

材料科学与工程

三元电极材料制备及电化学性能测试

交流阻抗和扩散系数分析



河北科技大学

目录

- 交流阻抗测试分析介绍
- 简单电路的交流阻抗
- 电极系统的交流阻抗
- 电荷扩散混合控制交流阻抗
- 利用EIS求扩散系数

一.交流阻抗测试分析介绍

交流阻抗法:

以小振幅的正弦波电势(或电流)为扰动信号,使电极系统产生近似线性关系的响应,测量电极系统在很宽频率范围的阻抗谱,以此来研究电极系统的方法就是电化学阻抗谱(Electrochemical Impedance Spectroscopy -- EIS), 又称交流阻抗法(AC Impedance)。

电极过程模拟:

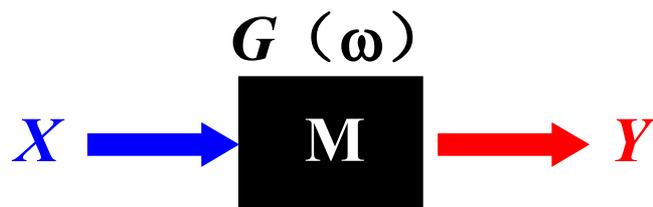
电极过程模拟为由电阻与电容串、并联组成的等效电路,并通过阻抗图谱测得各元件的大小,来分析电化学系统的结构和电极过程的性质等。

注: 电极电势的振幅限制在10mV以下, 更严格时为5mV以下



一.交流阻抗测试分析介绍

电化学系统的交流阻抗的含义：



给黑箱（电化学系统M）输入一个扰动函数X，它就会输出一个响应信号Y。用来描述扰动与响应之间关系的函数，称为传输函数G(omega)。若系统的内部结构是线性的稳定结构，则输出信号就是扰动信号的线性函数。

$$Y=G(\omega)X$$



一.交流阻抗测试分析介绍

$$Y/X=G(\omega)$$

- 如果 X 为角频率为 ω 的正弦波电流信号，则 Y 即为角频率也为 ω 的正弦电势信号，此时，传输函数 $G(\omega)$ 也是频率的函数，称为频响函数，这个频响函数就称之为系统 M 的**阻抗**（impedance），用 Z 表示。
- 如果 X 为角频率为 ω 的正弦波电势信号，则 Y 即为角频率也为 ω 的正弦电流信号，此时，频响函数 $G(\omega)$ 就称之为系统 M 的**导纳**（admittance），用 Y 表示。

阻抗和导纳统称为阻纳，用 G 表示。阻抗和导纳互为倒数关系。



一.交流阻抗测试分析介绍

交流电压的几种数学表示式:

正弦波交流电电压随时间作正弦波变化的表示式:

$$V = V_m \sin \omega t$$

交流电压作为矢量在复数平面中可以表示为:

$$V = V_m \cos \omega t + jV_m \sin \omega t$$

根据欧拉公式用指数形式表示复数时则为:

$$V = V_m e^{j\omega t}$$



二.简单电路的交流阻抗

纯电阻

由纯电阻R组成电路的交流阻抗:

交流电压

$$V = V_m \sin \omega t$$

$$V = V_m e^{j\omega t}$$

交流电流

$$I = \frac{V_m}{R} \sin \omega t$$

$$I = \frac{V_m}{R} e^{j\omega t}$$

交流电流与电压相位相同，阻抗 $Z_R = V/I = R$ ，阻抗 Z_R 为一实数且等于纯电阻R，交变电压与电流的相位相同。



二.简单电路的交流阻抗

纯电容

由纯电容C组成电路的交流阻抗:

交流电压

$$V = V_m \sin \omega t$$

$$V = V_m e^{j\omega t}$$

交流电流

$$I = C dv / dt = C \omega V_m \cos \omega t = C \omega V_m \sin(\omega t + \frac{\pi}{2})$$

$$I = C dv / dt = j\omega C V_m e^{j\omega t}$$

交流阻抗

$$Z_C = V / I = \frac{1}{j\omega C} = -j \frac{1}{\omega C}$$

阻抗 Z_C 为一共轭复数, 交变电流的相位比电压超前90度。



二.简单电路的交流阻抗

简单交流阻抗

由简单电路组成电路的交流阻抗:

