一电压 E 时,混凝土试样中就有电流

I 通过, I 是 E 和孔隙溶液中电解质浓度 C 和函数:

$$I = I(E, C)$$

由于施加直流电压为零, 只有很小的交流信号通过, 因此

$$\delta I = \left(\frac{\partial I}{\partial E} \right)_c \delta E + \left(\frac{\partial I}{\partial c} \right)_E \delta c$$

由 Fick 第一定律可知:

$$\delta I = -FD \left(\frac{\partial \delta c}{\partial x} \right)_{x=0}$$

式中 F ——法拉第常数;

D ——孔隙溶液中电解质的平均扩散系数;

x ——与试样圆柱体高相平行的轴。 $x = 0$ 表示试样中心点。

为了求得 $\left(\frac{\partial \delta c}{\partial x} \right)_{x=0}$, 可应用 Fick 第二定律:

$$\frac{\partial \delta c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 (\delta c)}{\partial x^2}$$

当电压以角频率为 ω 的正弦波

$$\delta E = \Delta E e^{j\omega t}$$

变动时, δc 亦随着作正弦波变动, δc 为

$$\delta c = \Delta c e^{j(\omega t + \alpha)}$$

式中 α —— δc 和 δE 之间的相位差。

由上式可得

$$\frac{\partial (\delta c)}{\partial t} = j\omega \delta c$$

因此

$$\frac{\partial^2(\delta_c)}{\partial x^2} - j \frac{\omega}{D} \delta_c = 0$$

其通解为

$$\delta_c = A e^{\sqrt{\frac{j\omega}{D}}x} + B e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}x}$$

为了确定 A 和 B , 可利用边值条件 $x \rightarrow \infty$ 时,

$$\delta_c = 0$$

故 $A = 0$

$$\delta_c = B e^{-\sqrt{\frac{j\omega}{D}}x}$$

由另一边值条件可得

$$\left(\frac{\partial \delta_c}{\partial x}\right)_{x=0} = -B \sqrt{\frac{j\omega}{D}}$$

因此

$$B = \frac{\delta I}{F \sqrt{\omega D}} j^{-1/2}$$

代入后可得

$$(\delta c)_{x=0} = \frac{\delta I}{F \sqrt{\omega D}} j^{-1/2}$$

因为 $j^{-1/2} = \frac{1}{\sqrt{2}}(1-j)$, 故

$$(\delta_c)_{x=0} = \frac{\delta I}{F \sqrt{2\omega D}} (1-j)$$

令

$$\left(\frac{\partial I}{\partial E}\right)_c = R_{cl}^{-1}, \left(\frac{\partial I}{\partial c}\right)_E \frac{1}{F \sqrt{2D}} = -Q$$

则

$$\delta I = R_{ct}^{-1} \delta E - Q\omega^{-1/2}(1-j)\delta I$$

经整理得

$$R_{ct}^{-1} \delta E = \delta I [1 + Q\omega^{-1/2}(1-j)]$$

可得阻抗 Z 为

$$Z = \frac{\delta E}{\delta I} = R_{ct} + R_{ct}Q\omega^{-1/2} - jR_{ct}Q\omega^{-1/2}$$

因此, 阻抗的实部和虚部与频率的关系分别为

$$Z' = R_{ct} + R_{ct}Q\omega^{-1/2}$$

$$Z'' = R_{ct}Q\omega^{-1/2} = Z' - R_{ct}$$

在低频情况下, Nyquist 图为与实轴夹角为 45° 的斜线, 在实轴上的截距为 R_{ct} 。以上结果与实验相符。不同的水泥品种和养护条件有不同的 R_{ct} 值和 Q 值, 反映了不同水泥品种和不同养护条件下混凝土的不同微结构、不同渗水性质和孔隙溶液中电解质的不同的扩散条件。

最近, McCarter²⁷ 讨论了用交流阻抗谱测定水泥材料的分数表面的问题。混凝土孔结构的特征可粗略地用分数维(分形)来表示(本书在第八章中还将就粗糙表面讨论这一问题)。另一方面, 混凝土试块的 Nyquist 图往往呈压扁的半圆状, 两者之间存在一定的联系(见第八章 8.1 节)。可以从实测 Nyquist 图的形状来计算表征混凝土孔结构特征的分数维数。从等效电路来看, 压扁的半圆相当于在并联电路上有一个阻抗正比于 $(j\omega)^{-\eta}$ 的常相角元件 (η 为常相角指数, $0 < \eta < 1$)。 η 的大小与压扁度有关, 从 Nyquist 图求取 η 的方法见 8.1 节。对于最小相位系统, 从 Bode 模图的夹角 θ 亦可求取 η (见第四章), 两种方法所得的结果是一致的。在分数维几何里, 表征孔结构的分数维数 d 与 η 的关系是 $d = 1 - \eta$ 。如果混凝土试样的孔越小, 或者孔内的真实表面积越小, 则 d 越小, η 越接近 1。

对于这一问题, McCarter 仅在理论上进行了讨论, 而且他讨论

的是 1MHz 附近的高频半圆。本书作者在低频区进行了实验验证,得到了与用其他实验方法(如压汞和 BET 方法)一致的结果。

参 考 文 献

- 1 J E Bauerle. *J Phys Chem Solids*. 1969, 30: 2657
- 2 I M Hodge, M D Ingram, A R West. *J Electroanal Chem*. 1975, 58: 429
- 3 I M Hodge, M D Ingram, A R West. *J Electroanal Chem*. 1976, 74: 125
- 4 N M Beekmanns, L Heyne. *Electrochim Acta*. 1976, 21: 303
- 5 Van Dijk T, Burggraff. *Phys Stat Sol*. 1981, (a)63: 229
- 6 M J Verkerk, B J Middlehuis, A J Burggraff. *Solid State Ionics*. 1982, 6: 159
- 7 H Näfe. *Solid State Ionics*. 1984, 13: 255
- 8 E J L Schouler. *Institute National Polytechnique de Grenoble*. 1979
- 9 A D Brailsford, D K Hohnke. *Solid State Ionics*. 1983, 11: 133
- 10 H Fricke. *J Phys Chem*. 1953, 57: 934
- 11 史美伦. 固体电解质. 重庆: 科技文献出版社重庆分社, 1982
- 12 K Funke, A Jost, *Ber Bunsenges. Phys Chem*. 1971, 75: 436
- 13 E C Subbarao, H S Maiti. *Solid State Ionics*. 1984, 11: 317
- 14 R W Powers. *J Mat Sci*. 1984, 19: 753
- 15 De Jonghe. *J Mat Sci*. 1979, 14: 33
- 16 E Lilley, J E Strutt. *Phys Stat Sol*. 1979, (a)54: 639
- 17 D Ravaine, J L Souquet. *Phys Chem Glasses*. 1977, 18: 27
- 18 H W Whittington, J McCarter, M C Forde. *Mag Concr Res*. 1981, 33: 48
- 19 P Xie, J J Beaudoin, R Brousseau. *Cem Concr Res*. 1991, 21: 515
- 20 P Xie, M Tang. *Il Cemento*. 1988, 85: 33
- 21 黄子卿. 电解液溶液理论. 北京: 科学出版社, 1964
- 22 W J McCarter, R Brousseau. *Cem Concr Res*. 1990, 20: 891
- 23 C A Scuderi, T O Mason, H M Jennings. *J Mater Sci*. 1991, 26: 349
- 24 B J Christensen, T O Mason, H M Jennings. *J Am Ceram Soc*. 1992, 75: 939
- 25 P Gu, P Xie, J J Beaudoin. *Cem Concr Res*. 1993, 23: 157
- 26 R T Coverdale, H M Jennings. In *9th Int Congress on the Chemistry of Cement*. 1992, 6: 16
- 27 M J McCarter. *Advances in Cem Res*. 1994, 6: 147

第八章 固体表面

除了基础电化学的研究常用滴汞电极外,对于一般应用电化学,大多数应用固体电极。固体电极除了具有各种不同的几何形状外,固体的表面也是复杂的,而且在电化学过程中不断改变。即使是常用的平面金属电极,其表面也不可视为理想的二维平面。因此,我们一方面要设法克服这些表面因素对电化学测量的影响,如使用线性电位扫描或循环伏安法等,另一方面,电化学测量本身为固体表面表征提供了有力的手段,例如,早期曾用测双层电容的方法来研究固体的真实表面积,现在,交流阻抗谱方法提供了研究固体分表面和孔结构的良好办法。当然,对固体表面的研究一般还要与扫描电镜等其他方法结合起来,才能获得更好的结果。

本章除了对固体表面本身的特征进行研究外,还将讨论用交流阻抗谱方法研究在固体表面进行的过程如吸附过程和成膜过程,以及表面的腐蚀及防腐、固体表面的电结晶—电镀等。

8.1 固体表面结构的阻抗表征

8.1.1 不同几何形状的电极

对于无限扩展平面,Fick 第二定律所表示的扩散方程为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

对于球状电极,扩散方程应为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \left(\frac{2}{r} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right]$$

对于柱状电极,扩散方程为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \left(\frac{1}{r} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial r} \right) \right]$$

对于扩展平面电极,扩散方程为

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left[\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \left(\frac{2x}{3t} \right) \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) \right]$$

除了扩散方程的形式不同外,初始条件和边界条件也不相同。

电极形状不同,扩散方程的解也不同,因此,Randles 等效电路中的阻抗参数亦不相同。对于半无限线性扩散,法拉第阻抗 Z_F 为

$$Z_F = R_{ct} + (\sigma_0 + \sigma_R) \omega^{-1/2} (1 - j)$$

而对于半无限球状扩散,法拉第阻抗 Z_F 为^[1]:

$$Z_F = R_{ct} + \sum \sigma_{0,R} \omega^{-1/2} \frac{1 + y_{0,R} - j}{1 + y_{0,R} + (1/2) y_{0,R}^2}$$

式中

$$y_{0,R} = \pm (2D_{0,R}/\omega)^{1/2} r_0^{-1}$$

式中负号对电极相中可溶性物质成立。

对于有界或有限扩散,法拉第阻抗 Z_F 为

$$Z_F = R_{ct} + \sum \sigma_{0,R} \omega^{-1/2} \frac{\sinh(2\mu_{0,R})(1 - j) + \sin(2\mu_{0,R})(1 - j)}{\cosh(2\mu_{0,R}) + \cos(2\mu_{0,R})}$$

式中

$$\mu_{0,R} = \delta_{0,R} (\omega/2D_{0,R})^{1/2}$$

其中 $\delta_{0,R}$ ——扩散层厚度(m)。

8.1.2 固体表面的电流分布

电动力学观点认为,电化学系统中电位 ϕ 在空间的变化规律

遵从 Laplace 方程:

$$\nabla^2 \phi = 0$$

式中 ∇^2 ——Laplace 算符。

对于直角坐标

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \right)$$

对于导电边界, ϕ 为常数(等位面);对于绝缘边界, $\partial\phi/\partial n$ 为常数, n 为法线,在此边界条件下,得到的电位和电流分布称为一级分布,它们与系统的几何形状有关。对于最简单的几何形状,可得解析解。对于较复杂的形状,可用数值方法例如有有限差分法、有限元法及 Green 函数方法等,这一问题相当于数学物理方程中的热传导问题。

对于阻抗测量来说,电流的分布依赖于频率,这是因为对于复杂几何形状的电极系统,电极/电解质界面不是电等位面,界面电位差是局部电流密度的函数。因此,即使对于纯电阻性界面阻抗(不依赖于局部电位密度),在系统中也存在电流分布的平整效应。在某一点上电流密度越大,则在该处越过界面的电位降亦越大,这就导致局部电流密度降低。这说明,在整个系统中有一导致电流密度均匀化的趋势。平整化的程度与界面和本体的阻抗的相对大小有关,也与系统的几何形状有关。在这种界面极化存在下的电流分布称为二级分布。

一般来说,界面阻抗一部分是电阻性的,一部分是电容性的。在高频下,容抗小,似乎使界面短路了,因此,观察到的是一级分布;频率下降,界面阻抗增大,则观察到二级分布。这一效应使描述该系统的等效电路参数依赖于频率的变化。当然,如果一级分布是均匀的,就不会产生对频率的依赖性。

电流分布的频率依赖性问题对于固体电化学系统的交流阻抗测量是很重要的,在进行气体多孔电极、粗糙电极表面及多晶材料的交流阻抗研究中均需考虑。在水溶液的电化学研究中,当使用

旋转圆盘电极时,也应注意这一问题

8.1.3 粗糙电极表面和多孔电极

即使不仔细考虑电流分布问题,电极表面的多孔性和粗糙度也会导致界面阻抗的频率色散。最早研究这一问题的是 De Levie¹,他使用了传输线模型。在一导电电极上考虑一圆柱形孔,如果单位长度电解质的串联电阻为 r ,单位长度的界面电容为 C ,则孔的特性类似一传输线,其阻抗为 $\sqrt{r/pC}$ 。以此为基础可以讨论更复杂的情况。假设孔为不均匀,孔的深度为有限,此时界面电容应为复法拉第导纳来代替,这一导纳表示了孔深处进行的电化学反应

De Levie 提出了 V 形槽模型来描述粗糙电极(见图 1-24V 形槽模型图)。按 V 形槽模型,双层电容在电极真实表面上是均匀的,电流线垂直于电极的宏观表面。槽的阻抗相当于一传输线,其电学元件是槽内距离的函数。传输线方程可表示为

$$I = - [1/r(x)] \frac{\partial V}{\partial x}$$

$$\frac{\partial V}{\partial t} = - [1/C(x)] \frac{\partial I}{\partial x}$$

式中 x ——槽内距离(m)。

合并上述两式,可得

$$- C(x) \frac{\partial V}{\partial t} = \frac{1}{[1/r(x)]^2} \left[\frac{\partial V}{\partial x} \frac{\partial r(x)}{\partial x} - r(x) \frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right]$$

其 Laplace 变换为

$$r^2 \frac{d^2 V(s)}{dx^2} - r \frac{dr}{dx} \frac{dV(s)}{dx} - r^3 C_s V(s) = 0$$

这是一个变形的 Bessel 方程,可得解析解。对于 De Levie 提出的 V 形槽,其解为

$$Z = (\rho/\operatorname{tg}\beta) I_0(\lambda) / \lambda I_1(\lambda)$$

式中 β ——槽顶角。

$$\lambda = 2 \sqrt{(k_s x / \sin\beta)}$$

其中 k_s ——单位面积界面电容(C/m)。

在阻抗的低频和高频极限,相角从 $\pi/2$ 变化到 $\pi/4$ 。

用同样方法可以得到其他几何形状的传输线和分布阻抗。这一模型的最大缺点是假定电流分布垂直于宏观表面,忽略了真实的电流分布。对于粗糙表面,电力线不会均匀地收敛在表面上,因此,双层充电不是均匀的,导纳不但依赖于频率,也会随时间而变。

Scheider^[2]提出了另一种传输线模型,这一模型曾在第一章中讨论过,它的阻抗可用繁分数来表示,繁分数的计算结果是一个常相角元件(CPE)。

刘氏^[3]和 Kaplan^[4]分别讨论了非均匀的传输线模型,把粗糙表面与分数维几何(分形)联系起来,用粗糙表面的分数维数来表示表面粗糙度,并把它和常相角指数联系起来。本书作者^[5]把它用于铜电极表面粗糙度的研究,并提出了直接从 Nyquist 图求得常相角指数和表面的分数维数的方法。本书作者并把此法用于水泥和混凝土多孔性的研究。

刘氏和 Kaplan 把固体的粗糙表面用所谓 Canfor 杆模型来进行模拟。Canfor 杆模型如图 8-1 所示。图中黑处为电极,白处为电解质溶液。电极上有两个槽,每个槽有四个阶。对应的等效电路图如图 8-2 所示。表面越光滑,槽数 N 越少。

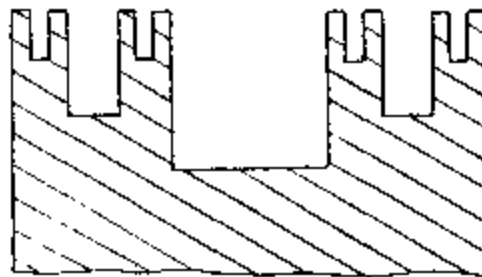


图 8-1 Canfor 杆模型

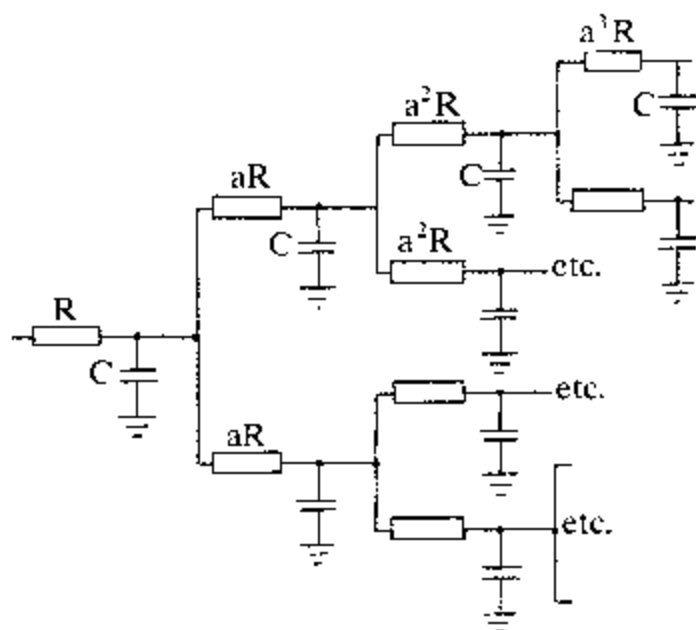


图 8-2 Canfor 杆模型的等效电路图

等效电路中输入端与网络的地之间的阻抗由繁分式来表示

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{j\omega C + \frac{2}{aR + \frac{1}{j\omega C + \frac{2}{a^2R + \dots}}}} \quad (8-1)$$

式(8-1)的繁分式可写成如下的压缩形式:

$$Z(\omega) = R + \frac{1}{j\omega C + \frac{2}{aR + \frac{1}{j\omega C + \frac{2}{a^2R + \dots}}}} \quad (8-1')$$

对于如下式的一般繁分式

$$A = b_1 + \frac{a_2}{b_2 + \frac{a_3}{b_3 + \frac{a_4}{b_4 + \dots}}}$$

可被一序列 $\{A\}$ 来近似,序列 $\{A\}$ 中的第 n 项 A_n 称为 A 的第 n 收敛式,其值截止于 $\frac{a_n}{b_n}$ 。若 $A_n = p_n/q_n$,则 p_n 和 q_n 满足回归关系:

$$p_n = b_n p_{n-1} + a_n p_{n-2}, q_n = b_n q_{n-1} + a_n q_{n-2}$$

初始条件为

$$p_1 = b_1, q_1 = 1, p_2 = b_1 b_2 + a_2, q_2 = b_2$$

此法可用于估计 $Z(\omega)$ 的最初几个收敛式。

对于 $\omega RC \ll 1$ 时

$$Z_1 = R + \frac{1}{j\omega C}$$

$$Z_2 = R\left(1 + \frac{2a}{9}\right) + \frac{1}{3j\omega C}$$

当 $n \gg 1$, 对 $a > 2, \omega RC \ll 1$ 时

$$Z_n = R \frac{a(a+1)}{(a-1)(a-2)(2a-1)} \left(\frac{a}{2}\right)^n + \frac{1}{2^n j\omega C}$$

$$Z_n\left(\frac{\omega}{a}\right) = \frac{1}{2} a Z_{n-1}(\omega)$$

对于 n 很大的情况, 上述 ω 的展开式不成立, 但仍可得动态标度律:

$$Z\left(\frac{\omega}{a}\right) = \frac{a}{2} Z(\omega)$$

式中

$$Z(\omega) = \lim_{n \rightarrow \infty} Z_n$$

上述关系为近似式, 准确的关系可推导如下:

$$Z\left(\frac{\omega}{a}\right) = R + \frac{1}{j\left(\frac{\omega}{a}\right)C + \frac{2}{aR + \frac{1}{j\left(\frac{\omega}{a}\right)C + \frac{2}{a^2R + \dots}}}}$$

乘 a , 可得

$$Z\left(\frac{\omega}{a}\right) = R + \frac{a}{j\omega C + \frac{2}{Z(\omega)}}$$

准确的标度关系为

$$Z\left(\frac{\omega}{a}\right) = R + \frac{aZ(\omega)}{j\omega CZ(\omega) + 2}$$

若 $\omega \rightarrow 0$, $Z(\omega)$ 发散到 ∞ , 慢于 $\frac{1}{\omega}$ (即 $\omega Z(\omega) \rightarrow 0$), 因此, 上式的低频极限为

$$Z\left(\frac{\omega}{a}\right) = \frac{a}{2} Z(\omega)$$

可得

$$Z(\omega) = kR(jRC\omega)^{-\eta} = KR(j\omega)^{-\eta}$$

式中 K ——标度因子。

$\eta = 1 - \ln 2 / \ln a = 1 - \bar{d}$, \bar{d} 为表面粗糙度的分数维表示。这样, 常相角元件的指数 η 直接与粗糙表面的几何表征联系在一起了。

粗糙表面的分数维数 $\bar{d}_s = 2 + d$, 因此 $\eta = 3 - d_s$ 。对于光滑表面, 槽数少 (即 N 小), 每一分支有一大的面积还原比 (即大的 a), 则 d 小, η 接近于 1。

本书作者从图 8-3 常相角元件的 Nyquist 图用几何方法直接求得 η 。

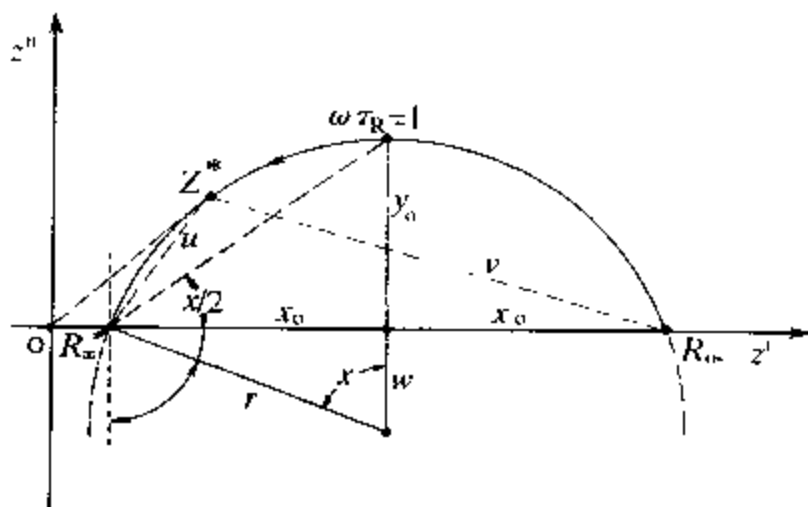


图 8-3 常相角元件的 Nyquist 图

对于等效电路中存在常相角元件的情况, 时间常数 τ 不是单值的, 而是连续地或分立地分布在 - 平均值 $\tau_m = \omega_m^{-1}$ 的周围, 因

此可根据不同 ω 下的实验值 Z' 和 Z'' 求得 $\tau = RC = Z' / \omega Z''$ 的平均值 $\tau_m = \omega_m^{-1}$ 。 τ_m 值的物理意义相当于 $\eta = 1$ 时即圆弧未经压扁时的单值时间常数。从图中可见,

$$Z - R_\infty = \frac{R_0 - R_\infty}{1 + (j\omega\tau_m)^\eta}$$

从平均值 τ_m 立刻可得 ω_m 及 x_0 和 y_0 等值,从 x_0 和 y_0 易得角度 χ 和 θ (互为余角):

$$x_0 = \frac{R_0 - R_\infty}{2}$$

$$\chi/2 = \text{tg}^{-1} \frac{y_0}{x_0}$$

从图 8-3 可知, $\theta = \frac{\pi}{2} - \chi = \pi/2(1 - \eta)$, 因此

$$\eta = 1 - \frac{2\theta}{\pi}$$

或从 χ 可得

$$\eta = 2\chi/\pi$$

本书作者用同样方法得到了混凝土的孔隙率(见 7.5 节)。
对于渗流网路^[6]

$$\eta = \mu/\nu(\theta + 2)$$

式中 μ ——电导率(S/m);
 ν ——相关长度的临界指数;
 θ ——反常扩散指数。

对于 d 维的渗流网络

$$Y(\omega) \propto \xi^{-\mu/\nu+d-2}$$

式中 ξ ——相关长度(m)。

应用动态标度律

$$\eta = (\mu/\nu - d + 2)/(\theta + 2)$$

8.2 固体表面过程

除了溶液反应外,交流阻抗谱也可用于电极表面过程(如吸附、成膜、电结晶即电镀、腐蚀和钝化等)的研究。描述表面过程的机理可用中间产物在电极表面上的覆盖度作为状态变量:

$$i = f(E, \theta_1, \theta_2, \dots, \theta_n) \quad (8-2)$$

式中 θ_i ——第 i 种中间物的表面覆盖度。

$$\delta_i = \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_{\theta_i} \delta E + \sum_{i \neq j} \left(\frac{\partial i}{\partial \theta_i} \right)_{\theta_j, E} \delta \theta_i \quad (8-3)$$

$$\delta E = \Delta E e^{j\omega t} \quad (8-4)$$

$$\delta \theta_i = \Delta \theta_i e^{j\omega t} \quad (8-5)$$

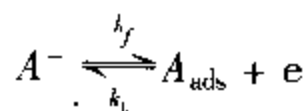
因此,法拉第导纳 Y_F 为

$$Y_F = \delta_i / \delta E = \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_{\theta_i} + \sum_{i \neq j} \left(\frac{\partial i}{\partial \theta_i} \right)_{\theta_j, E} \left(\frac{\delta \theta_i}{\delta E} \right) \quad (8-6)$$

Epelboin 等^[7]从式(8-6)出发,用其右方各项来估算 Z ,并用于固体表面吸附过程的研究。Armstrong 等^[8]则从 Taylor 展开式来获得表面过程的速率,并用于固体表面成膜的研究。

8.2.1 固体表面吸附

设简单的吸附过程为



在时刻 t , A_{ads} 的表面覆盖度为 θ ,在非稳态条件下,电流密度为

$$i/F = k_f C_{A^-} (1 - \theta) - k_b \theta \quad (8-7)$$

由 Langmuir 条件,速率常数 k_f 和 k_b 为

$$k_f = k_f^0 e^{AE} \quad (8-8)$$

$$k_b = k_b^0 e^{BE} \quad (8-9)$$

由式(8-7) ~ 式(8-9)可得

$$\delta_i = \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_\theta \delta E + \left(\frac{\partial i}{\partial \theta} \right)_E \delta \theta \quad (8-10)$$

因此

$$Y_F = \frac{\delta_i}{\delta E} = \left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_\theta + \left(\frac{\partial i}{\partial \theta} \right)_E \frac{\delta \theta}{\delta E} \quad (8-11)$$

由式(8-7)可得

$$\left(\frac{\partial i}{\partial E} \right)_\theta = [ak_f C_{A^-}(1-\theta) + bk_b \theta] F \quad (8-12)$$

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \theta} \right)_E = -[k_f C_{A^-} + k_b] F \quad (8-13)$$

代入式(8-11)可得

$$Y_F = aFk_f C_{A^-}(1-\theta) + bFk_b \theta - F(k_f C_{A^-} + k_b) \frac{\delta \theta}{\delta E} \quad (8-14)$$

表面覆盖度 θ 对电位变化的响应可由非稳态条件下 θ 对时间的依赖关系得到,即

$$r \left(\frac{d\theta}{dt} \right) = Fk_f C_{A^-}(1-\theta) + Fk_b \theta \quad (8-15)$$

式中 r —— 吸附物铺满一个单分子层相应的电量(C)。

对式(8-15)全微分,并注意 $\delta \left(\frac{d\theta}{dt} \right) = \left(\frac{d\delta \theta}{dt} \right)$, 可得

$$\begin{aligned} \left(\frac{d\delta \theta}{dt} \right) &= -F(k_f C_{A^-} + k_b) \delta \theta + \\ &F[ak_f C_{A^-}(1-\theta) + bk_b \theta] \delta E \end{aligned} \quad (8-16)$$

扰动函数是正弦的,即按式(8-4)和式(8-5),可得

$$\frac{d\delta\theta}{dt} = j\omega\delta\theta \quad (8-17)$$

把式(8-17)代入式(8-16),可得

$$\frac{\delta\theta}{\delta E} = [ak_f C_{A^-}(1-\theta) + bk_b\theta] / [k_f C_{A^-} + k_b + j\omega/F] \quad (8-18)$$

把式(8-18)代入式(8-14),可得

$$\begin{aligned} Y_F &= aFk_f C_{A^-}(1-\theta) + bFk_b\theta - \\ &F[ak_f C_{A^-}(1-\theta) + bk_b\theta] \times \\ &[1 + j\omega/F(k_f C_{A^-} + k_b)]^{-1} \end{aligned} \quad (8-19)$$

如果系统处于直流稳态,则从式(8-16)与 $\frac{d\delta}{dt} = 0$ 可得

$$\theta = k_f C_{A^-} / (k_f C_{A^-} + k_b) \quad (8-20)$$

把式(8-20)代入式(8-19),并进行重排,可得

$$\begin{aligned} Z_F &= [(k_f C_{A^-} + k_b) / k_f k_b F C_{A^-} (a + b)] \\ &[1 + F(k_f C_{A^-} + k_b) / j\omega] \end{aligned} \quad (8-21)$$

式(8-21)具有

$$Z_F = R_s + 1/j\omega C_s$$

的形式,可表示为 R_s 和 C_s 串联的等效电路,其串联电阻 R_s 和串联电容 C_s 分别为

$$R_s = (k_f C_{A^-} + k_b) / k_f k_b F C_{A^-} (a + b) \quad (8-22)$$

$$C_s = rk_f k_b C_{A^-} (a + b) / (k_f C_{A^-} + k_b)^2 \quad (8-23)$$

整个等效电路的阻抗应为法拉第阻抗 Z_f 与双层电容 C_d 并联,其总阻抗为

$$\left. \begin{aligned} Z &= Z' - jZ'' \\ Z' &= R_s C_s^2 / [(C_s + C_d)^2 + \omega^2 R_s^2 C_s^2 C_d^2] \\ Z'' &= (C_s + C_d + \omega^2 R_s^2 C_s^2 C_d) / \omega \\ &\quad [(C_s + C_d) 2 + \omega^2 R_s^2 C_s^2 C_d^2] \end{aligned} \right\} \quad (8-24)$$

从式(8-22)可知,若 a 和 b 为正,则 R_s 和 C_s 恒正,因而阻抗的 Nyquist 图在第一象限。若反应很快, $k_f, k_b \rightarrow \infty$, $R_s \rightarrow 0$, 整个阻抗退化为

$$\begin{aligned} Z' &= 0 \\ Z'' &= 1/\omega(C_s + C_d) \end{aligned}$$

在高频情况下, $\omega \gg [(C_s + C_d)/C_d]^{1/2}/R_s C_s$, 总阻抗的虚部为

$$Z'' = R_s^2 C_s^2 C_d \omega / [(C_s + C_d)^2 + \omega^2 R_s^2 C_s^2 C_d^2] \quad (8-25)$$

实部为

$$Z' = R_s C_s^2 / [(C_s + C_d)^2 + \omega^2 R_s^2 C_s^2 C_d^2] \quad (8-26)$$

消去 ω , 可得

$$\begin{aligned} [Z' - R_s C_s^2 / 2(C_s + C_d)^2]^2 + [C_s^2 / (C_s + C_d)^2] \\ Z''^2 = R_s^2 C_s^4 / 4(C_s + C_d)^4 \end{aligned} \quad (8-27)$$

这是一个椭圆的方程,其短半轴和长半轴分别为

$$\left. \begin{aligned} |Z'| &= R_s C_s^2 / 2(C_s + C_d)^2 \\ |Z''| &= R_s C_s / 2(C_s + C_d) \end{aligned} \right\} \quad (8-28)$$

对于大多数电化学反应过程, $C_s \gg C_d$, 式(8-27)退化为圆的方程:

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

在低频条件下,随着 $\omega \rightarrow 0$, 则

$$Z' \approx \frac{R_s C_s^2}{(C_s + C_d)^2}$$

$$Z'' \approx \infty$$

8.2.2 固体表面成膜

把金属置于溶液中,其表面成膜如图 8-4 所示。假定表面电荷层的厚度远小于膜的厚度,总阻抗为

$$z = Z_{M/F} + Z_F + Z_{F/S} \quad (8-29)$$

式中 $Z_{M/F}$ ——金属与膜间阻抗(Ω);

Z_F ——膜阻抗(Ω);

$Z_{F/S}$ ——溶液与膜间阻抗(Ω)。

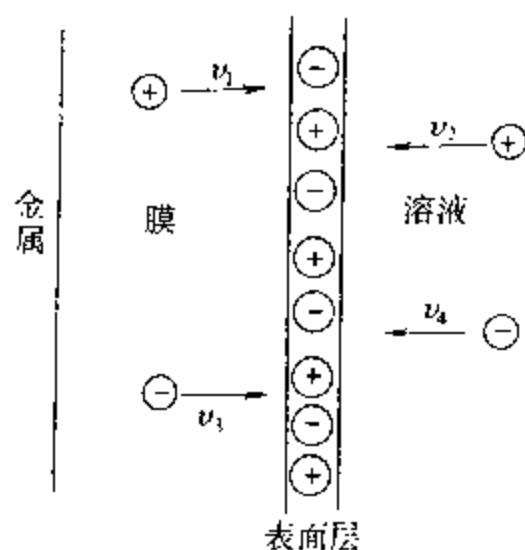


图 8-4 金属在溶液中成膜示意图

如果表面层中正离子对负离子的过剩量为 Γ , 则其变化速率为

$$\frac{d\Gamma}{dt} = v_1 + v_2 - v_3 - v_4 \quad (8-30)$$

式中 v_i 为离子运动速度(见图 8-4)。 i 种离子通过表面层的速率依赖于电位 E 表面过剩 Γ 。相应地,离子运动速度 v_i 可表为对

稳态速度 v_{i0} 的 Taylor 展开式:

$$v_i = v_{i0} + \left(\frac{\partial v_i}{\partial E} \right)_\Gamma \Delta E e^{j\omega t} + \left(\frac{\partial v_i}{\partial \Gamma} \right)_E \Delta \Gamma e^{j\omega t} \quad (8-31)$$

式中 E 和 Γ 随时间作正弦变化

$$E = \Delta E e^{j\omega t} \quad (8-32)$$

$$\Gamma = \Delta \Gamma e^{j\omega t} \quad (8-33)$$

把式(8-32)和式(8-33)代入式(8-31),可得

$$\begin{aligned} \Delta \Gamma = & \{ [(\partial v_1/\partial E)_\Gamma + (\partial v_2/\partial E)_\Gamma - (\partial v_3/\partial E)_\Gamma - \\ & (\partial v_4/\partial E)_\Gamma] \times [j\omega - (\partial v_1/\partial \Gamma)_E - (\partial v_2/\partial \Gamma)_E + \\ & (\partial v_3/\partial \Gamma)_E + (\partial v_4/\partial \Gamma)_E]^{-1} \} \Delta E \end{aligned} \quad (8-34)$$

在代入时用到了稳态条件:

$$v_{10} + v_{20} - v_{30} - v_{40} = 0$$

一个 i 种离子进入表面层会引起 n_i 个电子流入外电路,因此法拉第导纳为

$$Y_F = \left(\sum n_i F v_i \right) / \Delta E e^{j\omega t} \quad (8-35)$$

代入式(8-31)后得到

$$Y_F = \left[\sum n_i F (\partial v_i / \partial E)_\Gamma \right] + \Delta \Gamma \left[\sum n_i F (\partial v_i / \partial \Gamma)_E \right] \quad (8-36)$$

式中 $\Delta \Gamma$ 由式(8-34)给出。Armstrong 定义了无限频率电阻

$$1/R_{\infty 1} = n_1 F (\partial v_1 / \partial E)_\Gamma + n_2 F (\partial v_2 / \partial E)_\Gamma \quad (8-37)$$

$$1/R_{\infty 2} = n_3 F (\partial v_3 / \partial E)_\Gamma + n_4 F (\partial v_4 / \partial E)_\Gamma \quad (8-38)$$

