

Journal of Electrochemistry

Volume 27 | Issue 5

2021-10-28

Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy for Macrohomogeneous Porous Electrodes

Xiang Li

Qiu-An Huang

1. Shanxi Key Laboratory of Nanomaterials and Nanotechnology, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 2. Institute for Sustainable Energy, Shanghai University, Shanghai 200444, China; hqahqahqa@163.com

Wei-Heng Li

Yu-Xuan Bai

Jia Wang

Yang Liu

Yu-Feng Zhao

See next page for additional authors

Recommended Citation

Xiang Li, Qiu-An Huang, Wei-Heng Li, Yu-Xuan Bai, Jia Wang, Yang Liu, Yu-Feng Zhao, Juan Wang, Jiu-Jun Zhang. Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy for Macrohomogeneous Porous Electrodes[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2021, 27(5): 467-497.

DOI: 10.13208/j.electrochem.201126

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol27/iss5/4>

This Protocol is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy for Macrohomogeneous Porous Electrodes

Authors

Xiang Li, Qiu-An Huang, Wei-Heng Li, Yu-Xuan Bai, Jia Wang, Yang Liu, Yu-Feng Zhao, Juan Wang, and Jiu-Jun Zhang

Corresponding Author(s)

Qiu-An Huang(qiuan_huang@shu.edu.cn);
Juan Wang(juanwang168@gmail.com);
Jiu-Jun Zhang(jiujun.zhang@i.shu.edu.cn)

宏观均相多孔电极电化学阻抗谱基础

李 响¹, 黄秋安^{1,2*}, 李伟恒², 白玉轩^{1,2}, 王 佳^{1,2},
刘 杨², 赵玉峰², 王 娟^{1*}, 张久俊^{2*}

(1. 西安建筑科技大学, 陕西省纳米材料与技术重点实验室, 陕西 西安 710055;
2. 上海大学可持续能源研究院, 上海 200444)

摘要: 电化学阻抗谱可用于诊断多孔电极内电荷转移反应, 即界面电荷集聚和电荷传导, 以及反应物质输运。本文采用复相量方法, 在同态假设条件下, 重新推演多孔电极阻抗谱模型, 厘清传统多孔电极阻抗谱模型中的模糊性表述。(1) 定义多孔电极表征输入参数, 包括电极基体电子电导率 σ_1 、电解质离子电导率 σ_2 、界面电荷传递电导率 g_{ct} 、单位面积界面电容 C 、固相扩散系数 D 、速度常数 k 、电极厚度 d 、特征孔深 L_p 和单位体积表面积 S_c ; (2) 解析阻抗谱特征输出参数, 包括场扩散常数 K , 特征频率 $\omega_0, \omega_1, \omega_2, \omega_3$ 和 ω_{max} , 它们分别相关于界面传导反应、有限场扩散、氧化还原反应、孔内扩散和最小特征孔尺寸, 以及分别对应于从传导到扩散和从扩散到饱和的转折频率 f_{k1} 和 f_{k2} ; (3) 当参数 X 和 Z 同时变化时 ($X = \sigma_1$ 和 $Z = d, S_c, L_p, C, g_{ct}, D, k$), 通过阻抗谱特征参数的演变规律, 分析了电荷转移反应中 X 和 Z 参数耦合竞争; (4) 为深入分析电荷转移反应中参数 X 和 Z 的耦合竞争, 引入了分叉频率 f_{xz} 和 f_{zx} 。 f_{xz} 和 f_{zx} 所处位置可以用于表征参数 X 和 Z 影响电荷转移反应的深度和广度。当分叉频率 f_{xz} 和 f_{zx} 不存在时, 表明电荷转移反应中参数 X 和 Z 在全频率范围内存在耦合竞争。总之, 借助于特征频率和分叉频率, 本文一方面研究了动力学参数和微观结构参数对多孔电极中电荷转移反应的影响, 另一方面分析谱图的变化及其背后的阻抗谱特征演化规律。本文研究结果可为阻抗谱的系统仿真和辨识提供理论基础, 可为多孔电极内电荷转移反应的竞争分析提供技术支撑, 还可为电化学储能系统的优化设计提供诊断工具。

关键词: 多孔电极; 电荷转移反应; 电化学阻抗谱; 特征频率; 分叉频率

1 引言

多孔电极是电化学技术中被广泛使用的电极类型, 用于提高电极反应面积、增加活性点密度及加快反应动力学^[1]。在提高电化学能量存储器件的能量存储密度、功率密度、倍率性能和循环稳定性时, 多孔电极的使用尤其广泛。为达上述目的, 创新制造工艺、优化电极活性物组分、设计电极微观结构、匹配电池部件等过程必须协同推进^[2]。这种协同推进又依赖于对多孔电极内电荷传导反应过

程的深入理解, 尤其是多孔电极中电子和离子传导过程的定量表征和分析^[3,4]。这些关键过程都绕不开三个基本方面, 即电荷传导、质量输运及界面电荷集聚与电化学反应。本文统称上述三个基本方面为“离子电子转移反应”或“电荷转移反应”。在研究离子电子转移反应中, 电化学阻抗谱(electrochemical impedance spectroscopy, EIS)已被视为最有力的诊断工具^[5,6], 尤其在多孔电极离子电子转移反应诊断中发挥着独特作用。在 EIS 诊断中,

引用格式: Li X, Huang Q A, Li W H, Bai Y X, Wang J, Liu Y, Zhao Y F, Wang J, Zhang J J. Fundamentals of electrochemical impedance spectroscopy for macrohomogeneous porous electrodes. *J. Electrochem.*, 2021, 27(5): 467-497.

收稿日期: 2020-11-26, 修订日期: 2020-12-25. * 通讯作者, Tel: (86)18827068633, E-mail: hqahqahqa@163.com(黄秋安); E-mail: juanwang168@gmail.com(王娟); E-mail: jiuju.zhang@i.shu.edu.cn(张久俊)

国家自然科学基金项目(No. 22078190)资助

基于阻抗模型的数据分析扮演着桥梁的作用,它可以把观测到的输出 EIS 数据与电化学物理过程有效地衔接起来^[7,8],然后借助于系统仿真和系统辨识技术,最终实现 EIS 诊断^[9,10]。基于此,多孔电极 EIS 模型的数据分析也能为多孔电极的电化学储能系统提供诊断的桥梁。

下面简要梳理一下多孔电极 EIS 模型的发展历史:1965 年 R. De Levie 首次建立了单孔 EIS 模型^[11]。在同态假设条件下,1993 年 Paasch 等建立了同态多孔 EIS 模型^[12]。考虑了直流电流和浓差极化,1995 年 Lasia 等建立了多孔电极 EIS 模型^[13]。基于传输线模型方法,1999 年 Bisquert 将单孔 EIS 模型从容性界面推广到通用界面^[14]。基于 Bisquert 工作,Li 等在有限扩散条件下模拟仿真了多孔电极参数变化的 EIS 响应^[15]。有限考虑颗粒中离子的嵌入过程后,2000 年 Newman 等建立了多孔电极 EIS 模型^[16]。基于传输线模型方法,2012 年 Tröltzsch 等统一了多孔电极 EIS 表达式^[17]。考虑了变化的边界条件和外部连接电路,2015 年 Siroma 等推导了多孔电极传输线等价电路模型^[18]。2019 年 Huang 等讨论了多孔电极模型的非同态性和简化问题^[19]。随后,Huang 等还基于浓溶液理论讨论多孔电极电化学双电荷层的动力学问题^[20]。Zhuang 等综述了锂离子电池中 EIS 诊断的基本问题,重点阐述了多孔电极理论及其在锂离子电池中的应用^[21]。Huang 等还讨论了多孔电极理论框架、物理模型及应用^[22]。

简而言之,多孔电极 EIS 模型大体可以分为三个发展方向:

(1) 微观尺度的机理研究,比如纳米尺度多孔电极电路模型^[23]。朝微观尺度方向发展,一方面可使其物理化学含义更加明晰,有利于研究电化学储能系统的机理,另一方面却愈发聚焦于局部,不利于分析电化学储能系统的工程应用。

(2) 宏观尺度的工程实践,比如系统工程角度的多孔电极建模与仿真^[24]。朝宏观尺度方向发展,一方面可使其更加简单易用,有利于分析电化学储能系统的工程应用,另一方面却使其物理化学含义愈发模糊,不利于研究电化学储能系统的机理。

(3) 多尺度的系统分析,比如超级电容器多孔电极的多尺度 EIS 模型^[25]。朝多尺度方向发展,理论上可使多尺度模型较好地解决宏观尺度模型和微观尺度模型固有的局限性,然而,多尺度模型在

实践中尚处于理论探索阶段,尤其在不同尺度的衔接上,目前成功的诊断案例并不多见。

多孔电极中电荷转移反应的 EIS 诊断,它依赖于多孔电极 EIS 模型的系统仿真和辨识。具体而言,这不仅要求多孔电极 EIS 模型可以准确地仿真电化学储能系统,而且还要求测试所得 EIS 数据能成功地进行系统辨识。前者要求多孔电极 EIS 模型中包含电化学储能器件的核心参数,后者要求能从 EIS 响应中辨识出电化学储能器件的核心参数。一般而言,EIS 对储能器件内部属性和外部参数的敏感性,这使 EIS 服务于电荷转移反应诊断成为可能,但同时导致了 EIS 服务于电荷转移反应诊断的复杂性。因此,为了成功实现电化学储能器件中电荷转移反应的 EIS 诊断,首先需要全面把握电极材料本体属性、材料界面参数和材料微观结构如何影响 EIS 响应输出,同时借助 EIS 响应的输出特征揭示其电荷转移反应机理。

本文主要研究内容如下:

(1) 基于电路理论中复相量方法,厘清传统多孔电极 EIS 模型中几处模糊的表述,由此重新推导同态多孔电极经典 EIS 模型。

(2) 定义了多孔电极九个核心参数,不仅包括电极动力学参数,如电荷传导电导率 g_{ct} 、单位面积界面电容 C 、扩散系数 D 和速度常数 k ,还包括电极结构参数,如电极厚度 d 、特征孔深 L_p 和单位体积表面积 S_v 。

(3) 定义了多孔电极 EIS 响应五个特征频率,分别对应于最小特征孔尺寸的特征频率 ω_{max} 、电极基体/孔隙电解质界面的特征频率 ω_0 、有限场扩散特征频率 ω_1 、固相扩散特征频率 ω_2 和孔内有限扩散的特征频率 ω_3 。

(4) 在不同电极基体电子电导率 σ_1 和电解质离子电导率 σ_2 之比的条件下,仿真分析电化学储能器件中电极动力学参数和电极微观结构参数对电荷转移反应竞争效应的影响。

