

电化学阻抗谱原理



腐蚀



电池测试



涂料



太阳能



目录

什么是电化学阻抗谱？	3
数据显示	8
电化学体系的线性性	10
其他资源	17



什么是电化学阻抗谱？

简单来说，阻抗是个强大的工具，通过自动获得的多个参数，模拟实际环境中电化学行为，提供体系测试和验证。

在总共四部分的系列文章中，我们将介绍电化学阻抗谱的原理，怎样将阻抗法应用于研究和测试电池、燃料电池、涂层以及腐蚀领域中。

第一部分 - 交流电路理论和复阻抗值的表示方法

阻抗的定义：复阻抗概念

大家几乎都知道电阻的概念。电路中电子元件阻止电流流动的能力就是电阻。欧姆定律（公式1）定义电阻是电压与电流的比值。

$$1 \quad R \equiv \frac{E}{I}$$



尽管这是一个众所周知的等式，但是它的应用是有限制的，即只有一个电路元件-理想电阻。一个理想电阻有以下几个特点：

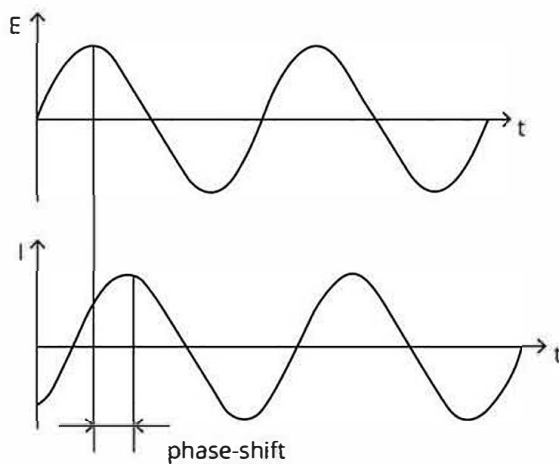
- 任何大小的电流和电压都遵循欧姆定律
- 电阻值大小与频率无关
- 经过电阻的交流电流和交流电压的相角彼此相同

然而，在实际情况中包含多个电路元器件，表现出更加复杂的现象。这些电路元器件迫使我们不得不抛弃简单的电阻概念，引入阻抗的概念，一种更常用的参数。与电阻相同的是，阻抗也是表示电流阻力大小的方法，不同的是，它不受上述所列特点的限制。

电化学阻抗是通过施加交流电位信号在电化学池上，测量流经电池的电流得到的。假设施加正弦波电位激发信号，对应此电位响应的是交流电流信号。此电流信号可用正弦函数和来分析（傅里叶级数）。

电化学阻抗通常用很小的激发信号测得。之所以用很小的信号是为了使得到的电池响应是近似线性的。在线性（或近似线性）体系中，对应正弦波电位信号响应的电流在同样频率也是正弦波信号，除了相位有所移动（见图一）。更多细节将会在以后内容中描述。

图1. 线性体系中正弦电流响应



激发信号是关于时间的函数，如式2所示。

2 $E_t = E_0 \sin(\omega t)$

E_t 是在时间 t 时的电位， E_0 表示振幅， ω 是角频率。角频率与频率的关系如式3所示。

3 $\omega = 2\pi f$

在线性系统中，响应信号 I_t 随之相位角移动，振幅改变。

4 $I_t = I_0 \sin(\omega t + \phi)$

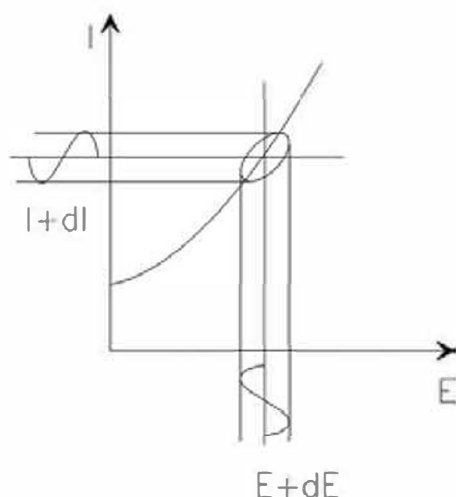
一个类似与欧姆定律的表达可以计算出体系的阻抗


$$5 \quad Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)}$$

因此，阻抗大小与 Z_0 和 Φ 有关。

将正弦函数 $E(t)$ 画在X轴， $I(t)$ 画在Y轴，结果如图2所示。这个椭圆就是“李沙育图”。在使用先进的EIS仪器分析阻抗之前，示波器上分析李沙育图是一种阻抗测量公认的方法。

