

## 用 CR 传输线模型研究涂层/金属体系阻抗谱\*

孙秋霞<sup>1</sup> 张鉴清<sup>1,2</sup> 林昌健<sup>3</sup><sup>1</sup> 浙江大学化学系, 杭州 310027; <sup>2</sup> 中国科学院沈阳金属研究所金属腐蚀与防护国家重点实验室, 沈阳 110015;<sup>3</sup> 厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

**摘要** 根据 CR 传输线模型和 QR 电路之间的关系, 建立了拟合其初值的计算方法, 借助 Z-View 软件, 可求得各元件精确值. 根据电容 ( $C_i$ ) 和电阻 ( $R_i$ ) 随特征频率 ( $f^*$ ) 的分布, 推导了元件相对增量与恒相位角元件 (Q) 指数参数  $n$  的关系, 结果表明, 当  $n$  小于 0.5 时,  $C_i$  比  $R_i$  增加得更快, 从新的角度说明了  $n$  的物理意义及其和界面脱层之间的关系. 作为应用实例, 拟合了不同特征的电化学阻抗谱, 分析了有机涂层/金属腐蚀体系阻抗变化的具体过程, 区分了点蚀和脱层因素对抗谱的影响, 从高阻抗体系同时得到了与不同空隙率有关的涂层电容和电阻值, 并根据涂层体系的不均匀特征探讨了模型结构的物理意义.

**关键词:** 电化学阻抗谱 (EIS), 传输线, 物理意义, 有机涂层

**中图分类号:** O646

用等效电路分析有机涂层/金属体系的 EIS 优点显著<sup>[1]</sup>, 也存在一些问题. 首先, 为较好地拟合谱图, 常需改变电路结构, 而一个谱图又可对多个电路, 需要旁证辅助确定, 增加了应用困难; 第二, 即使改变电路结构, 也仍有不少谱图不能满意拟合并得到合理分析; 第三, 时间常数数目及相应的谱图特征随时间变化, 结构固定的等效电路不能表征其数目增减的中间过程, 影响了数据分析的连续性和可比性; 第四, 目前的分析方法不便于研究有机涂层/金属体系中界面粘结力变化.

为解决上述问题, 作者用多种等效电路拟合分析了不同条件下的 EIS, 发现从形式各异的并联等效电路出发, 根据误差趋势调整元件, 最终都得到一个结构简单、能适应各种 EIS 并明显提高拟合精度和参数变化规律的有限长传输线型等效电路 (CR 电路, 图 1(a)).

CR 电路及其类似的结构在文献中早有出现. Macdonald<sup>[2]</sup> 给出了它与其它电路之间的等价关系; Deflorian 等<sup>[3]</sup> 指出它能相当好地拟合氟聚合物涂层的 EIS, 但物理意义不够明确, 建议不采用; MÉSZÁROS<sup>[4]</sup> 用其解析了金属在酸性体系中伴有中间产物吸附的 EIS, 根据阻抗函数, 认为串联子单元的数目与反应步骤数目有关. 至今, 对 CR 电路

的物理意义及应用的讨论很少.

本文将探讨 CR 电路的物理意义, 说明它在提高有机涂层阻抗谱拟合精度和实际应用方面的突出特点.

## 1 CR 电路的数据处理

CR 电路难于直接拟合, 但可借助 QR 电路 (图 1(b)) 实现. Q 为恒相位角元件, 根据其阻抗定义<sup>[1]</sup> ( $Z_q = (j\omega)^{-n} / Y_0$ ), 分别改变 QR 电路参数  $R_q$ 、 $Y_0$ 、 $n$ , 研究 CR 电路的相应变化, 利用线性拟合法可推出参数间的近似关系.