本文的仿真研究结果,可为深入理解多孔电极内电荷转移反应的耦合竞争提供谱图参考模板,为优化设计多孔电极提供理论指导。

2 多孔电极阻抗模型理论基础

2.1 多孔电极阻抗模型中几个关键问题

在电化学能源存储与转换领域,通常借助 EIS 来理解多孔电极中电荷传导反应。为了发挥 EIS 诊断能力,需要建立多孔电极 EIS 模型。EIS 模型

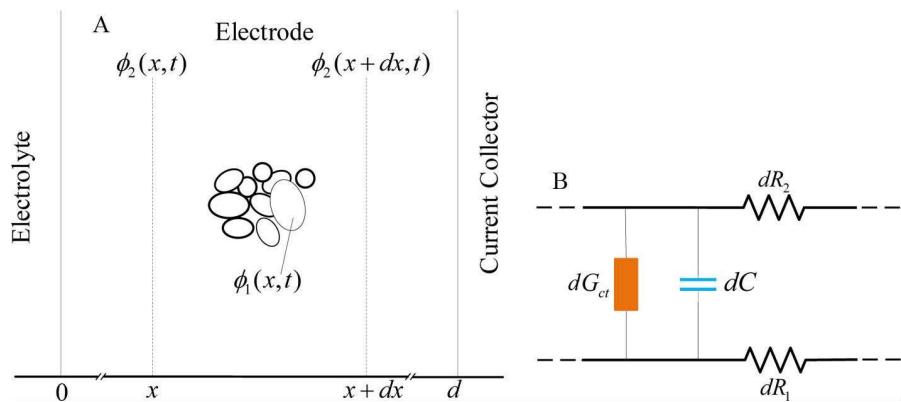


图 1 (A) 多孔电极结构示意图;(B) 多孔电极传输线模型。其中, d 为电极厚度, x 和 t 分别为位置和时间变量, $\phi_1(x, t)$ 和 $\phi_2(x, t)$ 分别为电极基体和孔隙电解质的电势。(网络版彩图)

Figure 1 (A) Schematic diagram of porous electrode; (B) Transmission line model for porous electrode. Herein, d is electrode thickness, x and t represent the location variable and time variable, respectively, $\phi_1(x, t)$ and $\phi_2(x, t)$ represent the potentials of electrode matrix and electrolyte in pore, respectively. (color on line)

涉及单孔模型和多孔模型。相对于非同态模型,多孔电极同态模型具有简单易用的特点。多孔电极 EIS 模型涉及如下几个关键问题和假设。

(1) 欧姆电阻。除电解质离子电阻 R_2 ,是否需要考虑电极基体的电子电阻 R_1 ? 这取决于多孔电极中电极基体电子电导率 σ_1 和孔隙电解质离子电导率 σ_2 的相对大小。

(2) 界面行为。除电容行为特性,是否需要考虑电极基体和孔隙电解质界面电荷传递电导 g_{ct} ? 这取决于电极基体和孔隙电解质界面是否存在法拉第过程。

(3) 阻碍因子。除界面的电容和电导行为,电极基体和孔隙电解质界面反应的先导过程是否需要考虑? 这取决于在电极基体先导过程存在的极化阻力是否大到不可忽略(相对于界面极化阻力)。

(4) 同态平均。除平板电极面积 A 、多孔电极厚度 d 和单位体积界面面积 S_c ,是否需要考虑其中特征孔深 L_p ? 这取决于对于最小特征孔尺寸的特征频率 ω_{max} 与有限场扩散特征频率的相对大小。

(5) EIS 响应特征。除考虑从电荷传导区到质量输运区的转折频率 f_{k1} 和从质量输运区到电荷饱和区的转折频率 f_{k2} ,还需考率对应于最小特征孔尺寸的特征频率 ω_{max} 、电极基体/孔隙电解质界面特征频率 ω_0 、有限场扩散特征频率 ω_1 、电极基体固相扩散特征频率 ω_2 和孔内有限扩散特征频率 ω_3 等。

2.2 多孔电极的阻抗模型解析

下面回顾多孔电极同态 EIS 模型的物理化学

特征及解析过程。我们不仅详细定义并具体解释同态多孔电极的九个表征参数,而且还将厘清 EIS 推导过程中不规范的数学表述,以方便读者更容易地理解多孔电极 EIS 的物理化学本质,从而更好地发挥 EIS 在多孔电极诊断中的作用。

2.2.1 多孔电极的结构示意图

如图 1 所示,面积为 A 的平板多孔电极^[12]。电极基体孔隙中充满电解质,电极厚度为 d , x 和 t 分别为多孔电极内位置和时间变量, $\phi_1(x, t)$ 和 $\phi_2(x, t)$ 分别为电极基体和孔隙电解质的电势。在图 1 体积微元 $A dx$ 内, $dR_1 \stackrel{\text{def}}{=} r_1 dx$ 和 $dR_2 \stackrel{\text{def}}{=} r_2 dx$ 分别表示电极基体和孔隙电解质的欧姆电阻, $r_1 = \rho_1/A$ 和 $r_2 = \rho_2/A$ 分别表示电极基体和孔隙电解质单位长度的欧姆电阻; $dG_{ct} \stackrel{\text{def}}{=} g_{ct} dx$ 和 $dC \stackrel{\text{def}}{=} C_1 dx$ 表示电极基体/孔隙电解质界面电荷传递电导和界面电容, g_{ct} 为界面单位长度电导, C_1 为界面单位长度电容。

2.2.2 多孔电极的主控方程

基于图 1,下面列出多孔电极主控方程。首先假设 E_n 为平衡极化,则电极基体/孔隙电解质界面过电势 $E(x, t)$ 可定义为:

$$E(x, t) \equiv \phi_1(x, t) - \phi_2(x, t) - E_n \quad (1)$$

电极基体和孔隙电解质电荷守恒方程分别为:

$$-C_1 \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} = -\frac{1}{r_1} \frac{\partial^2 \phi_1(x, t)}{\partial x^2} + g_{ct} E(x, t) \quad (2-1)$$

$$C_1 \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} = -\frac{1}{r_2} \frac{\partial^2 \phi_2(x, t)}{\partial x^2} - g_{ct} E(x, t) \quad (2-2)$$

由式(1)、式(2-1)和式(2-2)可得:

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial t} = K \frac{\partial^2 E(x,t)}{\partial x^2} - \Lambda E(x,t) \quad (2-3)$$

上式中, $K \equiv 1/CS_c(\rho_1 + \rho_2)$ 为多孔电极场扩散常数(field diffusion constant), $\Lambda \equiv g_{ct}/C_1$ 为双电荷层特征频率($\omega_0 = \Lambda \sqrt{3}$), $C_1 = AS_c C$ 为单位长度电容, C 为单位面积电容, S_c 为单位体积界面面积, $\rho_1(\sigma_1)$ 和 $\rho_2(\sigma_2)$ 分别为电极基体和孔隙电解质电阻率(电导率)。 $r_1 = \rho_1/A$ 为单位长度电极基体电阻, $r_2 = \rho_2/A$ 为孔隙电解质单位长度电阻。

2.2.3 多孔电极的阻抗模型

在上文主控方程基础上, 下面推导多孔电极 EIS 模型。为了让推导过程更简洁更可读, 下面采用相量法来推导多孔电极 EIS 模型^[9,26]。首先定义作用于多孔电极的复正弦交流信号:

$$i(t) = \sqrt{2} \dot{I}(j\omega) \exp(j\omega t) \quad (3-1)$$

$$\dot{I}(j\omega) = \sqrt{2} A j_0 \quad (3-2)$$

假设多孔电极系统是线性和均匀的, 在复正弦信号式(3-1)的激励下, 主控方程组式(2)中 $E(x,t)$ 、 $\phi_1(x,t)$ 和 $\phi_2(x,t)$ 的响应可分别表示为:

$$E(x,t) = \sqrt{2} \dot{E}(x,j\omega) \exp(j\omega t) \quad (4-1)$$

$$\phi_1(x,t) = \sqrt{2} \dot{\phi}_1(x,j\omega) \exp(j\omega t) \quad (4-2)$$

$$\phi_2(x,t) = \sqrt{2} \dot{\phi}_2(x,j\omega) \exp(j\omega t) \quad (4-3)$$

联立式(2)与式(4)可得:

$$(j\omega + \Lambda) \dot{E}(x,j\omega) = K \frac{\partial^2 \dot{E}(x,j\omega)}{\partial x^2} \quad (5-1)$$

$$(j\omega + \Lambda) \dot{E}(x,j\omega) = -K \frac{(\rho_1 + \rho_2)}{\rho_2} \frac{\partial^2 \dot{\phi}_2(x,j\omega)}{\partial x^2} \quad (5-2)$$

$$(j\omega + \Lambda) \dot{E}(x,j\omega) = K \frac{(\rho_1 + \rho_2)}{\rho_1} \frac{\partial^2 \dot{\phi}_1(x,j\omega)}{\partial x^2} \quad (5-3)$$

由于复相量的引入, 偏微分方程组式(2)被简化为微分方程式(5)。式(5-1)的通解为:

$$\dot{E}(x,j\omega) = \dot{E}_+(j\omega) e^{\beta x} + \dot{E}_-(j\omega) e^{-\beta x} \quad (6-1)$$

$$\beta = \left(\frac{\Lambda + j\omega}{K} \right)^{1/2} \quad (6-2)$$

$$\lambda \equiv \frac{1}{\text{Re}\beta} = \left(\frac{2K/\Lambda}{(1+\omega/\Lambda)^2 + 1} \right)^{1/2} \quad (6-3)$$

在式(6-3)中, λ 为衰变长度。当 $\lambda \ll d$ 时, 电极被称为厚电极; 反之 $\lambda \gg d$ 时, 电极被称为薄电极。可见从电池动力学性能和 EIS 响应来看, 电极厚或者

薄不是由电极的绝对厚度唯一确定的, 而是取决于电极厚度与衰变厚度的相对大小。上述特点, 导致 EIS 响应输出更富于变化, 这加剧 EIS 解析的复杂性。

为了得到多孔电极的复阻抗表达式, 需要计算出整个电极复电势降 $\dot{E}_{\text{el}}(j\omega)$:

$$\dot{E}_{\text{el}}(j\omega) \equiv \dot{\phi}_1(j\omega) - \dot{\phi}_2(j\omega) \quad (7-1)$$

假设平衡极化 $E_n = 0$, 在式(1)中令 $x = d$ 可得:

$$\dot{E}(d,j\omega) = \dot{\phi}_1(d,j\omega) - \dot{\phi}_2(d,j\omega) \quad (7-2)$$

联合式(7-1)和式(7-2)可得:

$$\dot{E}_{\text{el}}(j\omega) \equiv \dot{E}(d,j\omega) + \dot{\phi}_2(d,j\omega) - \dot{\phi}_2(0,j\omega) \quad (7-3)$$

根据复阻抗的定义, 多孔电极复阻抗 $Z(j\omega)$ 可表示为:

$$Z(j\omega) = \dot{E}_{\text{el}}(j\omega) / \dot{I}(j\omega) \quad (8)$$

为了得到 $Z(j\omega)$ 最终表达式, 需要计算出 $\dot{E}_{\text{el}}(j\omega)$ 解析表达式。

如图 1 所示, 多孔电极在信号 $i(t)$ 激励下, 电极基体在 $x = 0$ 侧与孔隙电解质在 $x = d$ 侧电流密度均为零; 根据欧姆定律, 电极基体在 $x = d$ 侧与孔隙电解质在 $x = 0$ 侧电流密度均为 j_0 。由此可得 $\dot{\phi}_1(x,j\omega)$ 和 $\dot{\phi}_2(x,j\omega)$ 边界条件为:

$$\left. \frac{\partial \dot{\phi}_1(x,j\omega)}{\partial x} \right|_{x=0} = 0 \text{ 和 } \left. \frac{\partial \dot{\phi}_1(x,j\omega)}{\partial x} \right|_{x=d} = \rho_1 j_0 \quad (9-1)$$

$$\left. \frac{\partial \dot{\phi}_2(x,j\omega)}{\partial x} \right|_{x=0} = \rho_2 j_0 \text{ 和 } \left. \frac{\partial \dot{\phi}_2(x,j\omega)}{\partial x} \right|_{x=d} = 0 \quad (9-2)$$

联立式(7-2)和式(9)可得 $\frac{\partial \dot{E}(x,j\omega)}{\partial x}$ 的边界条件:

$$\left. \frac{\partial \dot{E}(x,j\omega)}{\partial x} \right|_{x=0} = -\rho_2 j_0 \text{ 和 } \left. \frac{\partial \dot{E}(x,j\omega)}{\partial x} \right|_{x=d} = \rho_1 j_0 \quad (9-3)$$