图2. 李沙育图的原理





根据欧拉关系（式6），

$$6 \quad \exp(j\phi) = \cos\phi + j\sin\phi$$

可以将阻抗用一个复函数来表达。电位用式7描述

$$7 \quad E_t = E_0 \exp(j\omega t)$$

响应电流为式8

$$8 \quad I_t = I_0 \exp(j\omega t - \phi)$$

阻抗则表示为一个如式9所示的复函数。

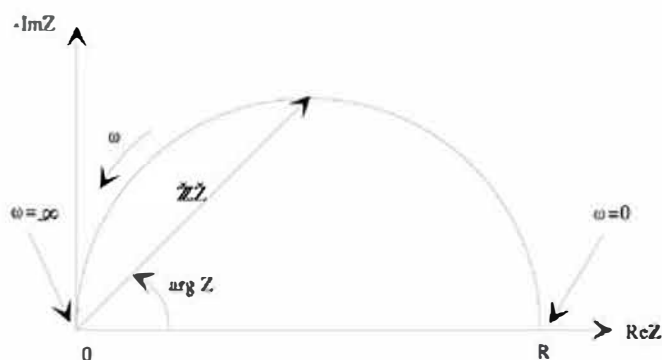
$$9 \quad Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos\phi + j\sin\phi)$$

数据显示

观察式9可以看出， $Z(\omega)$ 是由实部和虚部两部分组成。以实部为X轴，虚部为Y轴，可以得到如图3所示的Nyquist图。注意图中Y轴是负向的，Nyquist图中每一点是在对应频率下的阻抗值。从图3中的注解可以知道，低频在右，高频在左。

Nyquist图中的阻抗可描述为矢量模值 $|Z|$ 。矢量与X轴的夹角为相位角。

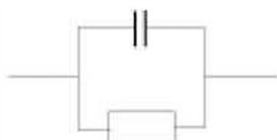
图3 标有阻抗矢量的Nyquist图



Nyquist图 的一个主要缺点就是不能看出图中任意一点所对应的频率。

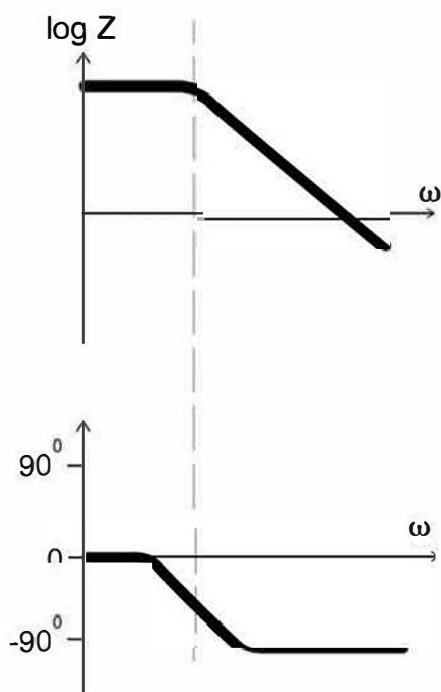
图3中的NYQUIST图是由图4中的电路形成。半圆是一个时间常数信号的特征。电化学阻抗图通常包含几个半圆，并且往往只看到半圆的一部分。

图4. 只有一个时间常数的等效电路图



另一种常用的图示方法叫BODE图。阻抗显示为以频率对数为X轴，以阻抗的绝对值($|Z|=Z_0$)和相角为Y轴。图4中电路对应的BODE图为图5所示。与NYQUIST图不同的是，BODE图会显示频率信息。

图5. 只有一个时间常数的BODE图





电化学体系的线性特性

电路理论将电路区分为线性和非线性电路。线性电路的阻抗分析比非线性的要容易多。

下述线性系统的定义出自于Oppenheim and Willsky所著《信号和系统》一文中：

线性系统有一个重要特征就是叠加性。如果输入是多个信号的加权和，则输出就是简单的叠加，也就是说，系统对每个信号响应的加权和。用数学来表达就是，时间的连续函数 $y_1(t)$ 是对 $x_1(t)$ 的响应， $y_2(t)$ 是对输入 $x_2(t)$ 响应的输出。如果是线性系统，则：

