

基础电化学原理及技术系列讲座

电化学测试技术之 电化学阻抗谱

揭晓 (Lily Jie)

电化学阻抗谱EIS

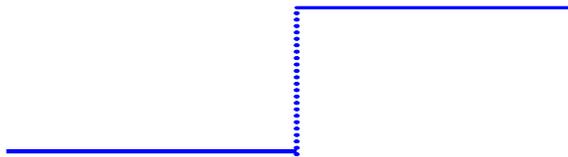
- EIS是什么？（电子上的）
- EIS是什么（电化学上的）
- EIS测试过程中遇到的问题

EIS是什么???

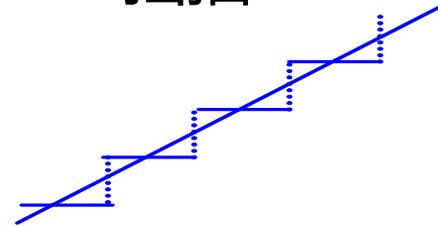
从电子学角度理解

电化学实验信号

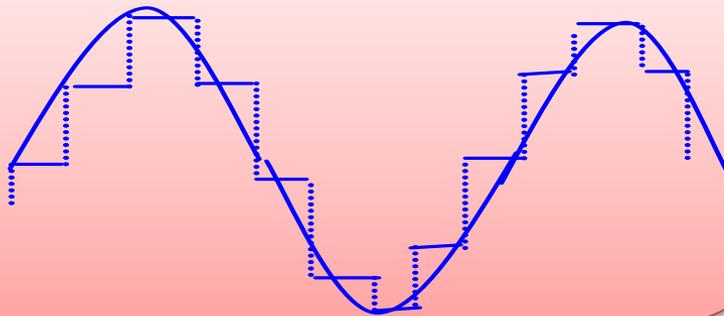
阶跃



扫描



正弦波



什么是EIS (以恒压EIS举例)