和零频率电阻

$$1/R_{01} = [(\partial v_1/\partial E)_\Gamma + (\partial v_2/\partial E)_\Gamma - (\partial v_3/\partial E)_\Gamma - (\partial v_4/\partial E)_\Gamma] \times [n_1 F(\partial v_1/\partial \Gamma)_E + n_2 F(\partial v_2/\partial \Gamma)_E]/k \quad (8-39)$$

$$1/R_{02} = [(\partial v_1/\partial E)_\Gamma + (\partial v_2/\partial E)_\Gamma - (\partial v_3/\partial E)_\Gamma - (\partial v_4/\partial E)_\Gamma] \times [n_3 F(\partial v_3/\partial \Gamma)_E + n_4 F(\partial v_4/\partial \Gamma)_E]/k \quad (8-40)$$

其中

$$k = (\partial v_3/\partial \Gamma)_E + (\partial v_4/\partial \Gamma)_E - (\partial v_1/\partial \Gamma)_E - (\partial v_2/\partial \Gamma)_E \quad (8-41)$$

弛豫常数 τ 为 $1/k$ 。根据定义式(8-37)~式(8-41)、法拉第导纳 Y_F 式(8-36)可得

$$Y_F = 1/R_{\infty 1} + 1/R_{\infty 2} + (1/R_{01} + 1/R_{02})/(1 + j\omega\tau) \quad (8-42)$$

如果进一步假定表面层和溶液中的负离子平衡,则

$$v_{3(\omega \rightarrow 0)} - v_{30} = v_{4(\omega \rightarrow 0)} - v_{40} \quad (8-43)$$

若 $R_{\infty 2} = -R_{02}$, 式(8-43)可得到满足。此时, 式(8-42)为

$$Y_F = 1/R_{\infty 1} + 1/R_{01}(1 + j\omega\tau) + 1/R_{\infty 2} + (1 - j\omega\tau) \quad (8-44)$$

溶液与膜之间的总导纳 Y 为

$$Y = Y_F + j\omega C_d \quad (8-45)$$

总阻抗 Z 由其倒数求得。对于两种极限情况：

①对于 k 很大 ($k \gg \omega$) 的情况, 式(8-44)为

$$Y_F = \frac{1}{R_{\infty 1}} + \frac{1}{R_{01}} + \frac{j\omega}{kR_{\infty 2}} \quad (8-46)$$

阻抗在复平面图上为一简单半圆, 如图 8-5, 这一半圆表示 RC 并联, 其中 R 为 $R_{\infty} R_{01} / (R_{\infty 1} + 1/R_{01})$, C 为 $C_d + kR_{\infty 2}$ 。

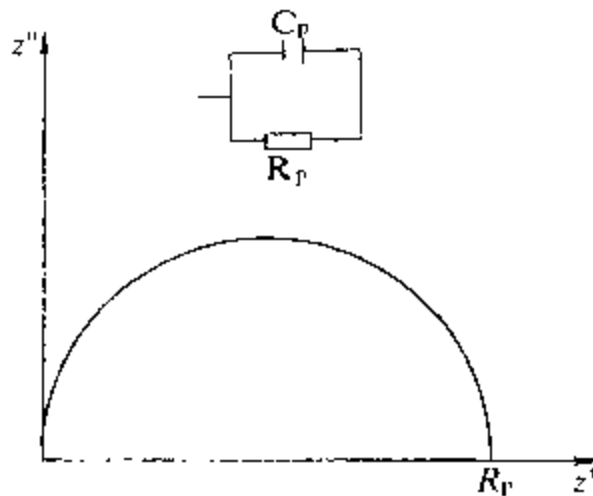


图 8-5 $k \gg \omega$ 时的复平面图

②对于小 k 值 ($k \ll \omega$) 的情况, 式(8-44)为

$$Y_F = \frac{1}{R_{\infty 1}} + \frac{1}{R_{\infty 2}} - \frac{jk}{\omega R_{01}} \quad (8-47)$$

此时, 在复平面图上为两个半圆, 其形状由 A 和 B 的相对值来确定:

$$A = \frac{R_{\infty 1} R_{01}}{R_{\infty 1} + R_{01}} \quad (8-48)$$

$$B = \frac{R_{\infty 1} R_{\infty 2}}{R_{\infty 1} + R_{\infty 2}} \quad (8-49)$$

对于 $A > B > 0$ 和 $B > A > 0$, 复平面图上的阻抗弧如图 8-6(a) 和 (b) 所示; 若 $B > 0 > A$, 则阻抗弧如图 8-6(c) 所示。后一种情况

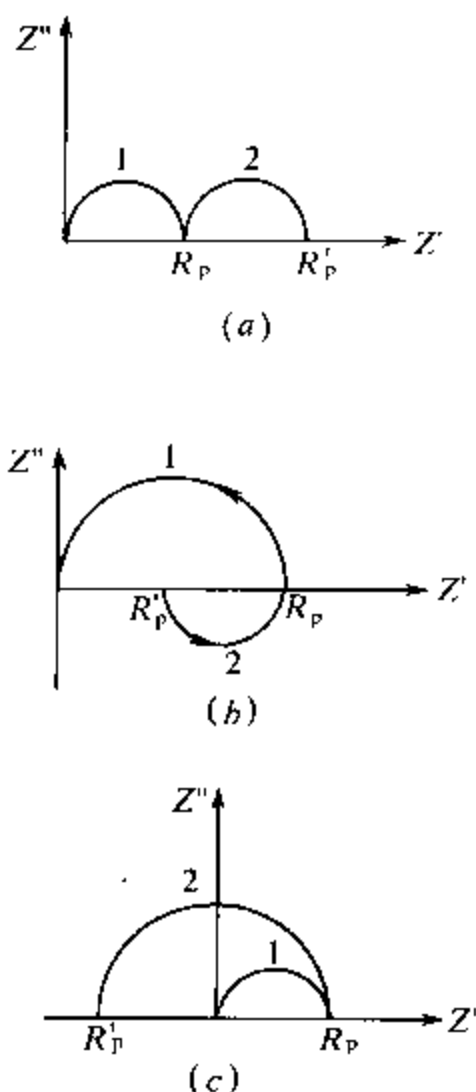


图 8-6 $k \ll \omega$ 时膜/溶液界面复阻抗图
(高频半圆用 1 表示, 低频半圆用 2 表示。)

的出现是因为 R_{01} 可正可负, 由式 (8-39) 中各导数项的相对大小决定。如果 R_{01} 为负, 但 $|R_{\infty 1}| > |R_{01}|$, 低频时阻抗弧进入第二象限, 在 $\omega \rightarrow 0$ 时为负电阻。对于第二种情况, 即 $B > A > 0$, 低频出现感抗弧, 这在实验中亦是常见的。

现在再来考虑包括金属/膜界面、膜和膜/溶液界面的界面总阻抗, 三者分别表示为 $Z_{m/f}$ 、 Z_f 和 $Z_{f/s}$ 。总阻抗 Z_T 为

$$Z_T = R_e + W + \frac{X}{X^2 + Y^2} - j \left(W \frac{Y}{X^2 + Y^2} \right) \quad (8-50)$$

$$W = \frac{\sigma_M \sigma_0 \omega^{-1/2}}{\sigma_M + \sigma_0} \quad (8-51)$$

$$X = \frac{1}{R_{\infty 1}} + \frac{1}{k^2 + \omega^2} \left(\frac{\omega^2}{R_{\infty 2}} + \frac{k^2}{R_{01}} \right) \quad (8-52)$$

$$Y = \frac{\omega k}{k^2 + \omega^2} \left(\frac{1}{R_{\infty 2}} - \frac{1}{R_{01}} \right) + \omega C_d \quad (8-53)$$

这些复杂的表达式预示复平面上阻抗弧的形状是多种多样的,依赖于频率范围和式(8-50)~式(8-53)中各参数的相对大小:

对于钝化膜,如果只有负离子空位为可动,且 k 为很大, $k \gg \omega$, $\sigma_M \gg \sigma_0$, 并且假定膜/溶液界面没有氧化还原反应,则总阻抗 Z_T 为

$$Z_T = \left(\frac{a}{a^2 + \omega^2 b^2} + \sigma_0 \omega^{-1/2} \right) - j \left(\frac{\omega b}{a^2 + \omega^2 b^2} + \sigma_0 \omega^{-1/2} \right) \quad (8-54)$$

式中

$$a = \frac{1}{R_{\infty 1}} + \frac{1}{R_{01}} \quad (8-55)$$

$$b = C_d + \frac{1}{k R_{\infty 2}} \quad (8-56)$$

钝化膜的阻抗图中高频段为始于原点的半圆,低频段与 Warburg 阻抗相似。当 R_{01} 增加,即界面离子交换过程放缓时,阻抗弧中非扩散部分逐渐占主导地位。对于界面反应特别慢,但空位的运输却是很快的情况,阻抗弧为一类似于纯电容响应的半圆。

8.3 交流阻抗在腐蚀中的应用

电化学腐蚀包含同一电极电位下在溶液和金属之间至少两个同时发生的电极反应。一个反应是金属的阳极氧化: $M - ne \rightarrow$

M^{n+} ; 另一个是介质的还原(溶液中的 H^+ 离子或 O_2 等)。在稳态下, 还原电流 I_c 和氧化电流 I_a 互相抵消, $-I_c = I_a$, 净电流 $I_a + I_c = 0$, 此时的电位称为腐蚀电位 E_{corr} 或自然电位。

腐蚀速率在电化学中用腐蚀电流密度 $i_{corr} = I_a/A = -I_c/A$ 来表示。由于金属腐蚀有时发生在局部, 有时阳极氧化过程和阴极还原过程发生在表面的不同区域, 因此腐蚀电流密度 i_{corr} 是实际电流密度的平均值。

8.3.1 腐蚀的测定

测定腐蚀速率的直流方法有多种, 其中线性极化法较为常用。

在腐蚀电位下, 腐蚀电流密度 i_{corr} 是电位和金属离子浓度的函数, 即

$$\left. \begin{aligned} i_a &= f(E, C_{M^{n+}}) \\ i_c &= f(e, C_O, C_R) \end{aligned} \right\} \quad (8-57)$$

一般假定满足线性速率方程:

$$i_a = -n_a F [k_{f,a} C_{M^{n+}} - k_{b,a}] \quad (8-58)$$

$$i_c = -n_c F [k_{f,c} C_O - k_{b,c} C_R] \quad (8-59)$$

如果两个反应的平衡电位相差很大, 可近似地把两个反应的反向反应忽略掉, 因此, 在腐蚀电位下,

$$i_{corr} = n_a F k_{b,a}^* = n_c F k_{f,c}^* C'_O \quad (8-60)$$

式中 C'_O 为“腐蚀活性”物质在稳态下的表面浓度, k 右上角的星号表示在 $E = E_{corr}$ 时的速率常数。

线性极化法在腐蚀电位附近使电位作极小的改变(一般小于 20mV), 使表示电流密度—超电位的 Tafel 关系可以近似地看成是线性关系:

$$i_{\text{corr}} = \frac{i}{\Delta E} \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)}$$

式中 ΔE 为所加线性极化, i 为线性极化下的电流密度, β_a 和 β_c 分别为阳极反应和阴极反应的 Tafel 常数。此式一般可改写为

$$i_{\text{corr}} = \frac{1}{R_p} \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad (8-61)$$

式中极化电阻 R_p 是腐蚀速率的一个标志。此式称为 Stern-Geary 公式。 R_p 可以用交流阻抗方法来测量

$$R_p = |Z(j\omega)|_{\omega \rightarrow 0} - |Z(j\omega)|_{\omega \rightarrow \infty} \quad (8-62)$$

对于大多数情况,当频率在 10kHz 时,阻抗中基本上是电阻成分,但另一方面,在低频区,即使频率低到 1mHz,电抗成分仍占主要位置,而且由于 Warburg 阻抗的存在,低频往往是发散的。而且,阻抗测量的低频限往往跟样品的暴露时间有关,例如,对于 90:10 的 Cu:Ni 合金在流动海水中的腐蚀,不同暴露时间要求不同的低频限(见图 8-7)。对于暴露 22h 的样品,只需测到 10mHz 以上便可;而对于长时间暴露的样品,要测到 0.5mHz。在交流阻抗测量中,低频测量的时间比高频测量长得多。每一个样品的最小总测量时间 T_{min} 为

$$T_{\text{min}} = \sum_i \frac{1}{f_i}$$

式中 f_i ——频率(Hz)。

Smyrl^[9]等提出了“结构噪声”方法,改进了这一缺点。他把各种不同频率的信号同时加到样品上,这样,测量时间仅由最小频率所需时间来决定。Smyrl 所加的信号的形式为

$$V(t) = \sum_i a_i \sin(\omega_i t + \phi_i) \quad (8-63)$$

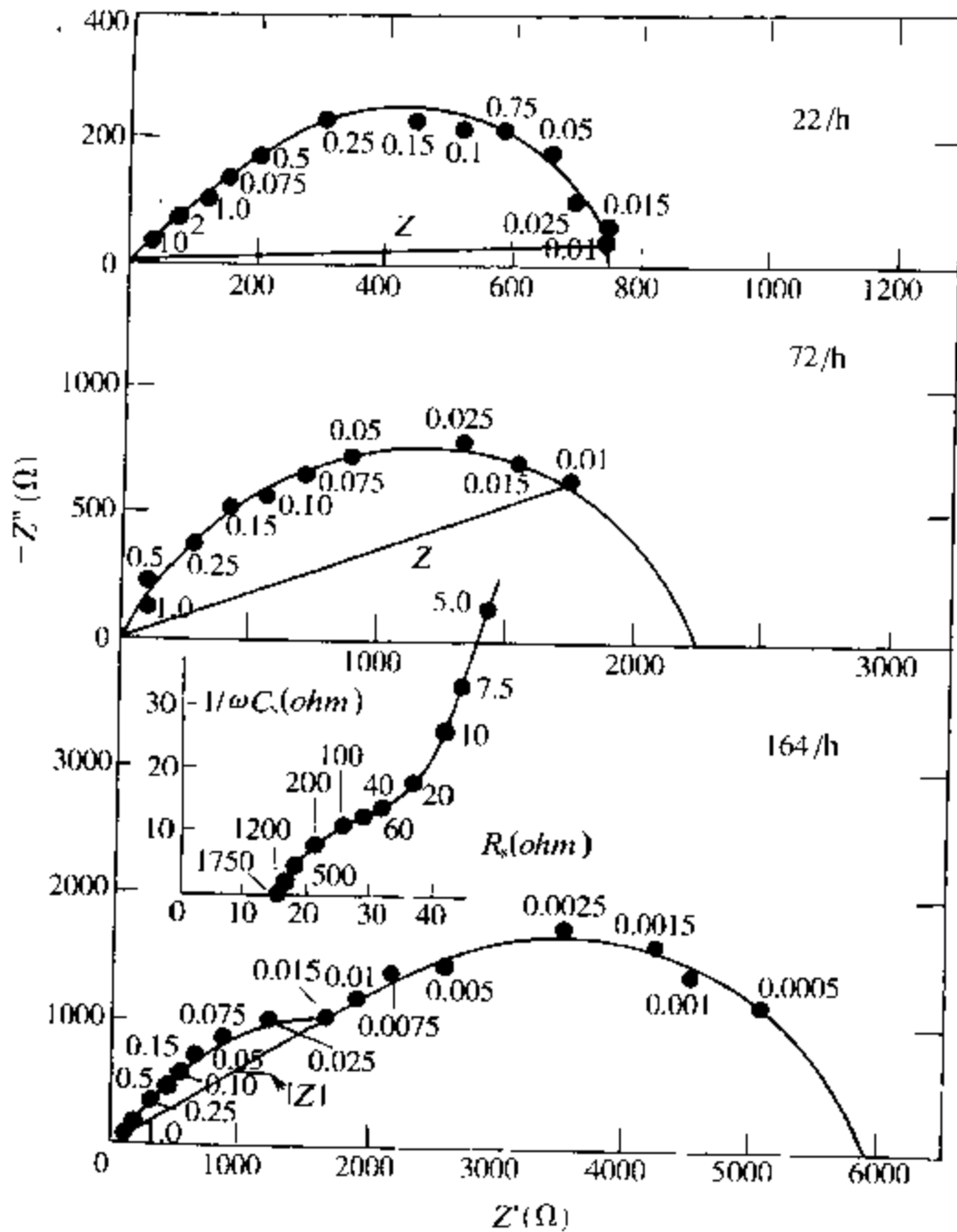


图 8-7 90:10 的 Cu:Ni 合金在流动海水中的腐蚀实验

如果式中的振幅 a_i 、角频率 ω_i 、相角 ϕ_i 等参数完全是任意选的, 这一信号就称为白噪声。由于腐蚀系统是非线性的, 可以通过选取适当参数使问题简化。例如, 非线性会导致谐波 $2\omega_i$ 、 $3\omega_i$ 、 \dots $n\omega_i$ 的发生, 但是, 随着 n 的增加, 谐波迅速衰减, 因此在选择频率时应尽量避免 $\omega_j = n\omega_i$ 的情况, 至少要避免 $n < 3$ 的情况。同样, 因

为在界面上的功率是振幅的平方,因此可通过选择恰当的 a_i 使得仅取少量几项便可满足要求,这实际上就是 Fourier 变换或 Laplace 变换问题。应用 EG&G PARC 的 283 型恒电位仪/恒电流仪和 1025 型频率响应检测仪(FRD),可用 M398 软件的 Multi-sine 技术来解决这一问题。

除了上述方法以外,也可以用交流极谱的方法来进行测量,即在直流极化的基础上,叠加一正弦交流电压。直流极化的 Tafel 方程为

$$I = I_{\text{corr}} \{ \exp[\beta_a(E - E_{\text{corr}})] - \exp[\beta_c(E - E_{\text{corr}})] \} \quad (8-64)$$

式中 β_a, β_c ——阳极 Tafel 常数和阴极 Tafel 常数。

在直流极化基础上叠加 $\Delta E \sin \omega t$, 所得结果可用 3.2 节的方法来进行分析^[10]。Kramers-Kronig 变换(见第五章)也可用来测定极化电阻 R_p :

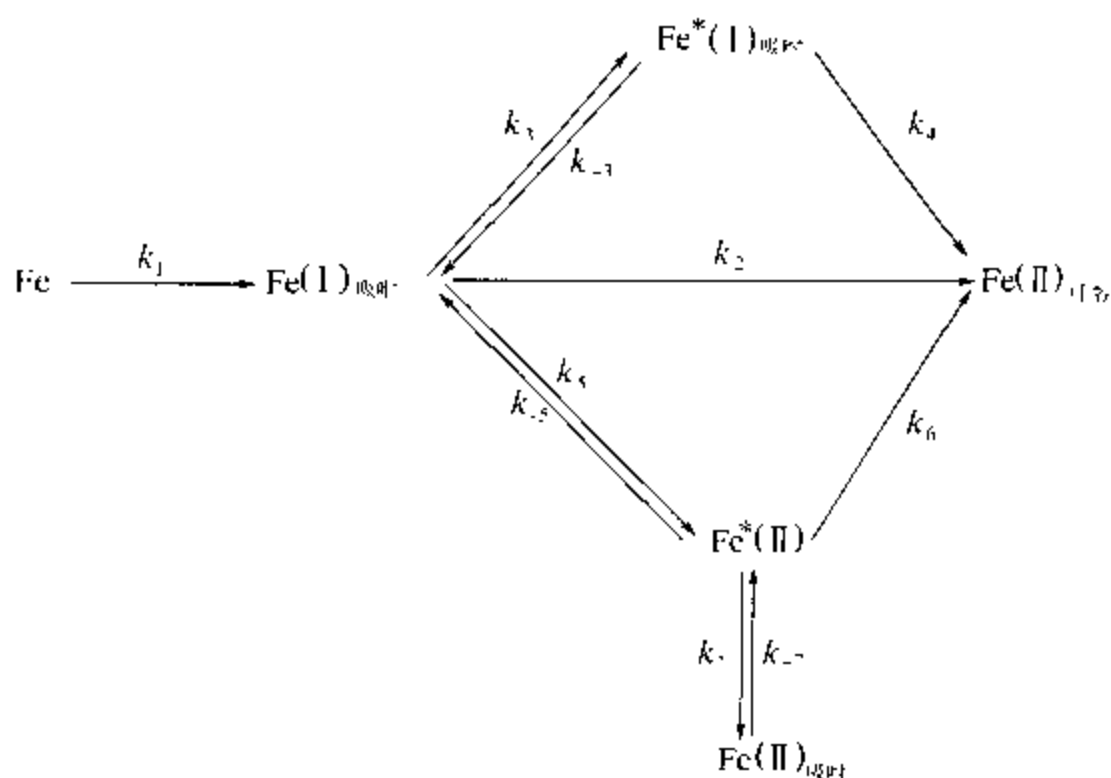
$$R_p = \left(\frac{2}{\pi} \right) \int_0^{\infty} \left[\frac{Z''(x)}{x} \right] dx = \left(\frac{2}{\pi} \right) \int_{x_{\text{min}}}^{x_{\text{max}}} \left[\frac{Z''(x)}{x} \right] dx \quad (8-65)$$

式中 $x_{\text{max}}, x_{\text{min}}$ ——测量的最高频率和最低频率(Hz)。

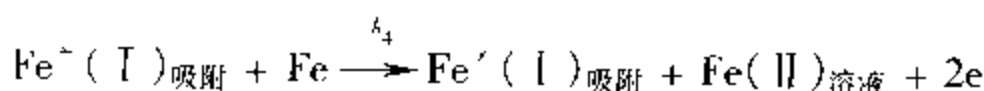
Mckubre^[11]和 Mcdonald^[12]等用 K-K 关系计算了由虚部值 $Z''(x)$ 积分得到的 R_p , 和在 TiO_2 覆盖的碳网上的测得的结果符合得很好。

8.3.2 腐蚀机理

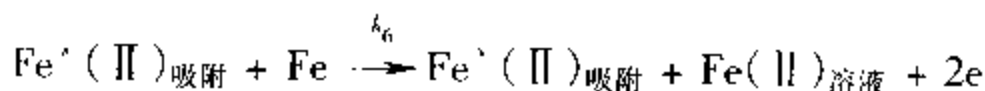
交流阻抗谱方法可以用于对腐蚀机理的研究。Keckdam^[13]等人用此法广泛研究了铁和其他金属在水溶液中的腐蚀。在大量研究的基础上,他们得出结论,铁的腐蚀适合三种中间产物:



其中步骤 4 和步骤 6 的反应式为



及



在建立反应模型时, Keddam 等假定基元步骤服从 Tafel 定律, 电荷传递系数 α 的值在 0~1 之间, 并与电位无关。他们并假定吸附服从 Langmuir 等温线, 规定 $\text{Fe}(\text{I})_{\text{吸附}}$ 、 $\text{Fe}^*(\text{I})_{\text{吸附}}$ 和 $\text{Fe}^*(\text{II})_{\text{吸附}}$ 的分数覆盖度分别为 θ_1 、 θ_2 和 θ_3 , 钝化态的 $\text{Fe}(\text{II})_{\text{吸附}}$ 的分数覆盖度为 θ_4 , 并且假定不存在交盖, 则界面电流可表示为

$$i = F [k_1 \sum + (k_2 + k_5)\theta_1 + 2k_4\theta_2 + (2k_6 - k_{-5})\theta_3] \quad (8-66)$$

其中

$$\sum = 1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3 - \theta_4 \quad (8-67)$$

k_i 为第 i 步的速率常数,与电位有如下关系:

$$k_i = k_{0,i} \exp\left(\frac{Z_i F}{RT} \cdot E\right) \quad (8-68)$$

质量平衡要求满足下列关系:

$$\beta_1 \frac{d\theta_1}{dt} = k_1 \sum - (k_2 + k_3 + k_5)\theta_1 + k_{-3}\theta_2 + k_{-5}\theta_3 \quad (8-69)$$

$$\beta_2 \frac{d\theta_2}{dt} = k_3\theta_1 - k_{-3}\theta_2 \quad (8-70)$$

$$\beta_3 \frac{d\theta_3}{dt} = k_5\theta_1 - (k_{-5} + k_7)\theta_3 + k_{-7}\theta_4 \quad (8-71)$$

$$\beta_4 \frac{d\theta_4}{dt} = k_7\theta_3 - k_{-7}\theta_4 \quad (8-72)$$

式中 β 为联系表面分数与表面浓度的常数,其值约为 10^{-8}mol/cm^2 数量级,它对应于单分子层。在稳态时, $d\theta_i/dt = 0$, 此时,

$$\theta_1 = \frac{k_1 k_{-3} k_{-5} k_{-7}}{D} \quad (8-73)$$

$$\bar{\theta}_2 = \frac{k_1 k_3 k_{-5} k_{-7}}{D} \quad (8-74)$$

$$\bar{\theta}_3 = \frac{k_1 k_{-3} k_5 k_{-7}}{D} \quad (8-75)$$

$$\bar{\theta}_4 = \frac{k_1 k_{-3} k_5 k_7}{D} \quad (8-76)$$

式中

$$D = k_1 k_{-3} k_5 k_{-7} + \{ k_1 [k_3 k_{-5} + k_{-3}(k_5 + k_{-5}) + k_2 k_{-3} k_{-5}] \} k_{-7} \quad (8-77)$$

因此, 稳态电流为

$$i = 2F(k_2 \bar{\theta}_1 + k_4 \bar{\theta}_2 + k_6 \bar{\theta}_3)$$

为求法拉第阻抗 Z_F , 假定电位和中间产物的表面覆盖度均作正弦变化, 即

$$\left. \begin{aligned} \delta E &= \Delta E e^{j\omega t} \\ \delta \theta_1 &= \Delta \theta_1 e^{j\omega t} \end{aligned} \right\} \quad (8-78)$$

由于

$$Z_F = \frac{\delta i}{\delta E} \quad (8-79)$$

所以

$$\begin{aligned} \frac{1}{Z_F} &= \frac{1}{R_t} - \\ &F \left[(k_1 - k_2 - k_5) \frac{d\theta_1}{dE} + (k_1 - 2k_4) \frac{d\theta_2}{dE} + \right. \\ &\left. (k_1 + k_{-5} - 2k_6) \frac{d\theta_3}{dE} + k_1 \frac{d\theta_4}{dE} \right] \quad (8-80) \end{aligned}$$

式中

$$\begin{aligned} \frac{1}{R_t} &= F \{ (b_1 + b_2) k_2 \bar{\theta}_1 + 2b_4 k_4 \bar{\theta}_2 + \\ &[(b_5 + b_{-5}) k_{-5} + 2b_6 k_6] \bar{\theta}_3 \} \quad (8-81) \end{aligned}$$

$$b_i = \alpha_i F / RT \quad (8-82)$$

对式(8-69)~式(8-72)求微分,可得法拉第阻抗 Z_F 。例如,对式(8-70)求微分,

$$\delta\left(\beta_2 \frac{d\theta_2}{dt}\right) = k_3\delta\theta_1 + \theta_1\delta k_3 - k_{-3}\delta\theta_2 - \theta_2\delta k_{-3} \quad (8-83)$$

因为

$$\delta\left(\beta_2 \frac{d\theta_2}{dt}\right) = \beta_2 \frac{d(\delta\theta_2)}{dt} = \beta_2 j\omega\delta\theta_2 \quad (8-84)$$

及

$$\delta k_i = b_i k_i \delta E \quad (8-85)$$

所以

$$(k_{-3} + j\omega\beta_2) \frac{\delta\theta_{-2}}{\delta E} - k_3 \frac{\delta\theta_1}{\delta E} - \theta_1 b_3 k_3 + \theta_2 b_{-3} k_{-3} = 0 \quad (8-86)$$

从式(8-69)、式(8-71)和式(8-72)也可导出类似关系,从这些关系可以解出 $\delta\theta^1/\delta E$ 、 $\delta\theta^2/\delta E$ 、 $\delta\theta^3/\delta E$ 和 $\delta\theta^4/\delta E$,把这些值代入式(8-80)中,可得到法拉第阻抗 Z_F 及界面阻抗 Z_T :

$$Z_T = Z_F / (1 + j\omega C_d Z_F) \quad (8-87)$$

式中 C_d ——双层电容(F)。

金属/溶液表面可从活性溶解状态突然转化为钝态。活化态转化为钝化态是由于表面形成氧的单分子吸附层或者表面被三维腐蚀产品膜所覆盖。在转变为钝化态后,金属与水环境隔绝,电流突然下降。

Keddam 等^[14]用交流阻抗谱法研究了铁在 1M 的 H_2SO_4 中当电位增加时的活化—钝化转化,如图 8-8。图中 A 点为活化态,阻抗图的高频臂是典型的电阻—电容系统,但当 $\omega \rightarrow 0$ 时,阻抗曲线趋向负电阻(第二象限),这与稳态极化曲线(左图)的负斜率是

一致的。在更高的电位下, 高频段阻抗曲线仍表现阻—容响应, 因其极化电阻甚高 (见稳态极化曲线水平段), 在低频段并不在实轴结束。

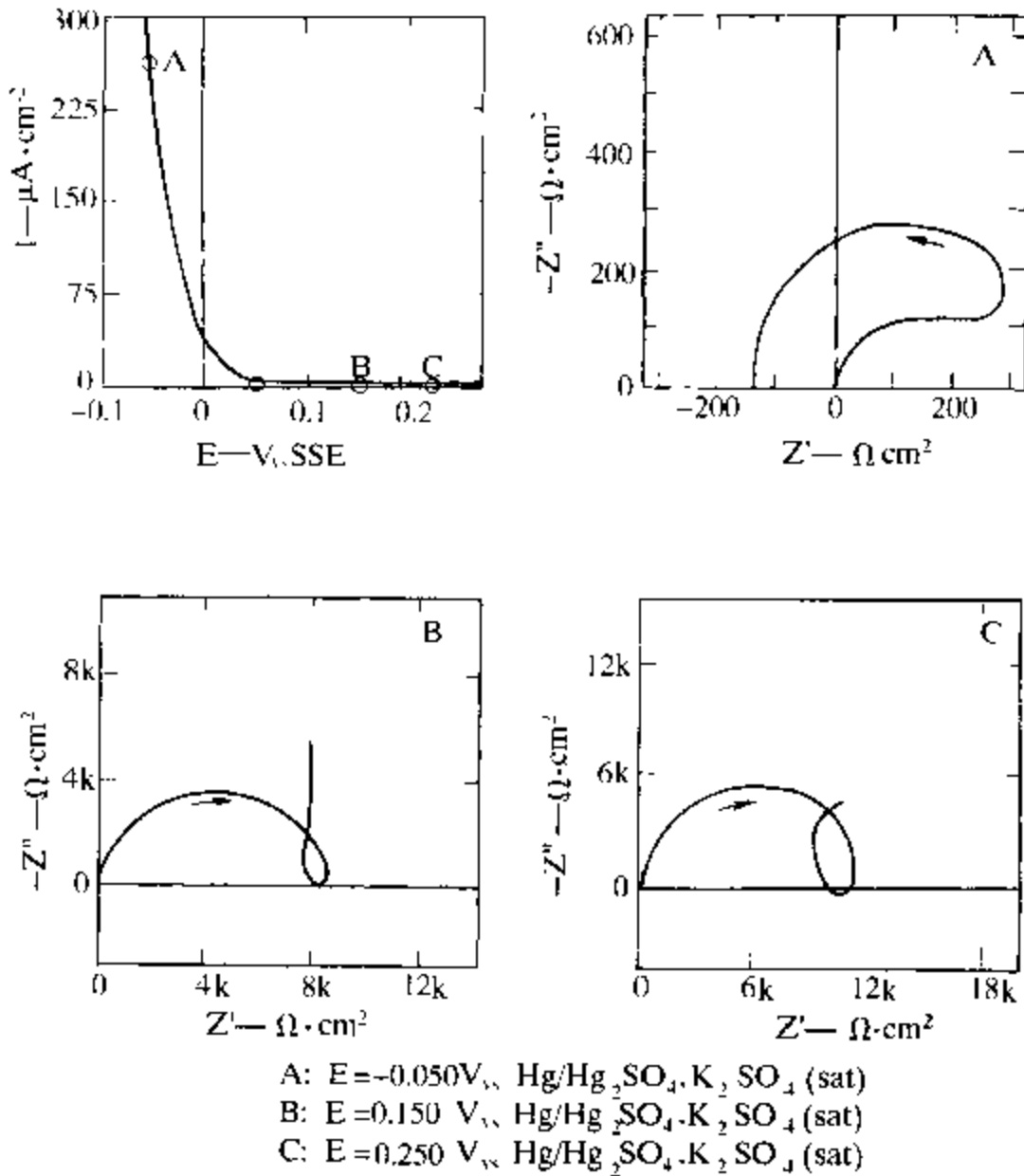


图 8-8 铁在 $1\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中当时电位增加时的活化—钝化转化

图 8-9 为 Epelboin 等^[15] 研究铁在 $1\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中在不同电位下从活化态到活化—钝化转化区的稳态极化曲线和不同极化状态下的交流阻抗图。

交流阻抗谱方法亦适宜于对钝化态的研究。以下是钝化态的结构。图中表示了金属—膜—溶液三个部分及其运动。所用符

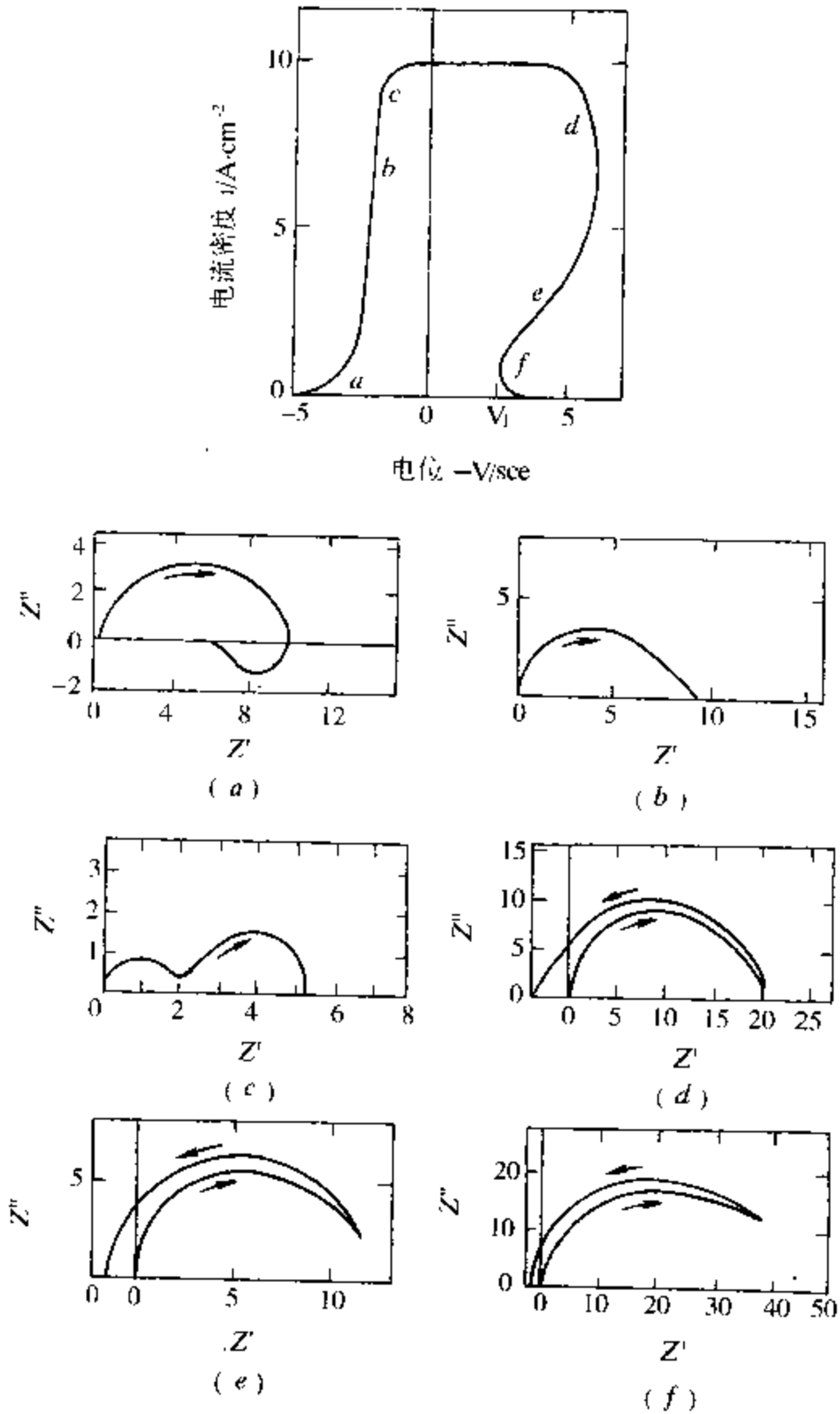
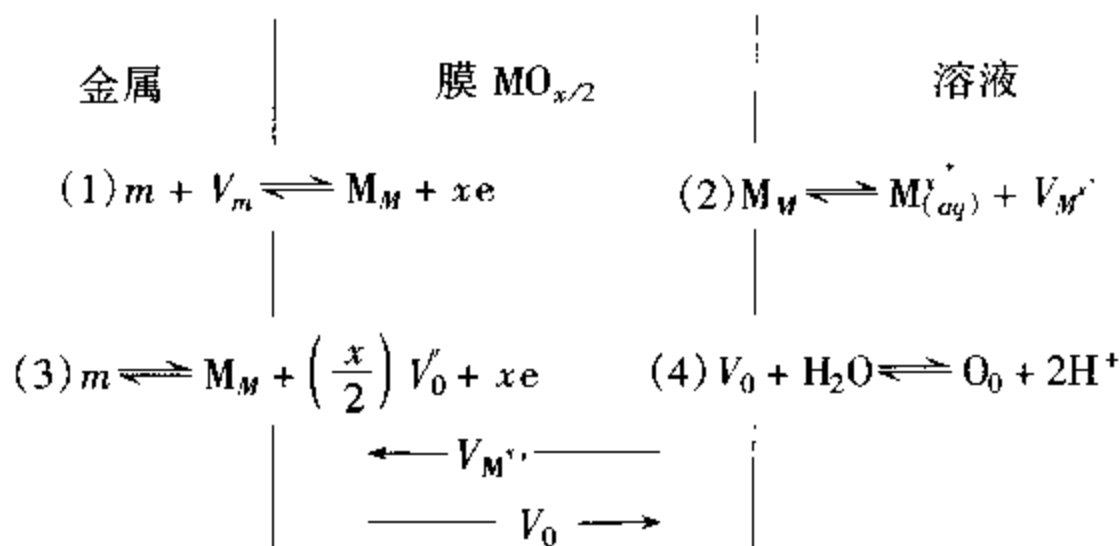