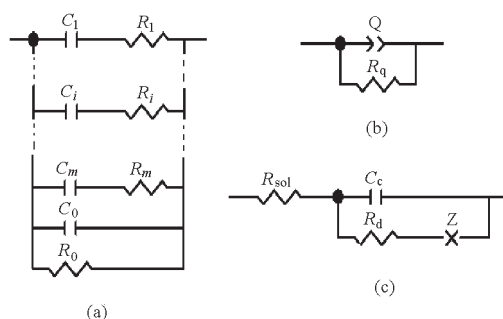


图 1 等效电路

Fig. 1 Electrical equivalent circuits

(a) CR circuit; (b) QR circuit;

(c) Equivalent circuit in most common use

$$R_0 = R_q \quad (1)$$

$$-\lg C_0 = \lg Y_0 - 7(1 - n) \quad (2)$$

$$\lg C_i = -7 + \lg Y_0 + 6.5n + 0.7(1 - n)i \quad (3)$$

$$2 < i \leq 10$$

$$\lg C_i R_i = -6.5 + (-0.2 + 1.32n)i \quad (4)$$

$$0.6 < n \leq 0.95$$

$$\lg C_i R_i = -6.5 + (0.75 - 0.23n)i \quad (5)$$

$$0.3 \leq n \leq 0.6$$

由以上各式可求出 CR 电路参数的初值,参考 EIS 电容范围取 1~4 组  $C_i$ 、 $R_i$  和  $R_0$ 、 $C_0$  代入 Z-View 软件拟合,根据结果插值补充串联子单元至合适精度.由特征频率( $f^*$ )的定义( $2\pi f^* = R^{-1}C^{-1}$ )可作出  $C_i$ 、 $R_i$  随  $f^*$  的分布图.

EIS 有各种作图法,除常用的 Bode 和 Nyquist 曲线外,还有  $Z' \sim \omega^{\pm 1/2}$ ,  $-Z'' \sim \omega^{\pm 1/2}$ ,  $Y' \sim \omega^{\pm 1/2}$ ,  $-Y'' \sim \omega^{\pm 1/2}$ ,  $Y'/\omega \sim -Y''/\omega$ ,  $Z' \sim -\omega Z''$ ,  $Z' \sim -Z''/\omega$ ,  $-\omega Z'' \sim \omega Z'$ ,  $\omega^{1/2}/Y' \sim \omega^{1/2}$ ,  $-\omega^{1/2}/Y'' \sim \omega^{1/2}$  等等,反映的都是电阻和容抗分量的变化,CR 电路在反映这些特点的同时给出了它们随  $f^*$  分布的离散值,这将从新的角度反映体系的信息.

例如,QR 电路具有典型“一个时间常数”谱图的特征,表示存在单一过程,在 CR 电路参数分布中呈现为“一个时间常数组”,组中参数符合如下直线关系式

$$\lg R_i = A' + B' \lg f^* \quad (6)$$

$$\lg C_i = A + B \lg f^* \quad (7)$$

其中

$$B' = \frac{\partial \lg R_i}{\partial \lg f^*} = -n \quad (8)$$

$$B = \frac{\partial \lg C_i}{\partial \lg f^*} = n - 1 \quad (9)$$

$n$  是体系的强度性质,与测量面积值无关; $R_i$  表示过程阻力分量的大小,而  $f^*$  则与过程的速率有关,即  $f^*$  愈小,子过程进行的速率愈小,在一定条件下,

也可说是子过程遇到的“阻力”比较大.(8)和(9)式说明  $n$  是联系过程速率和阻力的一个意义明确的参量,并且可进一步推出

$$\frac{\Delta C_i / C_i}{\Delta R_i / R_i} = \frac{1}{n} - 1 \quad (10)$$

$n=1$  时,无弥散效应; $n=0.5$  时,  $C_i$  和  $R_i$  以相同的速率增加; $n < 0.5$  时,  $C_i$  比  $R_i$  增加的快.Kendig 等<sup>[5]</sup>认为  $n < 0.5$  与横向扩散有关,(10)式明确说明它与有机涂层/金属体系界面脱层的趋势有关.