正弦电压信号：

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

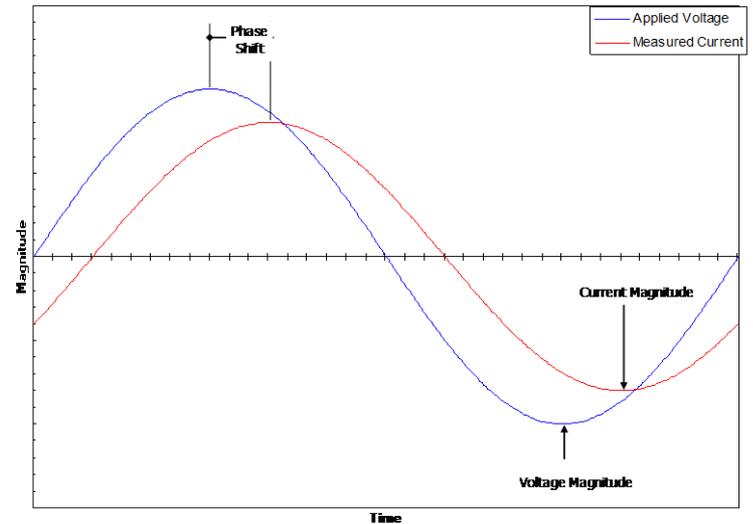
体系反馈得到电流信号：

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