图 8-9 铁在 $1\text{M}\text{H}_2\text{SO}_4$ 中在不同电位下从活化态到活化—钝化转化区的稳态极化曲线及不同极化状态下的交流阻抗图



号是 Kröger-Vink 符号(详见 9.33 节)。其中相间总阻抗 Z_T 为

$$Z_T = Z_{m/f} + Z_f + Z_{f/s} \quad (8-88)$$

式中 $Z_{m/f}$ ——金属—膜界面阻抗(Ω);

Z_f ——膜阻抗(Ω);

$Z_{f/s}$ ——膜—溶液界面阻抗(Ω)。

三者互相串联,其中最大者在总阻抗中占主导地位。由于三者均依赖于频率,在不同频段,占主导地位的阻抗不同。

本节中仅讨论金属—膜界面阻抗和膜阻抗,溶液—膜界面阻抗在 8.2 节中讨论。

1. 金属—膜界面

Armstrong 和 Edmonson^[8]认为,金属—膜界面阻抗可用一电容 C 与两个互相串联的电荷传递电阻 R_e 和 R_c 并联来有示。 R_e 表示电子传递电阻, R_c 表示金属离子从金属到膜运动的电阻。因此,

$$Z_{m/f} = \frac{R_e R_c (R_e + R_c)}{(R_e + R_c)^2 + \omega^2 C^2 R_e^2 R_c^2} - j \frac{\omega C R_e^2 R_c^2}{(R_e + R_c)^2 + \omega^2 C^2 R_e^2 R_c^2} \quad (8-89)$$

对大多数系统来说, $R_e \ll R_c$,因此,上式可简化为

$$Z_{m/f} = \frac{R_e}{1 + \omega^2 C^2 R_c^2} - j \frac{\omega C R_c^2}{1 + \omega^2 C^2 R_c^2} \quad (8-90)$$

式中 C ——氧化物半导体空间电荷层的电容(C)。

在适宜腐蚀测量的频率范围(0.1mHz ~ 10kHz)内, $1/CR_e \gg \omega$, 所以 $Z_{m/f} \approx R_e$ 。因此,在此条件下,金属/膜界面阻抗相当于一个与频率无关的电阻,这一电阻表现了电子在两相间迁移的能力。

2. 膜

对于钝化膜阻抗的定量分析由赵氏、林氏与 Macdonald^[16]完成。他们假定膜内进行的过程如前图所示,在此基础上提出了膜生长和破坏的点缺陷模型。

在这一模型中,他们认为在外电路施加电压时的总电流由四部分组成:

- ①电子输运产生的电子电流;
- ②空穴流动产生的电流;
- ③负离子空位输运产生的离子流 I_{V_0} ;
- ④正离子空位运动产生的离子流 I_{V_M} 。因此,

$$I = I_e + I_h + I_{V_0} + I_{V_M} \quad (8-91)$$

相应地,膜的总导纳 Y_f 等于

$$Y_f = Y_e + Y_h + Y_0 + Y_M \quad (8-92)$$

当溶液中不存在任何氧化还原对时,电子或空穴在膜/溶液界面不发生交换,膜的总阻抗可表示为空位阻抗与电子阻抗和空穴阻抗的并联。

在浓度 C 和电位梯度的影响下,正负离子空位的运动可由 Fick 第二定律来进行处理:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - DqK \frac{\partial C}{\partial x} \quad (8-93)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} K &= \epsilon F / FT \\ \epsilon &= -d\phi/dx \end{aligned} \right\} \quad (8-94)$$

q 为正负离子空位所带电荷。按照 Fick 第一定律,金属—膜界面通过的电流为

$$I = qFJ = qF \left(-D \frac{\partial C}{\partial x} + DqKC \right)_{m/f} \quad (8-95)$$

按点缺陷模型,当 ΔE 很小时(线性化条件),在金属—膜和膜—溶液界面的正负离子空位浓度为

$$C_{V_0}(m/f) = [C_{V_0}(m/f)]_{dc} \cdot \frac{2F(1-\alpha)}{RT} \cdot \Delta E \quad (8-96)$$

$$C_{V_M}(m/f) = [C_{V_M}(m/f)]_{dc} \cdot \frac{xF(\alpha-1)}{RT} \cdot \Delta E \quad (8-97)$$

$$C_{V_0}(f/s) = [C_{V_0}(f/s)]_{dc} \cdot \frac{2F\alpha}{RT} \cdot \Delta E \quad (8-98)$$

$$C_{V_M}(f/s) = [C_{V_M}(f/s)]_{dc} \cdot \frac{xF\alpha}{RT} \cdot \Delta E \quad (8-99)$$

式中 x ——正离子所带电荷(C)。

解上述方程,可得

$$Z_T = \left(\frac{\sigma_M \sigma_0}{\sigma_M + \sigma_0} \right) \omega^{-1/2} (1-j) \quad (8-100)$$

式中 σ_0 和 σ_M 为

$$\sigma_0 = RT/F^2(32D)^{1/2} \{ [C_{V_0}(m/f)]_{dc} (1-\alpha) \} \quad (8-101)$$

$$\sigma_M = RT/F^2(2x^4D)^{1/2} \{ (\alpha-1) [C_{V_M}(m/f)]_{dc} \} \quad (8-102)$$

Z_T 具有 Warburg 阻抗的形式。在两种极限情况时:

① $\sigma_0 \gg \sigma_M$, $Z_T \rightarrow Z_0$, 此时只有正离子空位移动;

② $\sigma_M \gg \sigma_0$, $Z_T \rightarrow Z_M$, 此时只有负离子空位移动。

式中 Z_0 和 Z_M 分别为

$$Z_0 = \sigma_0 \omega^{-1/2} (1-j) \quad (8-103)$$

$$Z_M = \sigma_M \omega^{-1/2} (1 - j) \quad (8-104)$$

在式(8-101)中代入适当的 $[C_{V_0}(m/f)]_{dc}$, 可得氧离子空位运动的 Warburg 阻抗系数:

$$\sigma_0 = \frac{1}{I_{dc}} \left(\frac{D_0}{2} \right)^{1/2} \frac{\epsilon}{1 - \alpha} \quad (8-105)$$

式中 ϵ ——电场强度(V/m)。

若 ϵ 和 α 为常数, 则 σ_0, I_{dc} 为不依赖电位和膜厚度的常数。

由于式(8-100)、式(8-103)和式(8-104)具有 Warburg 阻抗的形式, 因此, 实部对虚部作 Nyquist 图可得一直线, 其斜率为 1, 且通过原点(当 $\omega > D(F^2 \epsilon^2 / R^2 T^2)$ 时)。但如果频率很低, 阻抗与实轴交于

$$R_{\omega \rightarrow 0} = \frac{RT}{4F^2 Dk \{ 2[C_{V_0}(m/f)]_{dc} (1 - \alpha) - A' \}} \quad (8-106)$$

式中

$$A' = A(RT/F\Delta E)$$

其中

$$A = - \left(\frac{F\Delta E}{RT} \right) \cdot \frac{[C_{V_0}(f/s)]_{dc} \alpha + [C_{V_0}(m/f)]_{dc} (1 - \alpha) \exp[KL - (K^2 + s/DL)^{1/2}]}{\exp(KL) \sinh[(K^2 + s/DL)^{1/2}]} \quad (8-107)$$

由式(8-106)和式(8-107)可知, 对于确定 $R_{\omega \rightarrow 0}$ 的值来说, 关键的参数是氧空位的扩散系数 D 和膜的厚度 L 。 $R_{\omega \rightarrow 0}$ 大致上随 L 和 $1/D$ 指数增加。对于正离子空位通过钝化膜, 亦可作相同的推断。

8.3.3 等效电路分析

在前面关于用交流阻抗谱方法对腐蚀的处理中, 基本上没用

到等效电路。由于腐蚀的金属表面是粗糙多孔的,所以,用传输线模型来表示等效电路更恰当一些。图 8-10 为 Park 和 Macdonald^[17] 提出的传输线模型,它能很好地反映孔内的腐蚀。

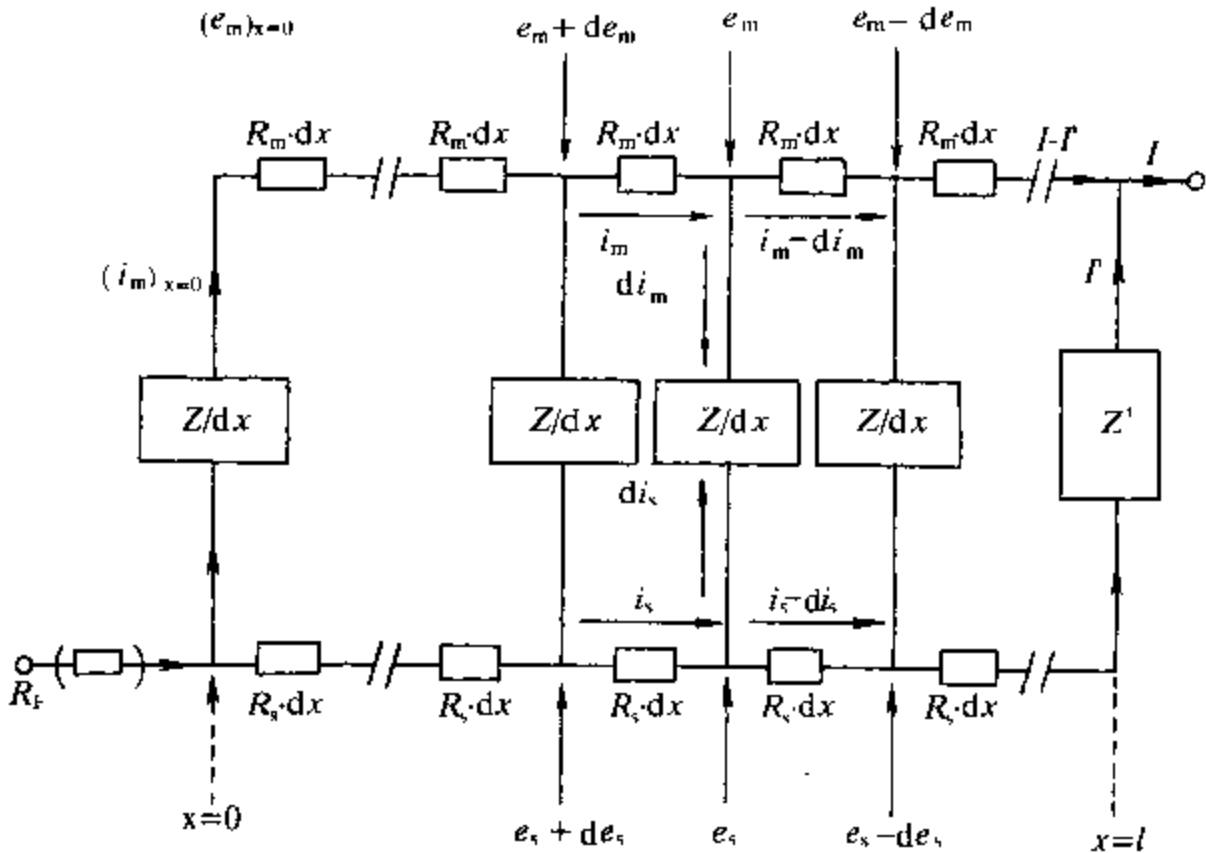


图 8-10 粗糙多孔表面腐蚀的传输线模型

虽然在前面的讨论中未用等效电方法,但在许多实际的问题上,等效电路方法有其简便明了的优点。通过等效电路,可以得到描述腐蚀过程的相应的直观的参数。例如,在混凝土里钢筋的锈蚀问题,可以用等效电路方法得到方便的处理。

不同混凝土品种的电阻 R_c 不同。 R_c 越大,该混凝土品种抗锈蚀的能力越强。钢筋表面钝化膜的膜电阻 $R_f = x_f \rho_f$, 式中 ρ_f 为膜电阻率,仅由钢筋的特性决定,对于不同品种的混凝土是一个常数^[18], x_f 为膜的厚度,因此,从不同的 R_f 可相对地比较钢筋在不同混凝土环境下膜的厚度 x_f 。 R_f 在 Nyquist 图上由高频半圆的直径决定。但由于在 Nyquist 图上高频半圆往往浓集成一点, R_f 很难确定。 R_p 可由 Nyquist 图上的低频半圆直径决定,但因其半径

甚大,即使到了测量的低频极限,也不能得到。 Z_D 在 Nyquist 图上同样不易求得。由于 Nyquist 图的上述缺点,本书作者用复导纳平面图来代替它,如图 8-11。

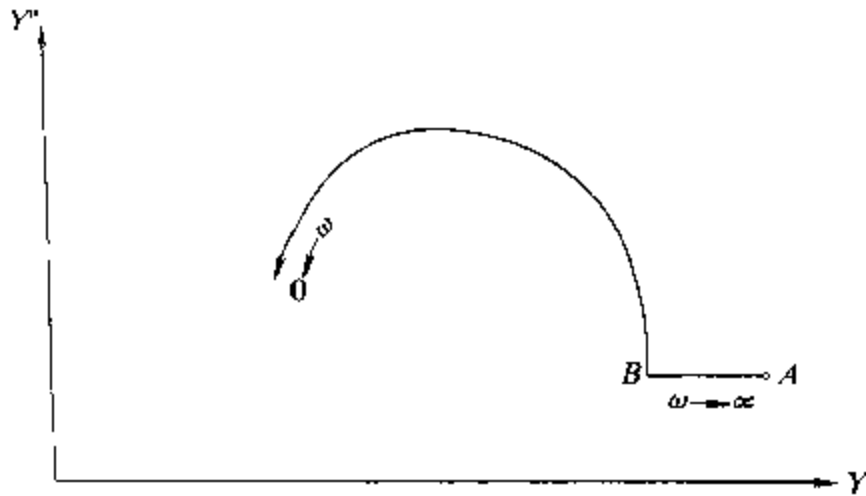


图 8-11 表征混凝土耐久性的交流导纳图

A 点电导的倒数为 R_c , AB 段长度的倒数为 R_f ,

该水平段虚部值对应于 C_f , R_p 为半圆直径的倒数。

对于点蚀,其等效电路如图 8-12 所示^[19]。 R_s 为处于点蚀状态的电极与参比电极之间的溶液电阻, R_p^s 和 C_s 分别为钝化表面的极化电阻和电容, R_{pit} 和 C_{pit} 分别为点蚀部位的电阻和电容, F 为点蚀面积分数, W 表示阻抗在低频时的传输线行为。在点蚀过程中测量得到的总电阻应为 $R_p^s/(1-F)$ 和 R_{pit}/F 两个电阻的并联。随着时间 t 增大, F 增大,总电阻渐渐变小。

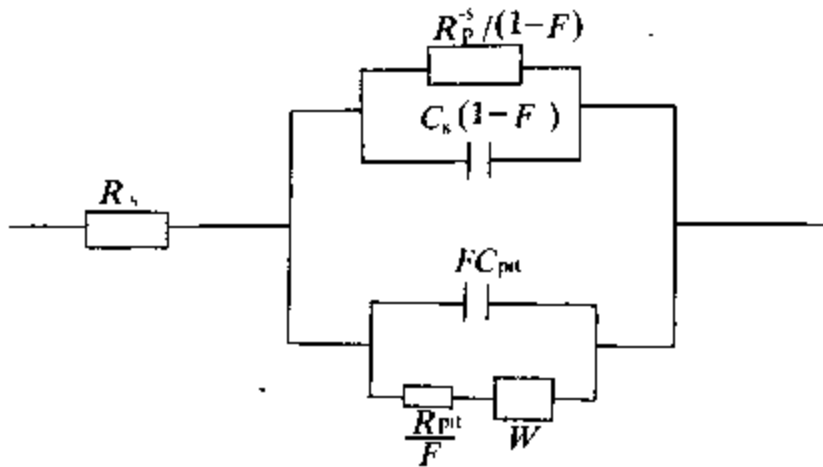


图 8-12 点蚀的等效电路示意图

8.4 缓蚀剂^[23]

凡少量添加于腐蚀介质中便可使腐蚀速度显著降低的物质称为缓蚀剂。缓蚀剂可改变腐蚀金属的表面状态,或是起负催化作用,改变腐蚀过程的阳极反应或阴极反应的机理,使反应速度常数 k 下降,从而减缓腐蚀过程的速率。

从缓蚀剂改变腐蚀金属表面状态的情况来对缓蚀剂分类,可将缓蚀剂分成成膜型和吸附型两大类。

在溶液中存在吸附型缓蚀剂时,影响腐蚀金属电极上的法拉第过程的状态变量除电极电位 E 外,还有吸附粒子在电极表面的覆盖度 θ ,因此,有缓蚀剂吸附的腐蚀金属的腐蚀过程的法拉第导纳可以表示为

$$Y_F^A = \frac{1}{R_{ct}} + \frac{\left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right)_E \frac{d\theta}{dE}}{1 - j\omega \left(\frac{\partial \theta}{\partial E}\right)^{-1}} \quad (8-108)$$

其中

$$\frac{1}{R_{ct}} = \frac{1}{R_{\alpha}^a} + \frac{1}{R_{\alpha}^c} \quad (8-109)$$

式中 R_{ct} ——总的电荷传递电阻(Ω);

R_{α}^a ——阳极过程的电荷传递电阻(Ω);

R_{α}^c ——阴极过程的电荷传递电阻(Ω)。

如果缓蚀剂仅起几何覆盖作用,则它对阳极过程和阴极过程的效应是相同的,

$$\left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right)_E = 0 \quad (8-110)$$

$$Y_F^A = \frac{1}{R_{ct}} \quad (8-111)$$

缓蚀剂的作用仅仅改变了腐蚀金属表面的几何情况。电极表面分成了两部分：一部分被吸附粒子覆盖表面，其单位面积上的法拉第导纳如式(8-111)所示；另一部分是没有被吸附粒子覆盖的表面，单位面积上的法拉第导纳用 Y_F^0 来表示。于是，总的单位面积上的法拉第导纳为

$$Y_F = \theta Y_F^A + (1 - \theta) Y_F^0 = \frac{\theta}{R_{ct}} + (1 - \theta) Y_F^0 \quad (8-112)$$

当缓蚀剂浓度很高时， $\theta = 1$ ，式(8-112)的后一项可以忽略不计。

当缓蚀剂的作用不仅仅是起到几何覆盖作用时，它对阳极过程和阴极过程的影响不一样，使 $\partial i / \partial \theta \neq 0$ 时，交流阻抗谱会出现两个时间常数，视 $\left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right) \frac{d\theta}{dE}$ 的符号而定。若 $\left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right) \frac{d\theta}{dE} < 0$ ，则在高频区和低频区有两个容抗弧；如 $\left(\frac{\partial i}{\partial \theta}\right) \frac{d\theta}{dE} > 0$ ，则除在高频区有一容抗弧外，在低频区还有一感抗弧。

与不加缓蚀剂的情况相同， R_{ct} 由高频容抗弧与实轴交点的坐标来确定，因此可以用来测定缓蚀剂的 R_{ct} 的影响。

另外，当缓蚀剂吸附在腐蚀金属电极表面上时，由于吸附粒子的介电常数一般都小于吸附的水分子的介电常数，而且使电极/溶液界面层的厚度增加，因此，腐蚀金属电极的界面电容将随之减少。若没有缓蚀剂吸附的金属电极单位面积的界面电容为 C_d^0 ，完全被吸附粒子所覆盖的金属电极单位面积的界面电容为 C_d^A ，则当溶液中缓蚀剂的浓度为 c ，相应的吸附粒子覆盖度为 θ 时，腐蚀金属电极单位面积的界面电容 C_d 应为

$$C_d = (1 - \theta) C_d^0 - \theta C_d^A$$

因此

$$1 - C_d / C_d^0 = (1 - C_d^A / C_d^0) \theta$$

对于一定的腐蚀系统中某一定的缓蚀剂来说，

$$\lambda = 1 - C_d^A/C_d^0$$

λ 为一常数。令

$$\mu = 1 - C_d^A/C_d^0 = \lambda\theta$$

μ 为相对覆盖度。从阻抗谱可以分别测定 C_d 和 C_d^0 , 从而得到相对覆盖度 μ 。

关于这两类缓蚀剂的一般讨论, 详见表面过程(8.2节)。

8.5 金属电沉积(电镀)^[21~22]

金属电沉积是阳极过程, 通过电化学还原反应将金属沉积在易被腐蚀的金属表面上形成一薄层, 以达到保护或装饰的目的。整个电镀过程由多步过程组成, 包括传质过程、电荷传递过程、原子在电极表面的吸附过程、吸附原子在表面的扩散过程以及晶体成核和生长过程。虽然对每一步骤的电化学机理已经有所了解(见第二、三章及 8.1 节), 但整个电镀过程的质量控制还有很多经验性的因素, 对电镀过程的研究也会遇到很多困难, 这是因为:

①固体表面的不均匀性。在本章第一节中已经讨论过, 固体表面的结构是复杂的, 表面往往生成氧化物层, 而且, 在电镀过程中不断地发生着变化。

②电化学过程和结晶过程叠加在一起。

③其他离子共同放电, 例如, 由于经常同时伴随氢的析出, 电镀的电流效率很少达到 100%。

④简单金属离子放电的交换电流大, 即电化学步骤的速度常数很大, 反应速率往往由液相传质过程的速度所决定。

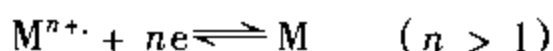
此外, 溶液中常有络离子存在, 而配位体不仅能络合金属离子, 而且多半是表面活性剂。同时, 电解液中经常加有有机或无机添加剂和各类导电盐, 它们有的吸附在电极表面, 有的与放电离子产生缔合作用, 从而不同程度上影响着电极反应的进程。

金属电沉积过程是很复杂的过程。为了了解其机理, 除了电

化学方法外,还要与其他测试手段如 X 衍射、扫描电镜等相结合。在电化学方法中,交流阻抗谱是一种有力的手段。为了研究电沉积过程各步骤对整个电镀质量的影响,一般把各步骤分别进行研究。

8.5.1 对金属电沉积多电子过程分步反应的研究

一般在电沉积过程中,金属离子 M^{n+} 的放电过程为



整个过程是一次完成的还是分步完成的,可从交流阻抗谱求出 n 及 k 和 α 等动力学参数(见第二章)。

8.5.2 络离子放电机理的研究

在电镀时,很多溶液中含有络合剂,如镀银时的氰化物络合剂等。银离子在溶液中以 $Ag(CN)_6^{-5}$ 或其他配位数的形式存在,各种不同配位数的络离子之间存在络合平衡,在络离子存在的情况下,亦可通过第二章的方法分别求出络合常数及动力学参数。

8.5.3 电结晶过程的研究

电结晶过程是电镀的主要过程。在电极表面直接形成的晶核有圆盘状二维晶核、半球状三维晶核、锥形三维晶核等模型。二维晶核的生长方向与电极表面平行。例如圆盘状二维晶核生长时只向侧面发展而仍维持原来的厚度,其生长面为盘边界的界面。三维晶核则可向溶液中各个方向生长。

半径为 r , 高度为 h 的圆盘状二维晶核生长过程的动力学公式为

$$i = nF\pi hkrAN_0t$$

式中 k ——电荷传递过程的速率常数;

A ——晶核形成反应速率常数;

N_0 ——最大可能形成的晶核密度。

如果晶核形成速度大于晶核生长速度很多倍,则可认为 N_0 个晶核瞬时形成,此时,

$$i = 2nF\pi hN_0kr$$

这是瞬时形成的圆盘状二维晶核的生长过程的动力学公式。同时,对于半球状三维晶核的连续成核生长,其动力学公式为

$$i = \frac{2}{3} nF\pi r^2 kAN_0t$$

半球状三维晶核瞬时成核生长的动力学公式为

$$i = 2nF\pi kN_0r$$

不同的晶核生长过程具有不同的 $i = i(t)$ 关系,经 Laplace 变换后得到不同的 $i = i(s)$ 的关系,在小振幅 $E = E(s)$ 的作用下,其运算阻抗各不相同,故可根据交流导纳的不同来判断电结晶的过程。

8.5.4 微观分散能力和整平作用的研究

早期对金属在阴极上电沉积时以分散能力来表示能否均匀地分布。分散能力好的电镀液在凹凸不平的金属表面上电镀时,各处的镀层厚度均相等。在表面凹凸不平的毫米级金属表面上,这种分散能力称为宏观分散能力;在亚毫米级的金属表面上,即凹凸不平的幅度在零点几毫米数量级时,金属分布的规律不同,这种分散能力称为微观分散能力。在微观分散能力的研究中发现,某些电镀液中加入某种有机添加剂后,能产生填补微小凹凸不平的效应,即整平作用。这些具有整平作用的有机添加剂称为整平剂,例如,香豆素是镀镍溶液中常用的整平剂。

通过交流阻抗研究可以证明,在加入整平剂后的整平作用中,金属离子放电是由电荷传递控制的,整平剂对金属离子放电具有阻抑作用,而且其阻抑作用随整平剂浓度的提高而增加。

从交流阻抗研究中证明,整平剂的作用不是催化剂的作用,它在整平作用中是消耗的。但是,从放电机理来说,整平剂在电镀液中含量极小,它对金属离子放电的阻抑作用不可能是通过放电竞争来降低金属离子的放电速度的。从不同直流极化下交流阻抗的测量表明,随着电极电位向负方移动,双层电容不断增大,说明整平剂在电极上是通过在电极表面的吸附而发生整平作用的。

8.5.5 有机表面活性剂对金属电沉积过程的影响

除了上述起整平作用的有机表面活性剂外,还有有机光亮剂等其他表面活性剂,它们都是通过电极上的吸附来影响电极过程,进而改变镀层的性质。这方面的研究工作多半集中在对其吸附特性的研究。早期的工作有电桥法测量微分电容、电毛细曲线及阶跃电位计时电量法等。在交流阻抗谱法获得发展后,交流阻抗的测量可同时获得双层电容和法拉第过程的信息,并可得到它们之间的相互影响,更能明确地说明吸附对法拉第过程的影响。

参 考 文 献

- 1 De Levie. In *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. Interscience. 1967, 6:329
- 2 W Scheider. *J Phys Chem*. 1975, 79:127
- 3 S H Liu. *Phys Rev Lett*. 1985, 55:529
- 4 T Kaplan, L G Gray. *Phys Rev B*. 1985, 32:7360
- 5 史美伦,李通化,周国定. *同济大学学报*. 1995, 23(1):83
- 6 Y Gefen, A Aharony, S Alexander. *Phys Rev Lett*. 1983, 50:77
- 7 I Epelboin, M Keddam, J C Lestrade. *Disc Faraday Soc*. 1973, 56:264
- 8 R D Armstrong, K Edmondson. *J Electroanal Chem*. 1974, 53:371
- 9 M Smyrl. *J Electrochem Soc*. 1985, 132:1551
- 10 D E Smith. *CRC Crit Rev Anal Chem*. 1971, 2:248
- 11 M C H Mckubre. *The 160th Meeting of the Electrochemical Society*. 1981. p16
- 12 D D Macdonald, M Urquidi-Macdonald. *J Electrochem Soc*. 1985, 132:2316
- 13 M Keddam, J F Lizee, C Pallotta. *J Electrochem Soc*. 1984, 131:2016

- 14 M Keddam, O R Matlos, H J Takenouti. *J Electrochem Soc.* 1981, 128:257
- 15 I Epelboin, C Gabrielli, M Keddam. *Electrochim Acta.* 1975, 20:913
- 16 C Y Chao, L F Lin, D D Macdonald. *J Electrochem Soc.* 1982, 129:1874
- 17 J R Park, D D Macdonald. *Corros Sci.* 1983, 23:295
- 18 D C John, P C Searson, J I. Dawson. *Br Corros J.* 1981, 16:102
- 19 F Mansfeld, H Shih. *J Electrochem Soc.* 1988, 135:1171
- 20 曹楚南. 腐蚀电化学. 北京: 化学工业出版社, 1990
- 21 E B Buderski. In *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*. New York, London: Chapt Plenum Press, 1983, 7
- 22 A. R. Despic, 同上书第八章

第九章 在器件上的应用

器件是一个很广泛的概念。凡是系统的一个独立组成部分,完成系统中的一定功能,均可称为器件。器件可以根据其运动状态分类,如力学器件、热学器件、电学器件和光学器件等;也可以根据器件所用的材料分类,如半导体器件、固体电解质器件等;还可以根据器件执行的功能分类,如传感器(敏感元件)、运算器件等。严格地说,传感器与敏感器件是不同的,前者是 transducer,把表示一种运动形态的物理量变换为表示另一种运动形态的物理量,如加速度计把加速度变换为电学量;后者是 sensor,它对某一种外界信号敏感,并可以通过测量来进行表示。但在中文文献中两者往往不加区分,统称为传感器,如化学传感器,实际上应为某一类化学物质浓度的敏感元件。

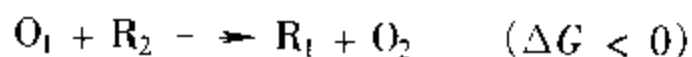
器件的种类很多,我们只能举少数几个例子说明交流阻抗谱在器件上的应用。

严格地说,化学电源是能源,不是器件;电容器是元件,它是很多器件的组成部分,我们也把它们放在这里讨论。电容器的交流阻抗谱的特点是只有虚部容抗,把容抗再分成实部和虚部两部分,从这里我们可以看到,复数仅仅是对客观世界物理规律一种方便的表示法而已。

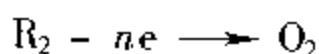
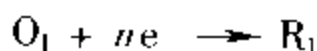
9.1 化学电源

9.1.1 一般性问题

化学电源是把化学能转化成电能的一种器件。对于一个自发进行的氧化还原反应:

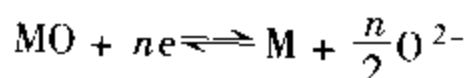


式中 O_1/R_1 为一氧化还原对, O_2/R_2 为另一氧化还原对, ΔG 为自由能的变化。如果设法在空间上把这一反应进行分离, 即把它分成两个反应:



这就组成了一个电池。其中前一反应为还原反应, 进行反应的电极称为阴极; 后一反应为氧化反应, 进行反应的电极称为阳极。对于一个自发反应来说, 阴极的电极电位高于阳极, 因此称为正极; 阳极电位低于阴极, 称为负极。上述反应进行时对外输出电能, 称为放电过程。只能进行放电过程的电池称为原电池或一次电池。如果可以通过外界充电的方法进行上述反应的逆反应, 从而使电池恢复到放电前的状态, 则这样的电池称为蓄电池或二次电池。

对于很多电池来说, 电极都是由金属和不溶性的金属氧化物组成(简写作 MO , 忽略化学计量比), 在进行充电或放电过程中它们的变化是



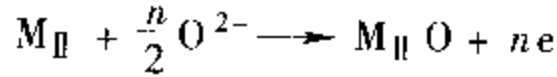
对于实际应用的电池来说, 最重要的问题可以归结为效率问题和状态问题。

1. 效率问题或工作特性问题

对于电池的放电过程来说, 如何最大限度地利用电极活性物质, 使正极的还原反应



和负极的氧化反应



尽可能进行到底。整个电池的放电效率由上述两个放电反应中效率较低的一个所决定。在实际应用中,规定了终止电压。当电池工作电压降到终止电压时,不能再用以放电。

除了上述利用率问题外,还有极化问题,即放电电流密度问题和工作电压的平稳性问题。对于实际应用电池,要求有一段长的平稳电压。在相同的放电电流密度下,平稳电压的时间越长,电池的效率就越高。放电电流密度越大,平稳电压越低,时间越短。有的电池可以在大电流密度下放电,仍可维持平稳的工作电压,如锌-氧化银电池;有的电池只能在很小的电流密度下放电,如锂微功率电池。

电池的效率问题或工作特性问题往往由电化学系统本身的特点所决定。如果选了 O_1 和 R_2 , 或 $M_I O$ 和 M_{II} , 则工作特性大体上已经确定了。但是,交流阻抗谱仍可用于研究其工作机理及尽可能改进其工作特性。

2. 状态问题

状态问题包括:

- ①在充放电过程中电极表面所处的状态及其变化规律。
- ②在充放电进行过程中的任一时刻如何了解其荷电状态,这在实用上是很重要的。尤其在放电时,如何了解电池还有多少电量。
- ③在搁置时,如何了解在搁置过程中电量是怎样损失的,电池的搁置寿命究竟有多长。
- ④对于蓄电池,在各次充放循环中电极状态如何发生变化,以致渐渐达到其充放寿命(充放循环次数)。这里有两个问题:一个是自然寿命问题,即随着充放次数的增多,活性物质逐渐惰化,效率逐渐降低;另一个是因产生枝晶或其他原因造成短路的问题。

在状态问题中有些是系统本身决定的,也有一些是可以通过

材料和工艺来改进的。交流阻抗谱是研究状态问题的有力工具,既可以了解系统本身的问题,也可以研究材料、结构和工艺对性能的影响。

为了便于对问题本质的了解,可以把两个电极分别进行研究,在此基础上,再来综合研究两者结合在一起产生的电池整体效应。

除了电极以外,电解液也是重要的因素,也应结合在一起进行研究。

从原则上说,第二章中 Sluyters 研究电化学反应动力学的方法是有效的。可以通过阻抗频率谱的测量,看是否属于 Randles 情形。如果是的话,可把 R_s 、 C_d 、 R_{ct} 、 σ 等 Randles 参数测得,再用 Sluyters 的方法来研究其动力学。如果情况比 Randles 情形复杂得多,只可用 Boukamp 的方法或其他方法求取其等效电路,再来分析其物理意义,以便对电池的工作机理作深入了解。对于已在工厂进行大规模生产的最常用电池如干电池、铅酸蓄电池、碱性蓄电池及较新的电池如锌-氧化银电池、锂电池等,均可按上述原则进行研究。例如,不同产地的 MnO_2 粉对干电池性能有很大的影响,可用交流阻抗谱方法对其进行判断。

