

# 固体电解质与电极之间界面的分数维模型及其频率响应

俞文海 丁屹

中国科学技术大学材料科学与工程系

1988 年 4 月 19 日收到

本文提出了固体电解质与电极之间界面的分数维模型,讨论了分数维界面的频率响应,解释了测量系统中出现的表达式为  $Z_p = A(i\omega)^{-p}$  的恒相角 (CPA) 阻抗现象,得出指数  $p$  与分数维维数  $D$  的关系为  $p = (4 - D)/2$ , 并与前人提出的分数维模型进行了比较。

## 一、引 言

固体离子学是一门新兴的学科,它是研究固体电解质的物理、化学性质及其应用的一门综合性学科,电学性质则是固体电解质最重要的物理性质。

研究固体电解质电学性质的固体测量盒系统是一个复杂的系统,其中许多物理过程都会影响基本的电学性质。对固体测量盒阻抗有贡献的主要有体电解质阻抗、电解质/电极界面阻抗、测量引线的阻抗和空盒的阻抗,而关于电解质/电极界面的阻抗,常见的类型有近似阻塞电极过程、活化电极过程、扩散控制电极过程,以及 CPA 阻抗<sup>[1]</sup>。

对许多固体测量盒系统都观察到 CPA 阻抗,其数学表达式为

$$Z_p = 1/Y_p = A_p(i\omega)^{-p}. \quad (1)$$

式中常数  $A_p$  和  $p$  与频率  $\omega$  无关,  $|p| < 1$ 。CPA 阻抗的阻抗图示于图 1 中。

CPA 阻抗现象长期未能得到很好的物理解释。在过去 10 年里,人们已经发现 (1) 式中的指数  $p$  与电解质/电极界面的粗糙程度有关<sup>[2-5]</sup>。当界面足够光滑时,  $p$  趋近于 1。近年来, Le Mehaute<sup>[6]</sup>, Liu<sup>[7]</sup> 和 Nyikos, Pajkossy<sup>[8]</sup> 分别提出了电解质/电极界面的分数维模型,用以解释 CPA 阻抗现象。他们认为,界面不是良好的二维图形,凹凸不平,呈自相似 (self-similar) 结构,是一个分数维图形。

他们得出 (1) 式中的指数  $p$  与分数维维数  $D$  的关系分别为

$$p = 1/D, \quad (2)$$

$$p = 3 - D, \quad (3)$$

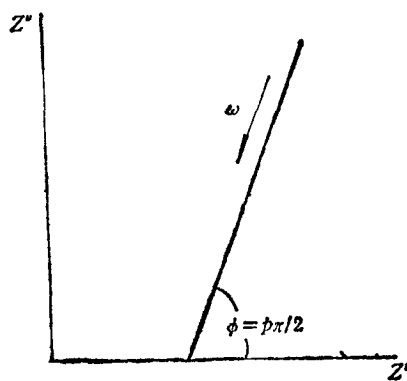


图 1 CPA 阻抗的复阻抗谱图

$$\rho = 1/(D - 1). \quad (4)$$

(2)式中的  $D$  满足  $1 < D < 2$ , (4) 式中的  $D$  满足  $2 < D < 3$ .

本文将从另一角度提出电解质/电极界面的分数维模型, 导出 CPA 阻抗与频率的依赖关系(1)式以及指数  $p$  与分数维维数  $D$  的关系, 并和前人提出的模型进行比较.

## 二、电解质/电极界面的分数维模型

分数维图形是一种类似的结构在所有显微尺度上都存在的图形. 分数维的物理意义为: 在不同的显微放大倍数下, 物体表现为自相似结构.