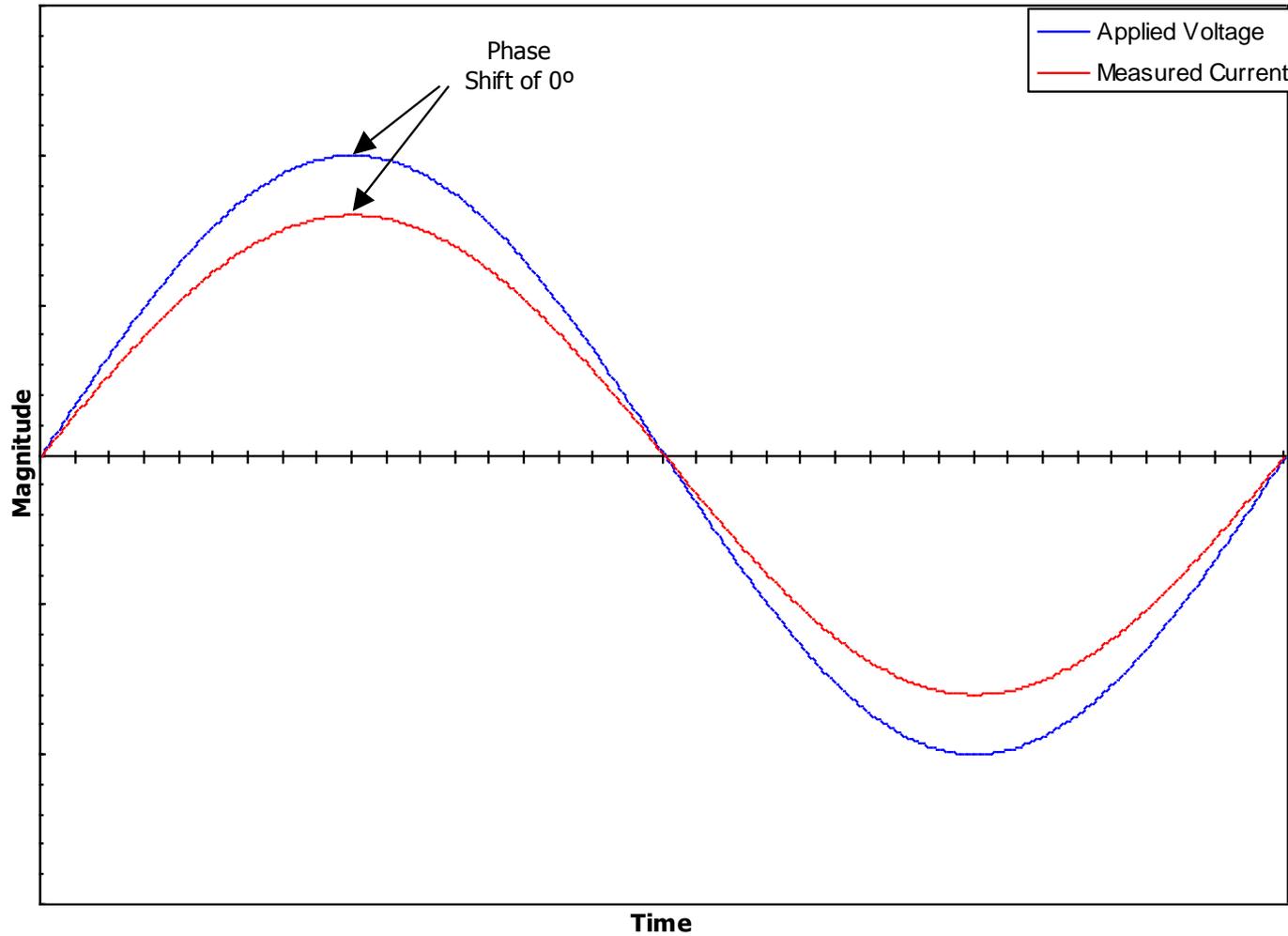
欧姆定律：

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

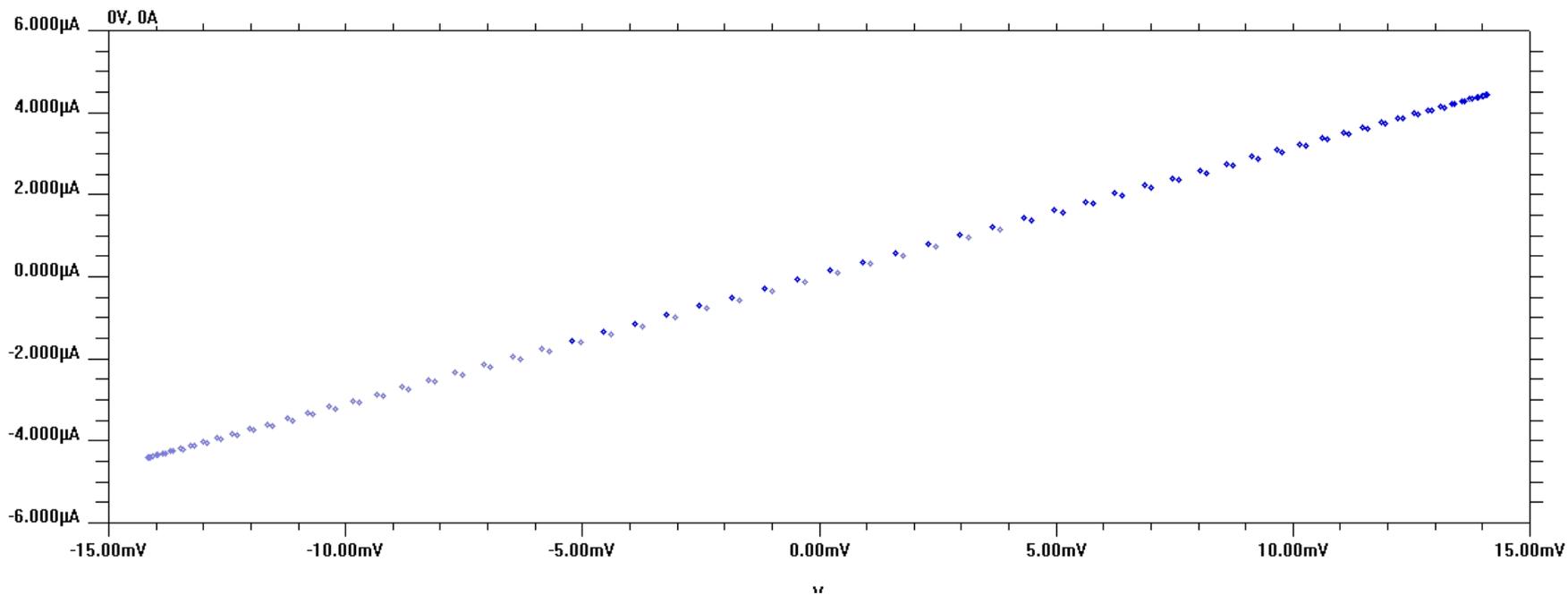
阻抗的信息包括模值 Z_0 ，相偏移 ϕ ，实部 Z' ，虚部 Z''