另外,交流阻抗谱方法在电池研究中的应用也有经验性的一面。有时可以根据实际应用中电池的性能与其阻抗谱相对应,作一些经验性的总结和概括。

下面举一些实例来说明交流阳极谱在化学电源方面经验性的应用。

①随着 Zn- MnO_2 干电池(即 Leclanché 电池)的放电, Nyquist 图不断变化,如图 9-1。

②不同容量下碱性 Zn- MnO_2 电池的 Nyquist 图的变化如图 9-2。

从图 9-2 出发,可以从经验上来估计碱性 Zn- MnO_2 电池的荷电量。

③Ni-Cd 电池荷电量的估计。

在对 Ni-Cd 电池进行阻抗测量时,把它当作是一个电阻和电

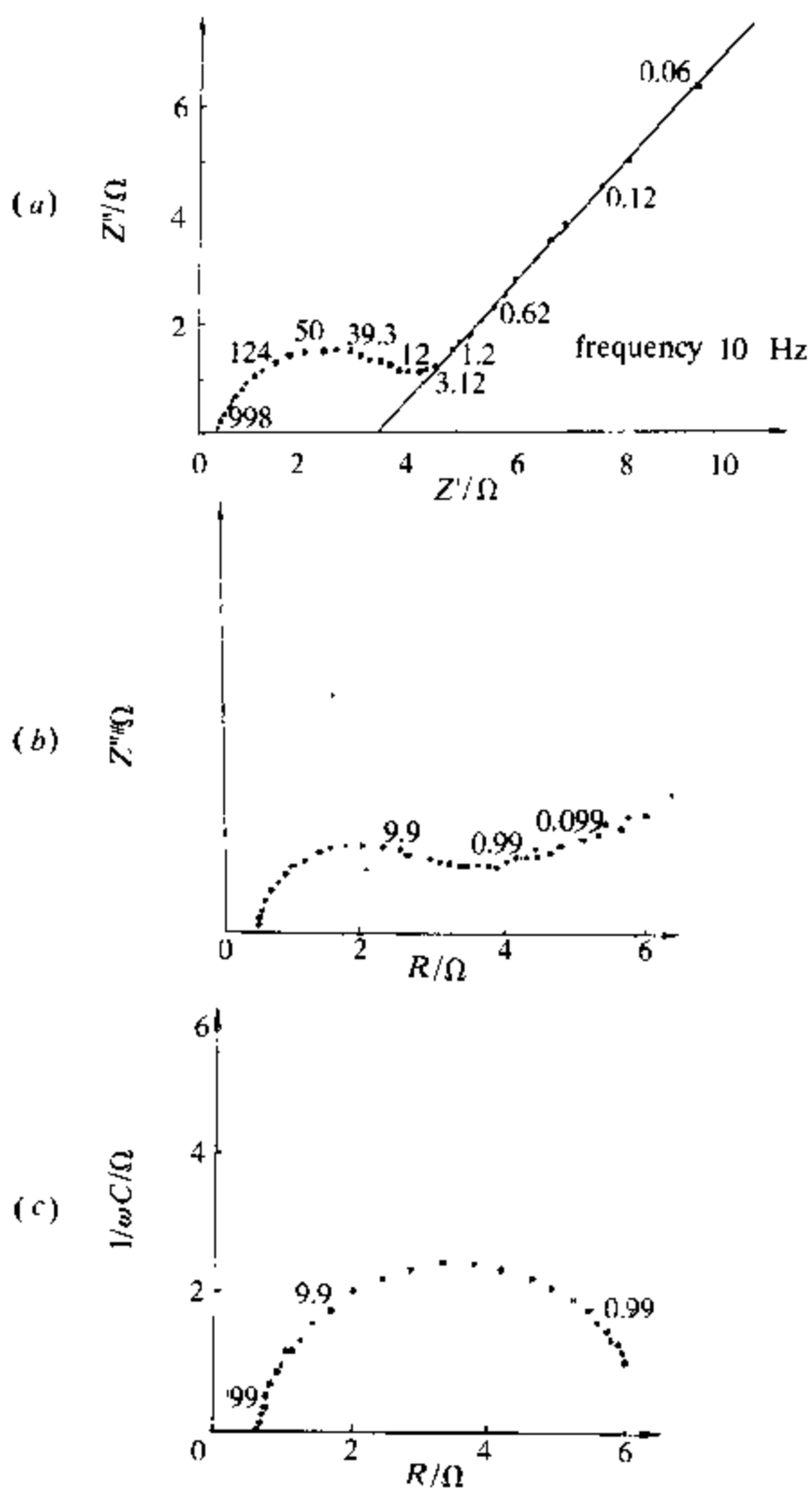


图 9-1 Zn-MnO₂ 干电池放电的 Nyquist 图

- (a) 新装 Zn-MnO₂ 干电池的复阻抗图；
 (b) 同上电池按 70h 放电率放去 50% 容量后的复阻抗图；
 (c) 同上电池放去 70% 容量后的复阻抗图。

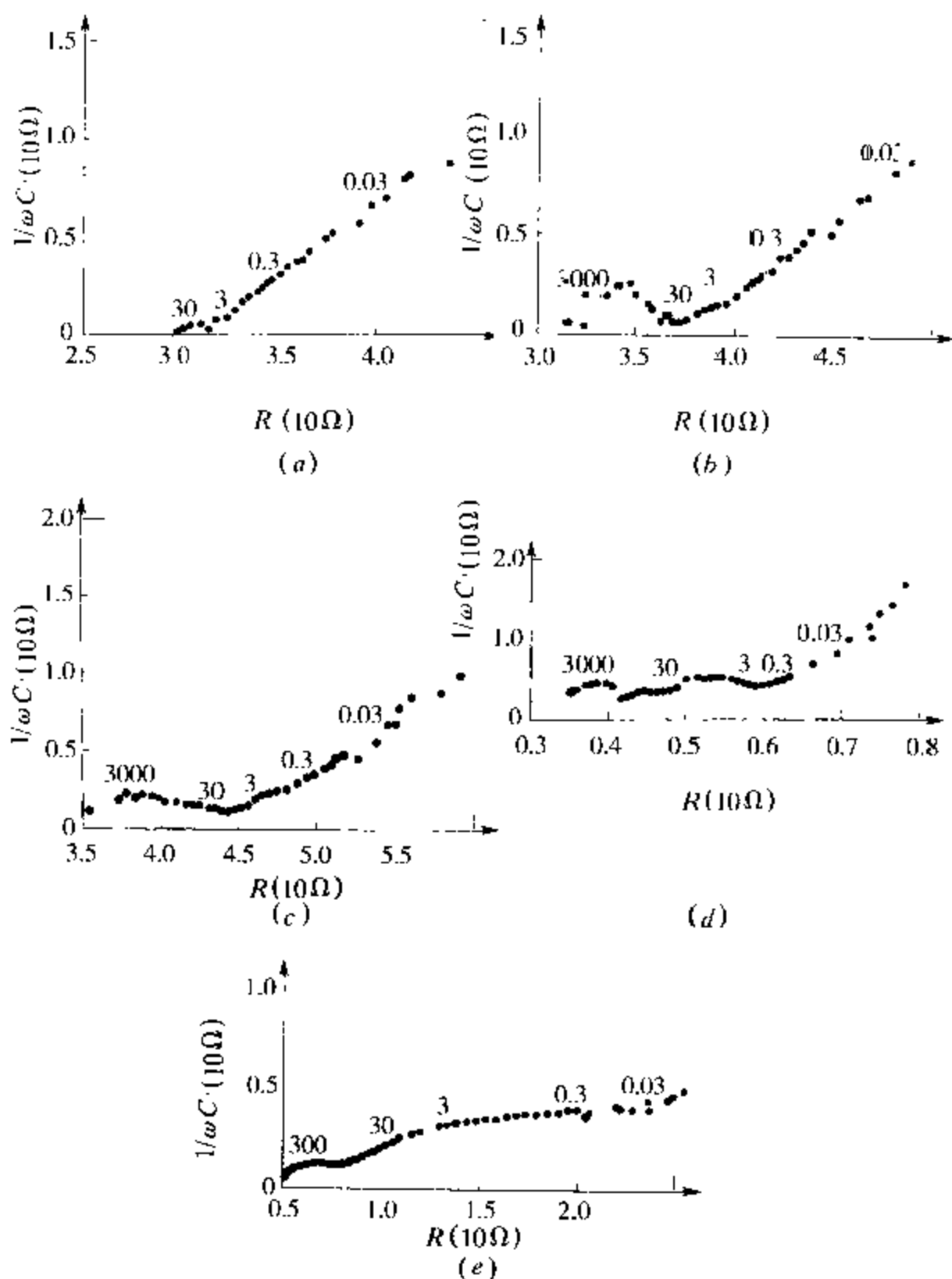


图 9-2 不同容量下碱性 $Zn-MnO_2$ 电池的 Nyquist 图

- (a) 新生产的碱性 $Zn-MnO_2$ 电池的复阻抗图; (b) 同一电池放电 10% 后的复阻抗图;
 (c) 同一电池放电 20% 后的复阻抗图; (d) 同一电池放电 50% 后的复阻抗图;
 (e) 同一电池放电 100% 后的复阻抗图。

容相串联的复合等效元件：

$$Z = R_s - j \frac{1}{\omega C_s}$$

图 9-3 为不同频率下等效串联电容 C_s 与荷电量的关系。

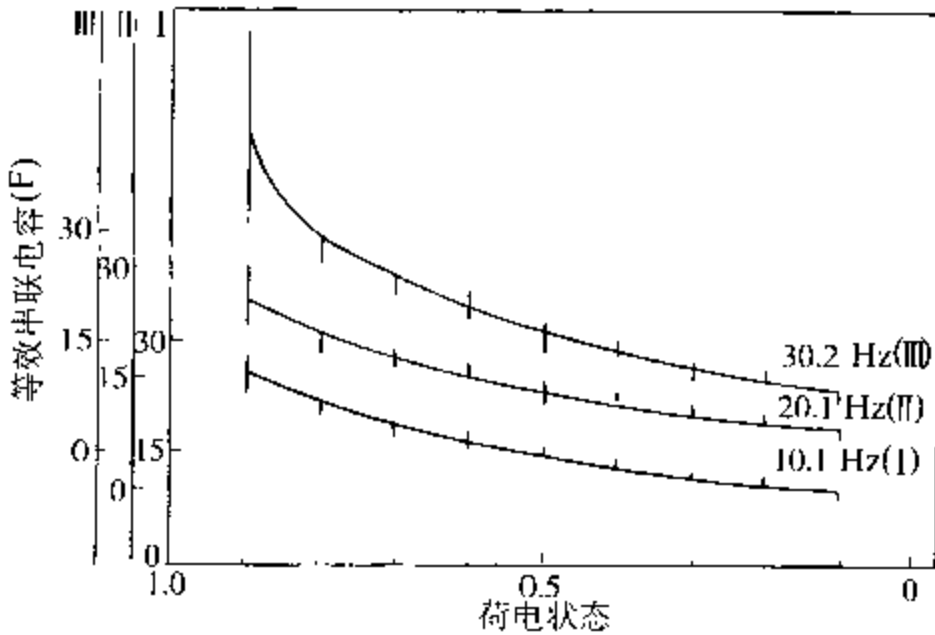


图 9-3 不同频率下等效串联电容 C_s 与荷电量的关系

可把同上的 Ni-Cd 电池用阻容并联的复合元件来等效,即

$$Y = \frac{1}{R_p} + j\omega C_p$$

式中 Y ——导纳(S);

R_p ——并联电阻(Ω);

C_p ——并联电容(C)。

不同频率下等效并联电容 C_p 与荷电量的关系如图 9-4 所示。

不同频率下相角与荷电量的关系如图 9-5 所示。

通过这些经验图谱,可对电池的荷电量进行测试与判断,这是任何其他电化学方法所不能实现的。

④密封式铅酸蓄电池剩余容量的交流阻抗测定如图 9-6。

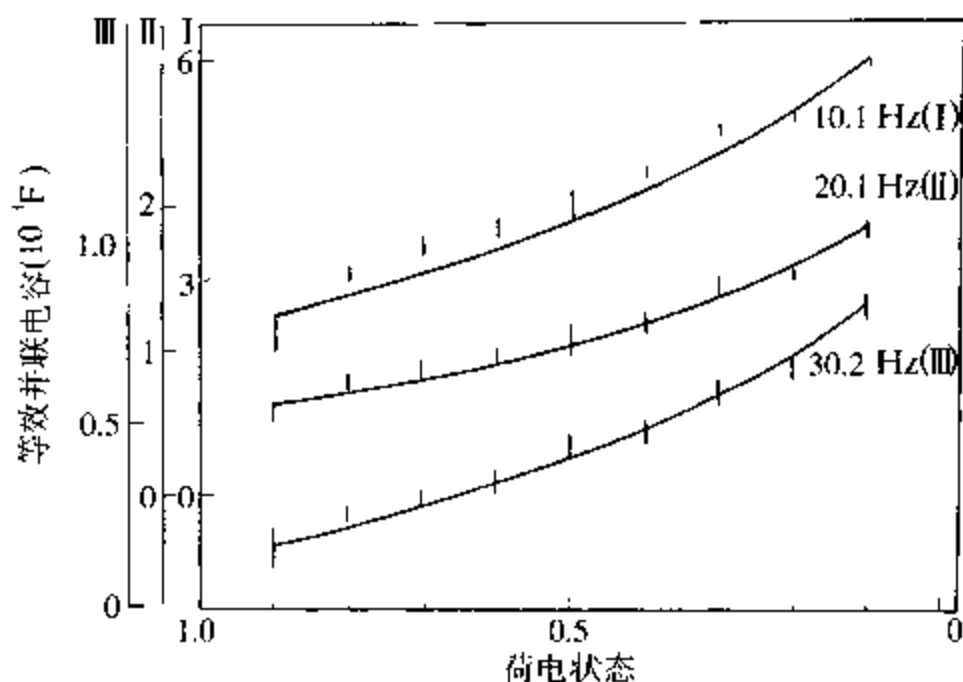


图 9-4 不同频率下等效并联电容 C_p 与荷电量的关系

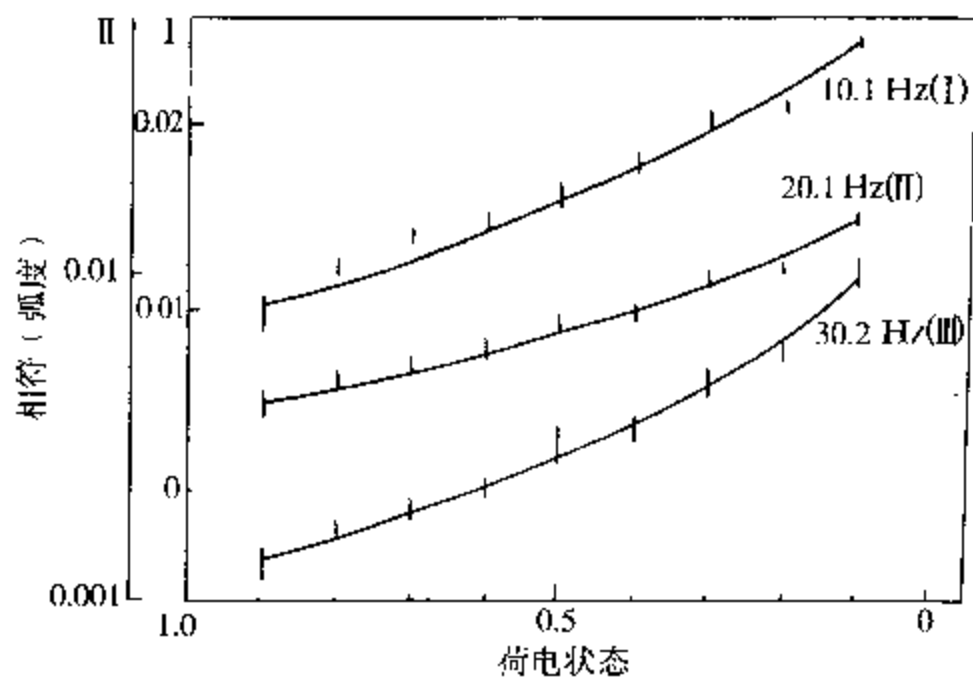


图 9-5 不同频率下的相角 θ 与荷电量的关系

$R_c C_d$ 积可从复阻抗图的高频半圆顶点频率值直接得到。

⑤ Ni-Cd 电池接近损坏前阻抗谱上的反映如图 9-7 和图 9-8 所示。

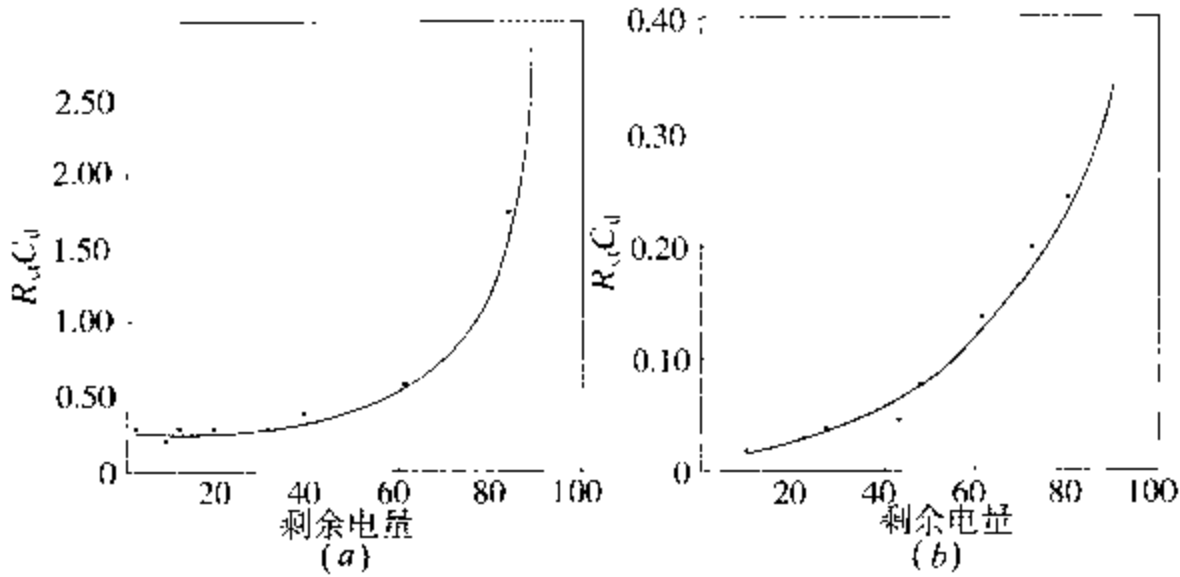


图 9-6 密封式铅酸蓄电池剩余容量的交流阻抗测定

(a) 电池在 1 倍率放电下剩余容量与 $R_e C_d$ 积的关系；

(b) 同一电池在 2 倍率放电下剩余容量与 $R_e C_d$ 积的关系。

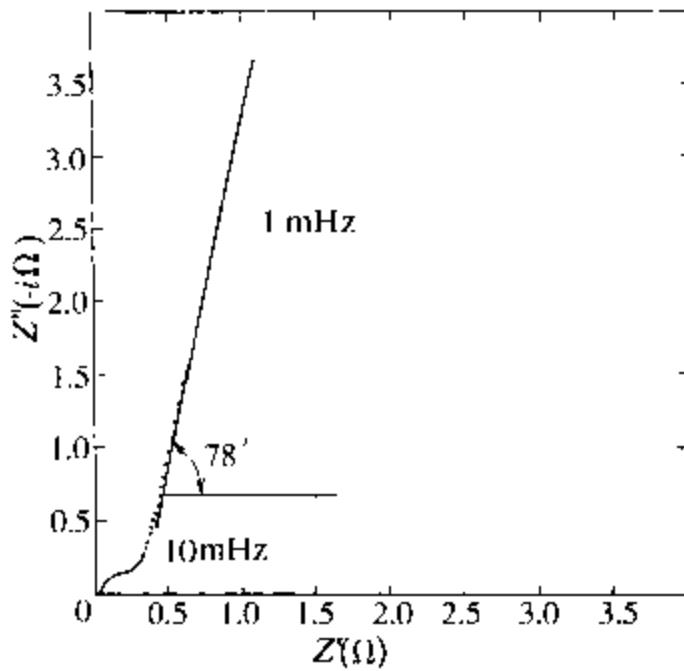


图 9-7 正常 Ni-Cd 电池完全放电后(0V)的 Nyquist 图

从 Nyquist 图可以检测 Ni-Cd 电池是正常的还是接近损坏的。

以上例子说明交流阻抗谱在化学电源方面经验性的应用,这些应用都属于无损检测的范畴。

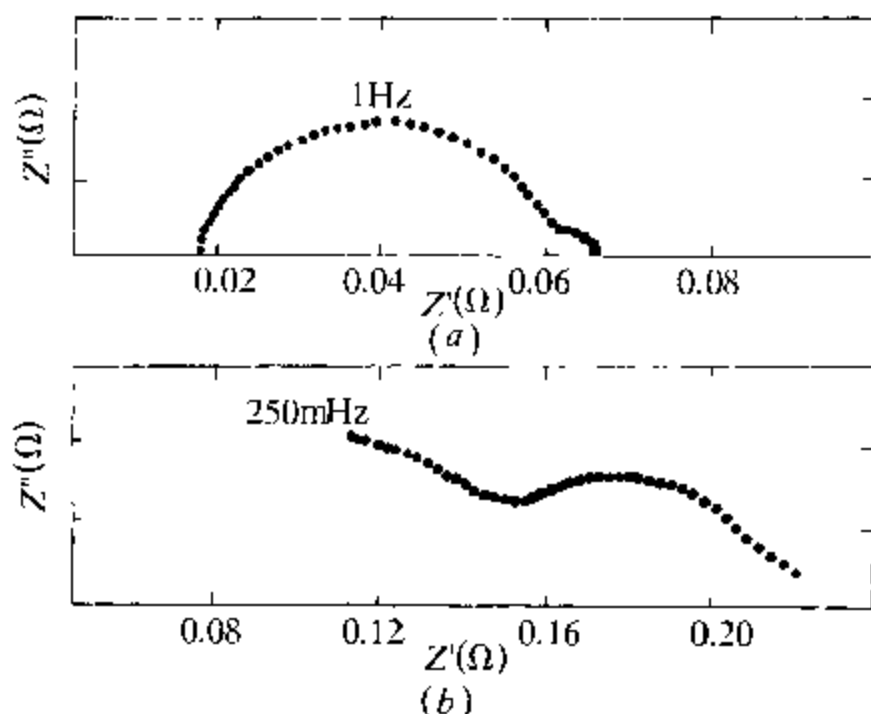
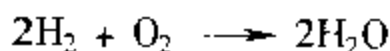


图 9-8 损坏的 Ni-Cd 电池(0V)的 Nyquist 图

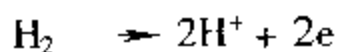
9.1.2 特殊化学电源

燃料电池的原理是把火力发电厂燃料燃烧时的化学能转化为热能再转化为电能的过程变为把化学能直接转化为电能的过程。由于避免了热效率的限制,使能量利用率大大提高。高温燃料电池以氢氧为燃料,即设法把



的高温反应以电池的形式来实现,使化学能直接转化为电能。作为高温燃料电池的电解质是氧化锆固体电解质陶瓷。氧化锆固体电解质一般用 15% 氧化钙或 10% 氧化钇来掺杂,使其结构稳定。燃料电池的燃料电极为金属,一般可用镍或钴,用等离子喷射细的金属粉末或烧结细粒度钴—氧化锆或镍—氧化锆金属陶瓷来制备厚度为 30 ~ 100 μm 的多孔电极薄膜。空气电极为氧化物阴极,一般可用氧化镧镍(LaNiO₃)和氧化镧锰(LaMnO₃),用化学气相沉积(CVD)或等离子喷镀的办法沉积到多孔的固体电解质表面上。

高温燃料电池的性能主要由电荷传递过程



和

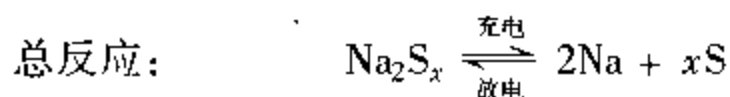
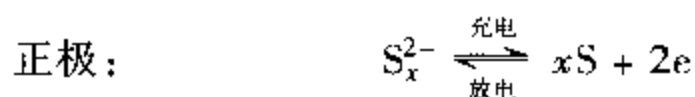
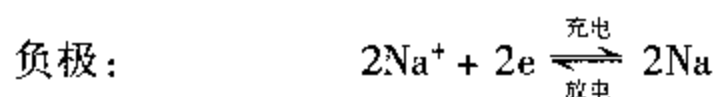


及 O^{2-} 在固体电解质中的扩散过程所决定。

交流阻抗谱方法可以分别测定多孔燃料电极、固体电解质和氧化物阴极的结构特性、固体电解质的离子输运特性及在 1000°C 附近时电荷传递过程的特性,可以了解在一定压力下燃料气体和空气分别在多孔电极里的结合态。

2. 钠硫电池^[2]

钠硫电池是二次电池,它是在 60 年代寻求汽车动力电源时出现的高能密度电池,理论比能量为 $780\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$,实际可达 $300\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$ 以上,比同重量铅酸蓄电池的能量高 3 ~ 4 倍。电池以熔化的钠和硫分别作为阳极和阴极,以 β -氧化铝固体电解质作为钠离子导体。电池的工作温度在 $300 \sim 350^\circ\text{C}$ 之间。 β -氧化铝的成分为 $\text{Na}_2\text{O}\cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$,但在 β -氧化铝陶瓷中尚有 β' 相($\text{Na}_2\text{O}\cdot 5.33\text{Al}_2\text{O}_3$)。 β - Al_2O_3 固体电解质的交流阻抗研究已在第七章中叙述,本节讨论钠硫电池的交流阻抗研究。钠硫电池的电池反应为



在钠硫电池充电和放电过程中,正极上的相结构是很复杂的。在放电第一阶段,正极上形成 Na_2S_5 ,在 350°C 时,维持恒定的开路电压 2.88V 。进一步放电时,形成几种多硫化物 Na_2S_x ($3 < x < 5$),开路电压随 x 逐步下降。在 x 约为 2.7 时,形成固态化合物 Na_2S_2 ,产生大约 1.76V 的恒定开路电压。

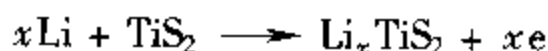
在充电时,在 Na_2S_x 的单相区比在两相区更容易充电,再进一

步充电,渐渐变成硫。

交流阻抗谱法很适宜于上述复杂过程的研究,把阻抗谱与相图相结合,可以更容易地了解电极的相结构与电池工作特性之间的关系。交流阻抗谱可以跟踪整个充放电过程中硫电极电化学特性的变化,包括电荷传递过程及在液态硫电极相中的扩散过程。对于钠离子在 β -氧化铝中的迁移性质,也可用交流阻抗谱法来研究。

3. 嵌入化合物电极锂电池^[3-5]

嵌入化合物是一种电子—离子混合导体。电子的导电性使其能作为电极,离子的导电性使其能成为电极活性物质。它一般用作有机电解液或电子绝缘固体电解质电池的阴极。这种材料往往是层状结构的氧化物或硫化物(也有硒化物),某些具有尖晶石结构的卤化物亦可应用。嵌入化合物电极电池的工作原理与传统的电池略有不同。以 Li-TiS₂ 电池为例, TiS₂ 为正极,它是层状结构的化合物;Li 为负极,它是原子半径很小的金属。以非质子溶剂 (aprotic solvent) 硫酸丙烯酸(PC)作为有机电解质溶液的溶剂(因锂很活泼,不能用水溶液),以 LiClO₄ 为溶质,电池反应为



在放电过程中,负极锂的电子由外电路迁移到正极, Li⁺ 离子从溶液迁移到 TiS₂ 的层状结构中。即使有些层状结构化合物的层间距小于 Li⁺ 离子半径亦不妨,它会因 Li⁺ 离子的进入而自动增大。由于 Li⁺ 离子体积很小,它甚至能填隙于一些非层状结构如 TiO₂(金红石结构)之中。这一类电池不是传统的氧化还原反应,电池容量可以不受法拉第当量的约束,而受结构空隙的影响,所以它的容量可以很大。

研究这一类电池的性能时,除了 Li 的放电过程和 Li⁺ 离子在有机电解液中的输运过程外,主要是 Li⁺ 离子在层状或非层状化合物中的嵌入过程。尤其是当嵌入容量 x 不同时,随着 Li⁺ 离子在阴极中的运动,交流阻抗谱将显不同的特性,如图 9-9。阻抗

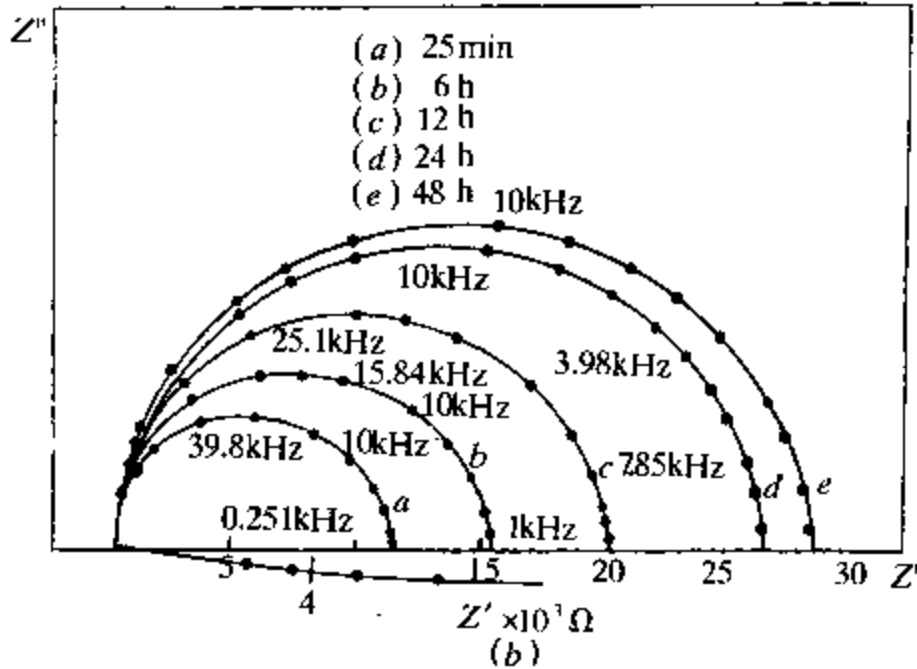
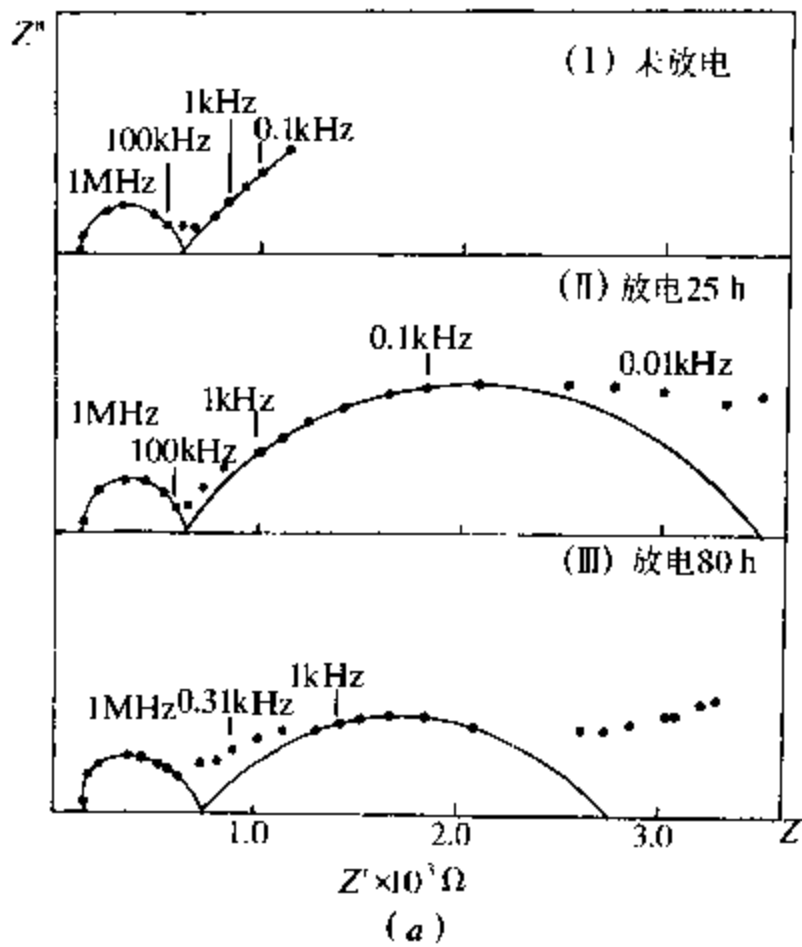


图 9-9 $\text{Li-V}_2\text{O}_5$ 电池的交流阻抗随放电时间的变化
 (a) $\text{Li}/1\text{M LiClO}_4(\text{PC})/\text{V}_2\text{O}_5$ 电池在不同放电时间下的阻抗图;
 (b) $(\text{Mn}_{0.05}\text{V}_{0.95})\text{O}_5/1\text{M LiClO}_4(\text{PC})/(\text{Mn}_{0.05}\text{V}_{0.95})_2\text{O}_5$
 电池在不同放电时间下的阻抗图。

谱的一个重要应用是作为传递函数对系统进行状态描述。

9.2 电介质和电容器^[6]

交流阻抗谱可以用于对各类电容器性质的研究,这是交流阻抗的一种极端情况:电阻为无限大,阻抗的特点主要表现在其虚部容抗。对于这种情况,一般用介电常数式介电函数来表示更方便。介电常数本身可以表示为一个复数,其复平面图为 Cole-Cole 图。

这里先简述电介质的性质。对于电介质,外加电场引起电介质内电偶极矩的定向,产生位移电流:

$$I = \frac{dD}{dt} \quad (9-1)$$

式中 D ——电位移矢量。

$$D = \epsilon_0 E + P \quad (9-2)$$

式中 ϵ_0 ——真空介电常数;

P ——电介质的极化率。

极化率按时间常数不同可分为两部分:

①瞬时极化 P_∞ , 由电子云在电场中的变形所贡献,

$$\epsilon_\infty - 1 = P_\infty / E\epsilon_0 \quad (9-3)$$

式中 ϵ_∞ ——折射率。

这一过程的时间常数约为 10^{-6} s, 它属于电磁谱的紫外区。

②偶极子定向引起的极化 $P'(t)$ 。这一过程的时间常数较大。总极化率 P_s 与静介电常数 ϵ_s 有关:

$$\epsilon_s - 1 = P_s / E\epsilon_0 \quad (9-4)$$

$$P_s = P_\infty + P'(t=\infty) \quad (9-5)$$

$P'(t)$ 是一级过程, 具有单一的时间常数 τ , 满足方程

$$\tau \frac{dP'(t)}{dt} = P_s - P \quad (9-6)$$

极化率 P 趋于 P_s 的速率正比于它们之间的差。在电介质上施以单位阶跃电压 $E_0(t)$, 则

$$P = P_\infty E_0(t) + P'(t) \quad (9-7)$$

经 Laplace 变换后为

$$P(s) = \frac{P_\infty}{(s + \omega_0)} + \frac{\omega_0 P_s}{s(s + \omega_0)} \quad (9-8)$$

式中 $\omega_0 = \tau^{-1}$ 。电流密度 $i(s)$ 为

$$i(s) = sP(s) - P_{(t=0)} \quad (9-9)$$

或者亦可通过在时域的微分, 得

$$i(s) = P_\infty + (P_s - P_\infty) \frac{\omega_0}{s + \omega_0} \quad (9-10)$$

因此, 电流密度在时域的表达式为

$$i(t) = P_\infty \delta(t) + (P_s - P_\infty) \tau^{-1} \exp(-t/\tau) \quad (9-11)$$