图 2 给出一个分数维图形的例子. 对一个等边三角形, 将每边中点连接起来形成四个较小的等边三角形, 将中间的一个弃去. 然后, 对留下的较小的等边三角形, 再将其每边中点连接起来, 形成更小的等边三角形. 依此类推, 重复下去. 这样得到的图形称为 Sierpinski 垫片. 这种结构的特点是其质量(或面积)依赖于度量尺度  $L$ . 取最小的等边三角形的长度  $L = 1$ , 质量  $M = 1$ , 则在此度量尺度下, 密度  $\rho \sim M/L^2 = 1$ ; 考虑稍大的等边三角形,  $L = 2$ ,  $M = 3$ , 所以  $\rho \sim 3/4$ ; 依此类推, 当  $L = 2^n$  时,  $M = 3^n$ ,  $\rho \sim (3/4)^n$ , 此处  $n$  为整数, 代表度量尺度大小的层次. 可见, 尺度越大, 密度(或有效面积)越小. 若定义密度  $\rho \sim L^{d_f - d}$ ,  $d_f$  为截面分数维维数,  $d = 2$  为二维维数, 则  $d_f = \ln M / \ln L$ . 对于 Sierpinski 垫片, 得  $d_f = \ln 3 / \ln 2 \approx 1.6$ , 其密度与尺度的关系如图 3 所示.

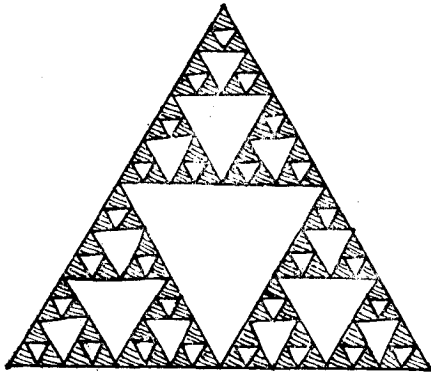


图 2 Sierpinski 垫片分数维示意图

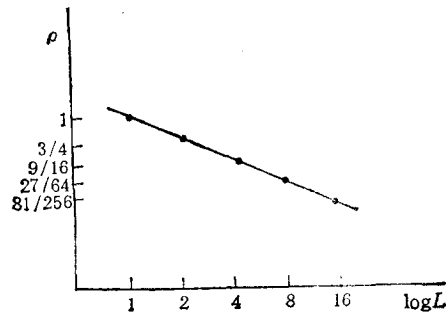


图 3 Sierpinski 垫片密度与度量尺度的关系

自 1977 年 Mandelbrot<sup>[9]</sup> 提出分数维图形概念以来, 许多新见解相继提出. 事实上, 自然界中存在着许多的分数维形式. 煤烟、胶体和某些高聚物似乎都具有分数维形态. 空气泡在油中的运动, 某些晶体的生长也显示出分数维形态. Pfeiffer 等人<sup>[10-12]</sup>指出, 催化剂的表面也是一种分数维形态, 其分数维维数可由表面上吸附的单原子层的原子数确定, 吸附原子起着度量尺度的作用, 原子越小, 有效面积越大.

电解质/电极界面在宏观上看来是二维平面, 但实际上, 在小尺度上是凹凸不平的. 我们认为, 此种界面是自相似的, 呈分数维形态. 为了理解这一模型, 取图 2 所示的分数维图形表示界面处的截面, 图 2 中阴影部分为电解质表面凸出的被截部分. 设截面分数

维数为  $df$ , 而截面部分是伸入电极所致, 所以界面的分数维数为  $D = d_j + 1$ .

将界面分成许多小单位成分, 则界面导纳可写为

$$Y = \sum_j \frac{i\omega C_j}{1 + i\omega R_j C_j} \quad (5)$$

式中  $R_j, C_j$  分别表示电解质小体积块的电阻和对应的电解质/电极界面小面积块的电容.