结合边界条件式(9-3), 可得微分方程式(5-1)通解:

$$\dot{E}(x,j\omega) = j_0 \frac{\rho_1 \cosh(\beta x) + \rho_2 \cosh[\beta(d-x)]}{\beta \sinh(\beta d)} \quad (10-1)$$

在式(10-1)中, 令 $x = d$ 可得:

$$\dot{E}(d,j\omega) = j_0 \frac{\rho_1 \cosh(\beta d) + \rho_2}{\beta \sinh(\beta d)} \quad (10-2)$$

将式(10-1)代入式(5-2), 结合边界条件(9-2)可解得 $\dot{\phi}_2(x,j\omega)$:

$$\dot{\phi}_2(x,j\omega) = -\frac{j_0 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} \times$$

$$\left\{ \frac{\rho_1 \cosh(\beta x) + \rho_2 \cosh[\beta(d-x)]}{\beta \sinh(\beta d)} - \rho_1 x - \frac{\rho_1 + \rho_2 \cosh(\beta d)}{\beta \sinh(\beta d)} \right\} \quad (11-1)$$

在式(11-1)中,令 $x = d$ 可得:

$$\begin{aligned} \dot{\phi}_2(d, j\omega) &= -\frac{j_0 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} x \\ &\left\{ \frac{\rho_1 \cosh(\beta d) + \rho_2}{\beta \sinh(\beta d)} - \rho_1 d - \frac{\rho_1 + \rho_2 \cosh(\beta d)}{\beta \sinh(\beta d)} \right\} \quad (11-2) \end{aligned}$$

通常设置 $\dot{\phi}_2(0, j\omega) = 0$, 将式(7-3)、(10-2)、(11-2)代入式(8), 可得多孔电极阻抗表达式 $Z(j\omega)$:

$$\begin{aligned} AZ(\omega) &= \frac{\rho_1^2 + \rho_2^2}{\rho_1 + \rho_2} \frac{\coth(d\beta)}{\beta} + \frac{2\rho_1 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} \frac{1}{\beta \sinh(d\beta)} + \\ &\frac{d\rho_1 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} \quad (12-1) \end{aligned}$$

$$\beta = \frac{1}{d} \left(\frac{\Lambda + i\omega}{\omega_1} \right)^{1/2} \quad (12-2)$$

$$\omega_1 \equiv \frac{K}{d^2} \quad (12-3)$$

上文根据衰变长度 λ 与电极厚度 d 定义了电极厚薄属性,下面进一步讨论电极厚薄。

(1) 当 $2\omega_1/\Lambda \ll 1 + (1 + \omega^2/\Lambda^2)^{1/2}$ 时, $\lambda \ll d$ 成立, 即为厚电极。更进一步, 厚电极这一条件可重写为: 当运行频率 $\omega \ll \Lambda$ 时, 只需 $\omega_1 \ll \Lambda$; 当 $\omega \gg \Lambda$ 时, 只需 $\omega_1 \ll \omega/2$ 。

(2) 当 $2\omega_1/\Lambda \gg 1 + (1 + \omega^2/\Lambda^2)^{1/2}$ 时, $\lambda \gg d$ 成立, 即为薄电极。更进一步, 薄电极这一条件可重写为: 当运行频率 $\omega \ll \Lambda$ 时, 只需 $\omega_1 \gg \Lambda$; 当 $\omega \gg \Lambda$ 时, 只需 $\omega_1 \gg \omega/2$ 。

上述规则,定量描述了厚电极和薄电极的参数条件,这为EIS的有效诊断与精细分析提供了有价值的参照系。需要说明一点,上述规则有适用范围,即要求频率不得高于最高频率 $\omega_{\max} = K/L_p^2 = \omega_1(d/L_p)^2$, ω_{\max} 对应于最小特征孔尺寸,依赖于有限场扩散特征频率 ω_1 。

至此,在忽略界面电荷传递反应之前的阻碍因素条件下,同态多孔电极EIS模型已经建立。在电化学储能应用中,阻碍因素的影响有时候是不可忽略的,例如锂离子电池中锂的固相扩散行为以及嵌入/脱嵌,这些阻碍因素对界面电荷传递反应造成时间延迟效应。当 $y(j\omega)$ 用来表示所假设的阻碍因素时,由于时域卷积作用与频域相乘等价,因此,在复频域,如图1(B)所示传递线性等效电路

模型, G_c 更改为 $y(j\omega)g_c dx$;在相应的频域方程中, Λ 更改为 $\kappa y(j\omega)$, 式(5-1)-(5-3)被更新为:

$$[j\omega + \Lambda y(j\omega)]\dot{E}(x, j\omega) = K \frac{\partial^2 \dot{E}(x, j\omega)}{\partial x^2} \quad (13-1)$$

$$[j\omega + \Lambda y(j\omega)]\dot{E}(x, j\omega) = -K \frac{(\rho_1 + \rho_2)}{\rho_2} \frac{\partial^2 \dot{\phi}_2(x, j\omega)}{\partial x^2} \quad (13-2)$$

$$[j\omega + \Lambda y(j\omega)]\dot{E}(x, j\omega) = K \frac{(\rho_1 + \rho_2)}{\rho_1} \frac{\partial^2 \dot{\phi}_1(x, j\omega)}{\partial x^2} \quad (13-3)$$

此时,同样也可解得多孔电极 EIS 表达式为:

$$AZ(\omega) = \frac{\rho_1^2 + \rho_2^2}{\rho_1 + \rho_2} \frac{\coth(d\beta)}{\beta} + \frac{2\rho_1 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} \frac{1}{\beta \sinh(d\beta)} +$$

$$\frac{d\rho_1 \rho_2}{\rho_1 + \rho_2} \quad (14-1)$$

$$\beta = \frac{1}{d} \left(\frac{\Lambda y(\omega) + i\omega}{\omega_1} \right)^{1/2} \quad (14-2)$$

在透射性边界条件下,阻碍因素导纳模型 $y(j\omega) = 1/Z(j\omega)$ 可假定为:

$$Z(j\omega) = 1 + \sqrt{\omega_2/j\omega} \coth \sqrt{j\omega/\omega_3} \quad (15-1)$$

$$\omega_2 = k^2/D \quad (15-2)$$

$$\omega_3 = D/L_p^2 \quad (15-3)$$

式(15)中, ω_2 对应于电极基体内氧化还原反应特征频率, ω_3 对应于表面孔扩散的特征频率, k 是氧化还原反应常数, D 是活性材料扩散系数, L_p 是特征孔深。

2.3 小结

本章主要内容概括如下:

(1) 推导多孔电极 EIS 模型。列出多孔电极主控方程,将主控方程从时域转换到频域,从偏微分方程简化为微分方程。因为复相量扰动方法的引入,上述转换简化为代数运算;然后,运用边界条件求解出主控方程的全解;最后,利用复阻抗的定义求出多孔电极 EIS 模型。

(2) 定义多孔电极 EIS 输入参数。在推导多孔电极 EIS 模型过程中,为更好描述多孔电极属性,显式定义了输入参数:电极基体电子电导率 σ_1 、电解质离子电导率 σ_2 、电荷传递电导率 g_{ct} 、单位面积界面电容 C 、固相扩散系数 D 、速度常数 k 、电极厚度 d 、特征孔深 L_p 和单位体积表面积 S_c 。

(3) 引入多孔电极 EIS 输出特征。为研究电荷

表 1 多孔电极 EIS 仿真时参数默认值
Table 1 Default parameter values for simulating EIS of porous electrodes

Parameter	Default	References
Electrode thickness (d)	90 μm	[27, 28]
Unit area interface capacitance (C)	$3 \times 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$	[29-31]
Diffusion coefficient (D)	$1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	[32-34]
Characteristic hole depth (L_p)	90 nm	[29]
Unit volume surface area (S_v)	$2 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$	[35, 36]
Rate constant (k)	$1 \times 10^{-7} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$	[37, 38]
Electronic conductivity (σ_1)	$5 \times 10^{-1} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	[39, 40]
Electrolyte ionic conductivity (σ_2)	$5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$	[41-43]
Interface charge transfer conductivity (g_{ct})	7.6 $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$	[29, 30]

转移反应, 定义如下多孔电极 EIS 输出特征频率: 场扩散常数 K 、界面传导反应特征频率 ω_0 、有限场扩散特征频率 ω_1 、氧化还原反应特征频率 ω_2 、孔内扩散特征频率 ω_3 、最小特征孔尺寸特征频率 ω_{\max} 。

3 多孔电极内电荷转移反应的阻抗分析

本节围绕多孔电极 EIS 模型的 9 个核心参数, 定量地分析动力学参数及结构参数对电荷转移反应的影响, 在不同电导率 $\sigma_1:\sigma_2$ 之比条件下, 借助于 EIS 的特征频率和分叉频率, 深入讨论了多孔电极内电荷转移反应的耦合竞争效应。如果没有特别说明, 本文所用参数的默认值如表 1 所示。

3.1 电极动力学参数对电荷转移反应的影响

下面, 详细讨论电极动力学参数和电极结构参数对电荷转移反应的影响。其中, 电极厚度 d 、单位体积表面积 S_v 、特征孔深 L_p 、电子电导率 σ_1 、离子电导率 σ_2 、界面电容 C 、电荷传导电导 g_{ct} 、扩散系数 D 和速率常数 k 等参数, 其默认值如表 1 所示。

3.1.1 电子电导率 σ_1 和离子电导率 σ_2

电荷传导、质量输运及界面电荷集聚与电化学反应, 本文统称为“离子电子转移反应”或“电荷转移反应”。 σ_1 和 σ_2 在电荷转移反应过程中发挥最为基础最为重要的作用, 因此, 需要定量理解在电子电导率与离子电导率之比变化时多孔电极内电荷转移反应的竞争效应。当 $\sigma_2 = \sigma_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 保持不变, 而 σ_1 分别取 $1\sigma_0$ 、 $10\sigma_0$ 和 $100\sigma_0$ 时, 多孔电极 EIS 如图 2 所示, 其对应的频率变化如表 2

所示。由图可见, Nyquist 图便于显示多孔电极 EIS 响应的基本面貌和典型特征, Bode 图便于显示不同频率区间的细微差别。因此, 下文多孔电极 EIS 也同时采用 Nyquist 图和 Bode 图。

由图 2 和表 2 可知, 当 σ_1 变化时, 电荷转移反应所对应的 EIS 响应规律如下:

(1) 对频率区间的影响。当 σ_1 从 $1\sigma_0$ 增加到 $100\sigma_0$ 时, 几乎不影响低频区的 EIS 响应结果($f < f_\sigma = 1.8 \text{ Hz}$), 主要影响高频区的 EIS 响应结果($f > f_\sigma = 1.8 \text{ Hz}$)。当 $\sigma_1 > 10\sigma_2 = 10\sigma_0$ 后, 继续增加电子电导率几乎不影响多孔电极电荷转移反应。此处, f_σ 为对应于 σ_1 变化时的分叉频率, 定义为 σ_1 变化时 EIS 响应开始出现明显差异时所对应的频率点, f_σ 可用来描述 σ_1 所影响的频率范围。

(2) 对场扩散系数的影响。场扩散系数是综合参数, 它可以综合度量多孔电极的全局反应速度。当 σ_1 从 $1\sigma_0$ 增加到 $100\sigma_0$ 时, 场扩散系数 K 从 $0.0042 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 增加到 $0.0083 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, 近似增加 1 倍。