式中 $\delta(t)$ ——Dirac δ -函数。

上式可用 Debye 等效电路来表示。

其中

$$\tau = RC_2$$

$$C_2 = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \epsilon_0$$

$$C_1 = \epsilon_\infty \epsilon_0$$

由于 $E(s) = \frac{1}{s}$, 故弛豫过程的运算导纳为

$$Y(s) = \frac{i(s)}{E(s)} = \epsilon_\infty \epsilon_0 s + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \epsilon_0 \left(\frac{\omega_0 s}{s + \omega_0} \right) \quad (9-12)$$

令 $s = j\omega$, 可得复数导纳:

$$Y(j\omega) = \frac{\omega^2 RC_2^2}{1 + \omega^2 R^2 C_2^2} + j \frac{\omega C_2}{1 + \omega^2 R^2 C_2^2} + j\omega C_1 \quad (9-13)$$

可把此式表示成复介电常数 $\epsilon(j\omega)$ 的形式:

$$\epsilon(j\omega) = Y(j\omega)/j\omega\epsilon_0 \quad (9-14)$$

(见第一章 1.5 节)。

$$\epsilon(j\omega) - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} - j \frac{\omega\tau(\epsilon_s - \epsilon_\infty)}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (9-15)$$

这就是著名的 Debye 色散关系式, 图 9-10 为其 Cole-Cole 图。

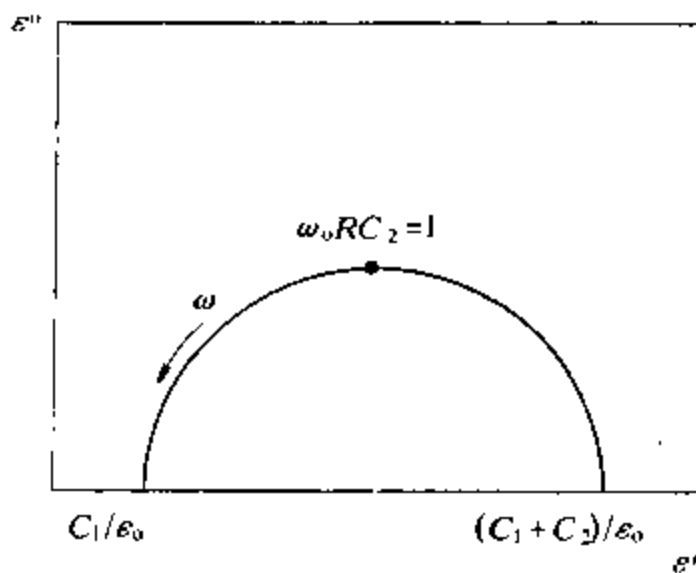


图 9-10 Debye 色散关系式的 Cole-Cole 图

图 9-11 以 ω/ω_0 的对数为横坐标, 其介电损耗的峰值 ϵ'' 与导纳的实部相对应, 被广泛用于固体器件弛豫过程的研究。由介电损耗的测量可以得到晶体中缺陷的弛豫过程的有关数据^[7]。例如, 可从损耗的强度出发由偶极矩来计算缺陷的浓度。

在实践中, 很少有完全服从上述 Debye 关系的系统。大多数实际系统尤其是玻璃态或无定形材料的 Debye 峰值要加宽许多, 这一现象可由弛豫时间的分布来解释。如果弛豫时间不是单一的, 而是有一定分布的, 则在固体系统的复平面图中会出现常相角

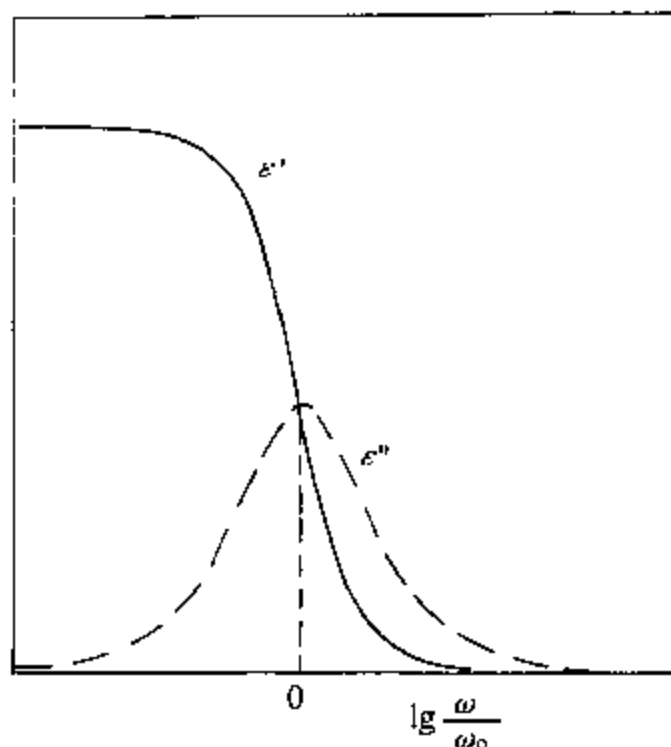


图 9-11 $\lg \frac{\omega}{\omega_0} - \epsilon''$ 图

元件。

如果弛豫时间的分布函数为 $G(\tau)$, $G(\tau)$ 代表总的色散 ($\epsilon_s - \epsilon_\infty$) 中弛豫时间在 $\tau \sim \tau + d\tau$ 之间那一部分的贡献, 该函数应是归一化的, 即

$$\int_0^{\infty} G(\tau) d\tau = 1 \quad (9-16)$$

$G(\tau)$ 应满足下述关系:

$$\epsilon(s) - \epsilon_\infty = \int_0^{\infty} \frac{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) G(\tau) d\tau}{1 + s\tau} \quad (9-17)$$

$\epsilon(j\omega)$ 可分成实部和虚部,

$$\epsilon' - \epsilon_\infty = \int_0^{\infty} \frac{G(\tau)(\epsilon_s - \epsilon_\infty) d\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (9-18)$$

$$\epsilon'' = \int_0^{\infty} \frac{\omega\tau G(\tau)(\epsilon_s - \epsilon_\infty) d\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \quad (9-18')$$

定义网络函数 $Q(s)$ 为

$$Q(s) = \int_0^{\infty} \frac{G(\tau) d\tau}{1 + s\tau} \quad (9-19)$$

此处 $Q(s)$ 对应 $J(\epsilon - \epsilon_{\infty})/(\epsilon_s - \epsilon_{\infty})$ 。导纳与 $Q(s)$ 之间的关系是

$$Y(s) = sQ(s) \quad (9-20)$$

阶跃响应 $A(t)$ 和脉冲响应 $B(t)$ 与网络函数 $Q(s)$ 的关系为

$$\begin{aligned} A(t) &= L^{-1}[Q(s)] \\ B(t) &= L^{-1}[Y(s)] \end{aligned} \quad (9-21)$$

式中 L^{-1} ——Laplace 反变换算符。

时间常数的分布函数 $G(\tau)$ 可由上述关系导得。

$$\tau G(\tau) = D(\lambda) = L^{-1}L^{-1}[Q(s)] \quad (9-22)$$

或

$$D(\lambda) = L^{-1}A(t) \quad (9-22')$$

式中 $D(\lambda)$ ——新变量 $\lambda = \tau^{-1}$ 的分布函数。

其他关系式亦可同样导得。例如, 对于最简单的情况, $G(\tau)$ 为 δ -函数,

$$G(\tau) = \delta(\tau - \tau_0) \quad (9-23)$$

可得单一弛豫时间及简单的 Debye 色散关系。若把 $G(\tau)$ 写成 λ 的形式:

$$D(\lambda) = \tau G(\tau) = \tau \delta(\tau - \tau_0) \quad (9-24)$$

则

$$D(\lambda) = \lambda^{-1} \delta(\lambda^{-1} - \lambda_0^{-1}) = \lambda_0 \delta(\lambda - \lambda_0) \quad (9-25)$$

因此,

$$A(t) = \mathcal{L}\{D(\lambda)\} = \lambda_0 \exp(-\lambda_0 t) = \left(\frac{1}{\tau_0}\right) \exp(-t/\tau_0) \quad (9-26)$$

及

$$Q(s) = \frac{1}{1 + \tau_0 s} \quad (9-27)$$

如果弛豫时间的分布表现为热激发型(Arrhenius型),即

$$\tau = \tau_0 \exp(E/kT) \quad (9-28)$$

式中 k ——Boltzmann 常数;

T ——绝对温度。

可从上述式得到 E 的分布函数 $K(E)$:

$$K(E)dE = G(\tau)d\tau \quad (9-29)$$

易见,

$$K(E) = (\tau/kT)G(\tau) \quad (9-30)$$

从上式可见,若 $K(E)$ 与温度无关,则 $G(\tau)$ 与温度成正比。 τ 与分布宽度均随温度而变。如果 $K(E)$ 呈高斯分布,

$$K(E) = \frac{1}{\delta \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(E - E_0)^2}{2\sigma^2}\right] \quad (9-31)$$

则 τ 的对数呈正态分布,

$$G(\tau) = \frac{b}{\tau \sqrt{\pi}} \exp\left[-b^2 \left(\ln \frac{\tau}{\tau_0}\right)^2\right] \quad (9-32)$$

这一分布称为 Wagner 分布。式中 $\sigma = \frac{kT}{b\sqrt{2}}$, σ^2 为 $K(E)$ 的方差。

$K(E)$ 若不随 T 变,则 b 应正比于 T 。

这一分布是很重要的:当 b 渐小时, $G(\tau)$ 渐趋正比于 $1/\tau$; $A(t)$ 是对单位阶跃函数的电流响应,它渐趋正比于 $1/\tau$ 。功率谱在几个数量级范围内呈 $1/f$ 行为,介电函数具有频率色散特性。

Cole 提出用介电常数的虚部和实部 $\epsilon''-\epsilon'$ 图来描述液体或固体电介质的特性,在 Cole-Cole 图($\epsilon''-\epsilon'$ 图)上显示为一个压扁的半圆弧。介电常数可用下述方程来表示:

$$\epsilon^* - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{[1 + (j\omega\tau_0)^{1-\alpha}]} \quad (9-33)$$

此外 α 的意义是: $\alpha\pi/2$ 为高频时在实轴的截点与圆心的连线和实轴的夹角。 ϵ^* 可分成实部和虚部两个部分:

$$\frac{\epsilon' - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{1}{2} \left[1 - \frac{\sinh(1-\alpha)x}{\cosh(1-\alpha)x + \cos\alpha\pi/2} \right] \quad (9-34)$$

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{1}{2} \frac{\cos\alpha\pi/2}{\cosh(1-\alpha)x + \sin\alpha\pi/2} \quad (9-35)$$

式中 $x = \lg\omega\tau_0$ 。当 $\alpha \rightarrow 0$ 时,这些表达式就是 Debye 关系式。由此可推导出时间常数的分布函数为

$$G(\tau) = \frac{1}{2\pi\tau} \frac{\sin\alpha\pi}{\cosh(1-\alpha)\lg(\tau/\tau_0) - \cos\alpha\pi} \quad (9-36)$$

从此式可得活化能的分布为

$$K(E) = \frac{1}{2\pi kT} \frac{\sin\alpha\pi}{\cos(1-\alpha)(E^* - E_0^*)/kT - \cos\alpha\pi} \quad (9-37)$$

与 Wagner 分布不同,除了在 $\alpha = 0$ 或 1 的情况下, $K(E^*)$ 总是与温度有关。Cole-Cole 分布是一种对数正态分布,对于一个中心频率或时间常数呈对称分布。时间常数的分布如图 9-12 所示,图中横坐标为 $s = \lg(\tau/\tau_0)$ 。

不同 α 值的复平面图如图 9-13 所示。

从式(9-33)可见,其等效电路中有一个常相角元件,可用图 9-14 表示。

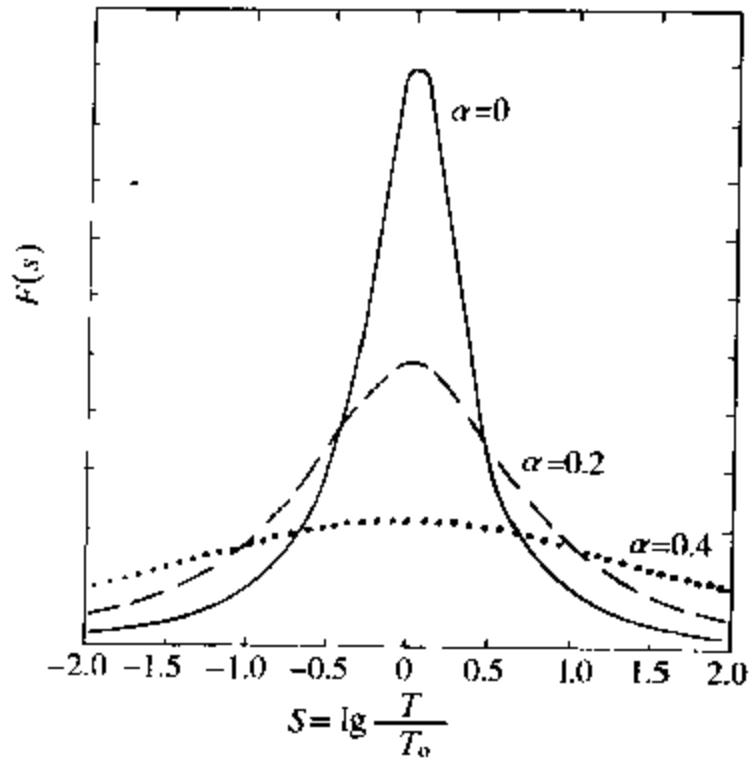


图 9-12 时间常数分布图

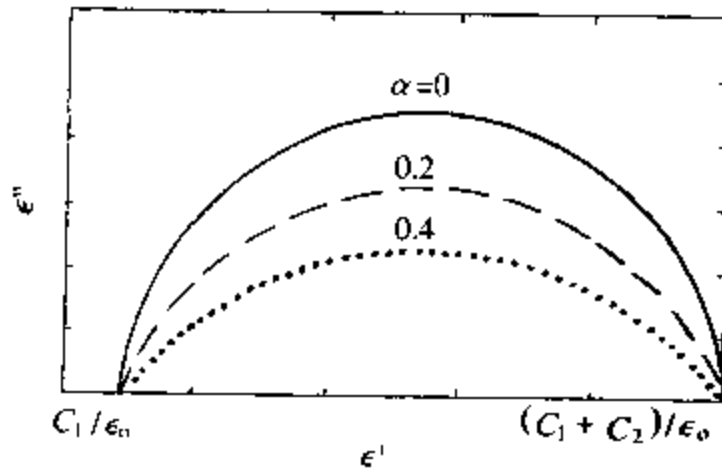
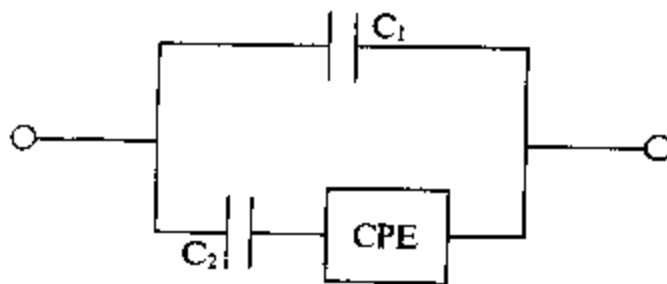
图 9-13 不同 α 值的复平面图

图 9-14 等效电路中的常相角元件

常相角元件(见第一章)的解析表达式为

$$Z_{\text{CPE}} = A(j\omega)^{-\alpha} \quad (9-38)$$

图 9-14 对应的导纳为

$$Y = j\omega C_1 + \frac{j\omega C_2}{[1 + C_2 A(j\omega)^{1-\alpha}]} \quad (9-39)$$

当此式被 $j\omega \epsilon_0$ 除,再比较式(9-33),可得

$$A = \frac{\tau_0^{1-\alpha}}{(\epsilon_s - \epsilon_\infty) \epsilon_0} \quad (9-40)$$

如果 Z_{CPE} 表示为

$$Z_{\text{CPE}} = A s^{-\alpha} \quad (9-41)$$

则导纳为

$$Y(s) = A^{-1} s^\alpha \quad (9-42)$$

因此

$$A(t) = \mathbf{L}^{-1} \{ A^{-1} s^{\alpha-1} \} = \frac{A^{-1} t^{-\alpha}}{\Gamma(1-\alpha)} \quad (9-43)$$

式中 Γ 为 r 的函数,且

$$D(\lambda) = \frac{A^{-1} \lambda^{\alpha-1}}{\Gamma(1-\alpha) \Gamma(\alpha)} \quad (9-44)$$

或

$$G(\tau) = \frac{\sin \alpha \pi}{\pi} A^{-1} \tau^{-\alpha} \quad (9-45)$$

因此,时间常数的分布正比于 $1/\tau^\alpha$,这一分布不是正态分布。

除了上述分布外,Kirkwood 和 Fuoss 及 Davndson 和 Cole 还讨论了另两个分布。

第一个分布是对称的,并以 Debye 理论为基础。在 Debye 理论中,

$$\epsilon''/\epsilon''_{\max} = \operatorname{sech} x$$

式中 $x = \lg \omega/\omega_0$ 。Kirkwood 和 Fuoss 改为

$$\epsilon''/\epsilon''_{\max} = \operatorname{sech} \alpha x$$

由此得到的分布为

$$G(s) = \frac{2}{\pi} \frac{\cos(\alpha\pi/2)\cos\alpha s}{\cos^2(\alpha\pi/2) + \sinh^2\alpha s}$$

式中 $s = \lg(\tau/\tau_0)$ 。

另一个分布函数由 Davidson 和 Cole 提出,其方程为

$$\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{1}{(1 + j\omega\tau_0)^\beta} \quad (9-46)$$

在 Cole-Cole 图上为一不对称的圆弧,它在低频处为一半圆,在高频处渐近于 $\beta\pi/2$ 。其实部与虚部分别为

$$\left. \begin{aligned} \epsilon' - \epsilon_\infty &= (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \cos\beta y (\cos y)^\beta \\ \epsilon'' &= (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \sin\beta y (\cos y)^\beta \end{aligned} \right\} \quad (9-47)$$

式中

$$y = \arctg \omega\tau_0 \quad (9-48)$$

对于阶跃电位的电流响应为

$$i(t) = P_\infty \delta(t) + \frac{P_s - P_\infty}{\tau_0 \Gamma(\beta)} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{\beta-1} \exp\left(-\frac{t}{\tau_0}\right) \quad (9-49)$$

此式可与 Cole-Cole 表达式

$$i(t) = P_\infty \delta(t) + \frac{P_s - P_\infty}{\tau_0 \Gamma(1-\alpha)} \left(\frac{t}{\tau_0}\right)^{1-\alpha} \quad (9-50)$$

进行比较。

Davidson 和 Cole 方程的弛豫时间分布是高度不对称的,

$$G(t) = \frac{\sin\beta\pi}{\pi} \left(\frac{\tau}{\tau_0 - \tau} \right)^\beta \quad \tau > \tau_0$$

$$= 0 \quad \tau < \tau_0 \quad (9-51)$$

因此,其分布在其最可几值处截断。

William 与 Wetts 进一步推广了 Debye 的工作,他们引进了分数指数来描述恒定场移去后极化的衰减:

$$\phi(t) = P(t)/(P_s - P_\infty) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha\right] \quad 0 < \alpha < 1$$

$$(9-52)$$

这样

$$A(t) = -\frac{d\phi(t)}{dt} = (\alpha t^{\alpha-1}/t^\alpha) \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\alpha\right] \quad (9-53)$$

其 Laplace 变换 $Q(s)$ 为一慢收敛的幂级数,当 $\alpha = 1/2$ 时,

$$L[A(t)] = Q(s) = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\tau_0}} \exp\frac{1}{\tau_0} \exp\frac{1}{\sqrt{\tau_0 s}} \quad (9-54)$$

其 Laplace 反变换为

$$G(t)' = \frac{1}{2\sqrt{\pi + \tau_0}} \exp[-(t/4\tau_0)] \quad (9-55)$$

这一结果在 $\epsilon' - \epsilon''$ 复平面上也是不对称的。

9.3 固体器件

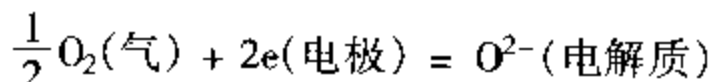
若器件的全部结构材料均为固相,称为固体器件。固体器件主要包括固体电解质的电化学器件和半导体器件。用于化学分析的电化学器件称为化学传感器。本节中以 ZrO_2 固体电解质的氧

传感器为例,说明交流阻抗谱方法在化学传感器中的应用;以光电化学器件为例,说明交流阻抗谱方法在半导体器件中的应用。

9.3.1 固体电解质化学传感器——氧传感器^[8~11]

ZrO₂ 固体电解质氧传感器有很多用途,例如可以用来测定高温下熔融态钢中的氧浓度,在燃烧过程中环境的氧含量及汽车发动机的空气/燃料比。一般,ZrO₂ 氧传感器的工作温度约为 600℃,在此温度下,ZrO₂ 中氧的离子电导较好。

交流阻抗谱可以用于 ZrO₂ 氧传感器电极材料的研究。在 ZrO₂ 氧传感器中一般以铂为电极。氧传感器的电化学反应为



这一电荷传递反应仅在气体—电极—电解质三相接触处进行,因此,应制备极细的多孔结构的电极,并使它直接沉积在固体电解质表面,以增加三相接触的面积。但是,在高温下烧结时很难获得合适的孔结构。因此,为了控制电极制备工艺,使其具有良好的性能,许多研究者^[8~11]应用交流阻抗谱方法研究了不同的电极材料以及不同的预处理温度对氧传感器工作特性的影响。除了铂电极,他们还使用了金电极和银电极。如图 9-15 所示,在 500℃ 下氧传感器的阻抗谱中有两个半圆。低频半圆显著变形,主要是由不同的电极材料和制备工艺引起的。低频半圆与横轴在右端的相交位置(约 3000Ω)由氧电极反应的电阻决定的,即在图 9-15(b)等效电路中的 R₃。等效电路中 R₁ 和 R₂ 分别为本体电阻和晶粒间界面电阻。从图 9-15(a)可见,圆心在实轴下方。在第一章中已经说过,这种现象表示了常相角元件,它可能是由有限扩散层厚度的扩散(即 Warburg 阻抗)引起的,也可能是由时间常数具有一定分布引起的。

在氧传感器的制作过程中,由于必须除去铂电极上的有机杂质,保证铂电极与 ZrO₂ 的良好结合,电极可能经受 900℃ 的高温。在高温下进行烧结,在三相接触处便进行氧还原为 O²⁻ 的反应,这

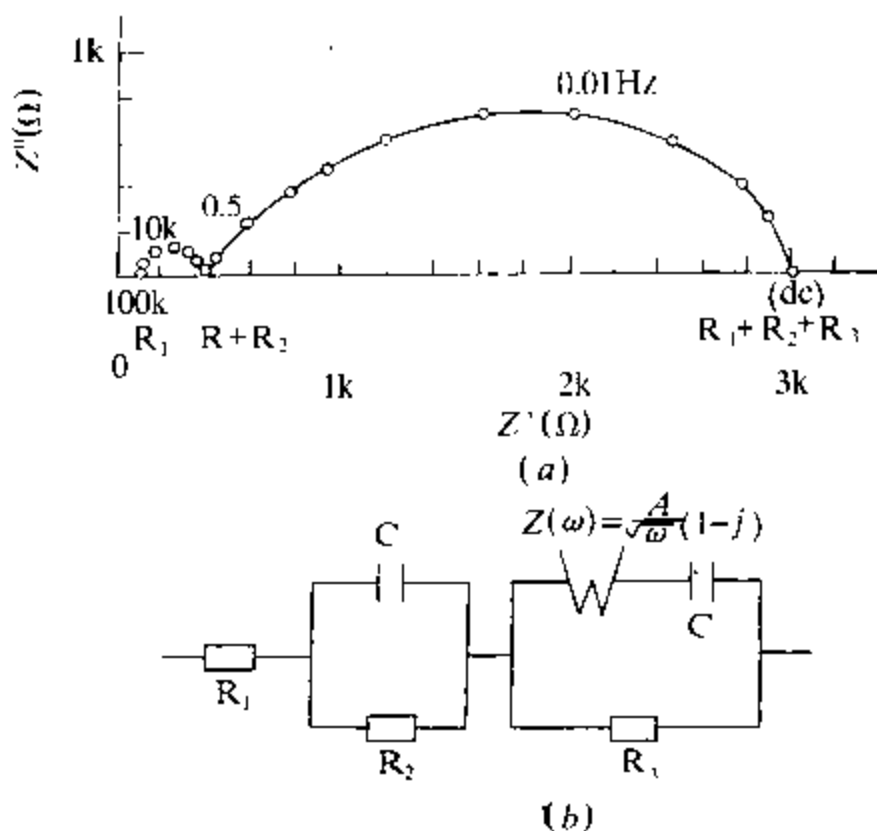


图 9-15 500°C下使用 Pt 电极的氧传感器的阻抗响应及其等效电路

(a)500°C下 Pt 电极氧传感器的阻抗响应；(b)对应的等效电路。

样,电极阻抗就会明显增加。因此,同样的氧传感器,制备时工艺条件的差异会使其复阻抗谱显著不同。交流阻抗谱可用来选择最佳的制备条件。例如,图 9-16 为三种不同的电极所得的氧传感

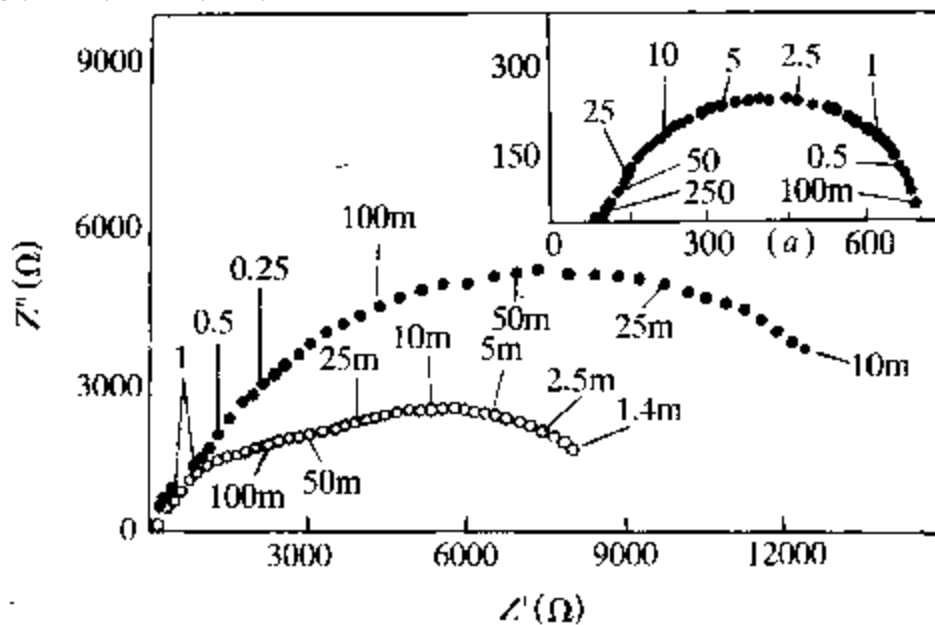


图 9-16 三种不同电极的氧传感器的阻抗谱

器的阻抗谱,图中只画出了低频部分。其中(a)为铂浆在900℃下在1大气压氧下烧结制成的电极,(b)为溅射制成的铂电极,(c)为氧化铈钨电极($\text{U}_{0.5}\text{Sc}_{0.5}\text{O}_{2+x}$)。(c)的电极电阻要小得多。

图9-17为三种贵金属的阻抗谱,图中亦只画出低频部分。从图9-18中可见,银电极和金电极的阻抗谱显著不同。银和铂的电阻虽然差别不大,但其阻抗谱却有很大差异。对于低温氧传感器,银电极较为理想。但在高温下银的挥发性较大,因此不宜用作电极材料。Pt-Ag合金具有两者的优点,可用于高温测量。

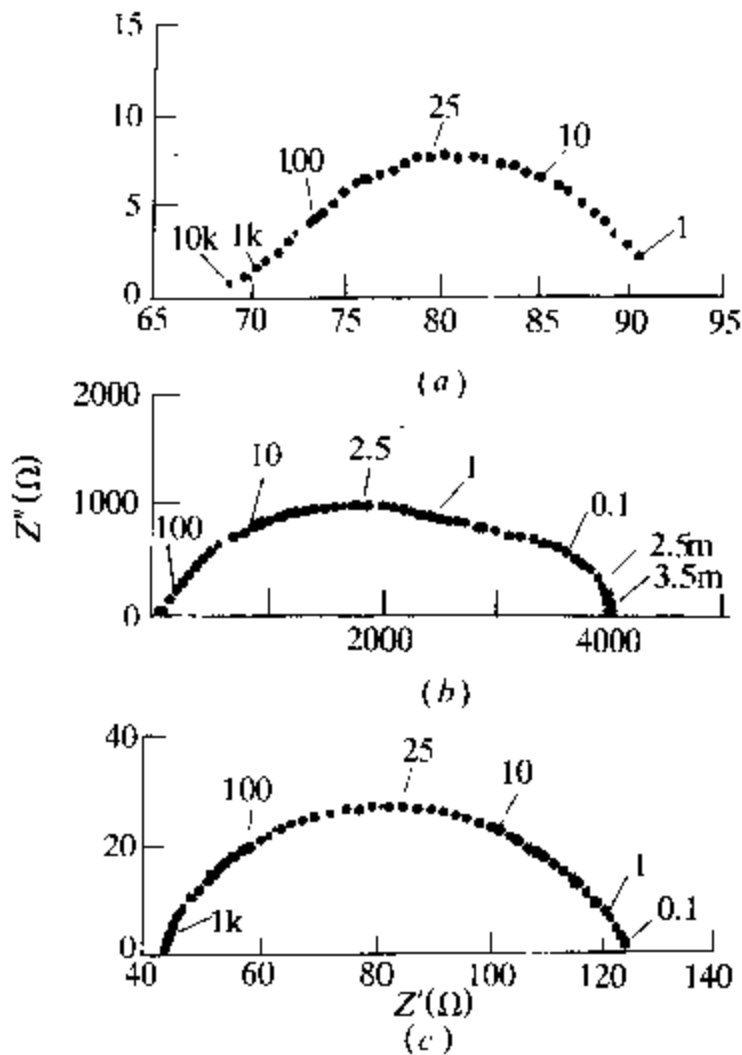


图9-17 在600℃下加热50h后在1atm氧下600℃的复阻抗反应

(a) Ag/钇稳定氧化锆/An; (b) Au/钇稳定氧化锆/Au

(c) Pt/钇稳定氧化锆/Pt。

对于 ZrO_2 陶瓷的稳定剂 Y_2O_3 和 CaO 的选择和配比,也可用交流阻抗谱来进行选择。

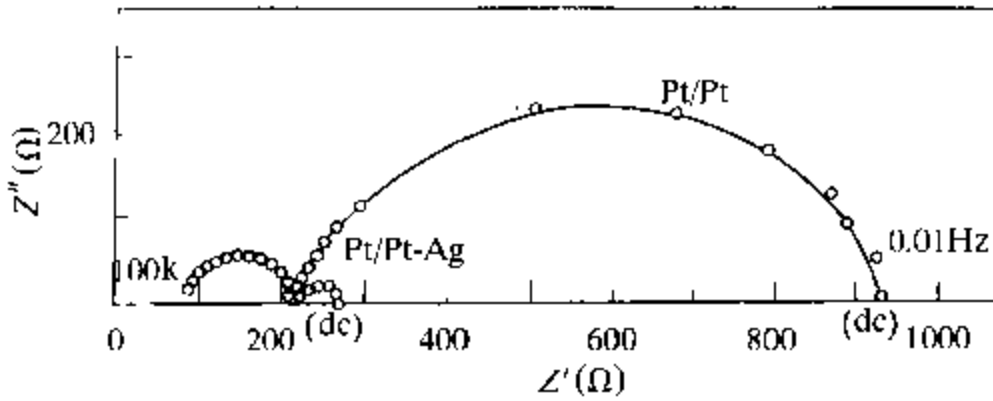


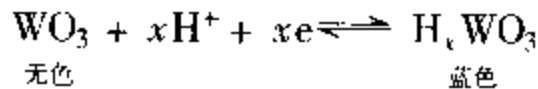
图 9-18 不同电极对阻抗谱的影响

总之, ZrO_2 氧传感器是一个对材料和工艺用交流阻抗谱来进行选择的很好的例子。从这个例子中可以看到, 交流阻抗谱可以用于许多经验性的工作。

9.3.2 电显色器件^[2]

电显色器件是一种固相的电化学器件, 在这种器件中, 固相的电显色材料在外电场下或在通电流时发生可逆的颜色变化, 以此作为被动的显示器件。

作为电显色材料, 其共同特点是, 当电子注入或抽出时, 即在化合价改变的时候, 伴随着颜色的变化。因此, 固态电显色材料应是电子—离子混合导体, 电子可向固体输入或从其中迁出, 伴随着电子的迁移, 离子亦需快速迁移以避免空间电荷积累并维持电中性。最早被发现电显色材料是钨青铜, 它具有一维的隧道结构。当电子注入 WO_3 时, 它由无色变成蓝色:



这一过程可称为电子—质子双注入过程。

除了钨青铜以外, 还有阳极氧化铌膜(AIROF)也是较好的电显色材料。

对于电显色器件的工作特性, 可以用交流阻抗谱方法来进行研究。首先施加直流极化, 并逐步改变直流极化电压, 在每一不同

的直流极化电压下,再叠加小振幅正弦波电压信号,便可详尽且全面地了解电子—质子双注入过程的机理及质子迁移的速率。

9.3.3 半导体器件^[12]

半导体敏感器件多为电阻率在半导体范围内的陶瓷,这类陶瓷的电阻率显著地受外界环境条件变化的影响,例如受温度、光照、电场、气氛及湿度等变化的影响。根据这种变化,可以方便地将外界的物理量转化为可供测量的电信号,从而制成各种传感器。本节中仅讨论温度传感器和湿度传感器。气体传感器(以氧传感器为例)的陶瓷材料为 ZrO_2 固体电解质见 9.3.1 节,光电化学器件见 9.3.4 节,离子敏感场效应管见 9.3.5 节。

半导体陶瓷一般是氧化物或复杂氧化物。在正常情况下,陶瓷具有较宽的带隙($E_g \geq 3eV$),所以通常为绝缘体。要使这些绝缘体成为半导体,必须在带隙形成施主能级或受主能级,其办法是:

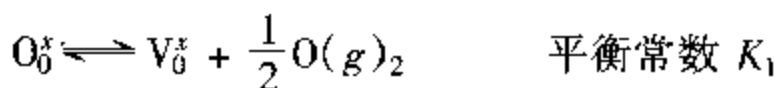
- ①控制成分使其偏离化学计量比;
- ②掺杂,即加入能形成附加能级的杂质。

1. 温度传感器

温度传感器分为正温度系数传感器(PTC)和负温度系数传感器(NTC)两种。PTC 温度传感器的典型代表是掺杂的 $BaTiO_3$ 系陶瓷。

$BaTiO_3$ 的带隙为 $2.9eV$,纯净无缺陷的 $BaTiO_3$ 在室温下为绝缘体。但由于原子缺陷的存在以及掺杂,在带隙中可产生附加能级,使 $BaTiO_3$ 变成半导体。

在高温和低氧分压下, $BaTiO_3$ 是一种氧缺位的 N 型半导体。氧缺位的形成可表示如下:



这里用的是固体化学中惯用的 Krüger-Vink 符号,把缺陷看成是一

种化学物质。V 表示空位,上标表示带电状态, x 为电中性,0 表示一个正电单位, $\cdot\cdot$ 表示一个负电单位。下标表示子晶格位置。

氧缺位可按下式电离:



对于单电离情况,电导率 σ 为

$$\sigma = (K_1 K_2)^{1/2} e \mu_n P_{\text{O}_2}^{-1/4}$$

对于双电离情况,电导率 σ 为

$$\sigma = (2K_1 K_2 K_3)^{1/3} e \mu_n P_{\text{O}_2}^{-1/2}$$

式中 e ——电子电量;