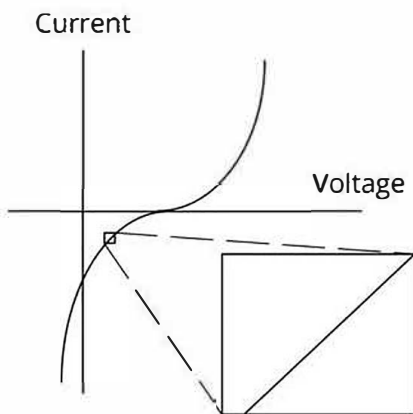
$$1) \quad y_1(t) + y_2(t) = x_1(t) + x_2(t)$$

$$2) \quad ay_1(t) = ax_1(t)$$

对于一个电化学系统，输入是电压，输出是电流。电化学系统不是线性的。两倍电压不一定对应两倍的电流。

然而，图6显示电化学系统怎样近似为线性系统。取足够小一段电位电流曲线，则近似为线性的。

图6. 电流对电位时间曲线近似线性图



在一般的EIS测试中，向系统施加1-10mV的交流信号。在如此小的电位影响下，系统可近似看为是线性的。我们看不到电池对直流电位的较大非线性响应，是因为我们只测了在激发频率下的电流。

如果系统不是线性的，则电流响应将包含激发频率的谐波。谐波是一个基频整数倍的频率。例如，二次谐波的频率等于基频的两倍。

一些研究者已经运用这个现象。线性系统不应该产生谐波，因此可以通过谐波存在与否来判断体系的线性性。其他一些研究人员特意使用较大的激发信号。他们使用谐波响应来估计系统电流电压曲线的曲率。

稳态体系

EIS的测量需要一定的时间（通常达到数小时）。在整个EIS测量时间里被测体系必须处于稳定状态。在EIS测量和分析过程中出现问题的常见原因是被测体系不稳定。

实际上稳态系统很难获得。测试体系随着溶液杂质的吸附，氧化层的生长，溶液中反应物生成，涂层的溶解或者温度的变化而变化，所列只是其中一些影响因素。

在非稳态系统中，EIS标准分析工具可能会获得极不准确的结果。

时域、频域以及时频转换

信号处理理论参考数据表示域。相同数据可显示在不同域中。在电化学阻抗谱中，使用其中两种域，时域和频域。

在时域中，信号图显示为信号振幅对时间图。图7显示的是由两个正弦波叠加的信号图。

图7. 在时域中的两个正弦波

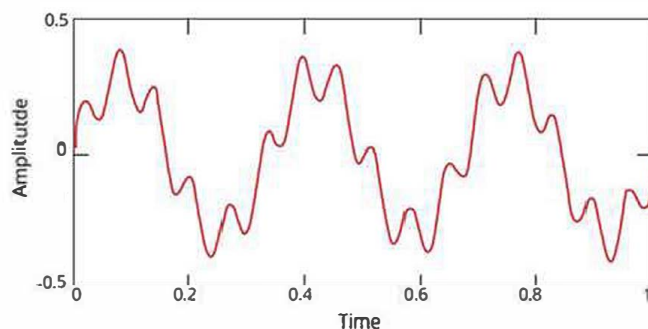
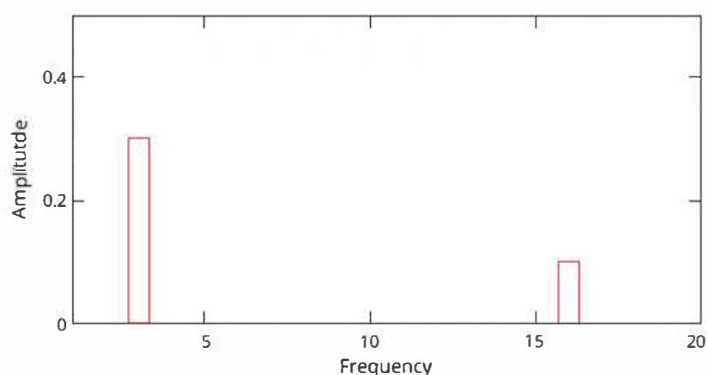