我们将测量系统空间的线度  $l$  放大  $r$  倍, 由于导纳  $Y$  为宏观量, 而界面表现为二维的, 故由标度定律有

$$Y(r l, \omega) = r^2 Y(l, \omega). \quad (6)$$

由于界面处的面积元变化  $r^D$  倍, 故电容变化为

$$C_j(r l) = r^D C_j(l). \quad (7)$$

由于截面面积变化  $r^{d_j} = r^{D-1}$  倍, 故

$$R_j(r l) = \frac{r}{r^{D-1}} R_j(l) = r^{2-D} R_j(l). \quad (8)$$

将(7),(8)两式代入(5)式, 得

$$\begin{aligned} Y(r l, \omega) &= \sum_j \frac{i\omega C_j(r l)}{1 + i\omega R_j(r l) C_j(r l)} \\ &= \sum_j \frac{i\omega C_j(l) r^D}{1 + i\omega r^{2-D} R_j(l) C_j(l) r^D} \\ &= r^{D-2} \sum_j \frac{i(\omega r^2) C_j(l)}{1 + i(\omega r^2) R_j(l) C_j(l)} \\ &= r^{D-2} Y(l, \omega r^2). \end{aligned} \quad (9)$$

比较(6)式和(9)式, 可得

$$\frac{Y(l, \omega r^2)}{Y(l, \omega)} = r^{4-D}. \quad (10)$$

满足(10)式的方程为

$$Y = A(i\omega)^p, \quad (11)$$

式中  $A$  和  $p$  为常数, 且  $p$  满足

$$p = (4 - D)/2. \quad (12)$$

类似于文献[8]的讨论, 常数  $A$  与界面维数无关.

(11)式和(1)式是完全一致的. 至此, 依据电解质/电极界面的分数维模型, 我们得出了 CPA 阻抗现象的表达式, 且指数  $p$  由分数维维数  $D$  唯一决定.

### 三、讨 论

#### 1. 极限情况

由于电解质/电极分数维界面维数  $D$  满足  $2 < D < 3$ , 故由(12)式可知指数  $p$  满足  $1/2 < p < 1$ ; 当界面十分粗糙时,  $D \rightarrow 3$ , 则  $p \rightarrow 1/2$ , 阻抗表达式同扩散控制电极过

程的 Warburg 阻抗表达式一样;当界面十分光滑时,  $D \rightarrow 2$ ,  $p \rightarrow 1$ , 即界面阻抗虚部正比于测量频率的倒数, 而实部趋于零, 这是理想界面情况。

## 2. 与 Nyikos, Liu 等人的模型比较

Le Mehaute<sup>[6]</sup> 的分数维为电极表面凸出部分, 类似于图 2 中的阴影区域, 其分数维维数  $D$  对应于本文中的  $d_i$ , 因此, 界面的维数应为  $D + 1$ 。所以, (2) 式等价于 (4) 式, 即 Le Mehaute 的模型与 Nyikos 的模型<sup>[8]</sup> 一致。

在我们推导过程中将测量系统空间放大  $r$  倍时, 若不考虑界面的分数维, 而将它看成一个平面, 则界面处面积元的变化为  $r^2$  倍, 于是 (8) 式变为

$$R_i(rl) = \frac{r}{r^2} R_i(l) = r^{-1} R_i(l). \quad (13)$$

将 (7), (13) 两式代入 (5) 式, 得

$$\begin{aligned} Y(rl, \omega) &= \sum_i \frac{i\omega C_i(rl)}{1 + i\omega R_i(rl) C_i(rl)} \\ &= \sum_i \frac{i\omega r^D C_i(l)}{1 + i\omega r^{-1} R_i(l) C_i(l) r^D} \\ &= r Y(l, \omega r^{D-1}). \end{aligned} \quad (14)$$

比较 (6) 式和 (14) 式, 得

$$\frac{Y(l, \omega r^{D-1})}{Y(l, \omega)} = r. \quad (15)$$

满足 (15) 式的方程为  $Y = A(i\omega)^p$ , 与 (11) 式一致, 但这里  $p = 1/(D - 1)$ 。由此, 我们得出了 Nyikos 的指数  $p$  与界面分数维维数  $D$  的关系式 (4)。可见, Nyikos 的界面分数维模型的不足之处在于忽略了分数维界面对小体积元电阻的影响。