## 2 实验方法

以 A<sub>3</sub> 钢为基底,分 a、b 两类样品,a 为直径 1 cm 的圆柱体,两组分快干胶和聚乙烯塑管密封侧面,水磨砂纸除锈,最后用 600#金相砂纸抛光;b 为 0.2 cm × 5 cm × 10 cm 的片材,测量面积 13.1 cm<sup>2</sup> (测量装置见文献<sup>[11]</sup>).用 2#、1#、0#刚玉砂布依次打磨表面.所有样品经不同表面处理后,分别用刮涂法制备环氧树脂涂层或用流化床法制备粉末环氧涂层.使用 PGSTAT30 型和 Solartron 1280Z 型电化学仪器在开路电位下分别测量 a、b 样品的阻抗谱.取三电极体系,不锈钢片作对电极,饱和甘汞电极作参比电极.去离子水配置的 0.5 mol · L<sup>-1</sup> NaCl 溶液作腐蚀介质,室温,未除空气.样品具体制备参数及扰动信号幅值见表 1.

## 3 结果与讨论

### 3.1 CR 电路的普适性与涂层状态随时间的变化

不同时间下 a<sub>1</sub> 的 EIS 及其 CR 电路拟和曲线见图 2 (a).尽管谱线特点各异,时间常数数目亦不断变化,均可用 CR 电路满意拟合(元件相对误差 < 10%,方差和 < 0.01).对不同特征 EIS 的普适性是传输线类模型(也可称之为绝对等效电路<sup>[6]</sup>)优于固定结构模型的必然优点,其元件值取决于被测体系的参数,与频率无关.有机涂层/金属体系属于多

表 1 样品制备和测量条件

Table 1 Preparation and measurement conditions of the samples

Sample	Surface pretreatment	Coating	Thickness (μm)	Exposed time	Signal amplitude (mV)
a <sub>1</sub>	silane (KH-550)	epoxy resin	~ 25	0.5 h ~ 230 h	20
b	hot dipping phosphate	powder epoxy	~ 220	3.5 × 10 <sup>-3</sup> d ~ 91 d	10*, 50, 10
a <sub>2</sub>	silane (KH-550)	epoxy resin	~ 30	0.1 h ~ 15 d	20**, 5***
a <sub>3</sub>	scraped with acetone	epoxy resin	~ 30	0.1 h ~ 14 d	20**, 5***

\* Choose on the basis of linearly region in system starting at 3.5 × 10<sup>-3</sup>, 16 and 54 d respectively; \*\* Before cutting coating;

\*\*\* After cutting coating

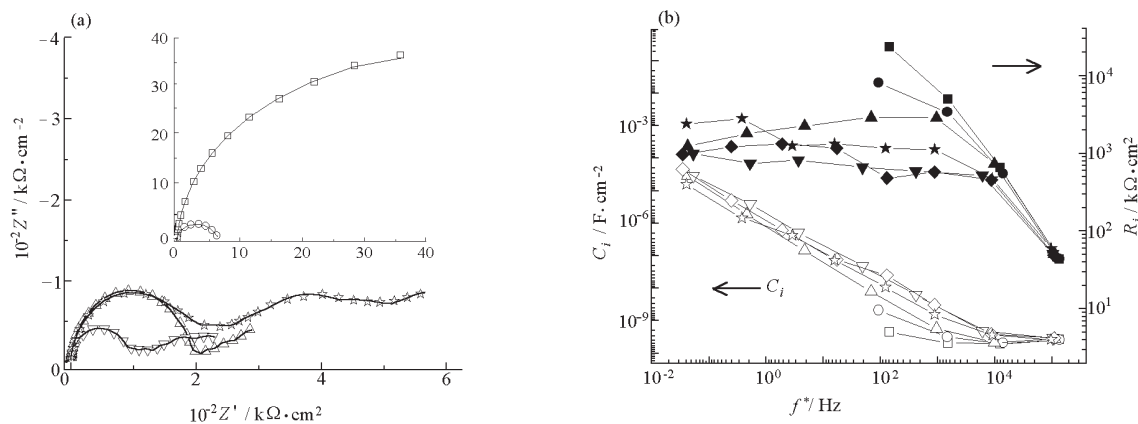


图2 样品 a<sub>1</sub> 的 Nyquist 曲线与相应的 CR 电路处理结果

Fig. 2 The Nyquist diagram of sample a<sub>1</sub> (table 1) and relevant results handled by CR circuit at different immersion times