μ_n ——BaTiO₃ 的迁移率;

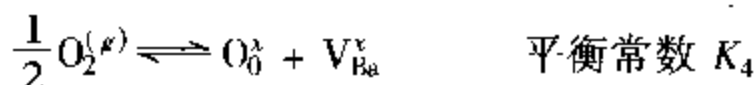
P_{O_2} ——O₂ 的分压。

两式可归纳为

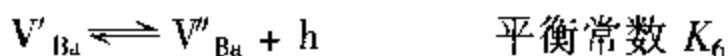
$$\lg \sigma = \left(\frac{1}{m} \right) \lg P_{\text{O}_2} + C$$

如 $m = -4$, 为单电离缺陷; $m = -6$, 为双电离缺陷。

如果在较低温度和较高的氧分压下, BaTiO₃ 就是金属离子缺位的 P 型半导体。金属离子缺位的反应可写为



此式表明,由于气相中氧分压较高,气相中的氧扩散进入晶格,因此产生 Ba 中性空格点。钡缺位可以按下式电离:



式中 h ——空穴。

对于单电离情况,

$$\sigma = (K_4 K_5)^{1/2} e \mu_p P_{O_2}^{1/4}$$

对于双电离情况,

$$\sigma = (2K_4 K_5 K_6)^{1/3} e \mu_p P_{O_2}^{1/6}$$

同前面一样,可利用 $\lg \sigma$ 和 $\lg P_{O_2}$ 的直线关系来判断缺陷类型。

从实验结果可知,当氧分压较高时, $BaTiO_3$ 为 P 型半导体, m 为正;当氧分压较低时, $BaTiO_3$ 为 N 型半导体, m 为负。其型间转变的氧分压随温度升高而升高。在 N 区, m 约为 $-4 \sim -5$; 在 P 区, m 约为 $+4 \sim +5$ 。可见既包含单电离缺陷,也包含双电离缺陷。

形成掺杂缺陷比形成本征缺陷要复杂得多。在 $BaTiO_3$ 中可引入高价金属正离子取代 Ba^{2+} , 形成具有施主缺陷的 N 型半导体,例如在 $BaTiO_3$ 中引入离子半径与 Ba^{2+} 离子接近的 La^{3+} 离子, La^{3+} 离子的引入会使晶体带有过量正电荷,为了维持电中性,必须束缚部分导电电子。被束缚的电子很容易激发进入导带,形成施主能级。若以低价离子如 Na^+ 取代 Ba^{2+} 或以 Fe^{3+} 取代 Ti^{4+} , 则会使空穴浓度增高而形成受主能级。

有缺陷或掺杂的 $BaTiO_3$ 半导体陶瓷的电阻对温度十分敏感,这是因为温度变化造成电子空穴在能级间分布的变化所致。为了使 $BaTiO_3$ 陶瓷具有良好的热敏性能,必须严格控制 $BaTiO_3$ 陶瓷半导体化的生产工艺。已经知道晶粒和晶粒间界都充分半导体化的 $BaTiO_3$ 和晶粒半导体化而晶粒间界是完全绝缘的这两种陶瓷都没有 PTC 效应,只有晶粒充分半导体化而晶粒间界适当绝缘的 $BaTiO_3$ 才具有显著的 PTC 效应。

从 7.1 节可知,交流阻抗谱方法可以用来很好地了解陶瓷的微结构,了解晶粒和晶粒间界不同的电阻率,因此,在不同的温度下对 $BaTiO_3$ 半导体陶瓷进行交流阻抗谱的测量,可以很好地了解陶瓷微结构对 PTC 效应的影响以及如何用严格的生产工艺来控制 $BaTiO_3$ 的半导体化。

2. 湿度传感器(湿敏半导体陶瓷)

早年测量湿度的方法如毛发湿度计和干湿球湿度计及后来的电阻型湿度计等的灵敏度较低,使用范围受到限制,不能满足现代科学技术发展的要求。半导体湿敏陶瓷的出现克服了这些缺点,为现代湿度检测和控制开拓了新的途径。

对于湿敏陶瓷,要求具有较高的灵敏度,并且希望湿度与阻值之间的关系是线性的,响应时间要快,另外还要考虑温度的影响。

湿敏半导体陶瓷的湿敏机理主要在于半导体表面能级的存在以及水偶极子在半导体表面的吸附。半导体表面正离子的存在使在略低于导带底处出现表面受主能级,表面负离子的存在使在比价带略高处出现施主能级。对 N 型半导体陶瓷,由于导带中的电子比表面受主态具有较高的能级,故邻近表面的电子有可能被表面受主态所俘获,形成表面负空间电荷,这种表面负空间电荷对其他电子具有排斥力,所以表面负空间电荷一旦形成,就阻止导带中的电子向表面靠近,从而形成一表面势垒,使晶体表面电子数显著下降,出现所谓“耗尽层”,从而晶体表面电阻显著增加。

对于 P 型半导体,由于表面施主态比价带顶略高,其电子有可能为接近表面处价带中的空穴所接受,即产生施主对空穴的俘获,形成表面正空间电荷,使表面能带向下弯曲,形成一表面空穴的耗尽层,同样使晶体表面层电阻显著增加。

以上仅就单晶进行分析。对于多晶陶瓷,由于晶粒间界的存在,电阻率要高得多。

半导体的表面空间电荷层像电化学系统中电极/电解质溶液界面一样,其电荷分布可用电容来表征,可以通过交流阻抗的测量,分别测得表面层的电阻率和电容。

水是极性很强的电介质,电子云大量趋向氧原子一侧,氢原子附近有很强的正电场,也就是说,有很大的电子亲和力。当水分子吸附在湿敏陶瓷表面时,必然会从半导体陶瓷表面俘获电子,因而在半导体陶瓷表面形成束缚态的负空间电荷。对于 N 型半导体,由于空间电荷的积累,使表面能带更加上弯,出现表面空穴浓度超

过电子浓度的情况,即出现所谓表面反型层,因此表面电导增加。对于P型半导体,当环境比较干燥,空气中 H_2O 分子较少时,水分子中的氢与半导体陶瓷表面的氧离子相吸引,原来所俘获的空穴被局部释放,使原来下弯的能带变平,耗尽层变薄,表面载流子增加。当环境湿度增高时,陶瓷表面的水分子量增加,增加了表面受主态密度。由于受主态对电子的俘获,使表面的负空间电荷增加。为了保持电中性,在表面处将积累更多的空穴。表面空穴浓度的大量增加,同样使表面电导增加。因此,若以 R_s 和 R_B 分别表示表面电阻和体电阻的话,可以用并联等效电路来表示,在干燥空气中, $R_s > R_B$,电流主要从体内流过;当湿度增加时, $R_s = R_B$ 或 $R_s < R_B$,电流主要从表层流过。

以上为电阻随湿度增大而降低的湿敏半导体陶瓷,即负特性湿敏陶瓷的工作机理。大多数湿敏半导体陶瓷均为负特性,如 $\text{ZnO-Li}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ 系统、 $\text{Si-Na}_2\text{O-V}_2\text{O}_5$ 系统及 $\text{TiO}_2\text{-MgO-CrO}_2$ 系统等。交流阻抗谱方法可以测定 H_2O 分子的吸附特性及体现湿敏机理的等效电路,也可以对湿敏陶瓷的灵敏度、响应速率和温度特性进行研究。

9.3.4 光电化学器件^[13-14]

在光电化学过程中,用光照射电极,光被电极材料吸收,会导致光电流的产生。一方面,光电化学过程是光对电化学系统的调制,通过光电化学的研究可以更好地了解电化学系统的动力学信息;另一方面,光电流的产生体现为光能转化为电能和化学能。就后者而言,对于太阳光的利用,具有很大的潜在的实用价值。下面仅讨论光电化学太阳能电池。

大多数光电化学太阳能电池由半导体/电解质溶液界面和溶液中合适的氧化还原对组成。对于N型半导体,当照射到界面上的光子能量大于带隙时,光子被吸收,在半导体内产生电子—空穴对。其中的一些电子—空穴对,尤其是在空间电荷区以外形成的那些电子—空穴对重新复合,通过声子的产生使一些能量以热的

形式在晶格中耗散掉,另一些以发射光子的形式散发掉,只有一小部分在界面产生的空穴可用于氧化溶液中的还原成分,并放出电子。电子通过半导体流向外电路,对外输出电能。半导体电极在未经光照时空穴浓度极低,不存在光电流,因此溶液中还原性成分的氧化反应不能进行。对于P型半导体,在光照时的情况是类似的,但此时是电子促进溶液中氧化性成分的还原反应,同时,半导体中的空穴产生外电流。

在实践中,半导体/电解质界面的电化学反应要复杂得多,一是因为界面性质与本体不同,特别是电子与空穴的表面能级与本体能级不同。在半导体经表面预处理后(例如蚀刻,抛光等),产生表面态,表面态增加了电子—空穴对的复合,减少了空穴浓度(对P型半导体来说是电子浓度),因而减少了与溶液中氧化还原对的电化学反应。另外,半导体在浸入溶液后与电解质发生化学反应或电化学反应,在半导体表面上产生一与半导体本体性质不同的表面层(如绝缘层等)。由于在对半导体进行光照射下产生的光电流对半导体/电解质界面十分敏感,因此,表面的改变不仅改变了它的电化学反应,甚至可能完全抑制其光响应。

交流阻抗谱是用于研究半导体表面态或半导体/电解质界面性质变化的有效工具。例如,Dutoit 等人^[13-14]发现,对于 CdSe、CdS 和 TiO₂ 等半导体在几种不同的水溶液和非水溶液中,在给定的直流电压下,半导体/电解质界面电容随测量频率而变,半导体/电解质溶液界面的电容亦随入射光的波长而变,因此,它可用来表征半导体的能级。Shen 等^[15]详细研究了用交流阻抗谱可以了解的各种效应。他们研究了光电化学太阳能电池中 n-CuInSe₂ 光电极在多碘化物溶液中的阻抗谱。他们发现,n-CuInSe₂ 电极的各种预处理方法对其伏安特性均有影响。对电极表面进行抛光+蚀刻处理或抛光+蚀刻+氧化后,其光响应均好于单纯进行抛光处理的电极。例如,在相对于铂电极为 -0.2V 的电位下,经过上述预处理后的电极的光电流比单纯抛光的电极增大了两倍。

经抛光+蚀刻和抛光+蚀刻+氧化的晶体与单纯进行抛光处

理的电极具有不同的交流阻抗谱。其主要区别在于氧化后至少增加了一个时间常数,因此在虚部增加了一个附加峰。这是很容易理解的,因为经氧化后,增加了一个半导体和氧化物之间的界面。

上述结果可用如下的等效电路来表示(见图9-19)。图9-19

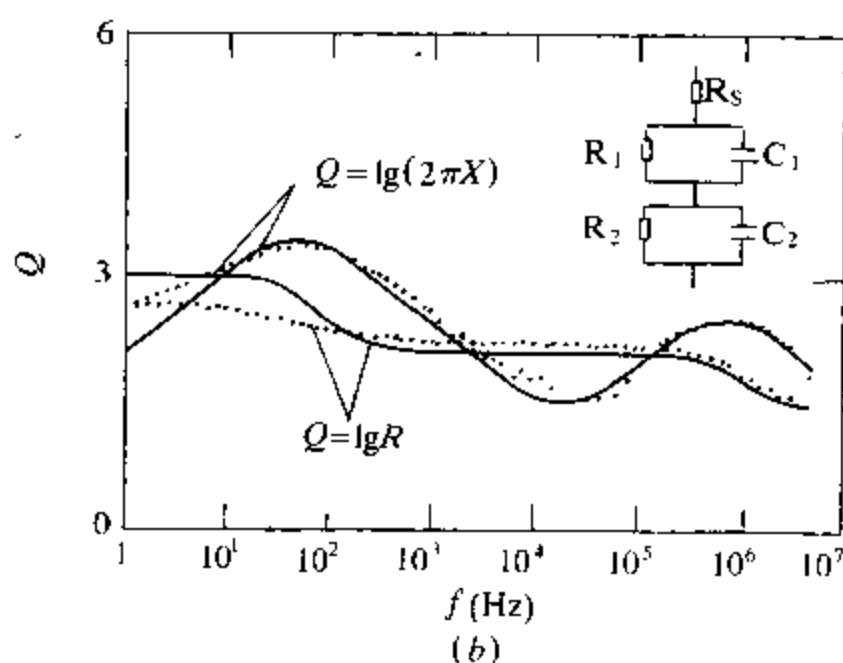
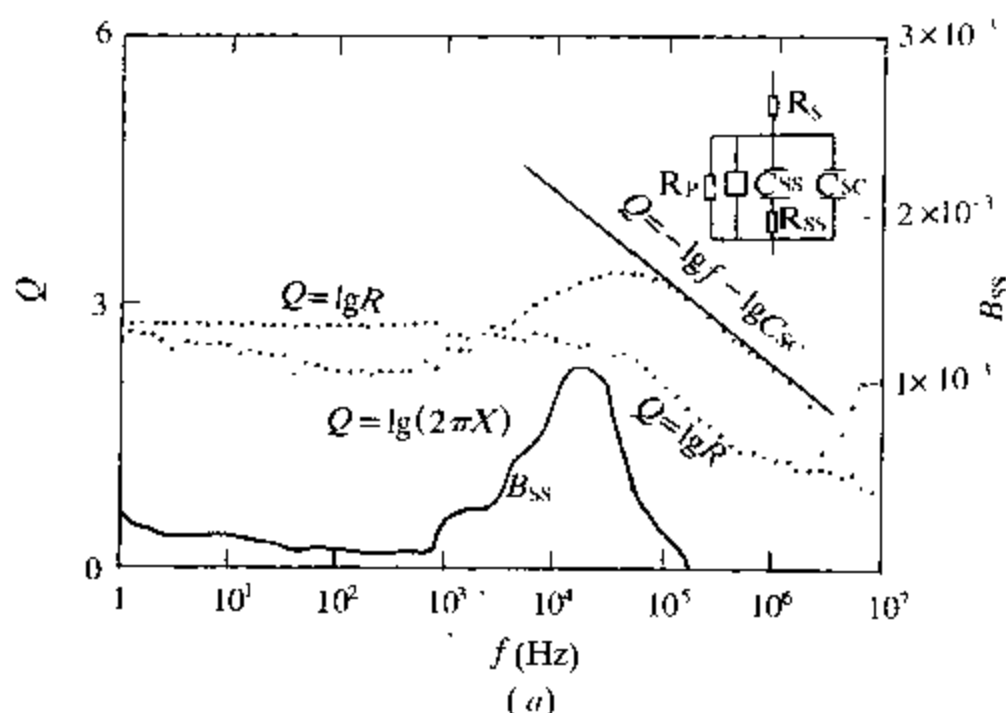


图9-19 n-CuInSe₂的阻抗谱和等效电路

(a)抛光+蚀刻样口, B_{ss} 为电纳 ωC_{ss} 的虚部;

(b)抛光+蚀刻+氧化的样品。

(a)为电极经抛光+蚀刻后,在高频段有两个快时间常数。图9-19(b)为电极经抛光+蚀刻+氧化后,在高频段有一个快时间常数。低频段由于物理意义不清,未作分析。

图9-19(a)和(b)中最快时间常数与半导体中空间电荷区相关(图9-19(a))中的 C_{sc} 和图9-19(b)中的 C_1)。在抛光+蚀刻处理的材料中,第二个快时间常数与半导体/电解质界面上的表面态有关。表面态的时间常数不与其他时间常数相重叠。

对于抛光+蚀刻+氧化处理的材料, C_1 与空间电荷区相关,因此, C_1 表示了因产生氧化物层导致的空间电荷区的电容改变。

对外加电压对抛光+蚀刻处理的材料表面态电容 C_{ss} 的分析可得出如下结论:在抛光+蚀刻处理的材料表面存在两个表面态,一个在导带下方 0.17eV 处,另一个在导带下方 0.45eV 处。如果表面态呈高斯分布,则两个表面态的面密度均少于单分子层的 1%,因此可以认为蚀刻的主要效果是除去表面态。

为了研究氧化的效果,可以较氧化前和氧化后空间电荷区电容的 Mott-Schottky 图。Mott-Schottky 图为 $1/C_{sc}^2$ 对外加电压作图,它是根据 Mott-Schottky 方程而作的:

$$\frac{1}{C_{sc}^2} = \left(\frac{2}{e\epsilon\epsilon_0 N_D} \right) \left(-\Delta\phi - \frac{kT}{e} \right)$$

这一方程首先是对金属/半导体交界导出,但亦适用于半导体/电解质界面。根据这一方程, Mott-Schottky 图应为一一直线,如图9-20,其斜率反比于半导体中有效施主或受主浓度。式中 $\Delta\phi$ 为外加电位与平带电位 V_{fb} 之差, C_{sc} 为空间电荷电容, ϵ 为介电常数, ϵ_0 为真空介电常数, k 为 Boltzmann 常数, T 为绝对温度, N_d 为施主或受主的浓度。

对于 n-CuInSe₂ 电极,从 Mott-Schottky 图可见,经抛光+蚀刻+氧化处理并不改变平带电位,但其有效掺杂浓度比抛光+蚀刻处理的材料降低的一个数量级。

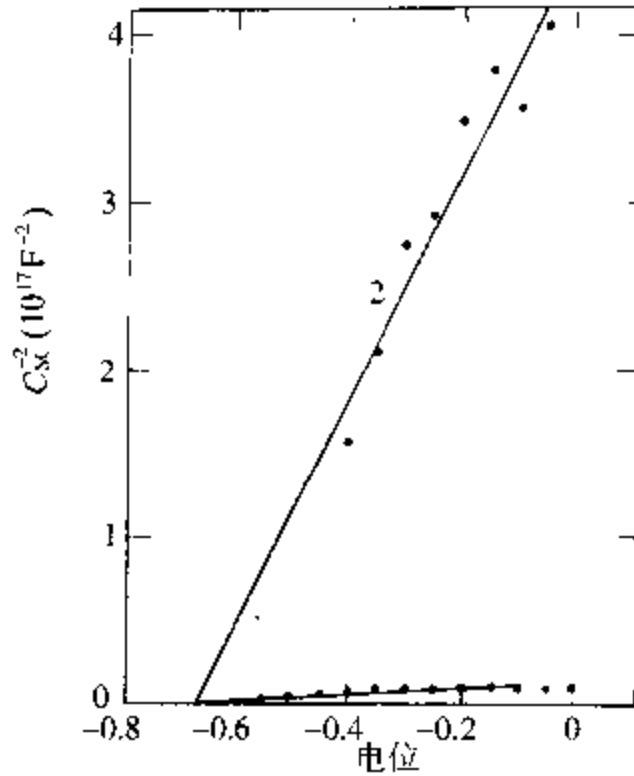


图 9-20 空间电荷区的电容 C_{sc} 的 Mott-Schottky 图

从 Mott-Schottky 图可得到如下结论:首先,因平带电位 V_{fb} 未变,故由氧化产生的表面层并不改变半导体的电性质;其次,氧化层降低了掺杂浓度,因而增加了空间电荷区的宽度,空间电荷区越宽,空间电荷区中吸收的光子越多,本体中载流子复合越少,因此,光电流越强。因此,蚀刻对光响应的改善可由表面态密度的降低来解释。

从上述工作可见,交流阻抗谱可用于对半导体/电解质界面光响应的研究,可用于确定半导体/电解质界面的表面态密度、平带电位及空间电荷区的电容等。

9.4 其他器件

9.4.1 离子选择电极

离子选择电极是常用简便的分析工具。它能对溶液中某种离子进行选择性的反应,从浓度与电位之间的 Nernst 关系,由电位的

测量来得到离子的浓度。离子选择电极的关键部分是对离子具有选择性反应的薄膜。膜电位由膜两侧的离子浓度所决定。如果在膜的一侧(内侧)的浓度是固定的,则由另一侧的浓度可改变膜电位。离子浓度不同,膜电位也不相同。根据薄膜的性状,离子选择电极可分成下列三种。

1. 固体膜型

这一类电极用的薄膜由玻璃或其他无机盐类组成,常用的测溶液 pH 值的玻璃电极即为其中一种。此外,还有利用难溶盐固体膜(如 Ag_2S 、 $\text{AgCl-Ag}_2\text{S}$ 、 $\text{PbS-Ag}_2\text{S}$ 和 LaF_3 等)的电极。一般在玻璃管底部封装固体膜,管内为内参比电极和浓度固定的内电解液。当把离子选择电极插入被测溶液后,便可根据内外溶液浓度差来进行测定。

2. 基于有机离子交换剂或中性载体

例如钙离子选择电极采用磷酸二癸钙作为液体离子交换剂,碱金属离子选用冠醚及缬氨霉素等作络合剂,底部用多孔性陶瓷膜或醋酸纤维膜。

3. 气敏电极

在玻璃电极的基础上,通过选择性透气膜。由于气体的进入改变了溶液的 pH 值,从而可间接测量气体浓度。

总的看来,离子选择电极测定离子浓度主要依靠膜电位的测定,这是一个热力学范畴里的问题,但它与达到热力学平衡的动力学过程(离子交换速率)有关。在离子选择电极中有三个问题,即选择性、灵敏度和响应时间,可以通过交流阻抗谱来对它们进行研究。以离子选择电极为工作电极,另置对电极(如铂电极)和参比电极,通过测定在不同电位下、不同频率下的交流阻抗谱来了解离子交换特性,从而了解离子选择电极对离子的选择特性和最低检出限度,以及达到离子交换平衡所需的时间。

与离子选择电极类似的还有两互不相溶电解质溶液界面的离子迁移问题(液—液界面电化学,见 10.2 节),亦可用交流阻抗谱方法进行研究。

9.4.2 MOS 场效应管和离子敏感场效应管 (ISFET)

本节主要介绍电解质—绝缘体—半导体传感器 (EIS)^[16] 和离子敏感场效应管 (ISFET)^[17]。它们是分别在金属—氧化物—半导体 (MOS) 电容器和 MOS 场效应管的基础上发展起来的。因此,在介绍时分别把 EIS 传感器和 MOS 电容器以及离子敏感场效应管 (ISFET) 和 MOS 场效应管来进行比较。

EIS 传感器是 80 年代中期发展起来的一大类化学敏感的电子器件,它把传统化学传感器^[18]的工艺和集成电路的工艺结合在一起。EIS 传感器的组成是以掺杂的半导体(一般是硅)为衬底,在其上形成一薄的绝缘层,一般为氧化物或氮化物。把它浸在含有—定浓度离子的电解质溶液中便可进行测量。

图 9-21 比较了 EIS 传感器和 MOS 电容器的结构和工作特性。对 MOS 电容器来说,电容由栅极和衬底之间的外电压来控制。如果相对于 P 型衬底电压为负;由于衬底中的空穴被吸引到半导体和绝缘体的界面上,因此电容很大,形成—宽阔的电荷分离的电介质区;如果栅压增至零,电容器中的空间电荷层变窄,电容下降;当栅压为正时,半导体中空间电荷层更窄,直到消失,在半导体表面由电子建立反层。对于 N 型衬底,其电容曲线刚好反过来(见图 9-21(d)),即当栅压小于零时,形成反型层,栅压大于零时,形成—宽阔的空间电荷层。

EIS 传感器的原理与 MOS 电容器相同,只需把 MOS 电容器的金属栅极换成溶液中的参比电极。EIS 传感器之所以能对溶液中的离子产生响应,是因为绝缘体/液体界面和绝缘体/半导体界面电荷分布的改变,因此,对于—给定的参比电位,器件的电容是溶液中离子浓度的函数。最简单的 EIS 传感器可用于敏感溶液的 pH 值。这一类传感器的优点是可以利用离子选择膜作为场效应管的栅极,这就是 ISFET。它的工作原理与 MOS 场效应管相类似。

MOS 场效应管的工作由被称为源和漏的两个 N 型区之间的 P 型衬底的载流子浓度来控制。当栅压较衬底更负时,在栅极下面源与漏两个 N 型区之间没有自由电子,因此源与漏之间的电导率

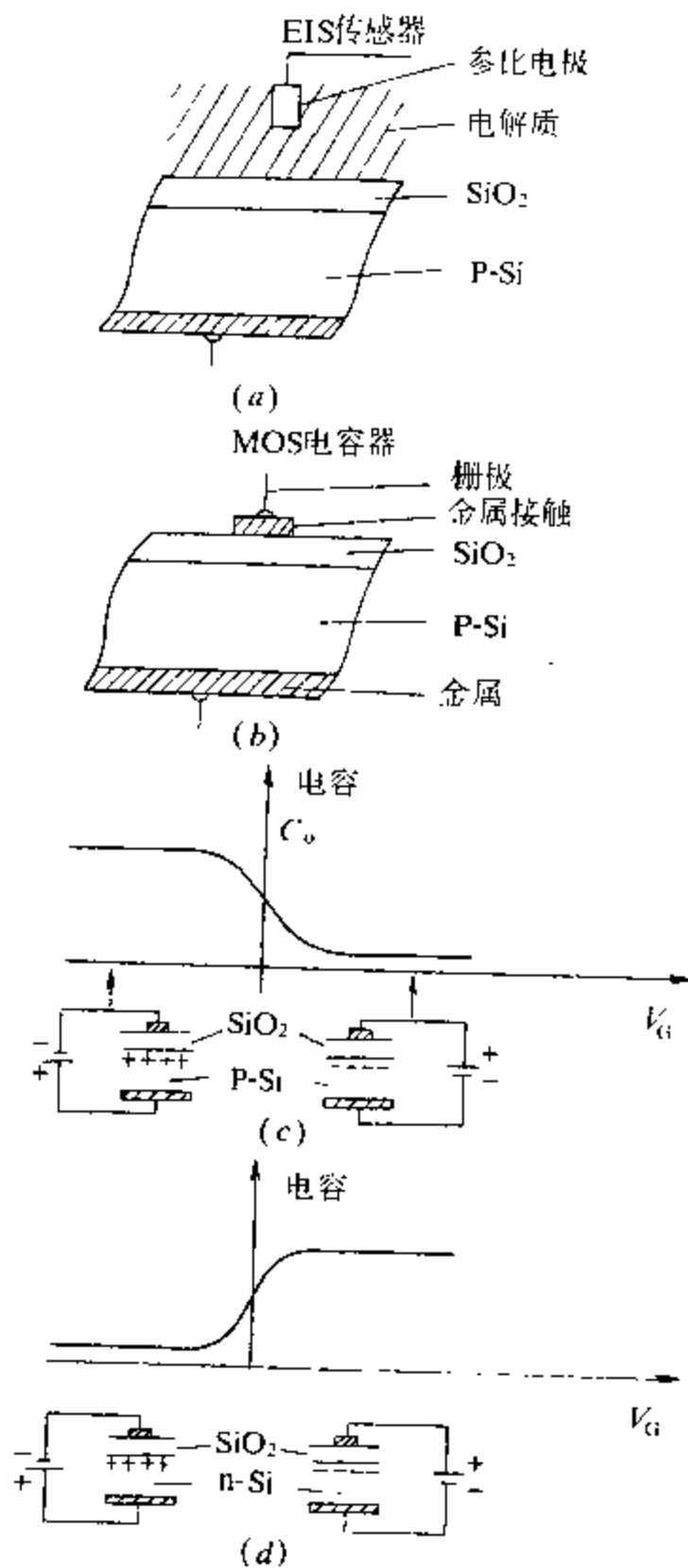


图 9-21 EIS 传感器和 MOS 电容器的结构和工作特性

(a) EIS 传感器; (b) MOS 电容器;

(c) P 型衬底 MOS 电容器电容与栅压的关系;

(d) N 型衬底 MOS 电容器电容与栅压的关系。

非常小。但当栅压增至正时,在某一点上反型层生成,形成一电子沟道。此时,源和漏之间的电导率增加。如此时有漏电压,则产生漏电流。在给定的栅压下,增加漏电压,漏电流渐至饱和,如图 9-22。离子敏感场效应管的工作原理与 MOS 场效应管相似,它以离子选择膜和参比电极代替了 MOS 场效应管中的栅极。

关于 MOS 场效应管的交流阻抗谱早已报导^[19],但它的应用不如在 EIS 和 ISFET 中更为广泛。在本节中,以最简单的 EIS 传感器,即 Si-SiO₂-电解质 pH 传感器为例,说明交流阻抗谱的用处。

EIS 器件的等效电路如图 9-23 所示。在图 9-23 中,从左到右分别为参比电极阻抗 Z_{ref} 、电解液电阻 R_s 、电解质—绝缘体界面阻抗(包括双层电容 C_d 、溶液中离子的扩散阻抗 Z_w 和 SiO₂-电解质溶液界面阻抗 C_a)、绝缘体电容 C_i 、及半导体—绝缘体界面阻抗,后者由半导体空间电荷层的电容 C_{sc} 与界面上的界面态的电容 C_{it} 和电阻 R_{it} 相并联而成。在高频下,电解质—绝缘体阻抗与 C_i 相比很小,参比电极阻抗 Z_{ref} 亦很小,因此,等效电路可简化为图 9-23(b)。图中 C_p 表示 C_{sc} 和 C_{it} 相并联后的等效电容。

在 EIS 中, C_p 的值取决于栅极的偏压。当 $V_g < 0$ 时,由于在半导体中形成积累层, C_p 比 C_i 大。在这种情况下,在高频下测得的电容(该电容应为 C_i 与 C_{sc} 相串联)实际上仅有 C_i 的贡献,因为

$$1/C_i + 1/C_{sc} \approx 1/C_i$$

此时,与所加电压无关。估算空间电荷层与氧化物之间的相对电压可知:

$$E - E_{fb} = eN_D \epsilon_0 \epsilon_r [(C_i/C)^2 - 1] / 2C_i^2$$

式中 E ——外加电压(V);

E_{fb} ——平带电位(V);

e ——电子电荷;

N_D ——掺杂浓度;

ϵ_0, ϵ_r ——真空介电常数和相对介电常数;

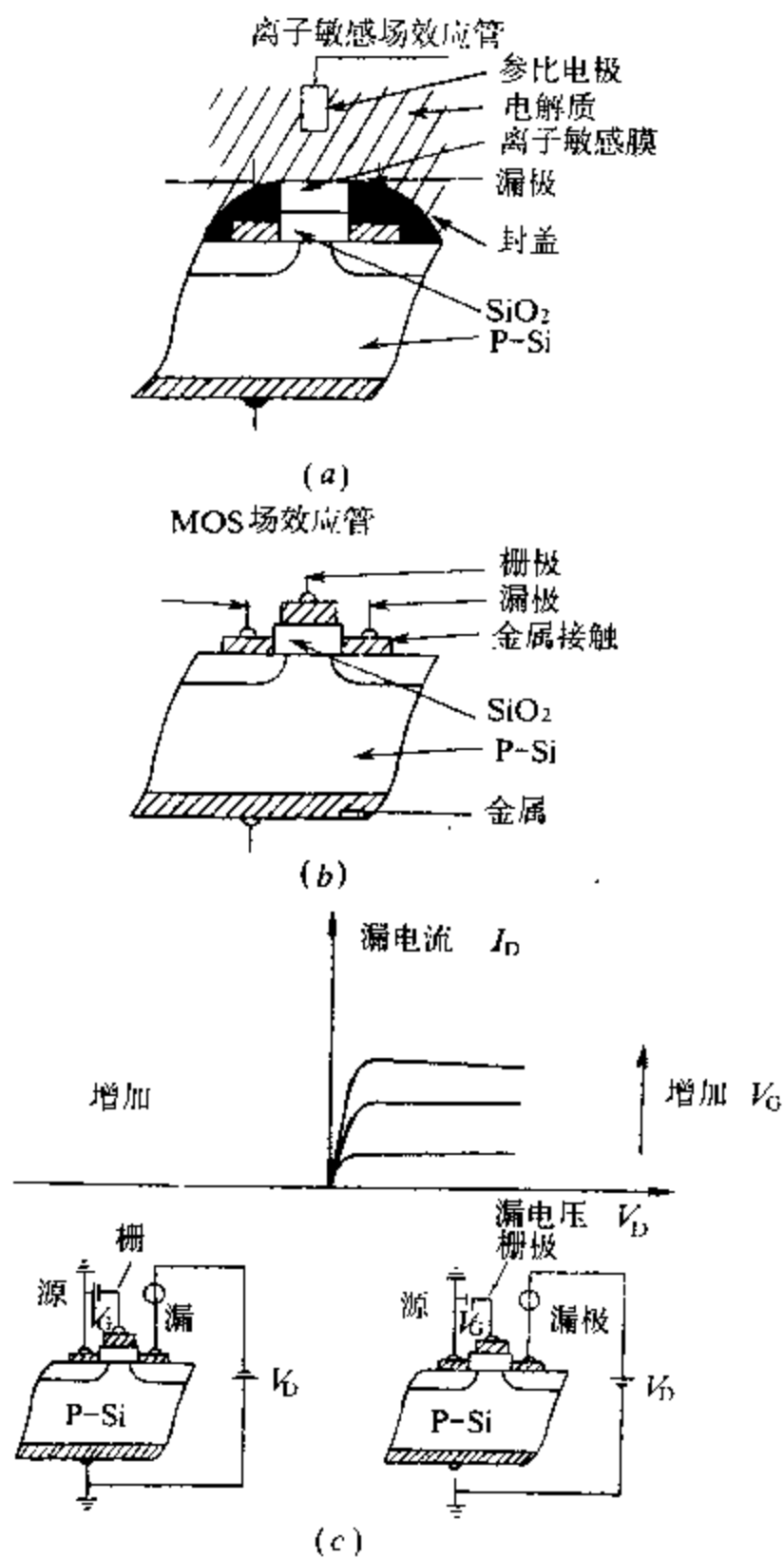


图 9-22 给定栅压下漏电压与漏电流的关系图

(a)离子敏感场效应管；(b)MOS 场效应管；

(c)在不同栅压下漏极电路中漏极电压与电流的关系。

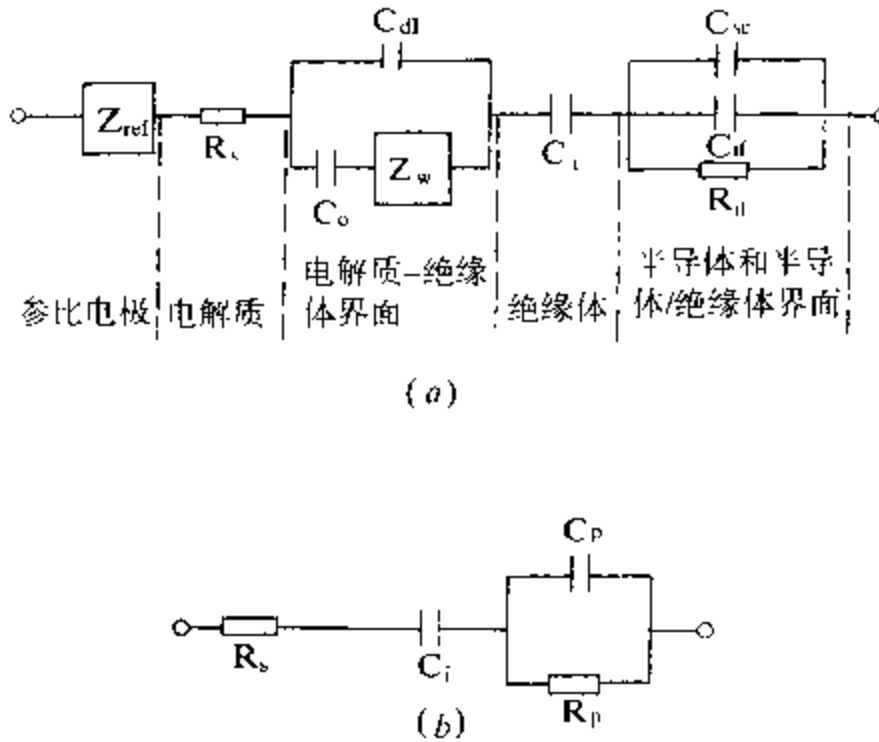


图 9-23 EIS 器件的等效电路

C_i ——绝缘体层电容(C)。

C 随外压而变, 因为 C_{sc} 随外电压而变。因此, N_D 和 E_{β} 可分别由 E 对 $(C_i/C)^2 - 1$ 所作图形的直线部分的斜率和截距来得到。