若我们取电阻计算公式  $R = \rho \frac{l}{S}$  中的  $S$  为分数维界面面积, 则在测量系统空间放大  $r$  倍时, 面积变化  $r^D$  倍, 于是 (8) 式变为

$$R_i(rl) = r^{1-D} R_i(l). \quad (16)$$

将 (7), (16) 两式代入 (5) 式, 得

$$\begin{aligned} Y(rl, \omega) &= \sum_i \frac{i\omega r^D C_i(l)}{1 + i\omega r^{1-D} R_i(l) C_i(l) r^D} \\ &= r^{D-1} Y(l, \omega r). \end{aligned} \quad (17)$$

比较 (6), (17) 两式可得

$$\frac{Y(l, \omega r)}{Y(l, \omega)} = r^{3-D}. \quad (18)$$

满足 (18) 式的方程同样是  $Y = A(i\omega)^p$ , 但这里指数  $p$  与界面分数维维数  $D$  的关系为  $p = 3 - D$ 。这正是 Liu 模型所得出的结果。

由此可见, 本文提出的分数维界面模型可以概括 Liu 和 Nyikos 等人的模型, 能更确切地体现界面分数维对其阻抗性质的影响。

### 3. 关于度量尺度

对图 2, 我们已得出结论: 当尺度  $L$  增大时, 有效面积减小,  $\rho \sim L^{d_1-d}$ . 但是, 实际上当尺度相当大时, 总要出现  $\rho$  趋于常数的情况. 这可以解释如下: 对于实际的界面, 当尺度相当大时, 不可能出现大面积的空缺. 亦即当尺度相当大时, 图 2 上较大的空白三角形将不再存在. 于是可以按下述方法构成新的截面图. 将图 2 中间的大空白三角形用相邻的一个等大的带有阴影的三角形填入, 于是图上的大空白三角形消失了, 而出现四个次大的空白三角形; 再将这四个次大的空白三角形用与其相邻的等大的带阴影的三角形填入, 这四个次大的空白三角形又消失了, 于是得到图 4 所示的图形. 这是一个以六角形为单元的周期重复的图形, 此时, 我们看到, 当尺度  $L \geq 4$  时,  $\rho$  为常数, 不再随  $L$  的增大而变, 表现出与一般二维均匀系统无异的性质. 于是, 与图 3 对应, 可作出  $\log \rho - \log L$  图, 如图 5 所示.

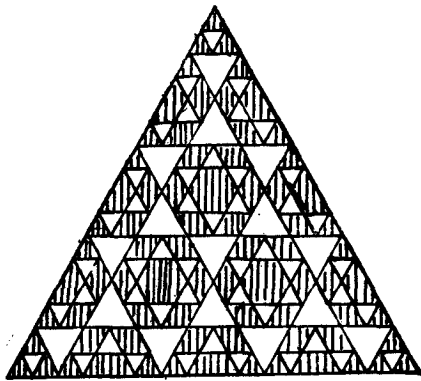


图 4 一个小尺度时表现为分数维图形, 大尺度时为二维图形的例子

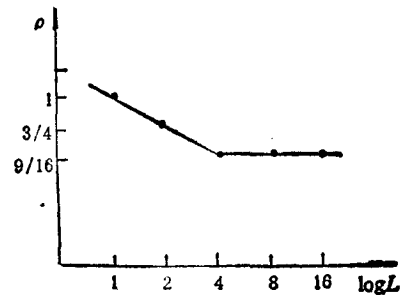


图 5 相应于图 4 的分数维图形密度与度量尺度的关系

仿此, 对我们所考虑的电解质/电极界面, 当尺度相当大时, 界面表现为良好的二维均匀系统, 只在  $L$  较小时, 表现为分数维结构.

由分数维过渡到二维结构可能有一个过渡区域. 为了简化, 假设  $L_0$  为分数维与二维结构的分界点,  $\omega_0$  为与  $L_0$  对应的测试频率. 由(11)式知,  $\omega$  增大使  $Y$  增大; 由(6)式知,  $l$  增大也使  $Y$  增大, 可见  $\omega$  的增大等价于  $l$  的增加.  $l$  是系统空间的尺度, 它的增大又等价于度量尺度的减小. 因此,  $\omega$  的增大等价于度量尺度  $L_1$  的减小. 反之亦然. 于是, 当  $\omega > \omega_0$  时, 出现  $L_1 < L_0$  的情况. 此时, 界面可看作是二维图形,  $D = 2$ ,  $p = 1$ ; 界面阻抗的表达式变为  $Y(\omega) = Ai\omega$ .