交流电压

$$V = V_m \sin \omega t$$
$$V = V_m e^{j\omega t}$$

交流电流

$$I = I_m e^{j(\omega t + \psi)}$$

交流阻抗

$$Z = V/I = \frac{V_m}{I_m} e^{-j\psi} = |Z| e^{-j\psi}$$
$$Z = |Z|(\cos \psi - j \sin \psi) = Z_{\text{Re}} - jZ_{\text{Im}}$$

阻抗 Z 为一共轭复数, 交变电流的相位比电压超前 ψ 度。

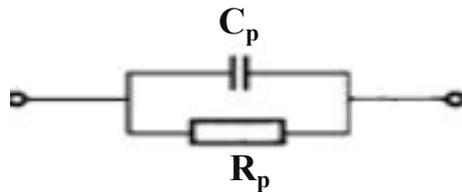


二.简单电路的交流阻抗

电阻电容并联

由电阻R与电容C并联组成电路的交流阻抗:

电路图



阻抗倒数

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C_p = \frac{1 + j\omega R_p C_p}{R_p}$$

交流阻抗

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



二.简单电路的交流阻抗

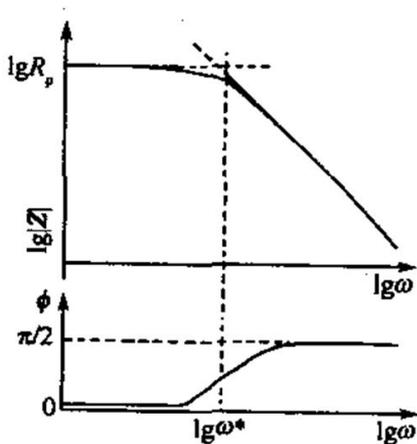
Bode图与Nyquist图

Bode图

以频率的对数为横坐标，分别以电化学阻抗的模的对数和相位角为纵坐标。

$$|Z| = \sqrt{Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2} = \frac{R_p}{\sqrt{1 + (wR_p C_p)^2}}$$