(3) 受影响的特征频率。当 σ_1 从 $1\sigma_0$ 至 $100\sigma_0$ 时, 有限场扩散特征频率 ω_1 从 $52 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 增至 $102 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, 对应于最小特征孔尺寸特征频率 ω_{\max} 从 $5 \times 10^7 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 增至 $1 \times 10^8 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$, 两者均增加近似 1 倍, ω_{\max} 增加意味着同态假设条件下有效频率的上限值的增加。

(4) 不受影响的特征频率。当 σ_1 从 $1\sigma_0$ 增至 $100\sigma_0$ 时, 界面传导反应特征频率 ω_0 、氧化还原反应特征频率 ω_2 、孔内扩散特征频率 ω_3 、从传导到扩

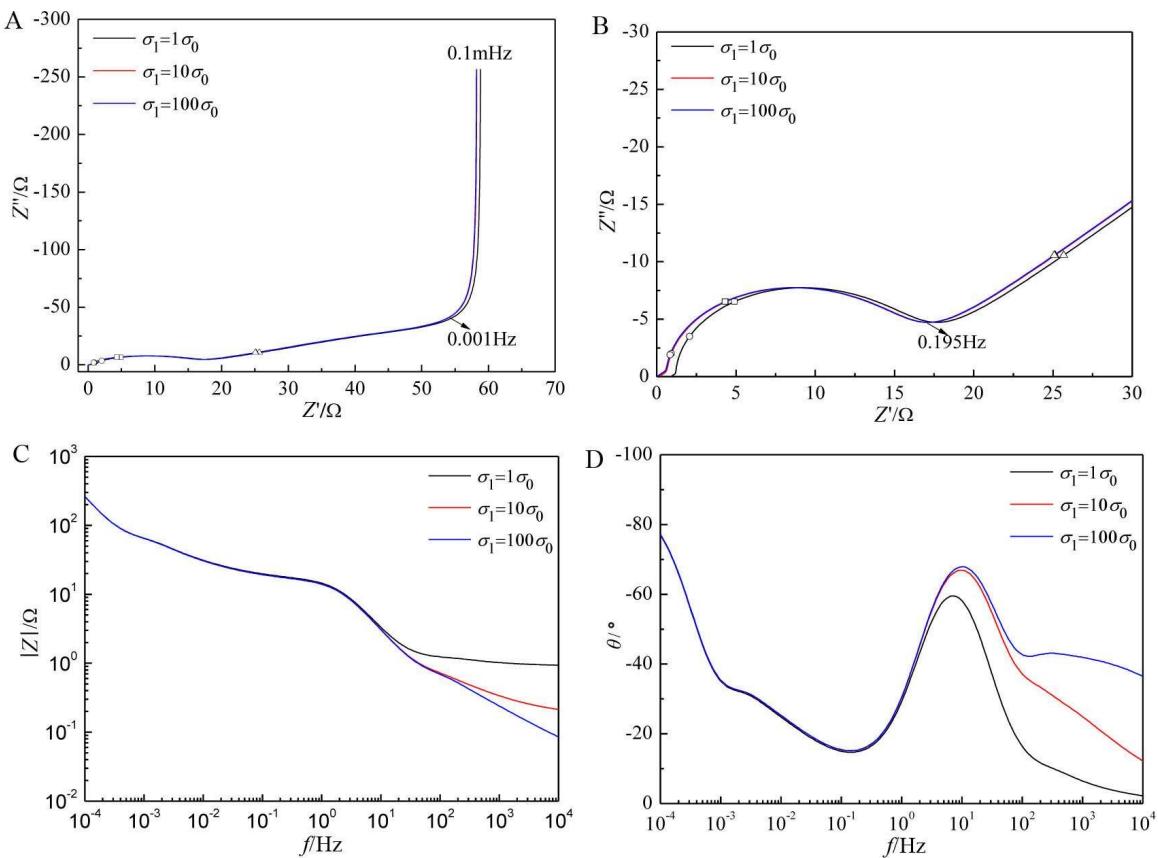


图2 多孔电极阻抗随 σ_1 的演变趋势。(A) Nyquist图 $Z'-Z''$;(B) Nyquist局部放大图 $Z'-Z''$;(C) Bode幅频特性图 $|Z|-f$;(D)Bode相频特性图 $\theta-f$ 。其中电导率基准值 $\sigma_0=5\times10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, $\sigma_2=\sigma_0$,其它参数见表1。对应的特征频率 ω_0 、 ω_1 、 ω_2 和 ω_3 分别用□、○、△和×等符号标记。(网络版彩图)

Figure 2 Evolution trend of porous electrode impedance with respect to σ_1 . Nyquist diagrams of (A) $Z'-Z''$ and (B) the enlarged views; Bode diagrams of (C) amplitude-frequency characteristic and (D) phase-frequency characteristic $\theta-f$. The conductivity reference value $\sigma_0=5\times10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, and $\sigma_2=\sigma_0$. See Table 1 for other parameters. The corresponding characteristic frequencies ω_0 , ω_1 , ω_2 and ω_3 are marked with □, ○, △ and ×, respectively. (color on line)

表2 σ_1 变化时多孔电极 EIS 特征

Table 2 EIS characteristics of porous electrode with respect to σ_1

$\sigma_1(\text{S}\cdot\text{cm}^{-1})$	$1\sigma_0$	$10\sigma_0$	$100\sigma_0$
$K(\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1})$	0.0042	0.0076	0.0083
$\omega_{\max}(\text{rad}\cdot\text{s}^{-1})$	5×10^7	9×10^7	1×10^8
$\omega_0(\text{rad}\cdot\text{s}^{-1})$	22	22	22
$\omega_1(\text{rad}\cdot\text{s}^{-1})$	51	94	102
$\omega_2(\text{rad}\cdot\text{s}^{-1})$	0.1	0.1	0.1
$\omega_3(\text{rad}\cdot\text{s}^{-1})$	0.0012	0.0012	0.0012
$f_{k1}(\text{Hz})$	0.195	0.195	0.195
$f_{k2}(\text{Hz})$	0.001	0.001	0.001

$$\sigma_2=\sigma_0=5\times10^{-3}\text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$$

散转折频率 f_{k1} 和从扩散到饱和转折频率 f_{k2} , 它们均不受影响。

上述所得, 多孔电极阻抗在 σ_1 变化条件下EIS演变趋势与响应规律,有助于下文对多孔电极电荷转移反应竞争效应的进一步研究。

3.1.2 电荷传递电导率 g_{ct}

电极基体和电解质界面不仅存在因电荷累计效应而导致的界面电容 C ,而且可能还存在因法拉第过程而导致的界面电荷传导电导。下面定量分析电子电导率和界面电荷传导电导改变时,多孔电极内电荷转移反应的竞争效果。固定电导率 $\sigma_2=\sigma_0$,改变 $\sigma_1=1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$,再改变 $g_{ct}=1g_0, 2g_0, 10g_0$,其他参数默认值如表1所示,由式(14-1)和式(14-2),计算多孔电极阻抗谱Nyquist图和Bode图,

分别如图 3 和图 4 所示, 其谱图特征频率如表 3 所示。由图 3、图 4 和表 3 可知, 在 σ_1 和 g_{ct} 同时变化时, 多孔电极电荷转移反应所对应的 EIS 响应具有如下规律:

(1) g_{ct} 相对固定而 σ_1 变化。当 $g_{ct} = 2g_0$ 而 σ_1 变化时, 多孔电极电荷转移反应所对应的 EIS 演变规律及其对应 EIS 特征, 已在 3.1.1 节详细阐述。

(2) σ_1 相对固定而 g_{ct} 变化。当 g_{ct} 从 $1g_0$ 增至 $10g_0$ 时, K 、 ω_{max} 、有限场扩散特征频率 ω_1 、 ω_2 、 ω_3 和 f_{k2} 均不受影响, 表示与上述特征参数相关的过程均不受 g_{ct} 变化的影响; 当 g_{ct} 从 $1g_0$ 增加到 $10g_0$ 时, 高频半圆弧急剧变小, ω_0 从 11 Hz 增加到 111 Hz, f_{k1} 也从 0.119 Hz 增加到 0.557 Hz, 由此导致, 电荷传导控制区相对变窄, 质量扩散控制区相对变宽。

(3) g_{ct} 和 σ_1 同时变化。当多孔电极 σ_1 和 g_{ct} 同时变化时, 由此引起电荷转移反应的竞争效应比较复杂, 但是从 EIS 响应特征还是可以看出一些端倪:

① g_{ct} 取不同值 σ_1 变化时。当 $g_{ct} = 1g_0, 2g_0$ 时, σ_1 从 $1\sigma_0$ 增加到 $100\sigma_0$, 几乎不影响 EIS 低频区 ($f < f_{gr} = 1.4$ Hz), 主要影响 EIS 高频区 ($f > f_{gr} = 1.4$ Hz); 当 $g_{ct} = 10g_0$ 时, 当 σ_1 从 $1\sigma_0$ 增加到 $100\sigma_0$ 时, 对整个频率区间都有一定影响, 此时不存在分叉频率 f_{gr} 。

② σ_1 取不同值 g_{ct} 变化时。当 $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 时, g_{ct} 从 $1g_0$ 增加到 $10g_0$, 对应的分叉频率 f_{gr} 分别为 82 Hz、171 Hz 和 219 Hz, 即在 $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 条件下, g_{ct} 变化影响频率区间为 $f < f_{gr}$ ($f_{gr} = 82$ Hz, 171 Hz, 219 Hz)。可见, σ_1 和 g_{ct} 在电荷转移反应中, 其竞争效应最终体现在 f_{gr} 和 f_{gr} 上。

3.1.3 单位面积界面电容

电极基体和电解质界面因电荷累计效应而导致界面电容 (C), 界面电容也影响多孔电极电荷转移反应。下面定量分析电子电导率和界面电容改变时, 多孔电极内电荷转移反应的竞争效应。固定电导率 $\sigma_2 = \sigma_0$, 改变 $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$, 再改变 $C = 1C_0, 6C_0, 36C_0$, 其他参数默认值如表 1 所示, 由式(14-1)和式(14-2), 计算多孔电极阻抗谱 Nyquist 图和 Bode 图, 分别如图 5 和图 6 所示, 其对应的 EIS 特征频率及参数如表 4 所示。

由图 5、图 6 和表 4 可知, 在 σ_1 和 C 变化时,

电荷转移反应所对应 EIS 具有如下规律:

(1) C 相对固定而 σ_1 变化。当 $C = 6C_0$ 而 σ_1 变化时, 多孔电极电荷转移反应所对应的 EIS 演变规律及其对应 EIS 特征, 已在 3.1.1 节详细阐述。

(2) σ_1 相对固定而 C 变化。① 当 C 从 $1C_0$ 增加到 $36C_0$ 时, 氧化还原反应特征频率 ω_2 、孔内扩散特征频率 ω_3 、转折频率 f_{k1} 和转折频率 f_{k2} , 它们均不受影响, 表示与上述特征参数相关的过程不受 C 变化的影响。② 当 C 从 $1C_0$ 增加到 $36C_0$ 时, 多孔电极阻抗在转折频率 f_{k1} 附近受影响程度最大, 随着 C 的增加, 半圆弧靠近频率 f_{k1} 处拉伸程度变得愈深。③ 当 C 从 $1C_0$ 增加到 $36C_0$ 时, 如在 $\sigma_1 = 1\sigma_0$ 条件下, K 从 $0.25 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 降低到 $0.0007 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, ω_{max} 从 $3 \times 10^8 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 降至 $8 \times 10^6 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