纯电阻

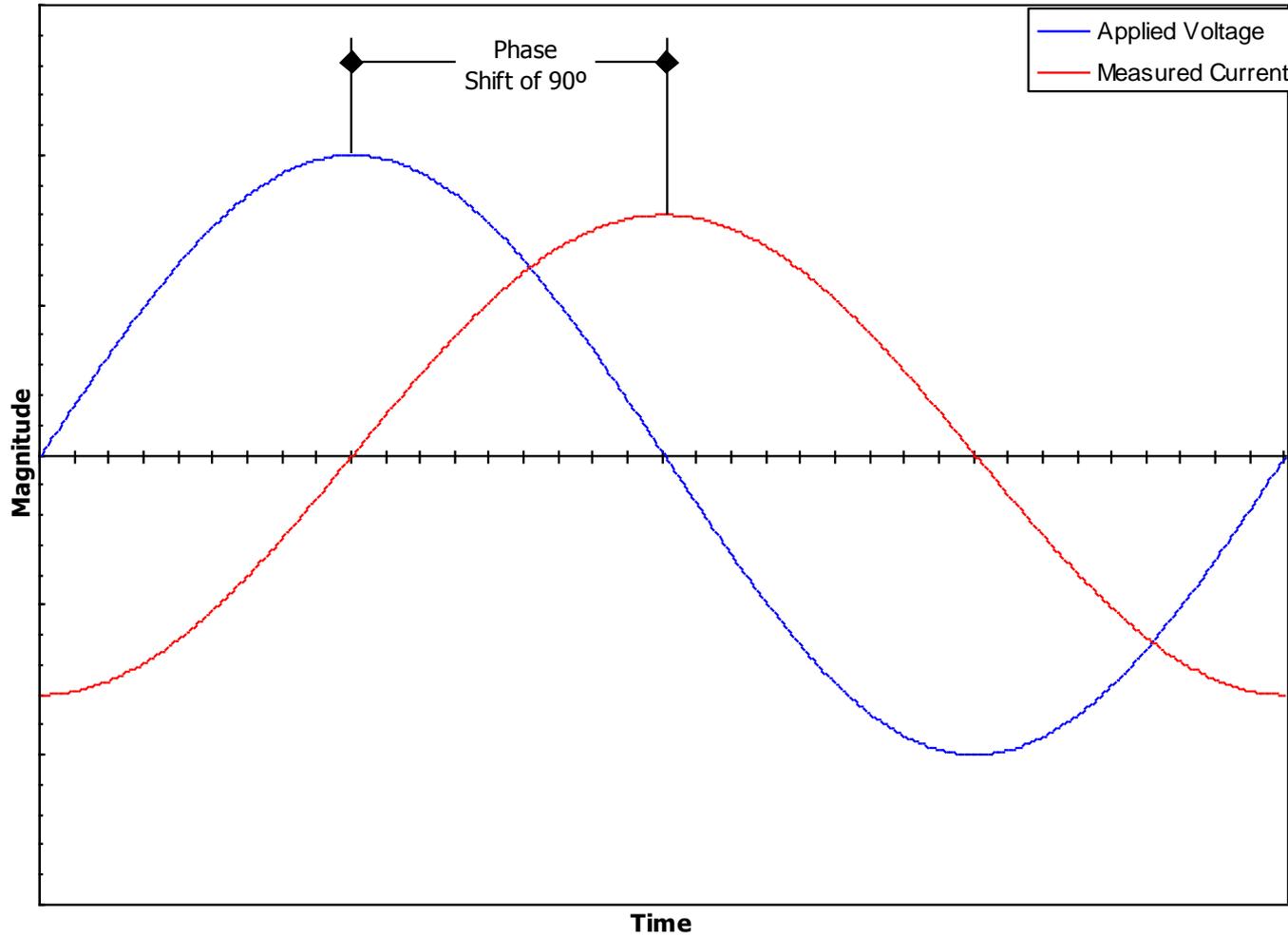


Lissajous Plot

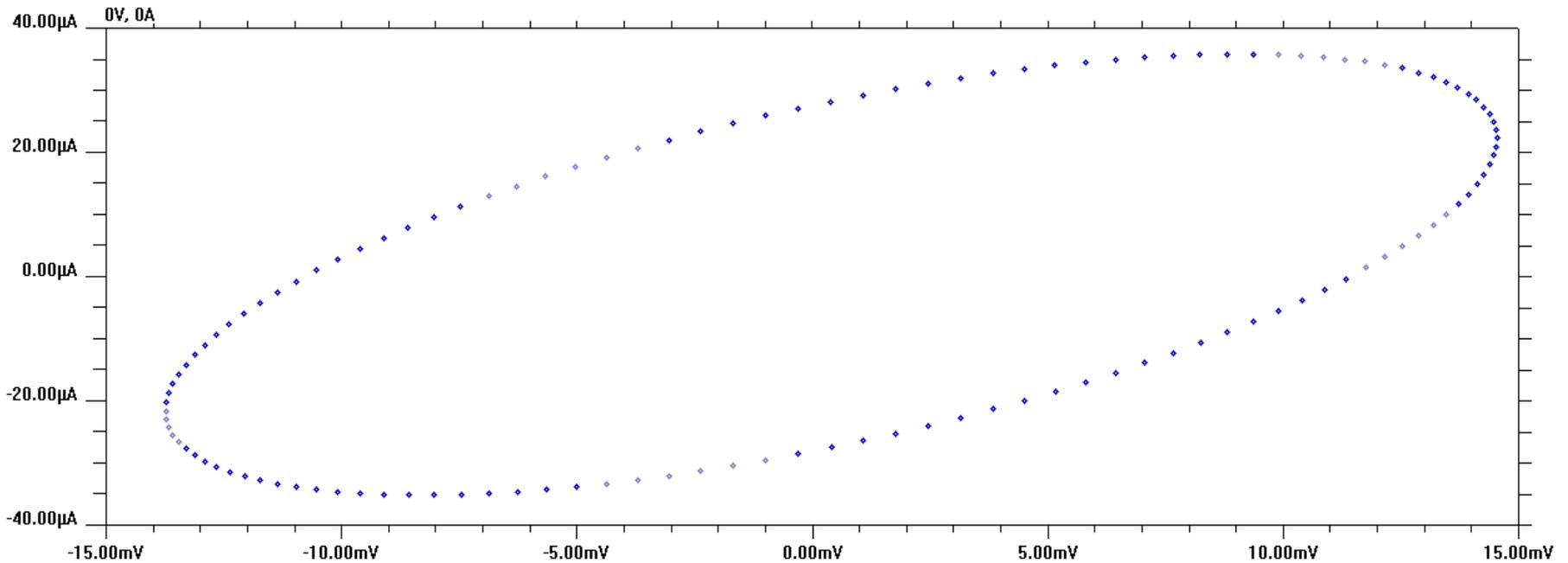


电阻

纯电容



Lissajous Plot



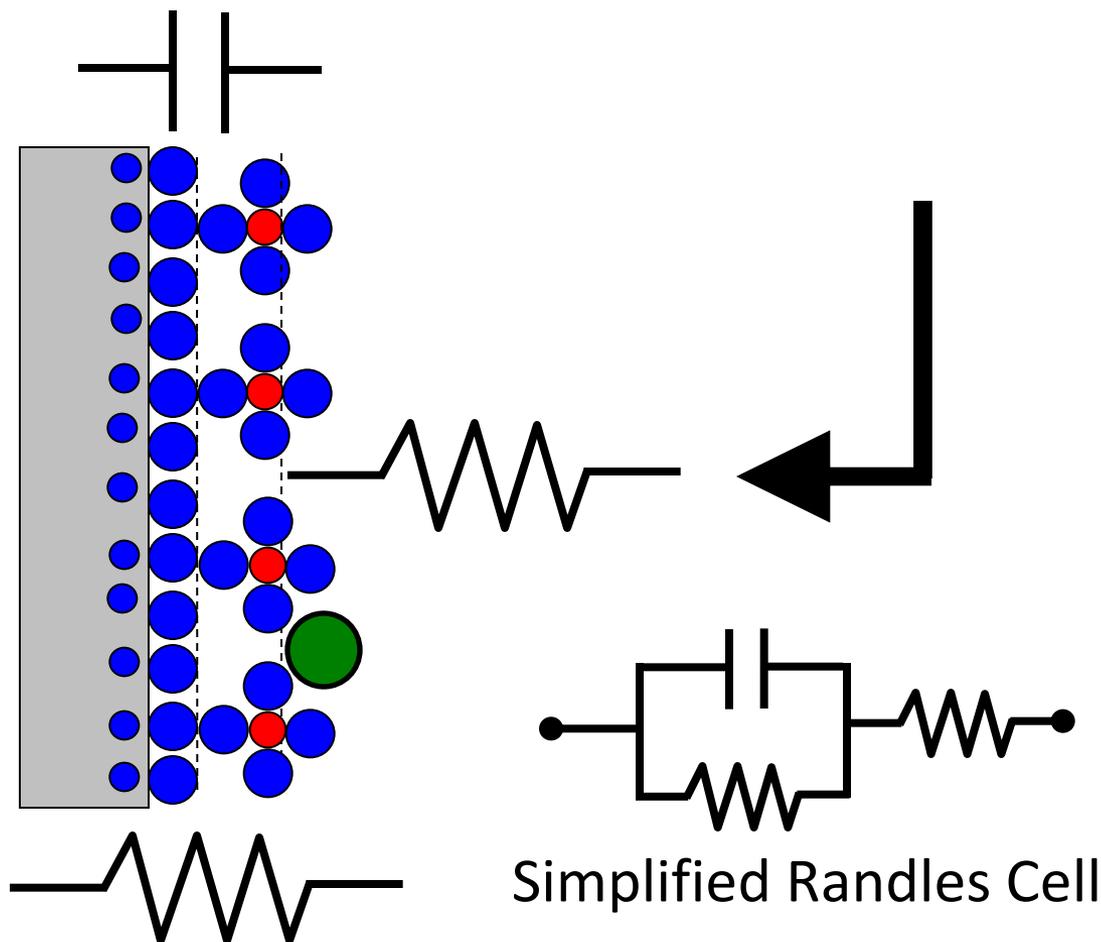
电容或电感

EIS是什么？ 从电化学角度理解

为什么可以用EIS研究电化学反应

电极界面模型

- 双电层电容
- 电荷转移电阻
- 未补偿溶液电阻



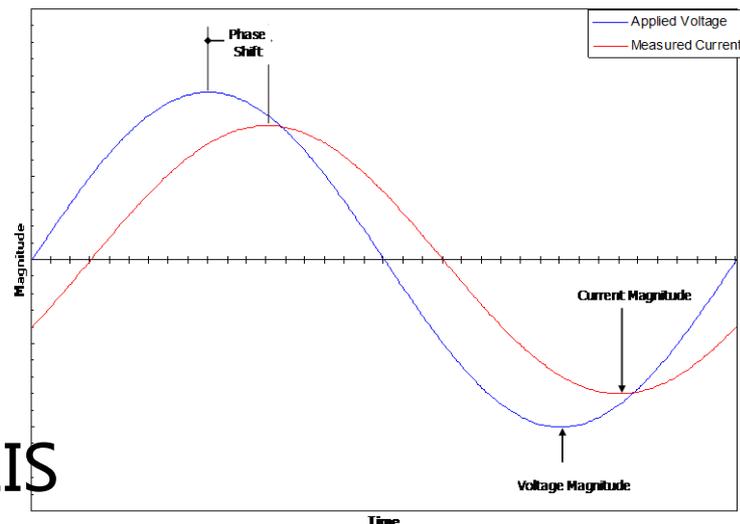
怎么用EIS研究电化学反应