$$\text{tg} \psi = \frac{Z_{\text{Im}}}{Z_{\text{Re}}} = wR_p C_p$$

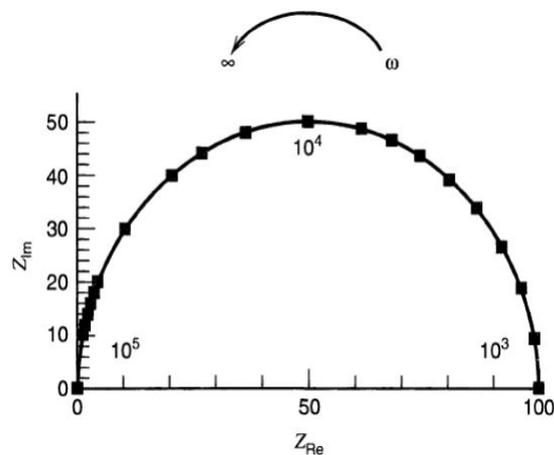


Nyquist图

以阻抗膜虚部为纵轴，以阻抗膜实部为横轴来表示复数阻抗的图叫电化学阻抗的Nyquist图。

$$Z_{\text{Re}} = \frac{R_p}{1 + (wR_p C_p)^2}$$

$$Z_{\text{Im}} = \frac{wR_p^2 C_p}{1 + (wR_p C_p)^2}$$



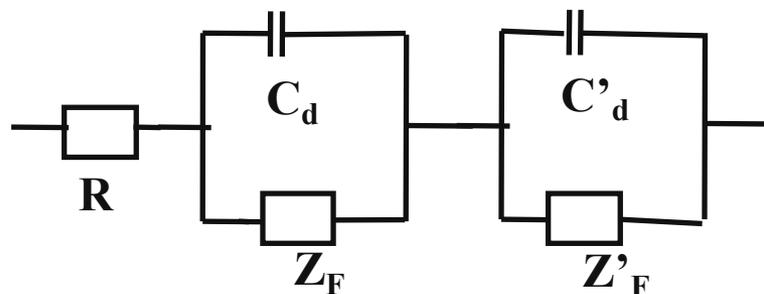
三.电极系统的交流阻抗

电解池是一个相当复杂的体系，其中进行着电量的转移、化学变化和组分浓度的变化。但一个系统的电势发生变化时，流过电极系统的电流也相应的变化。这种**电流来自两部分**：

Faraday电流：按照电极反应动力学引起的电极反应的电流。

非Faraday电流：电势改变时双电层两侧电荷密度发生变化而引起的“充电电流”

如图所示：



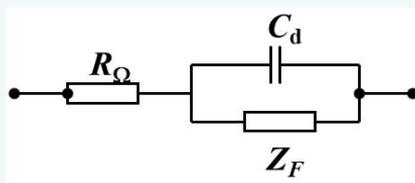
其中 C_d 和 C'_d 是研究电极和辅助电极的双电层电容， Z_F 和 Z'_F 是研究电极和辅助电极的交流阻抗，通常称为电解阻抗或Faraday阻抗。 C_d 和Faraday阻抗的并联值称为界面阻抗。



三.电极系统的交流阻抗

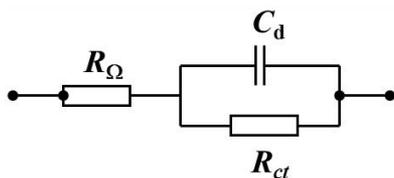
为了测量研究电极的双电层电容和Faraday阻抗，可创造条件使辅助电极的界面电阻忽略不计。如果辅助电极上不发生电化学反应，即 Z'_F 非常大，并且辅助电极的面积远远大于研究电极，那么辅助电极的电容也可以忽略。

如图所示：



一般来说，在一个电极反应进行时，若其他条件不变，电极反应的Faraday电流乃是电极电势，电极表面吸附或氧化物的覆盖度、参与电极反应的粒子活度等状态变量的函数。如果电极反应是电化学控制，则通过交流电时不会出现粒子的浓度极化。在这种情况下，电极的Faraday阻抗只包含电阻项，即 $Z_F=R_{ct}$ 。

如图所示：



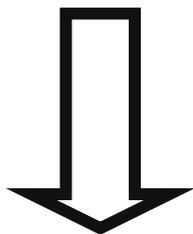
三.电极系统的交流阻抗

Nyquist图

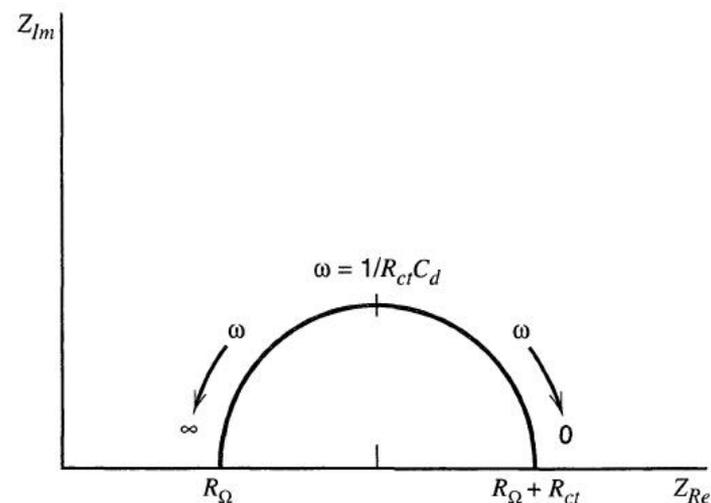
阻抗:

$$Z = R_{\Omega} + \frac{1}{j\omega C_d + \frac{1}{R_{ct}}}$$

$$Z = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2} - j \frac{\omega C_d R_{ct}^2}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2}$$



$$\left(Z_{Re} - R_{\Omega} - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + Z_{Im}^2 = \left(\frac{R_{ct}}{2} \right)^2$$