(3) σ_1 和 C 同时变化。当多孔电极 σ_1 和 C 同时变化, 由此引起电荷转移反应的竞争效应比较复杂, 其 EIS 响应特征为:

① C 取不同值时 σ_1 变化对电荷转移反应的影响。当 $C = 1C_0, 6C_0, 36C_0$ 时, σ_1 从 $1\sigma_0$ 增加到 $100\sigma_0$ 时, 分叉频率分别为 15.5 Hz、1.4 Hz 和 0.3 Hz, 即在不同 $C = 1C_0, 6C_0, 36C_0$ 条件下, σ_1 变化影响频率区间为 $f > f_{cr}$ ($f_{cr} = 15.5$ Hz, 1.4 Hz, 0.3 Hz), 换言之, 分叉频率 f_{cr} 与参数 C 相关。

② σ_1 取不同值 C 变化对电荷转移反应的影响。当 $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 时, C 从 $1C_0$ 增至 $36C_0$, 主要影响 EIS 高频区 ($f > f_{cr} = 2.0 \text{ mHz}$), 几乎不影响 EIS 低频区 ($f < f_{cr} = 2.0 \text{ mHz}$), 分叉频率 f_{cr} 近乎与 σ_1 无关。

3.1.4 扩散系数 D

扩散系数直接影响质量输运速度, 下面定量分析电子电导率和固相扩散系数改变时, 多孔电极内电荷转移反应的竞争效应。固定电导率 $\sigma_2 = \sigma_0$, 改变 $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$, 再改变 $D = 1D_0, 10D_0, 100D_0$, 其他参数默认值如表 1 所示, 由式(14-1)和式(14-2), 计算多孔电极阻抗谱 Nyquist 图和 Bode 图, 分别如图 7 和图 8 所示, 其对应的 EIS 特征频率及参数如表 5 所示。

由图 7、图 8 和表 5 可知, 在 σ_1 和 D 变化时, 电荷转移反应所对应 EIS 具有如下规律:

(1) D 相对固定而 σ_1 变化。当 $D = 1D_0$ 而 σ_1 变化时, 多孔电极电荷转移反应所对应的 EIS 演变规律及其对应 EIS 特征, 已在 3.1.1 节详细阐述。

(2) σ_1 相对固定而 D 变化。当 D 从 $1D_0$ 增至

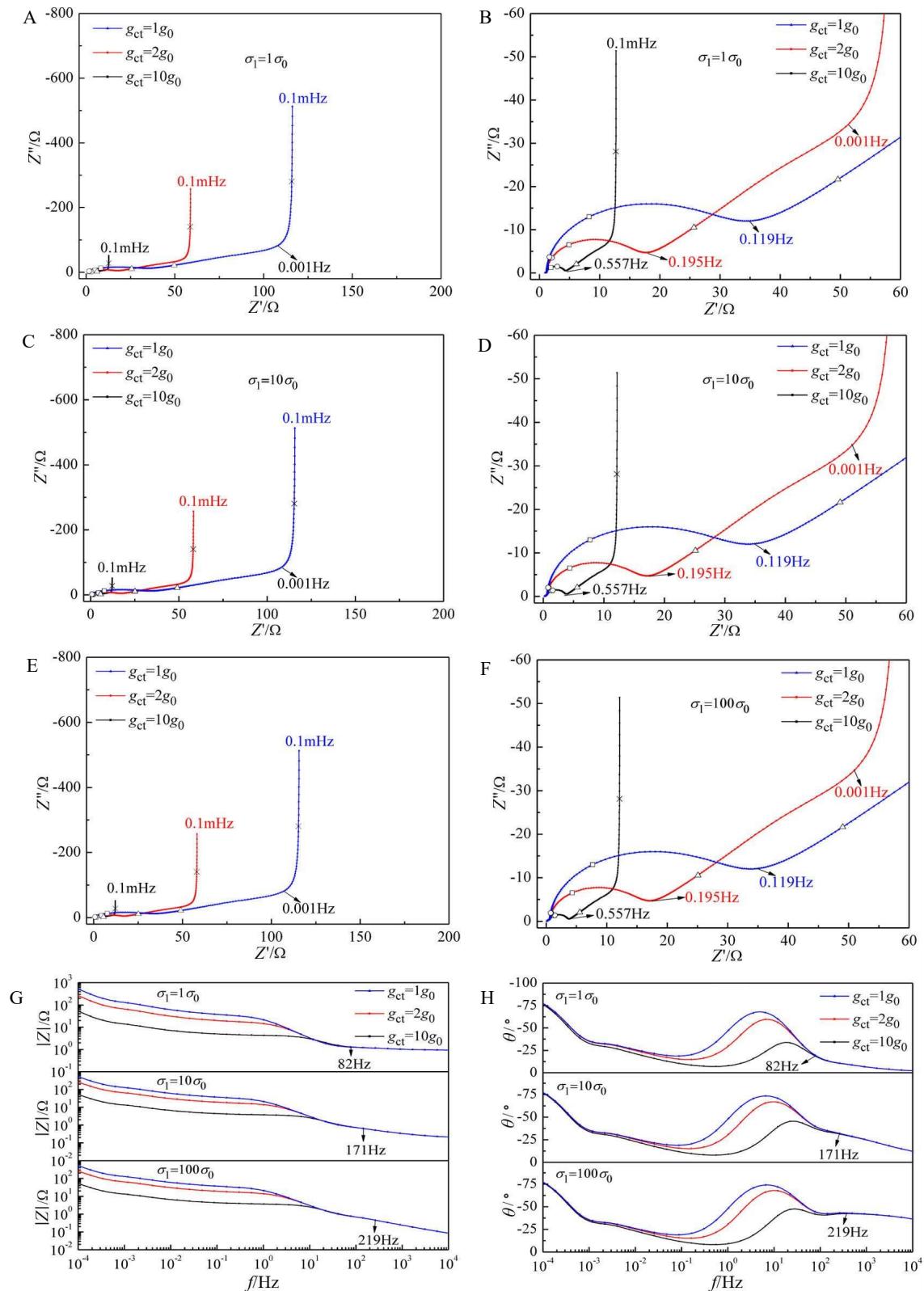


图3 σ_1 给定, 多孔电极阻抗随 g_{ct} 的演变规律。 $\sigma_1 = 1\sigma_0$ 时,(A) Z' - Z'' 图和(B)局部放大图; $\sigma_1 = 10\sigma_0$ 时,(C) Z' - Z'' 图和(D)局部放大图; $\sigma_1 = 100\sigma_0$ 时,(E) Z' - Z'' 图和(F)局部放大图; $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 时,(G) $|Z|$ - f 图和(H) θ - f 图。(网络版彩图)

Figure 3 Under a given σ_1 , the evolution trend of the porous electrode impedance with respect to g_{ct} . At $\sigma_1 = 1\sigma_0$, (A) Nyquist view and (B) Nyquist enlarged view; at $\sigma_1 = 10\sigma_0$, (C) Nyquist view and (D) Nyquist enlarged view; at $\sigma_1 = 100\sigma_0$, (E) Nyquist view and (F) Nyquist enlarged view; when $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$, (G) $|Z|$ - f diagrams and (H) θ - f diagrams. (color on line)

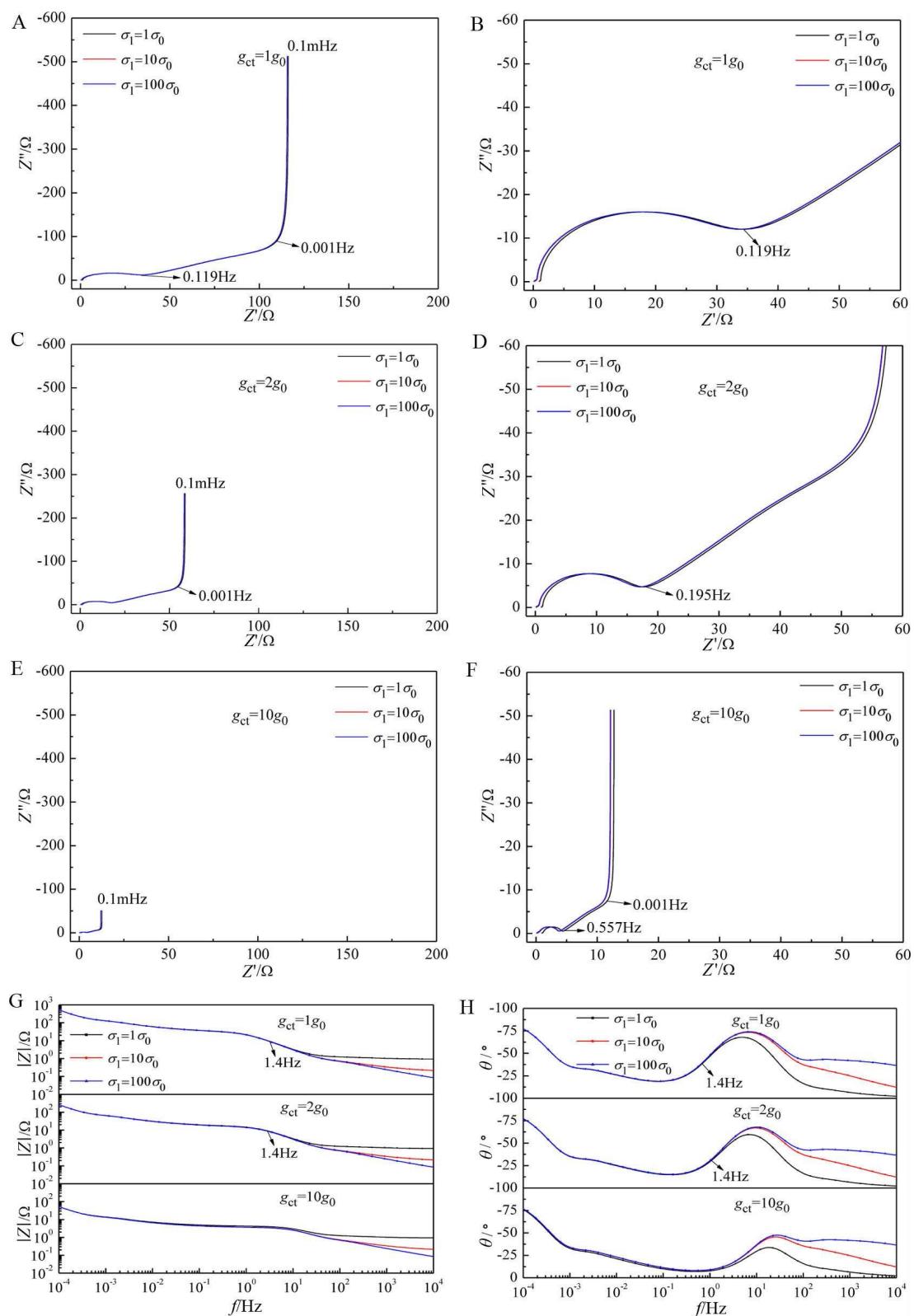


图 4 g_{ct} 给定, 多孔电极阻抗随 σ_i 演变规律. $g_{ct}=1g_0$ 时,(A) Z' - Z'' 图和(B)局部放大图; $g_{ct}=2g_0$ 时,(C) Z' - Z'' 图和(D)局部放大图; $g_{ct}=10g_0$ 时,(E) Z' - Z'' 图和(F)局部放大图; $g_{ct}=1g_0, 2g_0, 10g_0$ 时,(G) $|Z|$ - f 图和(H) θ - f 图。(网络彩版图)