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

① 电压vs.电流

电压扰动，测试电流 Potentiostatic EIS

电流扰动，测试电压 Galvanostatic EIS



② DC+AC

DC电压+AC电压 or DC电流+AC电流

DC施加：电化学工作站/外部电子负载

怎么用EIS研究电化学反应

EIS三大要素

- 因果性

 - 扰动 \leftrightarrow 响应

- 线性性

 - 保证 E vs. i 在线性区

 - 电压 \rightarrow 5到10mV以内

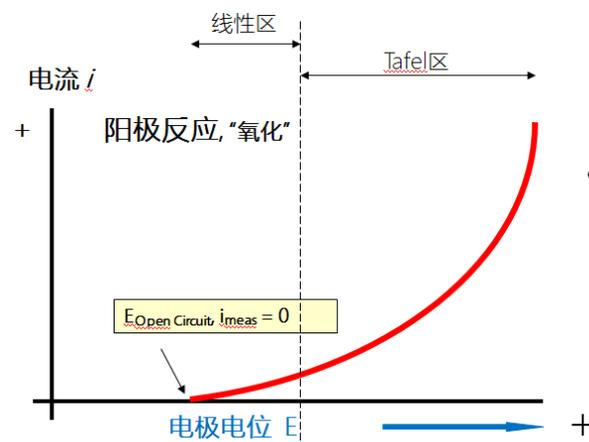