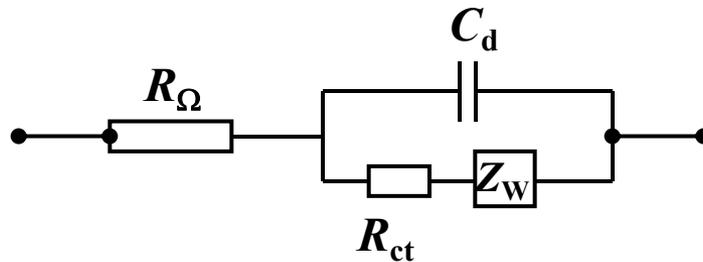
$$Z_{Re} = R_{\Omega} + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 C_d^2 R_{ct}^2}$$

- $\omega \rightarrow \infty, Z_{Re} \rightarrow R_{\Omega}$
- $\omega \rightarrow 0, Z_{Re} \rightarrow R_{\Omega} + R_{ct}$



四.电荷扩散混合控制交流阻抗

如果电极过程中的扩散过程的影响不可忽略，则会由浓度极化而引起Warburg阻抗，电极过程由电荷传递过程和扩散过程共同控制，则电化学系统的等效电路可简单表示为：



其中：

$$\boxed{Z_W} \leftrightarrow \left[\text{Resistor} \right] \text{---} \left[\text{Capacitor} \right] \rightarrow \boxed{Z_W = \sigma \omega^{-1/2} (1-j)}$$
$$R_W = \frac{\sigma}{\omega^{1/2}} \quad C_W = \frac{1}{\sigma \omega^{1/2}}$$



四.电荷扩散混合控制交流阻抗

电路的阻抗:

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

实部:

$$Z_{\text{Re}} = R_{\Omega} + \frac{R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2}}{(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2}$$

虚部:

$$Z_{\text{Im}} = \frac{\omega C_d (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2 + \sigma\omega^{-1/2} (\omega^{1/2} C_d \sigma + 1)}{(C_d\sigma\omega^{1/2} + 1)^2 + \omega^2 C_d^2 (R_{ct} + \sigma\omega^{-1/2})^2}$$



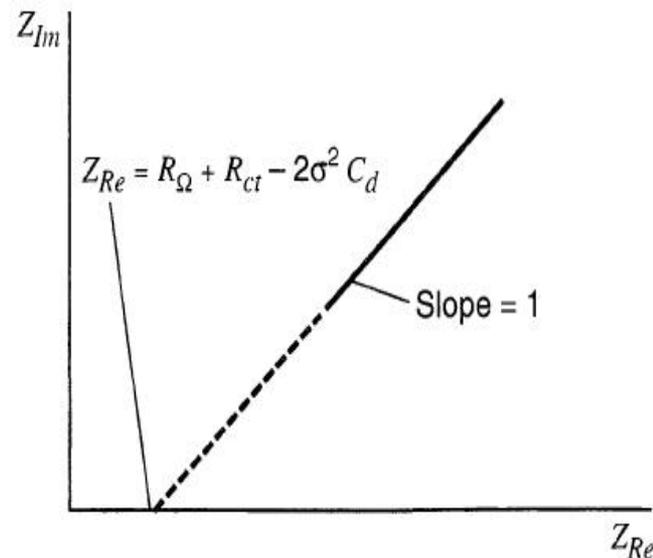
四.电荷扩散混合控制交流阻抗

(1) 低频极限。当 ω 足够低时，实部和虚部简化为：

$$\begin{aligned}Z_{\text{Re}} &= R_{\Omega} + R_{\text{ct}} + \sigma\omega^{-1/2} \\Z_{\text{Im}} &= \sigma\omega^{-1/2} + 2\sigma^2 C_d\end{aligned}$$