a) Comparison of the experimental data and its fitting results (solid line), □) 0.5 h, ○) 3.5 h, △) 8 h, ▽) 49 h, ☆) 230 h;  
b) Distribution of  $C_i$  (line + opened symbol) and  $R_i$  (line + filled symbol) vs  $f^*$ , the times for the symbol are same as Fig. 2a

孔电极, 传输线模型比较适合反映此类结构明显不均匀体系的特征. 拟合精度高是评价模型不容忽视的要点, 它是最恰当模型的必要条件, 任何模型都需要与实际体系比较, 以检验其合理程度, 不断提高模型的客观性以及阻抗谱之间的吻合程度也是解谱工作努力的方向.

a<sub>1</sub> 的  $C_i$  和  $R_i$  随  $f^*$  的分布规律见图 2(b). 浸泡 0.5 h, 曲线低频端已偏离高频端直线, 预示即将出现界面信息. 在 3.5 h, 尽管图 2(a) 中 Nyquist 曲线呈单弧, 但此偏离增加, 随后低频信息 (即界面信息) 逐渐增强, 给出与时间常数增加对应的连续性状态变化.

在 8 ~ 49 h, 中低频区域的电容分量随  $f^*$  下降迅速增加, 根据 (9) 式可知对应  $n$  值很小, 出现横向扩散<sup>[5]</sup>, 本文结果不但与文献<sup>[5]</sup>一致, 而且说明这种横向扩散与界面面积 (电容分量) 和过程阻力 (电阻分量) 有关.

在 96 ~ 230 h, 低频  $C_i$  下降, Defloria<sup>[7]</sup> 认为源于涂层的溶胀和变形. 下降较多时, 和水在界面处聚集造成脱层有关, 表面观察证明出现了脱层区域. 脱层也是横向扩散的直接结果, 说明可以利用早期横向扩散特征评价涂层粘结力. 在 230 h, 总阻抗增加, 比较一致的解释是腐蚀产物堵塞了孔洞或缺陷. 此时,  $R_i$  从低频 (对应于界面过程<sup>[8]</sup>) 开始逐渐增加, 说明腐蚀产物首先从反应面积积累, 即速率最小的过程首先被抑制. 阻抗特征仍是三组时间常数, 但低频组的两对元件进入了中频组, 表明不同过程的参数分布范围发生了变化.

$C_0$  在 96 h 之前微有增加 ( $1.73 \times 10^{-10} \sim 1.82 \times 10^{-10} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ ), 说明它是涂层完整部分的电容, 其数值随吸水量的增加而增加, 但也受完整涂层面积减小等因素的影响.  $R_0$  表示连通界面微孔的电阻与腐蚀电阻的串联, 微孔比表面大, 和水分子作用强, 容易被涂层溶胀和腐蚀产物堵塞, 故  $R_0$  的数值随浸泡时间延长先降后增 ( $7.76 \times 10^3 \rightarrow 2.57 \rightarrow 6.67 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

### 3.2 CR 电路与涂层渗水率

对只能在高频范围采集稳定数据的涂层, 渗水率是重要指标. 可从 EIS 得出涂层电容, 用 Brasher-Kingsbury (B-K) 经验公式<sup>[9]</sup> 计算涂层吸水量. 为满足公式条件 (含水量低并分布均匀), 多采取短期、快速测量以得到有规律的数据 (如 2 h 或 1 d 内完成). 本文以浸泡 90 余天的环氧粉末涂层 b 为例, 说明 CR 电路可以从 QR 电路无法利用的 EIS 数据中提取有用信息.