 - 电流 \rightarrow 5到10mV/预估阻抗

- 稳定性

 - 扰动前 = 扰动后

K-K转换

 - 不满足K-K转换的肯定不满足EIS三大要素



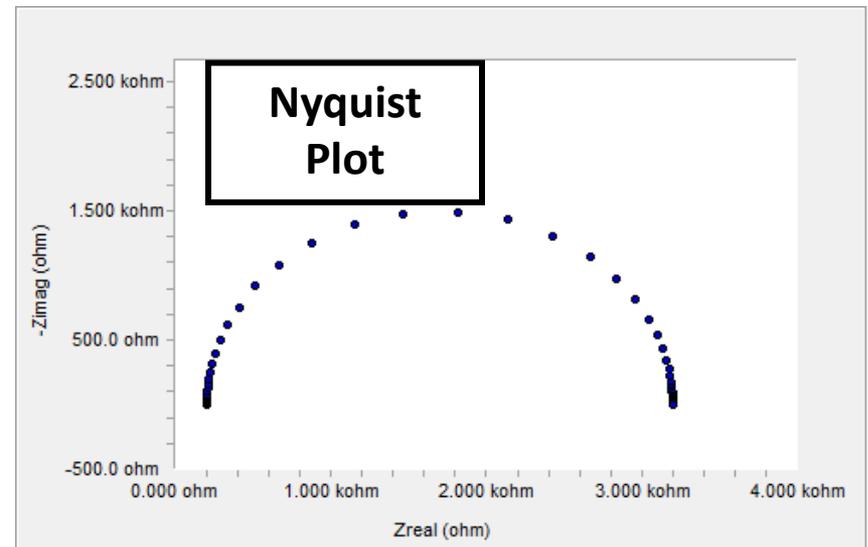
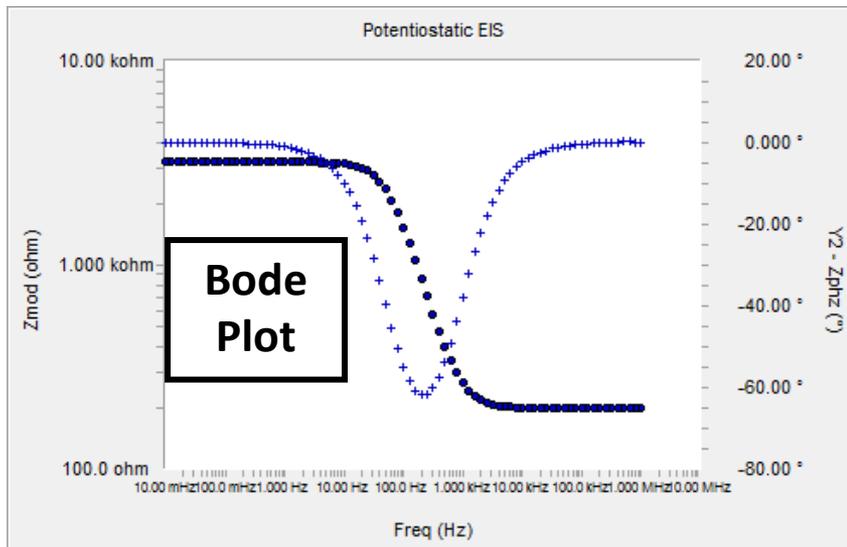
- $\eta \sim \pm 10\text{mV}$ 以内

$$\eta = -\frac{RT}{nF i_0} i$$

$$\eta \sim i$$

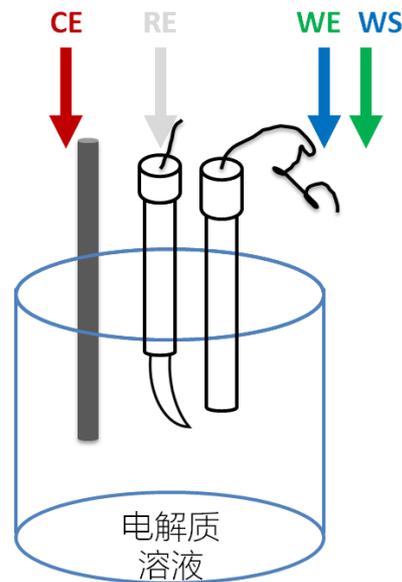
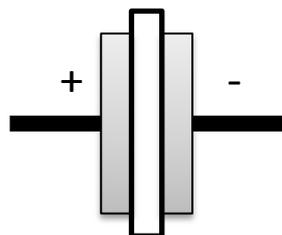
之前课的内容