消去 ω ，得：

$$Z_{\text{Im}} = Z_{\text{Re}} - R_{\Omega} - R_{\text{ct}} + 2\sigma^2 C_d$$



Nyquist 图上扩散控制表现为倾斜角 $\pi/4$ (45°)的直线。



四.电荷扩散混合控制交流阻抗

(2) 高频极限。当 ω 足够高时，含 $\omega^{-1/2}$ 项可忽略，于是：

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



$$Z = R_{\Omega} + \frac{1}{j\omega C_d + \frac{1}{R_{ct}}}$$

Nyquist 图为半圆

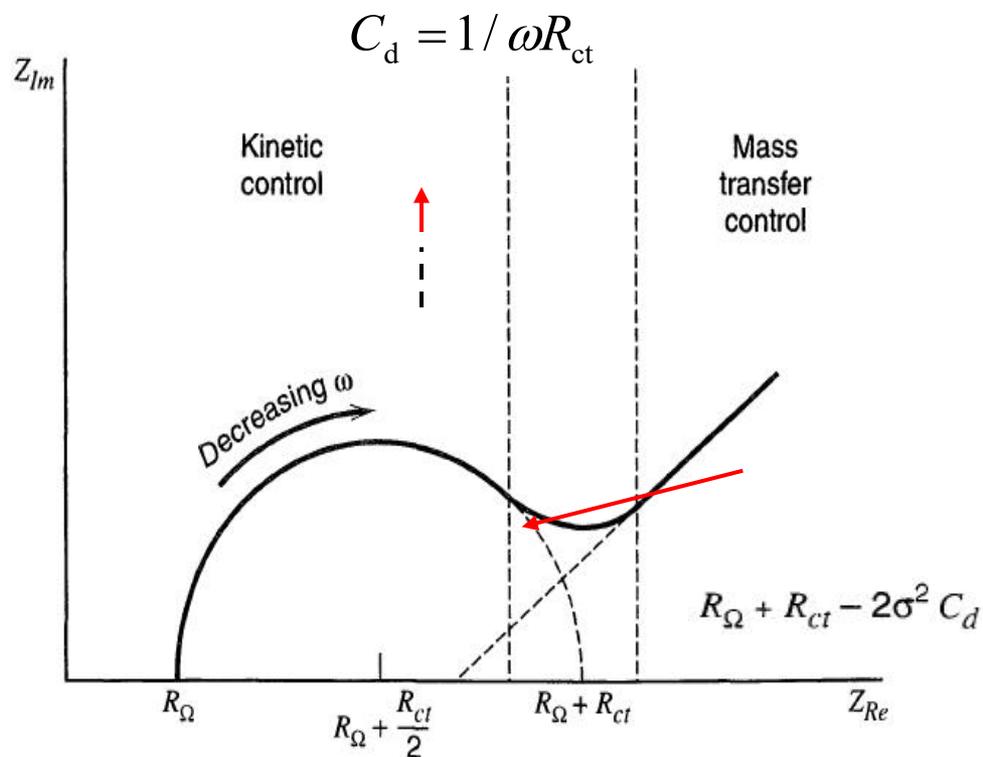


电荷传递过程为控制步骤时等效电路的阻抗



四.电荷扩散混合控制交流阻抗

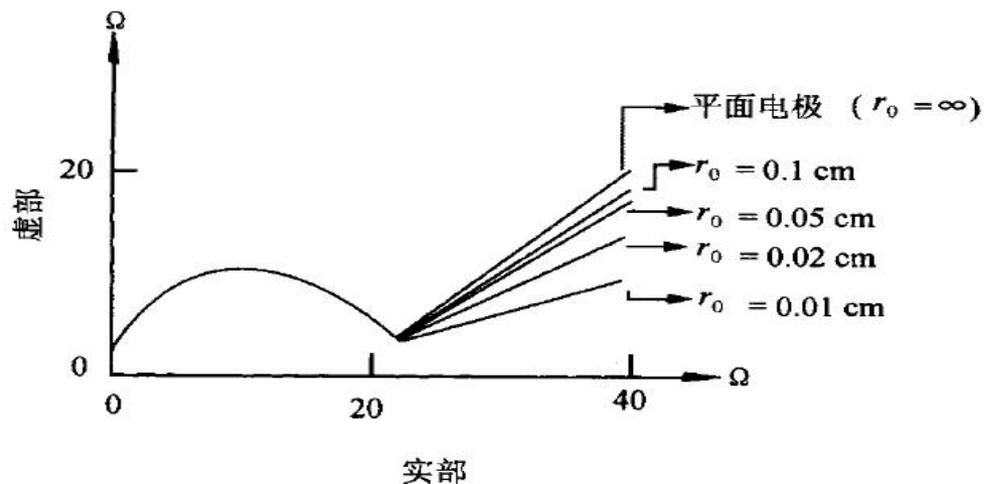
- 电极过程由电荷传递和扩散过程共同控制时，其Nyquist图是由高频区的一个半圆和低频区的一条45度的直线构成。



- 高频区为电极反应动力学（电荷传递过程）控制，低频区由电极反应的反应物或产物的扩散控制。



四.电荷扩散混合控制交流阻抗



扩散阻抗的直线可能偏离 45° ，原因：

1. 电极表面很粗糙，以致扩散过程部分相当于球面扩散；
2. 除了电极电势外，还有另外一个状态变量，这个变量在测量的过程中引起感抗。