图 3 给出 CR 电路参数及其对应的 QR 电路中唯一变化规律的参数  $Y_0$  随时间的变化. CR 电路中 6 个参数均变化规律. 其中  $C_0$  缓慢增加, 据其求得饱和体积吸水量为 5% (质量分数), 与文献报道的 4% 接近<sup>[10]</sup>, 说明  $C_0$  是无明显缺陷的完整涂层的电容.  $C_1$  与  $C_2$  数值相近, 表示孔隙与金属基底间未穿透部分涂层的电容, 1 d 后其数值不断增加, 表示对应涂层不断减薄, 面积不断增加;  $R_1$  和  $R_2$  分别为其上孔隙的电阻, 随时间逐渐减小, 这与孔隙的横截面积增加、曲折度减小有关.  $R_0$  意义与 3.1 中所述相同, 16 d 后涂层表面观察到微量红棕色沉积物, 开

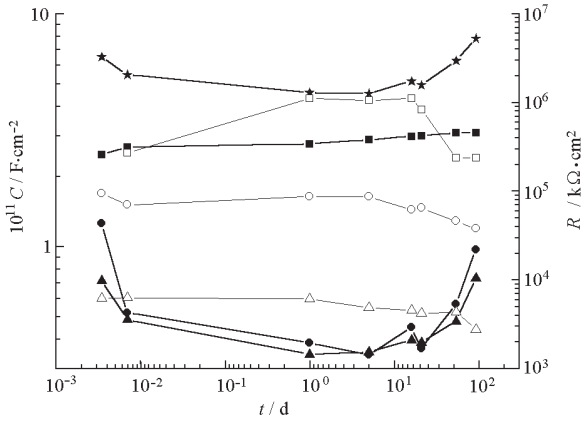


图 3 样品 b 的 CR 和 QR 电路参数随时间的变化

Fig. 3 Functions of parameters in CR and  $Y_0$  in QR circuits vs exposure time of sample b

□)  $R_0$ , ○)  $R_1$ , △)  $R_2$ , ■)  $C_0$ , ●)  $C_1$ , ▲)  $C_2$ , ★)  $Y_0$

路电位在  $-241 \sim -367$  mV 之间波动, 证明涂层出现连通界面的微孔.  $Y_0$  随时间先降后增, 变化趋势和  $C_1$ 、 $C_2$  相同, 但数值较大, 说明是一个受局部缺陷影响显著的宏观参量, 故在  $n$  明显偏离 1 时, 不能用于 B-K 公式计算吸水量.

### 3.3 CR 电路与涂层孔底腐蚀及其界面脱层

孔底腐蚀、界面脱层是影响涂层性能的基本因素, 得到各因素的阻抗分量及其变化趋势至关重要. 目前, 这些借助显微镜和剥离涂层很容易看到的差别, 在 EIS 图上并无法直接鉴别. 例如, 硅烷处理表面的样品  $a_2$  粘结力强, 但处理过程涉及水溶液, 条件不当会形成微小蚀点, 腐蚀产物的机械应力及析氢又增大了涂层的固有缺陷<sup>[5]</sup>;  $a_3$  用丙酮除油后直接涂覆环氧, 界面粘结力差, 但无蚀点. 二者的 Nyquist 和 Bode 曲线互相交叠,  $a_3$  的阻抗模值更大,