图8是同样的数据在频域中的显示，振幅对频率图。

图8. 在频域中的两个正弦波



时域和频域可以互相转换。傅里叶变换可将时域转换成等效的频域数据。常见的术语，快速傅立叶变换，指的是一种快速的，电脑执行的傅里叶变换。傅里叶逆变换是将频域数据转换成时域数据。在现代电化学阻抗测试中，低频数据是在时域中测量。计算机通过数字-模拟转换器将数字近似正弦波施加在电池上。通过模拟-数字转换器来测得响应电流。运用FFT将电流信号转换成频域信号。变换的具体细节不在本应用报告中。



电路元件

电化学阻抗数据通常是通过拟合等效电路模型分析得到的。模型中大多数电路元件都是常见电气元件，例如电阻，电容和电感。模型中的元件应该具有物理电化学原理。例如诸多模型都用电阻来模拟测试体系的溶液电阻。

因此，有关标准电路元件阻抗的知识是非常有用的。表1列出了常见的电路元件，电压电流的关系式及其阻抗。

Component	Current Vs.Voltage	Impedance
resistor	$E = IR$	$Z = R$
inductor	$E = L \, di/dt$	$Z = j\omega L$
capacitor	$I = C \, dE/dt$	$Z = 1/j\omega C$

注意，电阻的阻抗值与频率无关，且没有虚部。通过仅有的实部，电流通过电阻时相位角与电压保持一致。

电感的阻抗值随频率的增加而增加。电感的阻抗只有虚部。因此，电流通过电感后，相对于电压，相角负移90度。

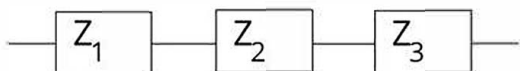
电容的阻抗变化刚好与电感相反。电容的阻抗值随着频率的增加而减小。电容的阻抗也只有虚部。相对于电压，电流通过电容后，相角位正移90度。

电路元件的串联和并联

很少有电化学体系能用单个等效电路元件来模拟。相反，电化学阻抗谱通常有很多个元件。元件的串联（图9）和并联（图10）都有。

一些简单的公式可以用来表述电路元件阻抗的串联和并联。

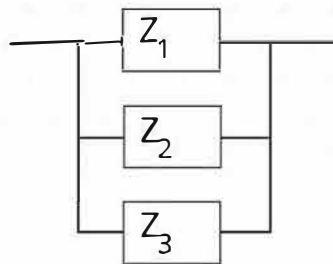
图9. 串联电路的阻抗



串联电路的阻抗值可由式10计算出：

10 $Z_{eq} = Z_1 + Z_2 + Z_3$

图10. 并联电路的阻抗



并联电路的阻抗值可由式11计算出：

$$11 \quad \frac{1}{Z_{eq}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3}$$

举两个例子来解释有关电路元件连接的问题。假设将1 Ω 和4 Ω 的电阻串联。电阻的阻抗值和电阻值相等（见表1）。因此如式12所示计算总阻抗值：

$$12 \quad Z_{eq} = Z_1 + Z_2 = R_1 + R_2 = 1 \Omega + 4\Omega = 5 \Omega$$

电阻串联时，电阻值和阻抗值都增长。
假设两个2 μF 的电容串联，则总电容值为1 μF 。

$$\begin{aligned} 13 \quad Z_{eq} &= Z_1 + Z_2 = 1/j\omega C_1 + 1/j\omega C_2 \\ &= 1/j\omega(2e-6) + 1/j\omega(2e-6) \\ &= 1/j\omega(1e-6) \end{aligned}$$

当电容串联时，阻抗值增大，而电容值减小。
这是由于电容值和阻抗值呈反比关系。
在接下来的系列文章中，我们将研究物理电化学和电路元器件。

其他资源

如果你需要其他更多信息，请访问我们的官方网站查找资源和支持。



技术支持
硬件和软件技术支持
信息汇编



联系技术支持
获得Gamry电化学专
家的技术支持



软件更新
下载Gamry最新版本
软件



指导视频
访问Gamry油管
账户，可查看所
有视频



文档下载
下载硬件和软件说
明书



应用报告
一系列应用和技术
报告帮助您获得最
准确的结果



电化学课程和培训
获得有关课程和培
训的相关信息



文献数据库
研究者运用Gamry
发表的论文数据库



获得更多技术支持帮助或咨询产品，请拨打
021-65686006。
cn.gamry.com