半导体的其余信息可从界面电容 C_u 来得到。 C_u 的产生是因为界面态总是储存电荷的。可以定义表面电位 ψ_s 为半导体—绝缘体界面的电位, 该电位能使半导体带隙的中心(对于本征半导体就是 Fermi 能级)移动。当外加电压使界面积累电荷时便产生该表面电位 ψ_s 。它可按下式来进行计算^[16]:

$$\psi_s = \int_{E_{fb}}^E (1 - CC_i^{-1}) dE$$

从阻抗数据可得到界面状态的进一步的信息。从测得的总电导 G 和总电容 C , 在经溶液电阻校正后, 可算得任一电位下的界面电导^[16]:

$$\frac{G_p}{\omega} = \frac{C_i^2 G}{\omega [(G/\omega)^2 + (C_i - C)^2]}$$

由此可见,在任何外压下,可得到不同频率 ω 下的表面电导 G_p 。

利用这些数据,可以计算半导体—绝缘体界面上界面态的密度 N_u ,并可计算与该态相联系的特征时间常数 τ_u 。这一时间常数与在外界扰动下界面态按指数衰减返回平衡态相关。

界面电导可简单地理解为与此相关的 RC 电路的能量损耗,即 $R_u C_u = \tau_u$ 或 $G_u = C_u / \tau_u$ 。当所用频率达到由特征时间决定的共振频率时,能量损耗最大。在这种情况下, G_p / ω 达极大值;对于弱反型的半导体,当 $\omega \tau_u = 1$ 时达极大,此时 $(G_p / \omega)_{\max}$ 等于 $C_u / 2$ 。界面态密度 N_u 可由 C_u / e 算得。

利用上述方法来研究 Si-SiO₂-电解质传感器的电解质溶液的 pH 效应^[17],便可了解氢离子的作用机理。交流阻抗谱研究 EIS 器件的另一个优点是可以测量非常低的态密度(低于 $10^{15} \text{ m}^{-2} \cdot \text{eV}^{-1}$)。

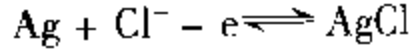
9.4.3 电化学器件^[18-19]

把电化学系统的非线性伏安特性用于各种不同的信息处理上,便可制成电化学器件。电化学器件中的载流子是离子,因此运行较慢,响应时间较长。

在电化学器件中应用的最简单的可逆氧化还原系统是可溶于水及极性溶剂中的 I_2/I_3^- ,它可以制成溶液离子器件 Solion。

电化学器件在国防的特殊需要中有重要应用。例如,用于控制飞机飞行姿态的液体开关和用于陀螺姿态控制和用于地震仪中的双轴倾斜仪,都是利用液体电解质交流电导的精密仪器。它们的一般工作频率在 100 ~ 1000Hz,所以对 these 器件在这一频率范围内的阻抗特性的研究是很重要的。

另一种重要的电化学器件是积分元件,第二次世界大战时在德国的 V-2 火箭的射程控制中曾起过重要作用。其工作原理是:两个电极均为 Ag/AgCl 电极,中间的电解质溶液为氯化物的水溶液。这是一个反应物和产物均在固相的可逆系统。当通直流电时,电极反应为:



Cl 离子来自溶液,两个电极上进行的反应互逆。这两个电极一个称为工作极,另一个称为仓库极。工作极的初始状态为纯银极,仓库极的初始状态为大量 AgCl。

在工作时,工作极为阳极,按反应式进行右向反应,称为充电反应。火箭在发射前准备时,积分元件的工作极按需要充入一定电量。仓库极为阴极,按反应式进行向左反应,按相同电量由 AgCl 还原为银,称为放电反应。在火箭发射后,工作极和仓库极进行的反应恰好相反,工作极把已充入的 AgCl 按左向进行反应,即进行放电反应,重新还原为银。

把积分元件与一加速传感器相连接,使积分元件通过的电位 I 正比于加速度 a ,

$$I = ka$$

如果 V—2 火箭的射程由其发动机关机时 t 时刻的速度 V 决定,则由

$$V = \int_0^t a dt$$

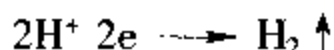
可知,只要控制积分元件工作极上充入的电量 Q

$$Q = \int_0^t I dt = k \int_0^t a dt = kV$$

便可控制 V ,亦即控制了射程。因此,在火箭发射前为控制射程而充入的电量 Q 与火箭飞行时释放的电量 Q' 严格相等,是对火箭的射程进行控制的核心问题, Q 过程和 Q' 过程主要是法拉第过程。法拉第定律是自然界最精确的定律,所以,这一部分的误差是非常小的。如果把积分元件的工作过程用 Randles 等效电路来表示(见第一章),则要求充电过程(Q 过程)和放电过程(Q' 过程)的 R_c 和 C_d 严格相等。如果溶液较浓,则 R_s 很小, Z_w 可忽略, Randles 等效电路可简化为 R_c 和 C_d 的并联电路。

在使用前,为了检验元件性能,一般在地面上用恒电流 I 对它进行充电和放电,视其充放电时间是否严格相等。充放电的时间差为静态误差(称为等时性误差 Δt_0)。在使用时, I 变化, Q 和 Q' 的差为动态误差。静态误差产生的原因与 R_{ct} 和 C_d 有关。除了 Q 过程和 Q' 过程的 R_{ct} 和 C_d 要求严格相等外, R_{ct} 越小,反应的可逆性越好,静态误差和动态误差均越小。

另一方面,要考虑到 Q 过程和 Q' 过程的区别。在 Q 过程中,一直以恒流 I 充电,电位不变,故 C_d 没有影响(即没有双层充电过程);反之,在 Q' 过程中,当 Q 过程时充入的电量放电结束后,进行下一反应:



在进行此反应时,发生电位跃升,此时,双层电容充电:

$$\Delta Q = \int_0^{\Delta E} C_d dE$$

ΔE 为从 Q 过程充入电量放完后到进行氢离子放电时的电位跃升。

用交流阻抗谱方法一方面可以同时测量 R_{ct} 和 C_d ,以寻求减少 R_{ct} 和 C_d 的途径;另一方面,可以作为生产上控制质量的检验手段。

参 考 文 献

- 1 B C H Steel. In *Electrode Processes in Solid State Ionics*. Boston: Reidel Dordrecht, 1976
- 2 史美伦. 固体电解质. 重庆: 科技文献出版社重庆分社, 1982
- 3 S Whittingham. *Prog Solid State Chem*. 1978, 12: 41
- 4 邢雪坤, 史美伦. 自然杂志. 1981, 4: 237
- 5 邢雪坤, 史美伦, 吴浩青. 化学学报. 1982, 40(201): 969
- 6 Van Beek. In *Progress in Dielectrics*. London: Heywood Press, 1965
- 7 J Volger. In *Progress in Semiconductors*. London: Heywood Press, 1960
- 8 N Matsui. *Solid State Ionics*. 1985. 3/4: 525
- 9 J Mizasato, K Amano, S Yamuchi (ed). In *Analytical Chemistry Symposium Series*. New York:

Elsevier, 1983

- 10 S P S Badwal. *J Electroanal Chem.* 1983, 146:425
- 11 S P S Badwal. *J Electroanal Chem.* 1984, 161:75
- 12 S M Sze. *Semiconductor Devices, Physics and Technology.* New York: Wiley, 1985
- 13 E C Dutoit, R L van Meirhaeghe, F Cardon, W. P. Gomes. *Ber. Bunson Gesell.* 79.1206 (1975)
- 14 M Tomkiewicz. *J Electrochem Soc.* 1979, 126:2220
- 15 W-M Shen, M Tomkiewicz, D Chen. *J Electrochem Soc.* 1986, 133:112
- 16 J L Diot, J Joseph, J R Marin(ed). *J Electroanal Chem.* 1985, 193:75
- 17 史美伦. *International ISE Symposium.* Shanghai, 1985
- 18 F H Nicollian, J R Brew. *MOS Physics and Technology.* New York: Wiley, 1982
- 19 史美伦. *自然杂志*, 1979, 2:686

第十章 在生命科学中的应用

交流阻抗谱在生命科学研究中有广泛现实和潜在的应用。

生命科学是一个广泛的领域,我们在这里只讨论生物化学(包括生物电化学)、生物物理及生理学(包括电生理学)方面的内容。从研究对象的水平(或层次)来说,可分别分为分子水平(层次)、细胞水平(层次)和组织与器官水平(层次)。大体上说,生物化学主要研究分子水平上的内容,即生物活性分子的化学性质;生理学从生命体的整体或在组织和器官层次上进行研究;生物物理学则在不同层次上研究生物的物理性质(如力学性质、电学性质等)。

对于研究的内容,还可以生命系统进行的过程来分类,即物质过程、信息过程和能量过程。物质过程着重讨论生命体内各种生物活性物质的生成、转化和降解,例如蛋白质的合成和降解、核酸的合成等;信息过程着重研究各种外部信息的感受及在生命体内的传递和整合,包括神经冲动及神经—肌肉间信息的传递等;能量过程着重研究在生命体中摄入的食物和吸入的氧如何转化为能量,以及这些能量如何被利用等。事实上,这三类不同的过程是紧密联系在一起,信息的载体是生物活性物质,信息的传递靠能量,能量的产生靠生命活性物质的生化反应,不能自发进行的生化反应的进行依靠生物体内产生的能量。

在下面的讨论中,尽可能按不同的层次,不同的过程来进行讨论,但有时为了叙述的简便,把不同层次放在一起进行讨论和比较。在本章的讨论中,尽可能涉及一些可用交流阻抗谱方法来研究的与常见病有关的电化学问题^[1~3],如冠心病、肝病和肿瘤等有关的电荷分布和界面电荷传递过程。

本章中虽以讨论交流阻抗为主,但也涉及更广泛的传递函数及力学阻抗^[4]。

10.1 生物电现象与生物体内的电位分布^[5~6]

生物与非生物的区别在于前者存在两种不同的状态,即生命态与非生命态。任何具有生命的活体都是一个开放的、与环境有物质、能量和信息交换的热力学系统,进行着不可逆的(即非平衡的)热力学过程。它们在不同层次上(分子水平、细胞水平、器官与组织水平及整体水平上)有着不均匀的电荷分布和电位分布。近代人们对电现象的认识就是从这里开始的(Calvavi, 1786)。

10.1.1 心电图、脑电图、肌电图和视网膜电图^[7] (ECG、EEG、EMG 和 ERG)

心电图、脑电图、肌电图和视网膜电图是从器官和组织水平以及整体水平上的电位分布的记录,它们不但记录了正常人体的电位分布及其随时间变化的规律,也可反映人体心、脑及肌肉组织等的病理变化。

脑电图是从头皮或从大脑表层或内部得到的电信号的记录,它反映了脑神经细胞活动的总和,其强度为 $0 \sim 300\mu\text{V}$, 频率范围从 0.1Hz 到大于 50Hz 。其中 α -节律的频率为 $8 \sim 13\text{Hz}$, 在顶一枕叶最显著,当视觉注视时即消失; β -节律为低电压的 $18 \sim 30\text{Hz}$ 节律,常见于额区; θ 波的频率为 $4 \sim 7\text{Hz}$, 常见于儿童; δ 波小于 3.5Hz , 在婴儿期或在成人熟睡时出现,也见于严重脑部疾病。大多数正常人的脑电图是相同的。脑电图可用于诊断癫痫病,并确定大脑中造成癫痫的部位。脑电图还可用于确定脑部肿瘤的位置和诊断某些类型的精神病。

肌电图是肌电活动的记录,可用于发现肌肉兴奋收缩过程中

的不正常现象。

心电图早就是医学实践中的常规程序,只要把导线连接受试者的手腕和脚踝,就可得到反映人体心脏电活动的心电图。正常心电图在约 1s 的时间里出现一个 P 波,一个 QRS 复合波和一个 T 波,其中 QRS 波的振幅最高,约 1mV。心电图可以用来检查心脏活动的功能和判断心脏疾病如心肌梗塞等。

心电图、脑电图、肌电图和视网膜电图等复杂的波形都可表示为由不同频率的正弦波叠加而成的 Fourier 级数,在此基础上,可以得到以它为解的线性动态系统。可以用第四章中的相平面分析的方法对它的特性(如奇点、稳定性等)进行分析。也可以在测量心电图、脑电图和肌电图等的同时,在同一检测部位测量交流阻抗谱,从心电图、脑电图和肌电图等的 Fourier 级数表示和交流阻抗的频率谱可以得到在不同频率下的电流分布。由于心电图、脑电图等的电压振幅都很低,所以在测量交流阻抗时,也必须大大降低所用的正弦波电压振幅。

10.1.2 细胞水平的电活动

可兴奋细胞(神经细胞和肌肉细胞)在细胞水平上的静息电位与动作电位的规律及其产生的根源以及在神经冲动中的传递见 10.3 节。本节中只讨论能引起细胞电泳的细胞表面电荷^[8]。

生物和人体细胞在正常情况下都沐浴在细胞外液中。沐浴在细胞外液中的生物和人体细胞可以看成是由分散相(生物和人体细胞)和分散介质(细胞外液)组成的多相系统。当有直流电场作用时,细胞发生向一定电极的移动,这种移动称为细胞电泳。细胞电泳是由细胞表面所带的电荷引起的,因此可用于鉴定细胞表面电荷,并可对不同细胞表面的分子结构和功能差异进行定量分析。

细胞的电泳由所谓电泳率来表示,即细胞在单位电场强度(或电位梯度)下的移动速率:

$$W = \frac{V}{E}$$

细胞电泳是研究膜表面分子结构组成的有力工具。对于完整而且活着的细胞表面的分子生物学的研究,细胞电泳可以提供很多极有价值的资料。

细胞表面所带的电荷,实际上相当于构成细胞表面的蛋白质、脂类和多糖等组分所带的电荷,细胞的电泳行为实际上表现了蛋白质、脂类和多糖的电泳行为。例如,可以根据红细胞电泳率在不同 pH 溶液中的变化来研究红细胞的表面结构。在 $\text{pH} > 3.6$ 时,红细胞带负电荷;在 $\text{pH} = 1.7$ 时,电泳率为零,这是红细胞的等电点。进一步研究表明,红细胞上的脂质的等电点为 2.6,血球基质蛋白等电点为 4.7。当红细胞被从流感病毒和霍乱弧菌分离出来的神经氨酸酶处理后,电泳率明显下降,这说明红细胞表面上有一种组成成分——神经氨酸。从红细胞电泳率的变化还可推测其他表面成分的存在。

通过对鼠肾脏正常细胞和癌细胞电泳率的比较,发现癌细胞的电泳率比正常细胞高,而且癌细胞的恶性程度越高,其电泳率亦越高,这表明癌细胞的恶性程度与癌细胞表面负电荷密度的高低之间存在着一定的平行关系。癌细胞的重要特征之一是能在正常细胞不再分裂和增殖的环境下继续分裂和增殖。癌细胞的这种恶性分裂和增殖与癌细胞表面的负电荷变化有着密切的关系。癌细胞的另一重要特征是细胞之间的接着性非常弱,极易从原来所在部位转移到其他部位进行繁殖。癌细胞的这一特性同样与癌细胞表面的负电荷变化有关。

淋巴细胞可分为两大类:一类为 T 细胞,即胸腺依赖细胞,具有细胞中介免疫反应的功能;另一类为 B 细胞,起体液免疫功能的作用。淋巴细胞的电泳率有两个峰,快峰为 T 细胞,慢峰为 B 细胞。可以用细胞电泳的方法,推知 T 细胞和 B 细胞的比例,并把它它们分开。

淋巴细胞与抗原接触时,淋巴细胞即产生淋巴素类物质,这些

物质中有的作用于巨噬细胞表面,并使巨噬细胞表面电荷下降,从而使电泳率下降。因此,细胞电泳可以作为检测淋巴细胞免疫反应性的一个简便的工具。

健康人的末梢血细胞,包括红细胞、白细胞、淋巴细胞等在内,在直流电场作用下均产生电泳,但由于电荷密度不同,电泳率各不相同,在电泳图中出现 S、F、R 三个峰。S 峰相当于白细胞电泳,F 峰为淋巴细胞电泳,R 峰为红细胞电泳。根据 S 和 F 两个峰的变化情况,可以分成五种类型,即健康型、淋巴细胞增多型、嗜中性白细胞增多型、白血病型和何杰金病型。

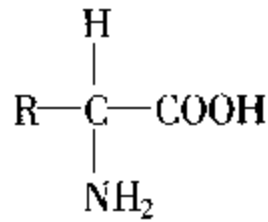
当血液处于“高凝状态”时,容易形成血栓,它是造成动脉粥样硬化性疾病如冠心病、心肌梗塞及脑中风等的重要原因。在血栓的形成中,红细胞和血小板的凝集起着重要的作用。红细胞表面电荷、血管壁内皮细胞表面电荷的变化与血栓的形成有密切关系。用细胞电泳技术测定冠心病人与健康人的红细胞电泳率,可以发现,在同样条件下,冠心病人的电泳率要慢一些。

以上细胞电泳技术都可被交流阻抗谱方法来代替。电泳技术需用恒定的直流电压。在实际操作上,电压过大,电泳速度过快,细胞经过视野所需时间极短,使操作人员实际操作中有困难,而且电流通过的热效应过大,会产生较大的误差;另一方面,若电压过小,细胞经历时间过长,细胞下沉位移大,每次完成测定一定数量的细胞有困难。在细胞电泳中一般电压梯度选为 $5 \sim 15\text{V/cm}$,在这样大的直流电场下,会引起细胞本身的变化。应用交流阻抗谱技术,只需加很低的直流电压,测定的不是细胞的移动,而是通过 RC 等效电路测量其等效电阻元件和等效电容的变化。它可以用于无损的原位的检测,其效果比细胞电泳方法更好。

10.1.3 生物体内产生电位的原因

从分子水平上来说,生物体内产生电位的原因主要在于各种生物活性分子、离子和偶极子在生物体中的不平衡分布,尤其是在各种细胞表面的吸附和连接。以组成蛋白质的 20 种氨基酸为例,

其一般化学式为



其中 R 基团可分为非极性或疏水性的、中性极性的、带正电荷的和带负电荷的四种。其中,属于中性极性的有甘氨酸、丝氨酸、半胱氨酸、酪氨酸、苏氨酸、天冬酰胺及谷氨酰胺等;属于带正电荷的有赖氨酸、精氨酸及组氨酸等;属于带负电荷的有天冬氨酸和谷氨酸。

除了氨基酸以外,许多脂类如磷脂也有带电的基团。此外,还有各种有机酸以及水偶极子等。它们的不均匀分布是电位具有一定空间分布的主要原因。除此以外,各种无机离子如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Cl^- 等大量存在于细胞液中,它们在细胞内外的不均匀分布也造成细胞上的电位差。

由于电位在空间的分布,可以在不同水平上把它们看成一个电容器,交流阻抗谱方法提供了测电容和测介电常数的最好方法(详见第九章 9.2 节)。

另外,蛋白质是由 20 种不同的氨基酸经一定排列而成的生物大分子。氨基酸的排列顺序决定蛋白质的一级结构。蛋白质的二级、三级及四级结构都由其一级结构来决定。决定蛋白质的 20 种氨基酸像 20 个字母,蛋白质的一级结构像由 20 个字母排列而成的语言,不同的蛋白质具有不同的字母排列,因此具有不同的语义(即蛋白质的功能)。把每一种蛋白质作出其交流阻抗谱(水溶性的可溶于水中,脂溶性的可溶于脂肪中),把不同频率和阻抗作成 Fourier 级数,则该 Fourier 级数成为每一种蛋白质的一种表象。蛋白质语言具有音乐性^[9],即它的语义(功能)与其氨基酸顺序中各 R 基团对应的电子能的有关,这一点可以在交流阻抗谱的 Fourier 级数表象中得到反映。每一种蛋白质有其相应的交流阻抗谱,像

其他波谱一样,具有一定的指纹性。

10.1.4 生物电阻抗^[10]

低于兴奋阈的微弱电流通过细胞或组织,可以测得生物组织的电阻抗。通过生物组织的电阻抗,可以了解细胞、器官和组织的一定的结构与功能。生物的这种电阻抗性质可以用等效电路或等效元件(复合元件,或称组件)来描述。

生物结构具有电阻性质,这是由于细胞内外液中电解质离子在电场中移动时通过粘滞的介质和狭小的管道引起的。在低频交流下,电阻可以分成不随时间变化的分量和随时间变化的分量。前者是普遍的欧姆电阻,遵从欧姆定律,反映了电流与电压之间的线性关系。后者为非线性,非线性元件可分成对称元件和非对称元件。对称元件主要是细胞膜的变阻器作用,非对称元件是细胞膜的整流器作用。这两种作用是解释神经和肌肉等组织的兴奋和冲动传导的基础,详见 10.3 节。在本节中主要讨论组织和器官的电阻抗。

1. 各种组织电阻抗的差异和对频率的依赖性

人体内各种组织的电阻抗性质极不相同。表 10-1 所列为各种离体组织的电阻率。

表 10-1 各种离体组织的电阻率

组 织	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$	组 织	电阻率/ $\Omega \cdot \text{cm}$
血清	70 ~ 78	脾	630
全血	160 ~ 230	正常乳房	430
骨骼肌	470 ~ 711	乳癌	170
心肌	207 ~ 224	肾皮质	610
肝	506 ~ 672	脂肪	1808 ~ 2205
肺(呼气)	401	脑灰质	480
(充气)	744 ~ 766	白质	750

血清的电阻率最低,肌肉次之,脏器的电阻率稍高,脂肪最高。肿瘤组织与正常组织亦有差别。在位组织的阻抗不仅决定于其本身的电性质,而且取决于血液的含量。例如,随着心脏的舒张和收缩,血液量有规律地变动着,心脏的阻抗也随着发生周期性的变化。

测量各种不同组织和器官的阻抗随频率的变化,可以得到阻抗的频率谱。对于活体组织测量的困难在于阻抗随时间变化,因为一般阻抗测量都是在稳态条件下进行的。因此,活体的测量往往用直流法或固定在一个频率上。阻抗随时间的周期性变化主要是由于血流的变动,因此可以通过阻抗的变化大致推测出器官的血流搏动量或描记出器官的血流搏动图。这两方面在生物学和医学上都得到了广泛的应用。例如,在头部放置一对电极,用测量阻抗的仪器可以得到脑阻抗图,血管弹性的好坏可在图形的改变中得到反映,如图 10-1。

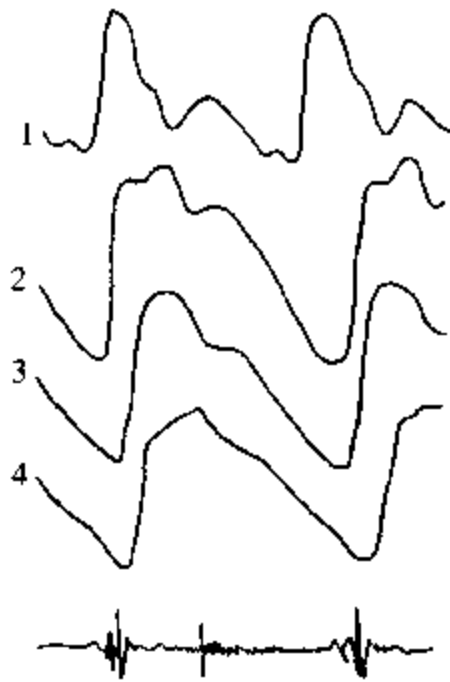


图 10-1 脑阻抗图举例

1—青年人; 2,3—中年人; 4—老年人。

类似地,将电极置于肝区皮肤表面可得肝阻抗图,如图 10-2。心脏收缩期向肝内射血引起肝脏体积的轻度扩张,心舒张期血

液回流,肝脏恢复原体积。根据弹性力学中应力与应变的关系,体积的变化与肝脏弹性之间有一定关系。弹性好,体积变化大;弹性小,体积变化就小。故从肝阻抗图的幅值可以间接判断肝脏的质地。图 10-2 列举了正常人和肝硬化患者的肝阻抗图的改变。

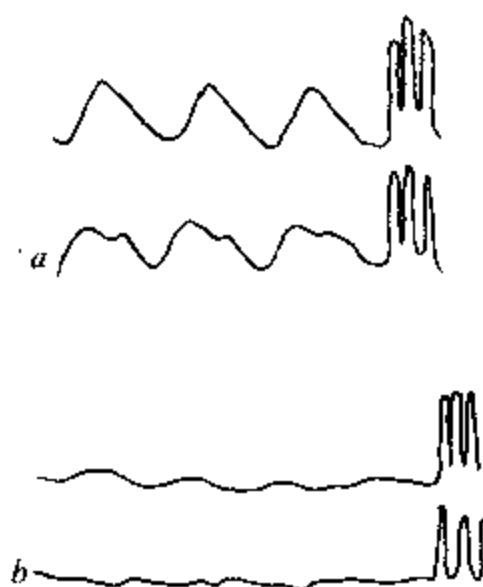


图 10-2 肝阻抗图举例
(a)正常人;(b)肝硬化和巨块型肝癌。

类似的方法可用于心脏功能的检测。

2. 血液的电阻抗

人体的组织器官都含有血液。研究血液的阻抗对了解个别组织和器官的电性质有帮助。血液的电阻抗性质决定于两个主要因素:血液流动对阻抗的影响和血液成分对阻抗的影响。

血液流动可使阻抗降低,血液中红细胞容积百分比的增加会使血液的阻抗增大。

10.2 生物膜^[11]

10.2.1 细胞膜

人们通常认为细胞膜、细胞质膜是细胞外的一层界膜,它包裹着细胞,将其与外环境隔开。实际上,细胞膜不仅包围着细胞,而

且在细胞内广泛延伸,包围着和构成了各种细胞器,把细胞分隔成许多微小的部分。因此,细胞膜是细胞内部形成的复杂而庞大的膜系,故一般称为生物膜。生物膜的主要成分是脂类和蛋白质。脂类主要是甘油磷脂、鞘磷脂、类固醇和糖脂。蛋白质成分在脂类环境中执行一定功能,有的是酶,有的是受体,有的是司转运功能的载体和泵。膜中还有一定量的水和离子。

生物膜的液态镶嵌模型由 Singer 和 Nicolson 两人于 1972 年提出,亦称流动镶嵌模型。这个模型认为生物膜是一种流动的、嵌有蛋白质的脂类双分子层结构。膜中心的脂类具有很低的通透性,镶嵌于其中的蛋白质具有多种功能。

研究细胞膜主要是研究它在细胞中的性质,即一方面,它把细胞与外环境隔离开来;另一方面,它还要保证细胞与外环境有选择地进行物质交换,即所谓选择通透性。细胞的通透性和细胞膜的结构与性质有密切的关系。细胞的选择通透性是细胞最基本的生命活动之一。不同的细胞,在不同的条件下,对不同的物质,通透性的大小有所不同。通透的物质包括水、非电解质和电解质。有些是能源物质,如糖;有些是合成生物大分子的前身物质,如氨基酸;有些是维持细胞内特殊条件所必须的物质,如各种离子。

过去多根据细胞内颜色的变化、细胞体积的变化、红细胞溶血的速率以及化学分析和同位素示踪等对细胞的通透性进行测量。对于水的通透性和离子通透性的测量,交流阻抗谱方法是一个良好的方法。

各种细胞对水的通透性不同。水的渗透速率决定于细胞内外的渗透压。溶液的渗透压 π 与其浓度 C 和绝对温度 T 成正比,其关系式为

$$\pi = CRT$$

式中 R ——气体常数。

细胞内外渗透压不等时,水从低渗一侧向高渗一侧迁移。水的渗透使细胞体积改变,细胞体积的膨胀率 $\frac{dV}{dt}$ 与内外渗透压的差

$\pi_i - \pi_0$ 成正比, 还和细胞表面积 A 成正比, 故其关系式为

$$\frac{dV}{dt} = kA(\pi_i - \pi_0)$$

式中 k ——渗透系数, 反映不同细胞对水的通透性的不同。

细胞内外存在着 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Cl^- 等各种离子, 它们在细胞内外有不同的分布。细胞对离子的通透性与神经传导、肌肉收缩及代谢物质转运等重要的生理功能有密切的关系。

细胞内外离子的分布见表 10-2。

表 10-2 细胞内外的离子分布

离子 \ 细胞	$\text{K}^+ / \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$		$\text{Na}^+ / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$		$\text{Cl}^- / \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3}$	
	内	外	内	外	内	外
人红细胞	136	5	13	164	83	154
癌细胞	134	4	26	160	51	157
枪乌贼轴突	369	13	44	498	39	520

从表 10-2 可见, K^+ 离子在细胞内的浓度比在细胞外大得多, Na^+ 离子在细胞外的浓度比在细胞内大得多。大多数细胞存在内负外正约几十毫伏的膜电位差, 膜电位差和离子在细胞内外的不对称分布有关。由于膜电位差的存在, 正负离子在通过细胞膜时, 将受到电场力的作用, 这个电场推动正离子往里, 阻碍负离子往里, 推动负离子往外, 阻碍正离子往外运动。

浓度梯度和电位梯度两者同时影响着离子的迁移。对于 Cl^- 离子和 K^+ 离子, 这两个因素是互相对抗的, 故 Cl^- 离子和 K^+ 离子可以在两者对抗下达成平衡, 分别建立各自在细胞内外的平衡浓度。 Na^+ 离子则不然, 浓度梯度和电位梯度都推动 Na^+ 进入细胞。如果只有这两个因素起作用, Na^+ 离子会很快进入细胞达成浓度平衡, 决不可能长期建立浓度在细胞外远大于细胞内的稳态分布。因此, 存在一个转运系统, 将 Na^+ 沿着逆浓度梯度的方向迁移。这

个 Na^+ 离子的主动转运系统,称为钠泵。钠泵对 Na^+ 离子的主动转运需要外界的能量供应,它在将 Na^+ 离子从细胞内往外转运的同时,还将 K^+ 离子由细胞外往里转运。除了钠泵外,在细胞的质膜上还存在着其他离子的转运系统如钙泵等。

离子在细胞膜两侧间迁移的机制,是由于在细胞膜上存在离子导体(ionophores)。离子导体有两种,一种是载体,如缬氨霉素能与 K^+ 离子结合,形成带电的复合物,在浓度梯度与膜电位差的作用下通过细胞膜,载体像船一样不断在膜的两侧之间往返。载体转运的离子有一定的特异性,除缬氨霉素能转运 K^+ 和 Rb^+ 外,尼日利亚霉素能转运 K^+ 、 Na^+ 和 H^+ 。另一种离子导体能在膜上形成导孔或沟道(pore or channel),例如两性霉素(amphotericin)和制霉菌素(nystatin)等。

除了水和电解质的通透性外,还有非电解质的通透性。非电解质通过细胞膜时,一般从高浓度流向低浓度,即所谓扩散。非电解质除简单地按浓度梯度方向扩散外,还有通过某种转运系统的易化扩散。电解质如 K^+ 离子等参与了非电解质的易化扩散。

水和电解质的通透性以及非电解质的易化扩散,都可用交流阻抗谱方法进行研究,其原理与第二章所讨论的扩散的 Warburg 阻抗一样。用一支微电极(可以用金属微电极,也可以用玻璃毛细管电极),直接插入细胞内部,对电极和参比电极放在细胞外溶液中,在细胞的静息电位下或另置的箝制电压下,测量不同频率下的交流阻抗。然后改变水的通透性条件,观察交流阻抗谱的变化。从交流阻抗谱可以得到水的渗透系数。结合等效电路,可以把相应的电路参数求出来(详见 10.3 节)。对于电解质的通透性,可以应用 Fick 第二定律。由于主动转运是逆浓度梯度的,因此,在应用 Fick 第二定律时,必须注意扩散系数 D 的符号。就水的通透性和电解质的主动转运而言,RC 并联的等效电路已经可以反映其特点(在过程中没有 R_{ct} 和 C_d), R 为膜电阻, C 为膜电容。

由于实际细胞膜的复杂性,用人造方法合成了双分子层脂膜。

10.3 可兴奋细胞的静息电位和动作电位^[12]

生物组织对外界因素的作用能产生响应。当外界作用达到阈值时,组织产生响应,称为兴奋。神经细胞和肌细胞的这种响应较大,称为可兴奋细胞。可兴奋细胞的兴奋总是伴有跨膜电位的改变。

在可兴奋细胞不活动时,如果用一根内注电解质、尖端外径小于 $1\mu\text{m}$ 的玻璃毛细管电极去记录电位,当电极尖端进入细胞后,所记录的电位出现一个突然的、向负向的变化,这就是可兴奋细胞的静息电位,其数值通常为数十毫伏数量级(见 10.2 节)。

可兴奋细胞在接受电刺激后,当刺激强度较低时,膜内外电位差在短时间内减少,这种电位变化称为局部电位或局部反应。当刺激强度超过某一阈值后,许多可兴奋细胞的跨膜电位,在短时间内由内负外正变为内正外负,然后恢复到原来的水平。这种短暂的电位变化称为动作电位,它可以沿着可兴奋细胞膜不衰减地传播开去。膜电位负值的减小称为去极化,膜电位的恢复则称为复极化。

用交流阻抗谱法测量细胞动作电位时细胞膜的跨膜电阻,可发现在动作电位发生的同时,跨膜电阻大大下降。以枪乌贼大神经纤维为例,膜电阻从静息时的 $1\text{k}\Omega/\text{cm}^2$ 下降到 $25\Omega/\text{cm}^2$ 。细胞膜电阻的大小主要由膜对离子的渗透性决定。膜电阻减小说明膜对离子的渗透性增大。

当膜两侧有几种离子都在膜电位的形成中起作用,又假定跨膜电场为恒电场时,跨膜电位 V 将由下式决定:

$$V = - \frac{RT}{F} \ln \left\{ \frac{P_{\text{K}} C_{\text{K}^+}^i + P_{\text{Na}} C_{\text{Na}^+}^i + P_{\text{Cl}} C_{\text{Cl}^-}^0}{P_{\text{K}} C_{\text{K}^+}^0 + P_{\text{Na}} C_{\text{Na}^+}^i + P_{\text{Cl}} C_{\text{Cl}^-}^i} \right\}$$

式中 P_{K} 、 P_{Na} 和 P_{Cl} ——钠、钾和氯离子穿过膜的渗透性;

C_{K^+} 、 C_{Na^+} 和 C_{Cl^-} —— K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 离子在细胞内的浓度；

$C_{K^+}^0$ 、 $C_{Na^+}^0$ 和 $C_{Cl^-}^0$ —— K^+ 、 Na^+ 和 Cl^- 离子在细胞外的浓度。

从上式可见,只有 Na^+ 离子渗透性的增加会使细胞的跨膜电位由负值变为正值。

可兴奋细胞的单位细胞可用图 10-3 的等效电路来表示。

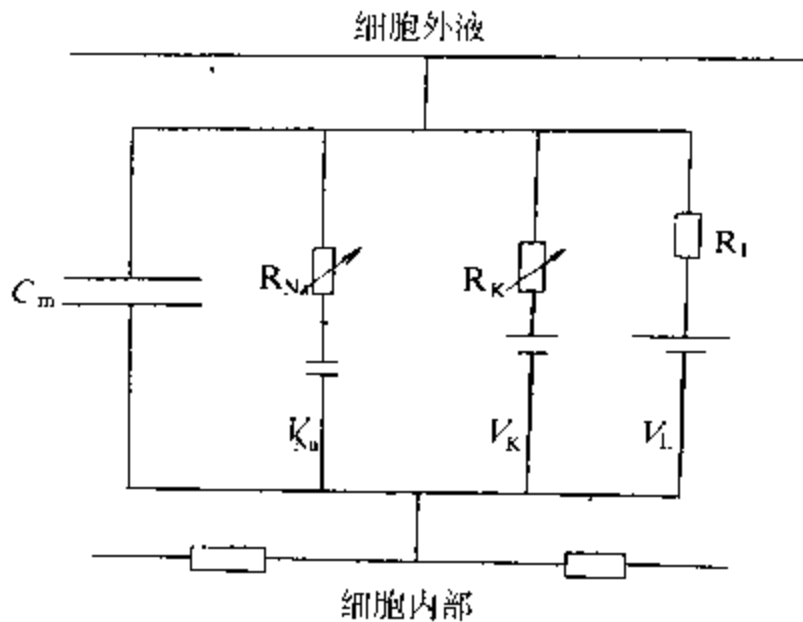


图 10-3 单位细胞膜的等效电路

图 10-3 的等效电路中,除 R_{Na} 和 R_K 为 Na^+ 离子的电阻和 K^+ 离子的电阻外,还包含 V_{Na} 、 V_K ,分别为钠电池和钾电池,这是和一般等效电路不同的地方。 R_L 和 V_L 分别为在细胞活动中不起作用或所起作用很小的其他一些离子如氯离子的电阻和电池。 C_m 为膜电容。钾电阻和钠电阻等反映了细胞膜对钾离子和钠离子等渗透的阻力。