EIS得到是什么样的数据



EIS得到是什么样的数据

- 两电极vs.三电极



因为 $E = E_a + E_c + \dots$

$$i = i_a = i_c = \dots$$

所以 $Z \approx Z_a + Z_c$

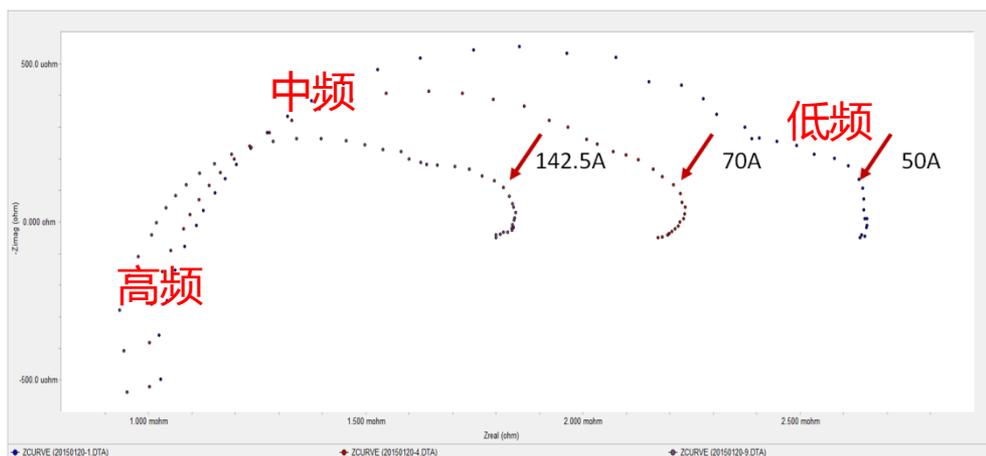
E_{WE} = 工作电极相对于参比电极的电位

i = 流过工作电极的电流

$$Z = Z_{WE}$$

EIS结果能说明什么★

频率 \leftrightarrow 时间常数



太快



正好
看清楚



太慢

EIS核心在于：通过频率的变化将电化学反应过程中不同速度的过程区分开来

电化学反应中的过程：
速度较快的，如电子传递
速度稍慢的，如电荷转移
速度最慢的，如扩散过程

不同速率的过程对应EIS不同的频率

EIS测试过程中 遇到的一些问题

超高阻抗体系

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

恒压EIS：

扰动电压5-10mV

预估阻抗1M Ω (10⁶ Ω)

→ 响应电流 = 5-10*10⁻⁹A

超低电流的检测



超高阻抗体系

超低电流检测

- ① 超低检出限
- ② 法拉第笼
- ③ 加大扰动
- ④ 增大电极面积
- ⑤ ...

Reference 600+
Potentiostat / Galvanostat / ZRA



$$\left. \begin{array}{l} \text{③ 加大扰动} \\ \text{④ 增大电极面积} \end{array} \right\} Z = \frac{E_t}{I_t}$$