由此可见, 测试频率  $\omega$  起着探测界面结构的度量尺度的作用.  $\omega$  越小, 度量尺度就越大. 如果我们注意到  $\omega \sim 1/\lambda$ , 似乎可以认为测试信号的波长代表着度量尺度.

### 4. 模型的验证与其它可能性应用

本文得出的界面阻抗与频率的依赖关系式中指数  $p$  与分数维界面维数  $D$  的关系尚有

待于实验验证, 这需要各自独立地测出指数  $p$  及分数维维数  $D$ .  $D$  可通过吸收方法或光学方法测出<sup>[7]</sup>. 需要指出的是, 如果这种  $p$  与  $D$  之间的关系是正确的, 则通过界面阻抗谱的测量, 可以很方便地求得界面的分数维维数.

本文提出的模型或许也适用于  $1/f$  噪声情况, 即  $1/f$  噪声或许产生于金属和半导体的晶界及金属-金属、金属-半导体、半导体-半导体结.

#### 四、结 论

1. 本文认为电解质/电极界面呈分数维形态, 并依据标度律得出了 CPA 阻抗关系式  $Y = A(i\omega)^p$ , 式中指数  $p$  与分数维界面维数  $D$  的关系为  $p = (4 - D)/2$ .

2. 本文提出的模型可以概括前人提出的几种模型, 能较好地体现界面的性质, 具有更一般的意义.

3. 测试频率起着探测界面的度量尺度的作用, 频率越小, 度量尺度越大. 对于实际材料, 有一个临界尺度  $L_0$ , 当频率很小对应的度量尺度  $L_1 < L_0$  时, 界面可视为二维平面, 分数维结构失去作用, 此时界面导纳  $Y \sim (i\omega)$ .

[1] P. Hugenmuller 主编, 固体电解质, 陈立泉等译, 科学出版社, (1984), 131—157 页.

[2] R. de Levie, *Electrochimica Acta*, 10(1965), 113.

[3] P. H. Bottelberghs and G. H. J. Broers, *J. Electroanal. Chem.*, 67(1976), 155.

[4] R. D. Armstrong and R. A. Burnham, *ibid.*, 72(1976), 257.

[5] J. B. Bates, J. C. Wang and Y. T. Chu, *Solid State Ionics*, 18 & 19 (1986), 1045.

[6] A. Le Mehaute and G. Crepy, *ibid.*, 9 & 10 (1983), 17.

[7] S. H. Liu, *Phys. Rev. Lett.*, 55(1985), 529.

[8] L. Nyikos and T. Pajkossy, *Electrochim. Acta*, 30(1985), 1533.

[9] B. B. Mandelbrot, *Fractals: Forms, Chance and Dimension* (Freeman, San Francisco, 1977).

[10] P. Pfeiffer and D. Avnir, *J. Chem. Phys.*, 79(1983), 3566.

[11] D. Avnir, D. Farin and P. Pfeiffer, *ibid.*, 79(1983), 3566.

[12] P. Pfeiffer, D. Avnir and D. Farin, *Surf. Sci.*, 126(1983), 569.

## FRactal Model of the Interface Between Electrolyte and Electrode and Its Frequency Response

YU WEN-HAI DING YI

*Department of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei*

(Received 19 April 1988)

### ABSTRACT

A fractal model of the interface between electrolyte and electrode has been proposed. The ac frequency response of the interface is discussed. The phenomenon of the constant phase angle (CPA) impedance expressed by  $Z_p = A(i\omega)^{-p}$  discovered in the measurements is explained. A relation between the exponent  $p$  and the dimension  $D$  of the fractal interface  $p = (4-D)/2$  is obtained and compared with those suggested by others previously.