Huxley 和 Hodgkin 为了说明动作电位的机理,他们假定钾离子通过表面膜的通道,在有四个出现概率相同的过程都出现时开放。设 n 是其中一个过程出现的概率,那么,钾电导

$$g_K = \bar{g}_K n^4$$

式中 \bar{g}_K —— 最大钾电导(S)。

n 可由下式给出:

$$\frac{dn}{dt} = \alpha_n(1 - n) - \beta_n n$$

式中 α_n 、 β_n 都是速率常数,是温度、溶液钙离子浓度和膜电位 V 的函数。当神经纤维内电位向正值方向变化时, α_n 增加, β_n 减小。

对于钠离子通道而言,假定概率都是 m 的三个过程同时出现时开放,概率为 $(1 - n)$ 的过程出现时关闭,那么钠电导

$$g_{Na} = \bar{g}_{Na} m^3 h$$

式中 g_{Na} ——最大钠电导(S)。

m 和 h 由下式给出:

$$\frac{dm}{dt} = \alpha_m(1 - m) - \beta_m m$$

$$\frac{dh}{dt} = \alpha_h(1 - h) - \beta_h h$$

式中 α_m 、 α_h 、 β_m 和 β_h 都是温度、钙离子浓度和膜电位的函数。神经纤维内电位向正值方向变化时, α_m 和 α_h 都增加, β_m 和 β_h 都减少。

按照图 10-3,跨过膜的电流密度 I 可以用下式表示:

$$I = C_m \frac{\partial V}{\partial t} + (V - V_K) \bar{g}_K n^4 +$$

$$(V - V_{Na}) g_{Na} m^3 h - (V - V_L) g_L$$

上式为著名的 Huxley-Hodgkin 方程式。式中 \bar{g}_L 为最大漏电电导。

兴奋在一个神经细胞内传播时,通过动作电位引起的局部电流使未兴奋部位兴奋。当兴奋跨越神经细胞传播到它所支配的细胞(另一种神经细胞或肌细胞)时,一般是通过两个细胞间称为突触的特殊化的结构。传播的方式可通过释放称为递体的少量化学

物质或通过动作电位产生的电流。前者称为化学突触,后者称为电突触。

10.3.1 人工双分子层脂膜(BLM)^[13]

1961年, Mueller、Rudin和田心棣^[14]提出以双分子层脂膜来模拟生物膜。在生物膜的液体镶嵌模型被普遍接受以来,双分子层脂膜受到了特别的重视,因为在双分子层脂膜中可以嵌入生物活性分子,能更好地表达各种生物体的性能。

首先研究的是水和溶质对双分子层脂膜的透过性质。实验发现,未掺入其他物质的双分子层脂膜的通透性与相当厚度的液态碳氢层极相似,所以双分子层脂膜对水及溶质的通透性可以用它们在液态烃或橄榄油中的溶解度及扩散值来推测。由此得出的水的通透性为 $35\mu\text{m/s}$,与水在双分子层脂膜的透过性实验结果基本一致。

交流阻抗谱方法可以很好地用于渗透性的研究(例如关于水泥与混凝土中的渗透)。用铂黑电极在纯水中可以测得水在不同频率下的交流阻抗谱。把电导池分为两部分,两边都是相同的纯水,中间的隔离物为双分子层脂膜,用同样的方法在不同频率下测其交流阻抗谱,从两者的差异就可以得到双分子层脂膜对水的通透性。对电解质溶液(即不同的离子)及非电解质溶液,可以重复上述实验来了解其通透性。实验结果可以直接用于数值分析,也可通过建立等效电路模型(Boukamp的方法,详见第六章)来求取其电路参数。

不同的制备双分子层脂膜的溶液对阻抗谱有明显影响,脂的成分与所用溶剂对阻抗谱也有显著的影响。例如,卵磷脂溶于正癸烷溶剂而制得的双分子层脂膜的电阻比溶于氯仿—甲烷—十四烷混合物溶剂而制得的双分子层脂膜的电阻高两个数量级。叶绿素制备的双分子层脂膜对离子的通透性好。制备双分子层脂膜的脂的极性端的作用很重要,带正电荷的脂制得的双分子层脂膜对负离子有选择性,而带负电荷的脂制得的双分子层脂膜对正离子

敏感。

应用交流阻抗谱方法在测得电阻的同时还可得到容抗。双分子层脂膜的电容一般在 $0.3 \sim 1.3 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ 之间,与频率无关。测量电容的重复性比电阻好,且较少受外界条件的影响。但在双分子层脂膜两侧溶液中电解质浓度改变时,或电解质的品种改变时,电容发生明显变化。

由于双分子层脂膜电容测量准确而且重复性好,故常用此法测双分子层脂膜的厚度。电容和厚度的关系式为

$$C_m = \frac{8.88\epsilon A}{d}$$

式中 C_m ——双分子层脂膜的电容(C);

A ——双分子层脂膜的面积(cm^2);

ϵ ——介电常数,一般液态烃在 $2 \sim 5$ 之间;

d ——双分子层脂膜的厚度(10^{-10}m);

8.88——转换因子。

10.3.2 液/液界面电化学^[15]

对于复杂生物膜的最好的电化学模拟是液/液界面电化学,又称为两种互不混溶电解质溶液界面(ITIES)的电化学,它曾经是 70~80 年代电化学界研究的一个热点。在两个液相中,一个是水相,另一个液相要求介电常数较大,使电解质可以溶于其间,但必须与水互不混溶。能满足这两个条件的溶剂并不太多。一般最常用的是硝基苯,也可用 1,2-二氯乙烷。溶质多为四丁基铵的四苯硼酸盐,简称为 TBATPB。研究最多的是相间的电容结构(类似于电极/电解质溶液两相间的双电层)和离子在相间的转移。

一般恒电位仪不能用于液/液界面电化学的研究。为了研究液/液界面需用四电极恒电位仪,早期由各实验室自行设计,目前国外已有商品出售。研究液/液界面所用电极为电解液滴电极(类似于滴汞电极)。实验方法主要为直流循环伏安法(见第三章)、交

流循环伏安法(见第三章)、交流极谱法(见第三章)和交流阻抗谱法(见第二章)。

10.4 能量代谢过程

人们粗略地把人和脊椎动物进行的能量代谢过程比喻为在一个炉子内的燃烧过程,摄入的食物相当于燃料,通过吸入的氧气缓慢地燃烧,发出热量,放出二氧化碳。有些电化学家^[16]把人体进行的生命过程概括为燃料电池中进行的能量过程和电化学器件中进行的信息过程。但是,实际上人体内能量代谢的生化过程要复杂得多。先撇开复杂的消化过程不谈,假定食物已经过消化系统降解为氨基酸、葡萄糖和脂肪酸,下面仅讨论呼吸过程。呼吸过程的流程可以分为三个部分:首先是葡萄糖(经过丙酮酸)、氨基酸和脂肪酸都降解为乙酰辅酶 A,然后从乙酰辅酶 A 出发,经过三羧酸循环,从柠檬酸、琥珀酸、延胡索酸、苹果酸经草酰乙酸重新变成柠檬酸。在这一循环过程中产生两个 CO_2 和四对 H 原子。呼吸流程的第三部分为电子传递与氧化磷酸化。在呼吸流程的三个部分中,我们只讨论第三部分,即来自三羧酸循环中间产物及其他产物的电子对如何流经呼吸链,传到呼吸的最后电子受体—分子氧。这一电子传递过程释放大量的自由能,是细胞的主要能源。大部分自由能在氧化磷酸化过程中以 ATP 的磷酸键能的形式贮存起来。

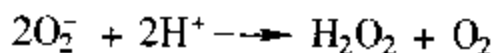
氧化还原酶,特别是参与电子传递的氧化还原酶的结构和作用机理比较复杂,在本节中仅讨论含铁卟啉辅基的细胞色素类电子转移酶。

细胞色素仅在需氧细胞内发现,有些含于线粒体内膜中,其作用是有顺序地将来自各种脱氢酶系统的电子传递到分子氧。所有的细胞色素在其催化循环中都发生可逆的 $\text{Fe(II)}-\text{Fe(III)}$ 价数的变化。除线粒体呼吸的末端细胞色素,即含有牢固结合铜的细胞色素 a_3 或细胞色素 C 氧化酶外,细胞色素的还原型不能被分子氧

所氧化 在对高等动物线粒体呼吸链的研究中,至少已有五种不同的细胞色素从其内膜中被鉴定出来。

呼吸链从 NADH(烟酰胺腺嘌呤二核苷酸)开始,到分子氧接受电子成为水,是一系列电化学反应,其中每一步反应的动力学都已经过电化学方法的详细研究。最早使用的是直流极谱方法,以滴汞电极为工作电极。后来也应用脉冲极谱、微分极谱等方法。除了动力学以外,对细胞色素 C(不用浓度,2 ~ 12 μ m)在 0.1MKCl 水溶液中的微分电容也进行了研究。循环伏安法(固体电极)、交流循环伏安法和交流极谱用于研究细胞色素的吸附以及催化波。从交流极谱的工作可见,细胞色素 C 的还原反应是准可逆的,符合 Butler-Volmer 理论。

除了上述细胞色素的电化学研究外,对 O₂ 自由基的毒性以及超氧化物歧化酶(SOD)的作用也用交流方法进行了研究。当电子经线粒体呼吸链传递到分子氧以及在各种羟化和氧合反应中,会有毒性氧的部分还原产物作为过渡性中间产物而出现在这些酶的活性部位上,其中最重要的是超氧化物负离子 O₂⁻ 和过氧化氢,它们有极强的反应力,从而给多种生物分子带来不可逆的损害。但是,在需氧细胞中通常含有超氧化物歧化酶,它能将超氧化物转变成过氧化氢和分子氧:



交流极谱的方法表明,抗坏血酸(维生素 C)和维生素 E 能加强 SOD 的保护作用,因为它们易于接受电子,并通过清除自由基而支持 SOD 的保护功能。

10.5 生物活性分子的电化学反应

10.5.1 酶电极和微生物电极

有的电极只起传导电子的作用。如果在电极表面固定具有一

定功能的化学基团,则称为化学修饰电极^[17]。酶电极是化学修饰电极的一种,它把酶固定在电极表面,对特殊的反应起催化作用。由于酶的催化专一性很强,故主要用于分析化学。酶催化专一的化学反应后,常常引起阻抗的变化,故可用交流阻抗谱方法来作为检测手段。

微生物电极包含两种含义:

- ①用微生物作传感器;
- ②微生物作为一种可更新的酶。

在前一种情况中,微生物产生的产物可对某些特殊的气体或离子所敏感;在后一种情况中,微生物被固定在某些离子敏感电极或气体电极的表面。

微生物的特点是在一定的培养条件下能繁殖,在繁殖时它们产生一些产物并消耗一些养分。可以设法通过测量产生和消耗的物质_{的量}作为分析手段,例如用离子或气体敏感电极测量氧的消耗量、氢的产生量、CO₂的产生量、S²⁻离子、NH₃分子等的产生量等。另一个重要方法是测量溶液本体的电导率的变化。

非离子的培养液(如葡萄糖、琼脂等)经细菌繁殖后产生的离子型产物可通过阻抗测定来察觉。例如,乳糖可转化为CO₂,然后成为HCO₃⁻。一般不测量阻抗的绝对值,而是测量其相对变化^[18]。

10.5.2 生物活性分子的电化学反应

生物体内的生物活性分子可以分成两大类,一类是小分子量的活性分子如神经递质儿茶酚胺、多巴胺、去甲肾上腺素、维生素A、B、C、D、E等、嘌呤类化合物及可用作药物的噻吩嗪等;另一类是生物大分子如蛋白质、核酸及多糖等。后者是构成生物机体的主要物质和生物能量的主要来源,占生物体中除水分以外的大部分重量。前者在生物体内含量很少,但参与生物体内重要的生化反应,对生命活动也有重要影响。在蛋白质中,酶是生命过程重要的催化剂,激素也是生理活动中不可缺少的,但其含量甚低。

用电化学方法研究生物活性分子参与生化过程的机理,已有很长的历史。从过去的工作来看,对小分子量活性分子的研究多用循环伏安法,对生物大分子的研究多用交流极谱法和交流循环伏安法。

与交流方法相比,直流循环伏安法得到的多为氧化还原反应的定性信息。生物小分子的浓度低,在氧化还原反应中价态的变化复杂,在循环伏安图中往往可见几个不同峰值的氧化峰和还原峰,通过循环伏安法可以大致了解有关的粗略的定性的信息,一般,未再用交流方法作进一步较细致的定量工作。相反,对于生物大分子,交流极谱、脉冲极谱、微分脉冲极谱等方法用得较多,也应用了交流循环伏安法。除了交流极谱中常用滴汞电极和悬汞电极外,固体电极如石墨电极也被应用。交流方法除用在氧化还原反应机理的研究外,也用在吸附的研究上。微分电容的研究工作有不少报导,但直接测量交流阻抗谱的工作很少。氧化还原酶的研究工作不少,但因为酶只是一个催化剂,因此,电化学研究方法以稳态的极化曲线为主。

对于生物化学工作者来说,如果要对小分子量活性分子的电化学反应作进一步研究,交流阻抗谱的方法是可以推荐的,因为循环伏安法较难进行定量研究,峰位置和峰高度受外界环境及操作条件的影响,不能根据峰的位置和高度直接精确地确定氧化还原的电位和动力学参数。交流阻抗谱的特点是精确而且定量,在交流阻抗测量前先要进行采样直流伏安测量(见第二章),两者的关系好像微分和积分的关系。采样直流伏安法得到整个电位范围内的信息,通过交流阻抗谱再在感兴趣的点上(状态点)进一步进行了解。但整个工作的时间稍长,如果生物活性分子不稳定,就不能用此法来进行研究了。

交流阻抗谱工作者过去的工作大多集中在无机离子的氧化还原过程,对生物过程尚未涉足。

蛋白质、多糖和核酸的交流极谱和交流循环伏安法方面的工作极多,在此不能赘述。

10.6 血液的流体力学阻抗^[19]

一位上海的老中医说：“生命在于流动”。按照他的观点，人体的衰老主要是由于血液流变性的改变。液体的流体力学特性可以用电学量来模拟，用流体力学阻抗如流阻、流容和流感等来表示（见第四章），它们满足类似电学中的欧姆定律和 Kirchhoff 定律、Bernoulli 定律、Poiseuille 定律。在人体中，从心脏出发，动脉的直径从粗到细，从主流到很多支流，它的分布像一棵树一样，可以形象地称为动脉树。随着瓣膜的开启和关闭，在升主动脉中，血液流动以层流为主。Womersley^[20]从不可压缩体方程的一般形式出发，得到

$$\frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W}{\partial r} - \frac{1}{\mu} \frac{\partial P}{\partial Z} = \frac{\rho}{\mu} \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{1}{\nu} \frac{\partial W}{\partial t} \quad (10-1)$$

式中 W ——轴向流速(m/s);
 r ——离管轴的距离(m);
 μ ——粘性系数;
 ρ ——液体密度(g/m³);
 $\nu = \mu/\rho$ ——运动粘度(Pa·s);
 $\partial P/\partial Z$ ——压力梯度。

对于定常流动，速度不随时间变化， $\partial W/\partial t = 0$ 。

若压力梯度随时间变化，上式可改写为

$$\frac{\partial^2 W}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial W}{\partial r} - \frac{1}{\nu} \frac{\partial W}{\partial t} = \frac{1}{\mu} \frac{\partial P}{\partial Z} \quad (10-2)$$

若压力梯度随时间的变化取简谐运动形式：

$$-\frac{dP}{dZ} = A e^{i\omega t}$$

设动脉的半径为 R ，则在离轴的相对距离 $y = r/R$ 处的薄层的速

度为

$$W = \frac{A}{j\omega\rho} \left\{ 1 - \frac{J_0(\alpha)j^{3/2}}{J_0(\alpha j^{3/2})} \right\} e^{j\omega t}$$

式中 J_0 ——第一类零阶 Bessel 函数;

且

$$\alpha = R\sqrt{\frac{\omega}{\nu}}$$

为了得到体积流量, 必须在管子的横截面上对速度积分, 可得体积流量 Q (ml/s) 为

$$Q = \frac{\pi R^2 A}{j\omega\rho} \left\{ 1 - \frac{2J_1(\alpha j^{3/2})}{\alpha j^{3/2} J_0(\alpha j^{3/2})} \right\} e^{j\omega t}$$

式中 J_1 ——第一类一阶 Bessel 函数。

把大括号中的表达式用 $[1 - F_{10}]$ 来表示, 并对不同的 α 可制成数表。

如果压力梯度 $-dP/dZ$ 的实部写为 $M\cos(\omega t - \varphi)$, 则

$$Q = \frac{\pi R^2}{\omega\rho} M [1 - F_{10}] \sin(\omega t - \varphi)$$

如果函数 $[1 - F_{10}]$ 用模 M'_{10} 和相角 ϵ_{10} 来表示, 则上式可写为

$$Q = \frac{\pi R^2}{\omega\rho} M_2 M'_{10} \sin(\omega t - \varphi + \epsilon_{10})$$

把 $\alpha^2 = R^2\omega/2$ 代入, 可得

$$Q = \frac{\pi R^4 M}{\mu} \cdot \frac{M'_{10}}{\alpha^2} \sin(\omega t - \varphi + \epsilon_{10})$$

当 $\omega \rightarrow 0$ 时, $M'_{10} \rightarrow \frac{1}{8}$, $\epsilon_{10} \rightarrow 90^\circ$, 所以 $M\sin(\omega t - \varphi + 90^\circ)$ 成为 $M\cos(\omega t - \varphi)$, 这就是 ΔP 。

用电学模拟动脉流, 可以得到阻抗概念。如果压力梯度写成

指数形式:

$$\frac{P_1 - P_2}{L} = A e^{j\omega t}$$

对应的管截面上的平均流速为

$$\bar{V} = \frac{Q}{\pi R^2} = \frac{AR^2}{j\mu} \frac{M'_{10}}{\alpha^2} e^{j\epsilon_{10}} e^{j\omega t}$$

纵向阻抗 Z 定义为每单位管长的阻抗, 于是

$$Z_L = \frac{A e^{j\omega t}}{\bar{V}} = \frac{j\mu}{R^2} \frac{\alpha^2}{M'_{10}} e^{j\omega t} =$$

$$\frac{\pi\alpha^2}{R^2 M'_{10}} \sin\epsilon_{10} + j \frac{\pi\alpha^2}{R^2 M'_{10}} \cos\epsilon_{10}$$

电学中的复阻抗在模拟刚性管的流动可写为

$$Z = R + j\omega L$$

于是

$$\text{流阻} = \frac{\pi\alpha^2}{R^2 M'_{10}} \sin\epsilon_{10}$$

$$\text{流抗} = \frac{\pi\alpha^2}{R^2 M'_{10}} \cos\epsilon_{10}$$

由于 $\alpha^2 = R^2 \omega \rho / \mu$, 上式亦可写为

$$\text{流阻} = \frac{\omega \rho}{M'_{10}} \sin\epsilon_{10}$$

$$\text{流抗} = \frac{\omega \rho}{M'_{10}} \cos\epsilon_{10}$$

因此

$$\text{流感} = \frac{\rho}{M'_{10}} \cos\epsilon_{10}$$

考虑一个传输系统,振荡流的波沿着该系统传播。定义特性阻抗 Z_0 和传播速度 c , 则有如下的关系:

$$Z_0 = Z \cdot c / j\omega$$

因此,特性阻抗

$$Z_0 = \frac{\rho c}{M'_{10}} e^{-\kappa_{10} l_0}$$

特性阻抗为一个管子输入处的振荡压力与振荡流量之比,此时该管子中没有反射波返回始端,这相当于管子的端点处阻抗是匹配的,或者认为管子是如此之长,至此从终端处产生的反射波在返回始端之前已完全衰减掉

参 考 文 献

- 1 E Findl, E R Strobe. In Comprehensive Treatise of Electrochemistry. New York, London: Plenum Press, 1985
- 2 S Srinivasan, N Ramasamy, B Stanczewski (ed). In Advances in Cardiovascular Physics. 1979, 3:133
- 3 S Srinivasan, G L Cahen, G E Stoner. In Electrochemistry the Past Thirty Years and the Next Thirty Years. New York: Plenum, Press, 1977
- 4 J R Womersley. Phys in Med Biol, 1958, 2:313
- 5 B Katz. Nerve, Muscle and Synapse. New York: McGraw-Hill, 1966
- 6 A L Hodgkin. In The Conduction of the Nerve Impulse. Illinois: Charles C. Thomas Publisher, Springfield, 1964
- 7 陈宜张. 神经系统电生理学. 北京: 人民卫生出版社, 1983
- 8 梁子钧, 施永德. 生物化学与生物物理进展. 1976, 1:54
- 9 史美伦. 潜科学. 1990, 2:12
- 10 J C Conti, E R Strobe, R N Adams. liqe sci. 1978, 23:2705
- 11 史美伦. 同济大学学报. 1984, 4:73
- 12 D J Aidley 等. 周培爱等译. 可兴奋细胞的生理学. 北京: 北京大学出版社, 1983
- 13 H T Tien. Bilayer Lipid Membrane-Theory and Practice. New York: Marcel Dekker Inc. 1974
- 14 P Mueller, D O Rudin, H T Tien. Nature. 1962, 194:979

- 15 p Vanysek. *Electrochemistry on Liquid/Liquid Interface*. Verlag: Springer, 1985
- 16 J O M Bockris. *Electrochemical science*
- 17 史美伦. *自然杂志*. 1980, 3: 275
- 18 A Lr, D F K Broun. *Biomed Eng Jan*. 1974, 18
- 19 D A McDonald. *Blood Flow in Arteries*. New York: Edward Arnold Ltd. 1974
- 20 J R Womersley. *J Physiol*. 1955, 127: 553

内 容 简 介

本书对交流阻抗谱的理论和应用进行了全面的阐述。全书共十章。在第一章中阐述了交流电路和阻抗的基本概念和规律；第二、三章为阻抗方法在电化学动力学中应用的基本原理；第四章阐述阻抗方法的理论基础——线性动态系统的传递函数及其性质；第五章讨论从阻抗与传递函数出发研究系统稳定性的方法；第六章为测试原理和数据处理；第七章到第十章分别为交流阻抗方法的各种实际应用，包括在材料研究、表面处理、器件研究和生命科学中的各种应用。

本书理论联系实际，既对上述各专门问题做了系统的阐述，又包括了作者在这些方面的研究工作，颇有参考价值。

本书可作为研究生教材和相关专业高校教师及科技人员的参考用书。

This book is a comprehensive treatise of the principles and applications of the AC impedance spectroscopy. There are ten chapters in the book. Chapter 1 deals with the basic concepts and laws of alternating circuit and the impedance, while in chapters 2 and 3 the basic principles of the applications of impedance techniques in electrochemical kinetics are introduced. Chapter 4 shows the background of the impedance technique, i. e. the transfer function of linear dynamic system and

its properties. In chapter 5 the stability of the system is studied in terms of impedance and transfer functions while in chapter 6 the measurement and data processing are discussed. From chapter 7 to 10 we can see the various applications of the AC impedance methods, including in the material science, the treatment of surface, various devices and in the life science.

Both the principles and applications are involved in the book in which various applications are treated in details. In addition, the author's own work has also been embodied.

The book may be used as the textbook of graduate students and the reference for the university teachers and researchers working in the related fields.

致 读 者

本书由国防科技图书出版基金资助出版。

国防科技图书出版工作是国防科技事业的一个重要方面。优秀的国防科技图书既是国防科技成果的一部分,又是国防科技水平的重要标志。为了促进国防科技和武器装备建设事业的发展,加强社会主义物质文明和精神文明建设,培养优秀科技人才,确保国防科技优秀图书的出版,原国防科工委于1988年初决定每年拨出专款,设立国防科技图书出版基金,成立评审委员会,扶持、审定出版国防科技优秀图书。

国防科技图书出版基金资助的对象是:

1. 在国防科学技术领域中,学术水平高,内容有创见,在学科上居领先地位的基础科学理论图书;在工程技术理论方面有突破的应用科学专著。

2. 学术思想新颖,内容具体、实用,对国防科技和武器装备发展具有较大推动作用的专著;密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的高新技术内容的专著。

3. 有重要发展前景和有重大开拓使用价值,密切结合国防现代化和武器装备现代化需要的新工艺、新材料内容的专著。

4. 填补目前我国科技领域空白并具有军事应用前景的薄弱学科和边缘学科的科技图书。

国防科技图书出版基金评审委员会在总装备部的领导下开展工作,负责掌握出版基金的使用方向,评审受理的图书选题,决定资助的图书选题和资助金额,以及决定中断或取消资助等。经评审给予资助的图书,由总装备部国防工业出版社列选出版。

国防科技事业已经取得了举世瞩目的成就。国防科技图书承

IV.

担着记载和弘扬这些成就,积累和传播科技知识的使命。在改革开放的新形势下,原国防科工委率先设立出版基金,扶持出版科技图书,这是一项具有深远意义的创举。此举势必促使国防科技图书的出版随着国防科技事业的发展更加兴旺。

设立出版基金是一件新生事物,是对出版工作的一项改革。因而,评审工作需要不断地摸索、认真地总结和及时地改进,这样,才能使有限的基金发挥出巨大的效能。评审工作更需要国防科技和武器装备建设战线广大科技工作者、专家、教授,以及社会各界朋友的热情支持。

让我们携起手来,为祖国昌盛、科技腾飞、出版繁荣而共同奋斗!

国防科技图书出版基金

评审委员会

国防科技图书出版基金 第三届评审委员会组成人员

名誉主任委员 怀国模

主任委员 黄宁

副主任委员 殷鹤龄 高景德 陈芳允 曾铎

秘书长 崔士义

委员 于景元 王小谟 尤子平 冯允成

(以姓氏笔划为序) 刘仁 朱森元 朵英贤 宋家树

杨星豪 吴有生 何庆芝 何国伟

何新贵 张立同 张汝果 张均武

张涵信 陈火旺 范学虹 柯有安

侯正明 莫悟生 崔尔杰

前 言

不同学科之间的相互渗透、借鉴和启发对于各学科的发展是很重要的。每一门学科的工作者往往习惯于本领域内的思路和工作方法。如果用一门学科的思路和方法去对待另一门学科,往往能带来新的观点和新的方法,使人产生别有洞天、豁然开朗的感觉。将近半个世纪以前,一位电机工程师 P Delahay 用电工学的观点来看待电化学动力学的问题,写了一本很好的书: *New Instrumental Methods in Electrochemistry*, 使整整一代电化学工作者从定性和半定量的研究方法走上了定量的方法,从那时起,电化学工作者用严谨的偏微分方程来求解电化学动力学的问题, Laplace 变换的方法成了解决电化学动力学问题的有力工具,比起 Frumkin 的时代来大大前进了一步。交流阻抗谱的方法也是由这位电机工程师提出并用于研究电化学问题的。在他的书出版 6 年以后,荷兰的 J H Sluyters 在他的博士论文中把这一观点和方法在实践中实现,证明了交流阻抗谱的方法对于研究电化学动力学的问题确实是非常有力非常成功的。在这以后的 35 年中, Sluyters 夫妇以毕生的精力一直在这一方向上不断开拓,直到 J H Sluyters 退休,在电化学阻抗谱的领域里已经结出了丰硕的成果,本书的第二章基本上是介绍他的工作。J H Sluyters 是交流阻抗谱领域里举世公认的奠基人和开创者,本书作者在荷兰工作期间曾与他很好地合作。在本书写作之际, J H Sluyters 欣然为本书写了序言,在序言中提出了他对交流阻抗谱中肯的看法。

第三章交流极谱是 Smith 的工作,他从另一个视角来处理交流阻抗谱的问题,与 J H Sluyters 的工作是互补的。

线性动态系统的传递函数是交流阻抗谱的基础,因此,本书给

予了较多的篇幅。在第四章中,提出了从阻抗谱的实验数据直接求取阻抗的解析表达式的方法,以弥补等效电路方法的不足。至于稳定性问题,虽然在 70 年代初,De Levie 已经提出,但后来一直未受到充分重视,因此,在本书中给予了较多的篇幅。对于 Bonkamp 的等效电路解析,本书仅作简单的介绍。

在叙述原理的基础上,更重要的是在工程技术各领域内的具体应用。由于交流阻抗谱的应用极为广泛,本书只能按材料、表面、器件与生命科学等四个方面举其中少量实例进行讨论,挂一漏万,在所难免,望读者见谅。

对于人名,除牛顿、欧姆和法拉第外,本书一律不作翻译。由于交流阻抗谱涉及的面很广,难免存在不少差错,望海内外学者给予指正。

本书在写作过程中,得到同济大学研究生院及混凝土材料研究国家重点实验室领导的大力支持,美国 EG&G Princeton Applied Research Corporation 驻中国代表处的金瑾华女士为本书提供了宝贵的资料,谨致深深的谢意。本书的出版得到国防科技图书出版基金的资助,在此一并表示衷心的感谢。

作 者

序

在经历了约 40 年以后,复阻抗平面在电化学中得到如此广泛的应用,可说是一个奇迹。事实上,应用阻抗的想法起源于 1946 年我在乌法列支大学上一年级的理论物理入门课的时候,在该课程中讲授了一些基本的网络分析。

起初,交流阻抗谱方法主要用于图解,后来,由于交流测量的高度准确性,它被用于数据处理的改进。计算机的应用使这一方法的长处得到最好的发挥,但有时亦使它走入了歧途。这是因“等效电路”的错误思想所致。对于这种情况使我不得不说:“等效电路是可以证明的,但是不可以创造”。

另外,交流阻抗谱方法的重点不应仅仅在对频率的依赖性上,也应注意对直流电位、浓度及 pH 等的依赖关系。

当然,在将来,应用阻抗方法可以在电化学各领域得到许多知识。我相信,这本书对这一方法在中国的传播会有所贡献。

J H Sluyters

乌法列支大学电化学荣誉教授

绪 论

在 20 世纪 50 年代, Delahay 就已经从理论上系统地讨论了用交流方法研究电化学过程动力学的问题。60 年代初, 荷兰物理化学家 J H Sluyters 在实验中实现了交流阻抗谱方法在电化学过程研究上的应用, 成为电化学阻抗谱(EIS)的创始人。与此同时, Smith 等对同一问题从不同的角度来研究, 即在直流稳态的基础上叠加小振幅的交流电压信号, 并观察电流响应的峰值。Smith 的方法被称为交流伏安法或交流极谱法。两种方法得到的结果是一致的。在以后的 30 多年中, 电化学阻抗谱成为交流阻抗谱研究中最活跃和最富有成果的一个分支。近年来, 国际上定期举行电化学阻抗谱的学术会议, 每次会议在理论和应用上都有很多新的进展。

除了电化学以外, 交流阻抗谱在材料和器件研究方面也有着广泛的应用, 尤其在多晶材料如陶瓷等方面。但是由于体系的复杂性, 很多研究还仅仅停留在经验的水平上。近年来, 交流阻抗谱方法在极其复杂的实用体系如水泥和混凝土上也得到了应用, 并且取得了很好的成果。

交流阻抗谱方法除了可用于对上述“物质”的研究外, 还可用于对“系统”的研究。所谓“系统”, 是这样一种研究对象, 我们不关心它是由什么物质组成的, 而只关心它的运动规律, 即它是以怎样的形式来运动的。这些系统可以是一个液压传动系统或者是一个生物学的系统等, 它们的状态随时间不断变化, 因此又称为动态系统。这些动态系统的运动规律往往可用一个以时间为自变量的微分方程或微分方程组来表示。为了便于对它的运动特性进行研究, 我们常用由电阻、电容等元件组成的电路系统来进行电模拟 (electric analog), 只要两者在一定工作范围内的运动规律相同, 就

可以通过对电模拟系统的交流阻抗性质的研究来了解原来动态系统的特性,这是交流阻抗谱方法应用的另一个领域。我们往往可以通过对电模拟系统电路元件的阻抗特性的研究来实现对原来动态系统的最优化。

另外,无论是对于“物质”还是“系统”,都存在一个稳定性问题。交流阻抗谱方法是从实践上研究稳定性的最好方法。如果我们了解了阻抗随频率变化规律的解析表达式,或者知道了阻抗在全部频率范围内随频率变化的实验曲线,就可以根据稳定性的判据很容易地得到“物质”或“系统”的稳定性的条件。

交流阻抗谱方法是一个线性方法,即要求表示系统特性的微分方程是线性微分方程,表现物质电性质的伏安特性呈线性关系。对于线性的伏安特性,正弦波的扰动得到相同频率的正弦波响应。即使是一个非线性系统,只要扰动足够小,其 Taylor 展开的高阶项可以忽略,亦可作为线性近似。至于扰动究竟为多小才合适,要视具体的系统而定。一般来说,只要不出现高次谐波就行。高阻抗系统扰动的振幅稍大一些也无妨,低阻抗系统则扰动的振幅必须小一些。

另外,我们在研究一些物质或系统所进行的过程时,常用两种方法:一种是稳态方法,即观察物质或系统在稳定情况下不同性质之间的联系,这种联系往往不随时间而变化;另一种是暂态方法或称瞬态方法,即观察对物质或系统进行扰动时,物质或系统如何从一种稳态变化到另一种稳态。从一种稳态变化到另一种稳态的过程称为过渡过程。如果扰动 P 随时间变化的规律是已知的,通过对过渡过程的响应随时间变化的规律 $R(t)$ 的测定便可了解物质或系统的性质。无论稳态方法还是暂态方法都是时域方法,即自变量是时间 t 。交流阻抗谱的方法既不是稳态方法,也不是暂态方法,它是在一个稳态下施以小的扰动,是一种准稳态方法。在这种方法中,自变量不是时间而是频率,因此它不是时域方法而是频域方法。时域和频域之间通过 Laplace 变换来联系。因此,就产生了一个有趣的理论问题:如果我们通过对体系进行频域的阻抗谱

测量了解了体系的阻抗特性,是否就可以了解体系的暂态特性?反之,如果体系的暂态特性是已知的,是否可以通过 Laplace 变换来得到它的阻抗谱呢?对于线性动态系统,这是可行的。但对于电化学系统,因为它的线性范围很小(往往只有几毫伏),在实际上还不能实现。

交流阻抗谱还有一个有趣的特性。一般说来,阻抗分成电阻和电抗互相独立的两部分,就像一个矢量具有两个独立的分量一样。但实际上,两者之间存在着深刻的内在联系。只要知道全部频率范围内的电阻曲线,就可以精确地得到该体系的电抗,反之亦然。这是由自然界最基本的规律——因果律所决定的。

总之,经过几十年的发展,交流阻抗谱在理论上的发展已经十分成熟,应用也极广泛,它是人们研究自然界的有力工具。

在本书中,我们将试图对交流阻抗谱的理论和应用进行尽可能全面的阐述。在第一章中叙述了交流电路和阻抗的基本概念和基本规律;第二、三章为阻抗方法在电动力学中应用的基本原理;第四章叙述阻抗方法的理论基础——线性动态系统的传递函数及其性质;第五章讨论从阻抗与传递函数出发研究系统稳定性的方法;第六章为测试原理和数据处理;第七章到第十章分别为交流阻抗方法的各种实际应用,包括在材料研究、表面处理、器件研究和生命科学中的各种应用。

除了第一章为基本概念以外,为了方便不同读者的需要,本书尽量保持各章的独立性,使读者便于阅读。

[G e n e r a l I n f o r m a t i o n]

书名 = 交流阻抗谱原理及应用

作者 =

页数 = 4 2 3

SS号 = 1 0 9 2 6 5 3 9

出版日期 =

书名
版权
正文
封底