超低阻抗体系

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

假如恒压EIS：

扰动电压5-10mV

预估阻抗1mΩ

→ 响应电流 = 5-10A

大电流

控制大信号，检测小信号

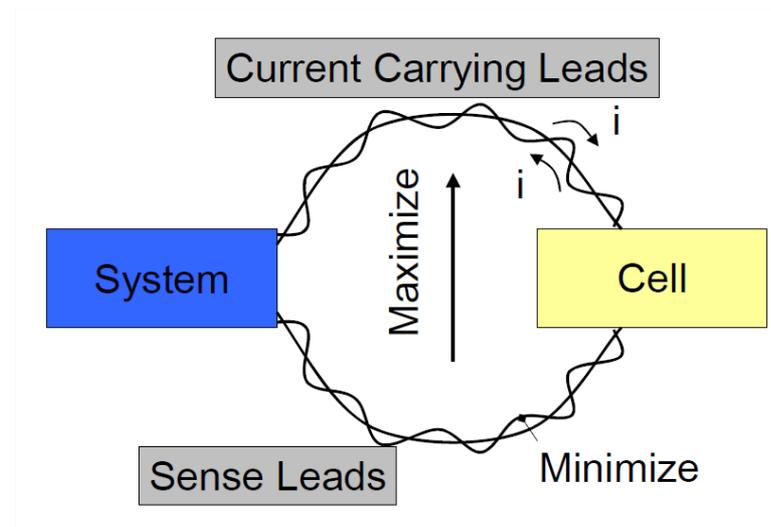


超低阻抗测试推荐采用恒流EIS！！！！

准确+安全

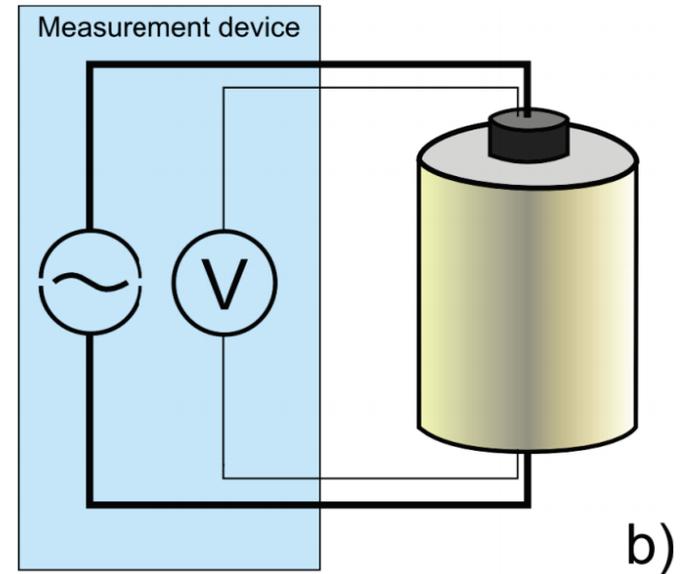
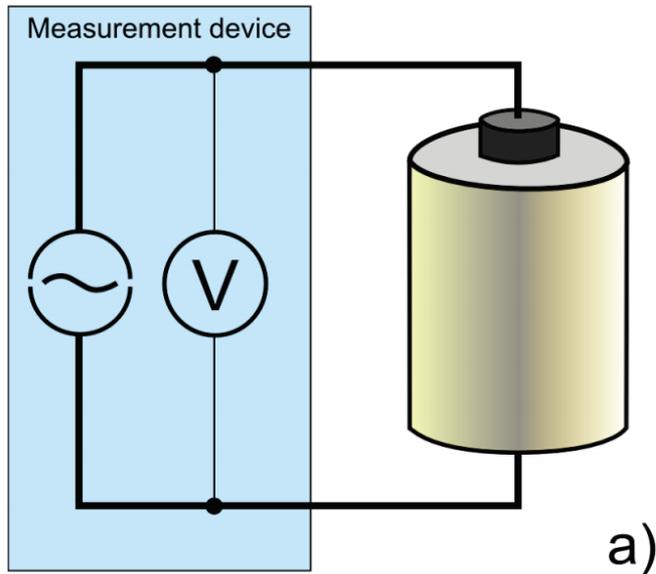
超低阻抗体系

- 走电压的两根线拧在一起
 - 消除磁耦合
- 电压引线远离电流引线
 - 减小交互电感



@电极引线连接

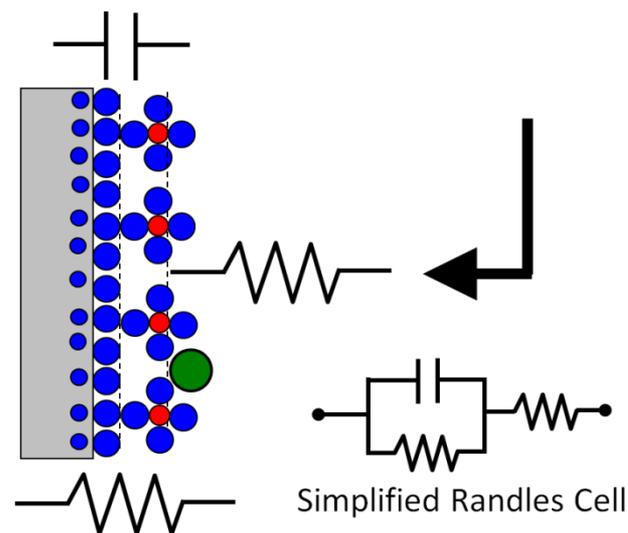
- 将电压和电流测试引线分开



EIS结果的解析

模型+拟合

- 基于物理意义
 - 界面，扩散...
- 为接近真实做修正
 - CPE，传输线模型
- 拟合度

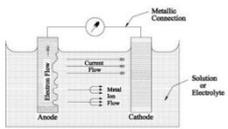


模型和结果

充分不必要

- 不同模型
- 同一模型不同算法
- 同一模型不同**初值**

拟合结果不同
拟合结果不同
拟合结果不同



下次预告：电化学测试技术之 旋转圆盘电极

电化学技术交流群
已满群
谢谢大家支持！