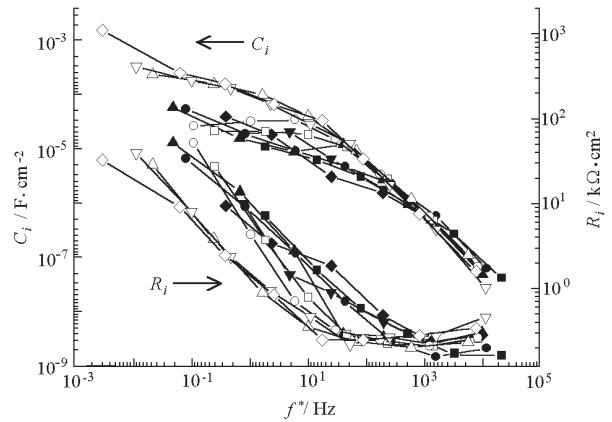


图 4 比较划断涂层后  $a_2$  和  $a_3$  的参数  $C_i$ 、 $R_i$  随  $f^*$  分布随时间的变化

Fig. 4 Distribution of  $C_i$  and  $R_i$  vs  $f^*$  on both simple  $a_2$  and  $a_3$  at different times after cutting coating

$a_2$ : ■) 0.1 h, ●) 1.5 h, ▲) 23 h, ▼) 56 h, ◆) 105 h

$a_3$ : □) 0.1 h, ○) 1.5 h, △) 23 h, ▽) 56 h, ◇) 105 h

似乎硅烷处理使性能变差. 为强化横向渗透, 突出界面差异, 10 d 后用双面刀片将涂层从中部沿直径线划断, 尽管  $a_3$  在 Bode 曲线上最高相位角对应频率下降、模值在中频区间明显较小, 但 Nyquist 曲线依然混在一起, 与腐蚀和界面粘结力直接关联的信息在阻抗谱上仍不够明确, 难以量化.

CR 电路分析两样品的结果差异明显, 尤其是划断涂层后, 参数数值在  $f^*$  分布图上中频区明显不同(见图 4),  $a_2$  的  $R_i$  较大、 $C_i$  较小,  $a_3$  的则反之. 根据(9)式, 在  $10 \sim 1000$  Hz 的中频区间, 可以求得  $A$  ( $f^* = 1$  时  $C_i$  的外推值)、 $B$ 、对应  $n$  值, 结果列于表 2. 从表中可以看出, 当  $f^* = 1$  时,  $a_3$  的  $C_i$  几乎比

表 2 根据  $C_i$  和  $R_i$  随  $f^*$  的分布以及  $R_0$  的二级分析结果

Table 2 Secondary analysis results according  $C_i$  and  $R_i$  vs  $f^*$  as well as  $R_0$

$t/h$	$a_2$				$t/h$	$a_3$			
	$-A$	$-B$	$n$	$D\%$		$-A$	$-B$	$n$	$D\%$
3.3*	-	-	-	$4.34 \times 10^{-4}$	3.3*	-	-	-	$1.28 \times 10^{-5}$
16.6*	-	-	-	$6.51 \times 10^{-4}$	16.7*	-	-	-	$4.44 \times 10^{-4}$
0.1**	4.490	0.554	0.446	0.87	0.1	3.541	0.842	0.158	0.59
1.2	4.769	0.403	0.597	0.58	1.5	3.552	0.884	0.116	0.72
22	4.710	0.224	0.776	1.08	23	3.524	0.874	0.126	0.89
56	4.532	0.549	0.451	1.12	56	3.962	0.404	0.596	1.12

$A$ : the intercept in equation (7), obtained by the extrapolation of  $\lg C_i$  at  $f^* = 1$ ;  $B$ : the slope in equation (7), its meaning is revealed in equation (9);

$n$ : the exponent of the angular frequency ( $\omega$ ) in constant phase element ( $Q$ );  $D\%$ : the percentage of corrosive area in coating sample;

\* time before cutting coating; \*\* time started after cutting coating



$a_2$  的大 10 倍, 对应于严重脱层; 其  $n$  值比  $a_2$  的小 3 ~ 5 倍, 说明存在较强的横向扩散. 56 h 后二者  $n$  值趋近, 说明浸泡时间太久, 腐蚀等各种因素使体系变得复杂, 以  $n$  作判据, 结论不如初期明确. 另外, 由于  $n$  与  $C_i$  和  $R_i$  的相对变化率有关, 从而对多种因素的变化十分敏感, 故其数值容易波动.