Figure 4 Under a given g_{ct} , the evolution trend of the porous electrode impedance with respect to σ_i . At $g_{ct} = 1g_0$, (A) Nyquist view and (B) Nyquist enlarged view; at $g_{ct} = 2g_0$, (C) Nyquist view and (D) Nyquist enlarged view; at $g_{ct} = 10g_0$, (E) Nyquist view and (F) Nyquist enlarged view; when $g_{ct} = 1g_0, 2g_0, 10g_0$, (G) $|Z|$ - f diagrams and (H) θ - f diagrams. (color on line)

表3 σ_1 和 g_e 变化时多孔电极的 EIS 特征Table 3 EIS characteristics of porous electrodes with respect to σ_1 and g_e

$g_e(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\sigma_1=1\sigma_0$			$\sigma_1=10\sigma_0$			$\sigma_1=100\sigma_0$		
	$1g_0$	$2g_0$	$10g_0$	$1g_0$	$2g_0$	$10g_0$	$1g_0$	$2g_0$	$10g_0$
$K(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0076	0.0076	0.0076	0.0083	0.0083	0.0083
$\omega_{\max}(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	5×10^7	5×10^7	5×10^7	9×10^7	9×10^7	9×10^7	1×10^8	1×10^8	1×10^8
$\omega_0(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	11	22	111	11	22	111	11	22	111
$\omega_1(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	51	51	51	94	94	94	102	102	102
$\omega_2(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
$\omega_3(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
$f_{k1}(\text{Hz})$	0.119	0.195	0.557	0.119	0.195	0.557	0.119	0.195	0.557
$f_{k2}(\text{Hz})$	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001

 $\sigma_2 = \sigma_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; $g_0 = 3.8 \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 表4 σ_1 和 C 变化时多孔电极的 EIS 特征Table 4 EIS characteristics of porous electrode with respect to σ_1 and C

$C(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	$\sigma_1=1\sigma_0$			$\sigma_1=10\sigma_0$			$\sigma_1=100\sigma_0$		
	$1C_0$	$6C_0$	$36C_0$	$1C_0$	$6C_0$	$36C_0$	$1C_0$	$6C_0$	$36C_0$
$K(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	0.025	0.0042	0.0007	0.045	0.0076	0.0013	0.05	0.0083	0.0014
$\omega_{\max}(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	3×10^8	5×10^7	8×10^6	5.6×10^8	9×10^7	1.5×10^7	6×10^8	1×10^8	1.7×10^7
$\omega_0(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	133	22	4	133	22	4	133	22	4
$\omega_1(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	309	51	9	561	94	16	611	102	17
$\omega_2(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
$\omega_3(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
$f_{k1}(\text{Hz})$	0.59	0.195	0.05	0.59	0.195	0.05	0.59	0.195	0.05
$f_{k2}(\text{Hz})$	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001

 $\sigma_2 = \sigma_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; $C_0 = 5 \times 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2}$ 表5 电子电导率 σ_1 和扩散系数 D 变化时多孔电极的 EIS 特征Table 5 EIS characteristics of porous electrode with respect to σ_1 and D

$D(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$\sigma_1=1\sigma_0$			$\sigma_1=10\sigma_0$			$\sigma_1=100\sigma_0$		
	$1D_0$	$10D_0$	$100D_0$	$1D_0$	$10D_0$	$100D_0$	$1D_0$	$10D_0$	$100D_0$
$K(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0076	0.0076	0.0076	0.0083	0.0083	0.0083
$\omega_{\max}(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	5×10^7	5×10^7	5×10^7	9×10^7	9×10^7	9×10^7	1×10^8	1×10^8	1×10^8
$\omega_0(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	22	22	22	22	22	22	22	22	22
$\omega_1(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	51	51	51	94	94	94	102	102	102
$\omega_2(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	0.1	0.01	0.001	0.1	0.01	0.001	0.1	0.01	0.001
$\omega_3(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	0.0012	0.012	0.12	0.0012	0.012	0.12	0.0012	0.012	0.12
$f_{k1}(\text{Hz})$	0.195	0.087	0.054	0.195	0.087	0.054	0.195	0.087	0.054
$f_{k2}(\text{Hz})$	0.001	0.011	—	0.001	0.011	—	0.001	0.011	—

 $\sigma_2 = \sigma_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; $D_0 = 1 \times 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

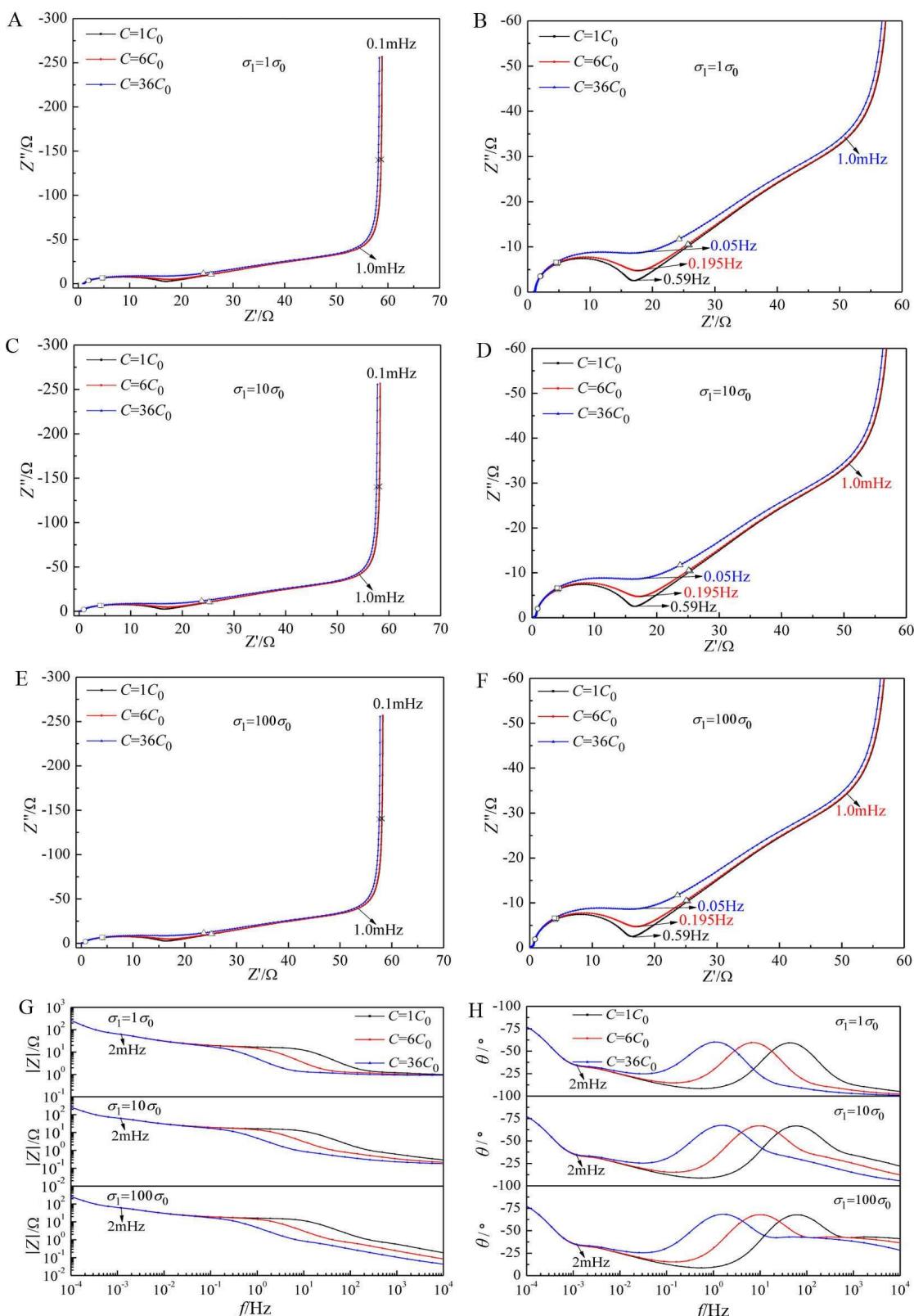


图 5 σ_i 给定, 多孔电极阻抗随 C 的演变规律。 $\sigma_i = 1\sigma_0$ 时,(A) Z' - Z'' 图和(B)局部放大图; $\sigma_i = 10\sigma_0$ 时,(C) Z' - Z'' 图和(D)局部放大图; $\sigma_i = 100\sigma_0$ 时,(E) Z' - Z'' 图和(F)局部放大图; $\sigma_i = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 时,(G) $|Z|f$ 图和(H) $\theta-f$ 图。(网络版彩图)

Figure 5 Under a given σ_i , the evolution trend of the porous electrode impedance with respect to C . At $\sigma_i = 1\sigma_0$, (A) Nyquist view and (B) Nyquist enlarged view; at $\sigma_i = 10\sigma_0$, (C) Nyquist view and (D) Nyquist enlarged view; at $\sigma_i = 100\sigma_0$, (E) Nyquist view and (F) Nyquist enlarged view; when $\sigma_i = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$, (G) $|Z|f$ diagrams and (H) $\theta-f$ diagrams. (color on line)

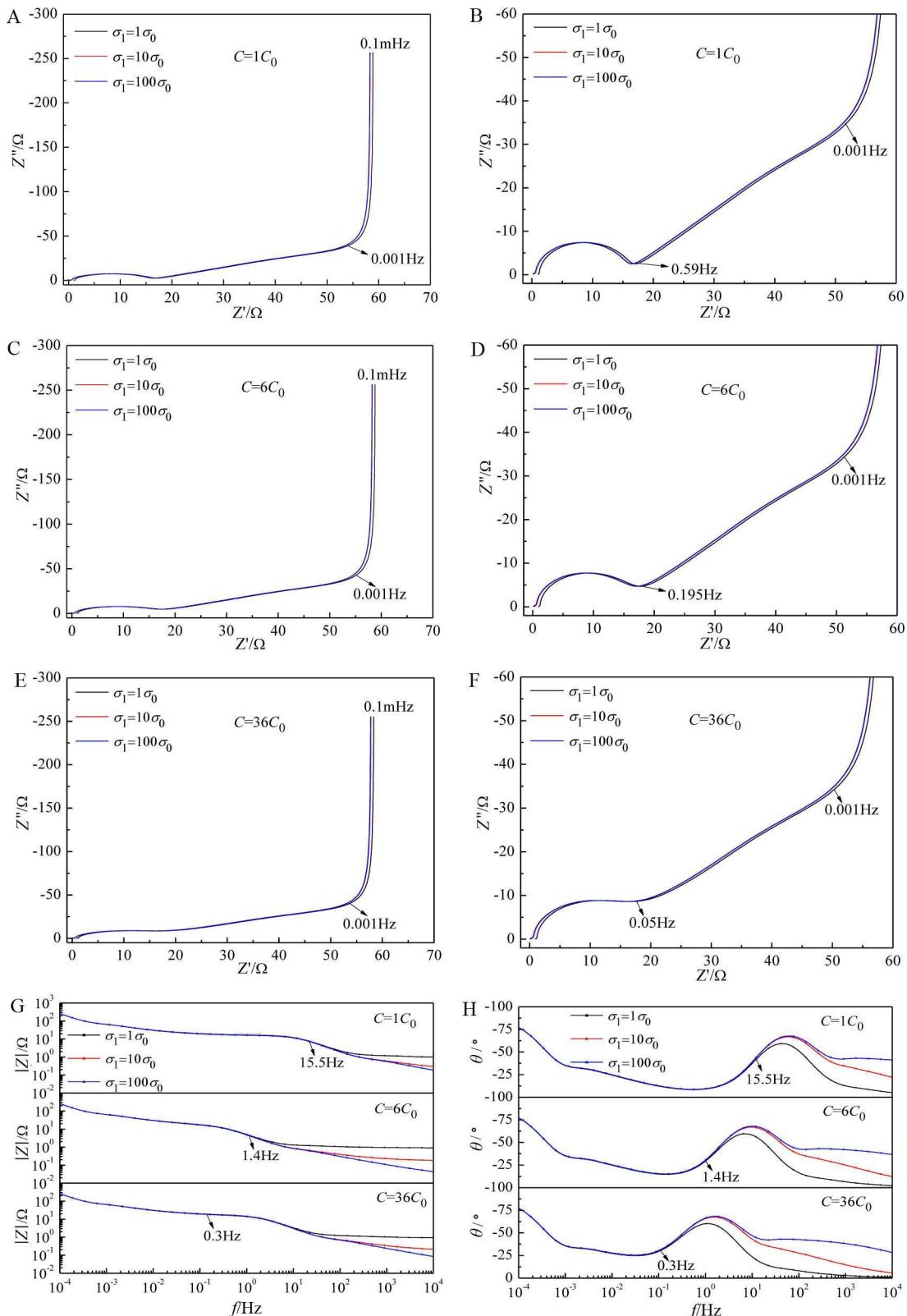


图 6 C 给定, 多孔电极阻抗随 σ_1 演变规律。 $C = 1C_0$ 时(A) Z' -图和(B)局部放大图; $C = 6C_0$ 时(C) Z' - Z'' 图和(D)局部放大图; $C = 36C_0$ 时(E) Z' - Z'' 图和(F)局部放大图; $C = 1C_0, 6C_0, 36C_0$ 时(G) $|Z|$ - f 图和(H) θ - f 图。(网络版彩图)