五.利用EIS求扩散系数

公式

$$D = 0.5 \left(\frac{V_m}{AF\sigma_w} \left(-\frac{dE}{dX} \right)^2 \right)$$

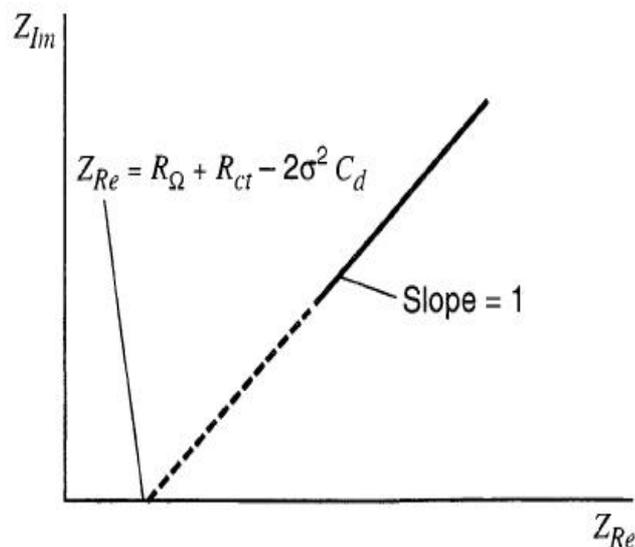
V_m —活性物质的摩尔体积

A —电极表面积

F —法拉第常数— $96485.3383 \pm 0.0083 \text{C/mol}$

$-\frac{dE}{dX}$ —库伦滴定曲线的斜率

σ_w —Warburg系数(可从阻抗图中求出)



$(dE)/(dx)$ 要自己取，即充放电到不同含锂量下，测稳定的开路电位。之后用开路电位对锂含量作曲线，在所选择的测量状态 x 下取斜率即可。

扩散系数越大，电极的大电流放电能力越好,材料的功率密度越高,高倍率性能越好。



五.利用EIS求扩散系数

另一种计算扩散系数的方法：

$$D = 0.5 \left(\frac{RT}{AF^2 \sigma_w C} \right)^2$$

R — 气体常数 — $8.314472 / (\text{J/K} \cdot \text{mol})$

T — 绝对温度

A — 电极表面积

F — 法拉第常数 — $96485.3383 \pm 0.0083 \text{C/mol}$

C — 锂离子体积摩尔浓度

σ_w — Warburg系数



谢谢！

河北科技大学