根据  $D\%$  (涂层腐蚀面积率) =  $S_d/S = R_0/R_p$ , 其中  $S_d$  是涂层缺陷底部的腐蚀面积、 $S$  是金属基底的总面积、 $R_p$  是金属基底的极化电阻, 可以计算腐蚀面积率  $D\%$  (见表 2). 由于  $a_2$  存在腐蚀点, 故初始腐蚀面积较大, 涂层划断后,  $a_2$  的腐蚀面积依然较大. 随时间延长, 两者腐蚀面积逐渐增加并趋于相同, 说明  $D\%$  的数值与样品状态以及涂层划断前后的对应关系是合理的, 间接验证了前述  $R_0$  的物理意义.

### 3.4 CR 电路模型的物理意义探讨

在有机涂层/金属体系中, 最常用基本等效电路如图 1(c), 其中  $R_{sol}$ 、 $C_c$ 、 $R_d$ 、 $Z$  分别表示溶液电阻、涂层电容、孔隙电阻、与界面性质和过程有关的阻抗.  $Z$  的具体形式与被测体系有关, 许多等效电路因之而不同. 涂层体系结构的不均匀性导致其性能难以用结构固定的等效电路清楚表征, 应用 CR 电路模型可以避免这种困难, 并从不同频率区域的 CR 电路结构分析涂层状况.

#### 3.4.1 高频区的物理意义分析

涂层中结构致密的部分(水在其中均匀分散, 不能形成聚集体)电容很小, 阻抗很大, 外部溶液电阻可忽略不计, 表现为一个独立的小电容 ( $C_0$ ); 涂层中尺寸稍大的微孔, 假如水可以在其中形成连续相, 并且不断向涂层内部渗透, 会表现为具有一定数值的孔电阻(与孔外的溶液电阻合二为一), 而孔与金属基底之间未被水渗透的涂层表现为电容, 它与其上孔电阻为串联关系; 由于孔隙大小、渗透程度具有一定分散性, 因而出现具有离散值的 CR 串联子结构, 它们和完整涂层彼此之间为并联关系.  $R_0$  是贯穿涂层的孔隙具有电阻, 与它串联在一起的电容阻抗可以忽略不计. 另外, 由以上分析可知涂层外部溶液电阻通常难以确定.

#### 3.4.2 中低频区的物理意义分析

中低频区域出现频响信息表示出现了穿透涂层的孔隙, 在界面发生了腐蚀反应和扩散过程. 显然, 腐蚀反应发生在涂层穿孔的底部, 因而, 孔电阻必然和界面反应阻力构成串联关系. 应注意的是:

穿透涂层并在底部发生腐蚀的孔是少数, 具有一定的弥散性, 大部分涂层仍处于孔电阻与其下涂层电容串联的状态. 因而, 高频 CR 并联子结构仍然存在, 数值变化而意义不变.

总之, 电路的整体并联特征反映了宏观体系的不均匀性, CR 串联子结构则是交流阻抗的基本特征. 根据阻抗的因果性条件, 体系的特征参数决定体系的频率响应特性, 从而决定了 CR 电路参数随特征频率的分布.

虽然, CR 电路可以通用于具有不同时间常数的多种体系, 但参数的具体物理意义仍需结合体系特点、样品制备、测量条件等讨论, 正如利用核磁共振谱推定分子结构需要许多相关资料一样, 不能仅凭 EIS 判断被测体系的结构. 但是我们的工作表明, CR 电路模型能够较多地从中获取有规律的信息, 对研究工作极为有助.

## 4 结 论

(1) CR 电路可以精密拟合有机涂层体系的 EIS, 给出与  $f^*$  有关的  $C$ 、 $R$  离散分布值, 从而较为清晰地阐释了不同频率区 EIS 特征的物理意义, 目前部分参数可以定量.