Figure 6 Under a given C , the evolution trend of the porous electrode impedance with respect to σ_1 . At $C = 1C_0$ (A) Nyquist view and (B) Nyquist enlarged view; at $C = 6C_0$, (C) Nyquist view and (D) Nyquist enlarged view; at $C = 36C_0$, (E) Nyquist view and (F) Nyquist enlarged view; when $C = 1C_0, 6C_0, 36C_0$, (G) $|Z|$ - f diagrams and (H) θ - f diagrams. (color on line)

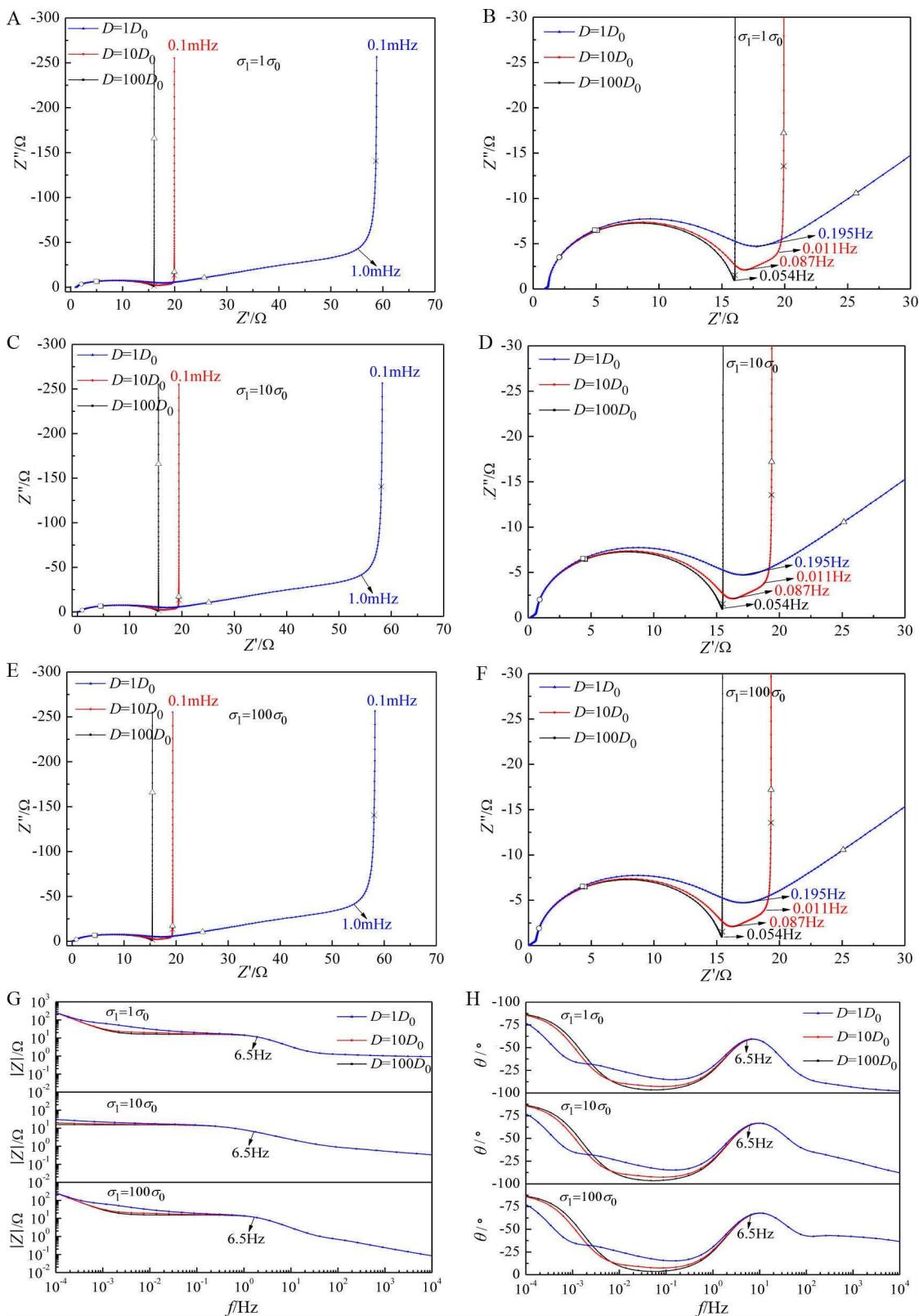


图 7 σ_1 给定, 多孔电极阻抗随 D 的演变规律。 $\sigma_1 = 1\sigma_1$ 时,(A) Z' - Z'' 图和(B)局部放大图; $\sigma_1 = 10\sigma_1$ 时,(C) Z' - Z'' 图和(D)局部放大图; $\sigma_1 = 100\sigma_1$ 时,(E) Z' - Z'' 图和(F)局部放大图; $\sigma_1 = 1\sigma_1, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 时,(G) $|Z|$ - f 图和(H) θ - f 图。(网络彩图版)

Figure 7 Under a given σ_1 , the evolution trend of the porous electrode impedance with respect to D . At $\sigma_1 = 1\sigma_1$, (A) Nyquist view and (B) Nyquist enlarged view; at $\sigma_1 = 10\sigma_1$, (C) Nyquist view and (D) Nyquist enlarged view; at $\sigma_1 = 100\sigma_1$, (E) Nyquist view and (F) Nyquist enlarged view; when $\sigma_1 = 1\sigma_1, 10\sigma_0, \sigma_0$, (G) $|Z|$ - f diagrams and (H) θ - f diagrams. (color on line)

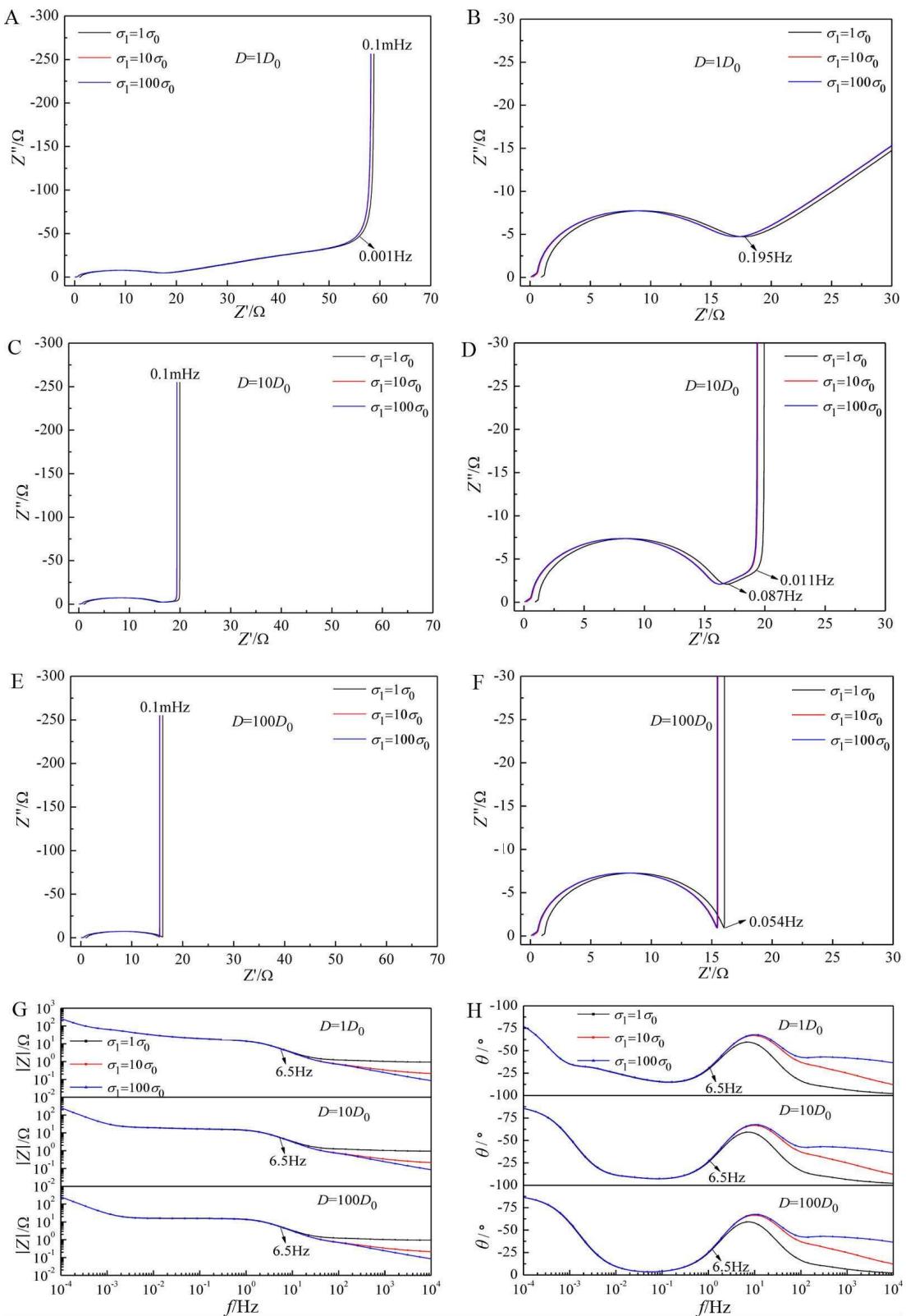


图 8 D 给定, 多孔电极阻抗随 σ_1 演变规律。 $D = 1D_0$ 时,(A) Z' - Z'' 图和(B)局部放大图; $D = 10D_0$ 时,(C) Z' - Z'' 图和(D)局部放大图; $D = 100D_0$ 时,(E) Z' - Z'' 图和(F)局部放大图; $D = 1D_0, 10D_0, 100D_0$ 时,(G) $|Z|$ - f 图和(H) θ - f 图。(网络彩图版)