(2) 根据 CR 和 QR 电路的关系, 推出了  $Q$  的指数  $n$  与  $C_i$ 、 $R_i$  相对变化率的关系, 这有助于评价涂层界面的粘结力, 并从新的角度解释了  $n$  的物理意义.

(3) CR 电路适应各种不同特征的阻抗谱, 对于研究、比较不同类型涂层及其渗透、孔底腐蚀、界面脱层等随时间的变化很有效.

致谢 感谢林薇薇、顾苏民、田中群、孙世刚、叶美琪等专家对本文工作的帮助.

## References

- 1 Cao, C. N.; Zhang, J. Q. An introduction to electrochemical impedance spectroscopy. Peking: Science Press, 2002: 154 [曹楚南, 张鉴清. 电化学阻抗谱导论. 北京: 科学出版社, 2002: 154]
- 2 Macdonald, J. R. Space charge polarisation, In: Kleitz, M.; Dupuy, J. ed. Electrode processes in solid state ionic, Dordrecht-holland: D. Reidel Publishing Company, 1976: 166
- 3 Deflorian, F.; Fedrizzi, L.; Bonora, P. L. *Progress in Organic Coatings*, **1993**, **23**: 73
- 4 MÉSZÁROS, L. *ACH-Models in Chemistry*, **1995**, **132**: 6
- 5 Kendig, M.; Mansfeld, F.; Tsai, S. *Corros. Sci.*, **1983**, **23**(4): 317

- 6 Tian, Z. W. Research method of electrochemistry. Beijing: Science Press, 1984: 332 [田昭武. 电化学研究方法. 北京: 科学出版社, 1984: 332]
- 7 Deflorian, F.; Fedrizzi, L.; Rossi, S.; Bonora, P. L. *Electrochimica Acta*, **1999**, *44*: 4243
- 8 Bonnel, K.; Le Pen, C.; Pèbère, N. *Electrochimica Acta*, **1999**, *44*: 4259
- 9 Brasher, D. M.; Kingsbury, A. H. *J. Appl. Chem.*, **1954**, *4*: 62
- 10 Miškovic-Stankovic, V. B.; Drazic, D. M.; Kacarevic-Popovic, Z. *Corros. Sci.*, **1996**, *38*: 1513

## Interpretation of Electrochemical Impedance Spectroscopy in Coating/Metal System by CR Transmission Line Model\*

Sun Qiu-Xia<sup>1</sup>    Zhang Jian-Qing<sup>1,2</sup>    Lin Chang-Jian<sup>3</sup>

(<sup>1</sup> Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou 310013; <sup>2</sup> State Key Laboratory for Corrosion and Protection of Metal, Institute of Metal Research, The Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016; <sup>3</sup> State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surfaces, Xiamen University, Xiamen 361005)

**Abstract** According to the relationship between CR transmission line model (CR circuit) and QR circuit, an approach to calculate the initial value for fitting the former was found. Then, accurate values of its all elements could be obtained by using Z-View software. Based on the distribution of capacitance ( $C_i$ ) and resistance ( $R_i$ ) vs. characteristic frequency ( $f^*$ ), the function of the relative increment of its elements vs. the CPE (constant phase element)-power  $n$  could be drawn out. It showed that  $C_i$  value increased more quickly than that of  $R_i$  when  $n < 0.5$ , so the physical meaning of  $n$  and its connection with the delamination at the coating/metal interface were interpreted from a new standpoint. As examples of application, the fit of several different types of electrochemical impedance spectroscopy, the inspection of the evolution of impedances in organic coating/metal system with time, discrimination of the effects of corrosion and delamination on the impedance, as well as the simultaneous estimation of capacitance and resistance of coating with various interspace from high impedance system were performed. Finally, the physical meaning of the CR circuit in organic coatings system was discussed for the heterogeneous characteristics of organic coating.

**Keywords:** Electrochemical impedance spectroscopy (EIS), Transmission line, Physical meaning, Organic coating