Figure 8 Under a given D , the evolution trend of the porous electrode impedance with respect to σ_1 . At $D = 1D_0$, (A) Nyquist view and (B) Nyquist enlarged view; at $D = 10D_0$, (C) Nyquist view and (D) Nyquist enlarged view; at $D = 100D_0$, (E) Nyquist view and (F) Nyquist enlarged view; when $D = 1D_0, 10D_0, 100D_0$, (G) $|Z|$ - f diagrams and (H) θ - f diagrams. (color on line)

100 D_0 时:

① 场扩散常数 K 、特征频率 ω_0 、 ω_1 和 ω_{\max} , 这些特征参数均不变, 表示与上述特征参数相关的过程不受固相扩散系数 D 变化的影响。

② 特征频率 ω_2 和 ω_3 以及 f_{k1} 和 f_{k2} , 这些特征参数均受影响, ω_2 减小 1000 倍, ω_3 增加 1000 倍, f_{k1} 从 0.195 Hz 减至 0.054 Hz, f_{k2} 逐渐增大直至消失。

③ 高频半圆弧几乎不受影响, 主要影响介于电荷传导区与输运饱和区之间的扩散区, 当 D 增加到 100 D_0 时, 质量输运足够快, 扩散区完全消失, 动力学过程直接从电荷传导区进入电荷饱和区。

(3) σ_1 和 D 同时变化。当多孔电极 σ_1 和 D 同时变化, 由此引起电荷转移反应的竞争效应比较复杂, 其 EIS 响应特征为:

① D 取不同值时 σ_1 变化对电荷转移反应的影响。当 $D = 1D_0, 10D_0, 100D_0$ 时, $f_{D\sigma}$ 几乎不变, 近似保持在 1.4 Hz, 即 σ_1 从 $1\sigma_0$ 增加到 $100\sigma_0$, 主要影响 EIS 频率区 ($f > f_{D\sigma} = 1.4$ Hz), 几乎不影响 EIS 频率区 ($f < f_{D\sigma} = 1.4$ Hz), 分叉频率 $f_{D\sigma}$ 近似与 D 无关。

② σ_1 取不同值 D 变化对电荷转移反应的影响时。当 $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 时, D 从 $1D_0$ 增加到 $100D_0$, $f_{D\sigma}$ 几乎不受 σ_1 影响, 即 $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 条件下, D 变化影响 EIS 低频区 ($f < f_{D\sigma} = 6.5$ Hz)。

3.1.5 速度常数 k

速度常数决定电荷传导反应速度, 下面定量分析 σ_1 和 k 改变时, 多孔电极内电荷转移反应的竞争效应。固定电导率 $\sigma_2 = \sigma_0$, 改变 $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0, 1000\sigma_0$, 再改变 $k = 1k_0, 10k_0, 100k_0$, 其他参数默认值如表 1 所示, 由式(14-1)和式(14-2), 计算多孔电极阻抗谱 Nyquist 图和 Bode 图, 分别如图 9 和图 10 所示, 其对应的 EIS 特征频率及参数如表 6 所示, 其变化规律如下:

(1) k 相对固定而 σ_1 变化。当 $k = 10k_0$ 而 σ_1 变化时, 多孔电极电荷转移反应所对应的 EIS 演变规律及其对应 EIS 特征, 已在 3.1.1 节详细阐述。

(2) σ_1 相对固定而 k 变化。当 k 从 $1k_0$ 增至 $100k_0$ 时: ① 场扩散常数 K 、特征频率 ω_0 、 ω_1 、 ω_{\max} 、 ω_3 和 f_{k2} , 这些特征参数均不变, 表明与上述特征参数相关的过程不受速度常数 k 的影响; ② 特征频率 ω_2 和 ω_3 以及 f_{k1} , k 增加 100 倍时, ω_2 增加 10000 倍, f_{k1} 从 0.0445 Hz 增加至 0.195 Hz 直至被淹没; ③ 高频半圆弧逐渐消失, 而扩散区变为更加突出, 饱和区

几乎不受影响, 当 k 增加至 100 k_0 时, 传导反应相对于质量输运速度足够快, 以至于电荷传导反应阻抗对应的谱图部分半圆弧几乎完全消失, 此时多孔电极动力学过程被扩散过程主导。

(3) σ_1 和 k 同时变化。当多孔电极 σ_1 和 k 同时变化, 由此引起电荷转移反应的竞争效应比较复杂, 其 EIS 响应特征为:

① k 取不同值时 σ_1 变化。当 $k = 1k_0, 10k_0, 100k_0$ 时, 分叉频率 $f_{k\sigma}$ 几乎不变, 近乎保持在 1.4 Hz, 即 σ_1 从 $1\sigma_0$ 增至 $100\sigma_0$, 主要影响 EIS 高频区 ($f > f_{k\sigma} = 1.4$ Hz), 几乎不影响 EIS 低频区 ($f < f_{k\sigma} = 1.4$ Hz), 分叉频率 $f_{k\sigma}$ 近似与 k 无关。

② σ_1 取不同值 k 变化。当 $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 时, 速度常数从 $1k_0$ 增加到 $100k_0$, $f_{\sigma k}$ 几乎不受 σ_1 影响, 即在不同 $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 条件下, k 影响 EIS 频率区间为 $f < f_{\sigma k} = 14.6$ Hz。

3.2 电极结构参数对电荷转移反应的影响

3.2.1 电极厚度

电极厚度 (d) 影响电荷粒子移动距离, 下面定量分析 σ_1 和 d 变化时, 多孔电极内电荷转移反应的竞争效应。固定电导率 $\sigma_2 = \sigma_0$, 改变 $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0, 1000\sigma_0$, 再改变 $d = 1d_0, 3d_0, 9d_0$, 其他参数默认值如表 1 所示, 由式(14-1)和式(14-2), 计算多孔电极阻抗谱 Nyquist 图和 Bode 图, 分别如图 11 和图 12 所示, 其对应的 EIS 特征频率及参数如表 7 所示, 其变化规律如下:

(1) d 相对固定而 σ_1 变化。当 $d = 3d_0$ 而 σ_1 变化时, 多孔电极电荷转移反应所对应的 EIS 演变规律及其对应 EIS 特征, 已在 3.1.1 节详细阐述。

(2) σ_1 相对固定而 d 变化。当 d 从 $1d_0$ 增至 $9d_0$ 时:

① 不影响 K 特征频率 ω_0 、 ω_1 、 ω_3 、 ω_{\max} 、 f_{k1} 和 f_{k2} 。这些特征参数均不变, 表明与上述特征参数相关的过程不受电极厚度 d 的影响。在上述八个输入参数中, d 对特征频率参数的影响最小。

② 仅仅影响场特征频率 ω_1 。在 $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 条件下, 当电极厚度增至 9 倍时, 对应的特征频率 ω_1 降至 1/81。

③ 尽管高频半圆弧随厚度的增加而逐渐减小, 即 EIS 的形状大小改变, 但是其形状特征基本保持不变, 换言之, 电极厚度的变化, 没有影响电荷转移反应过程的相对快慢。

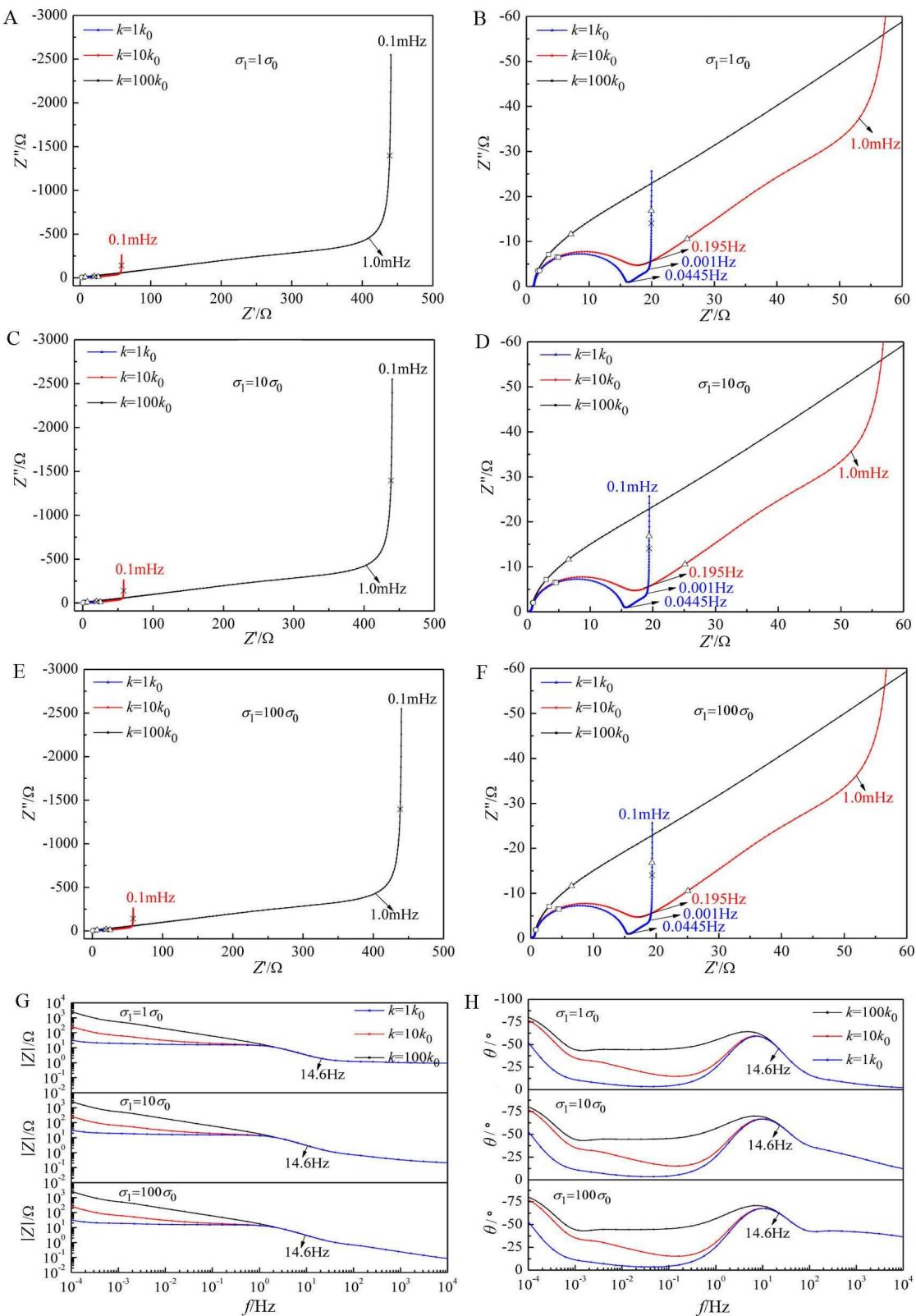


图9 σ_i 给定, 多孔电极阻抗随 k 的演变规律。 $\sigma_i = 1\sigma_0$ 时,(A) Z' - Z'' 图和(B)局部放大图; $\sigma_i = 10\sigma_0$ 时,(C) Z' - Z'' 图(D)局部放大图; $\sigma_i = 100\sigma_0$ 时,(E) Z' - Z'' 图和(F)局部放大图; $\sigma_i = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 时,(G) $|Z|$ - f 图和(H) θ - f 图。(网络版彩图)

Figure 9 Under a given σ_i , the evolution trend of the porous electrode impedance with respect to k . At $\sigma_i = 1\sigma_0$, (A) Nyquist view and (B) Nyquist enlarged view; at $\sigma_i = 10\sigma_0$, (C) Nyquist view and (D) Nyquist enlarged view; at $\sigma_i = 100\sigma_0$, (E) Nyquist view and (F) Nyquist enlarged view; when $\sigma_i = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$, (G) $|Z|$ - f diagrams and (H) θ - f diagrams. (color on line)

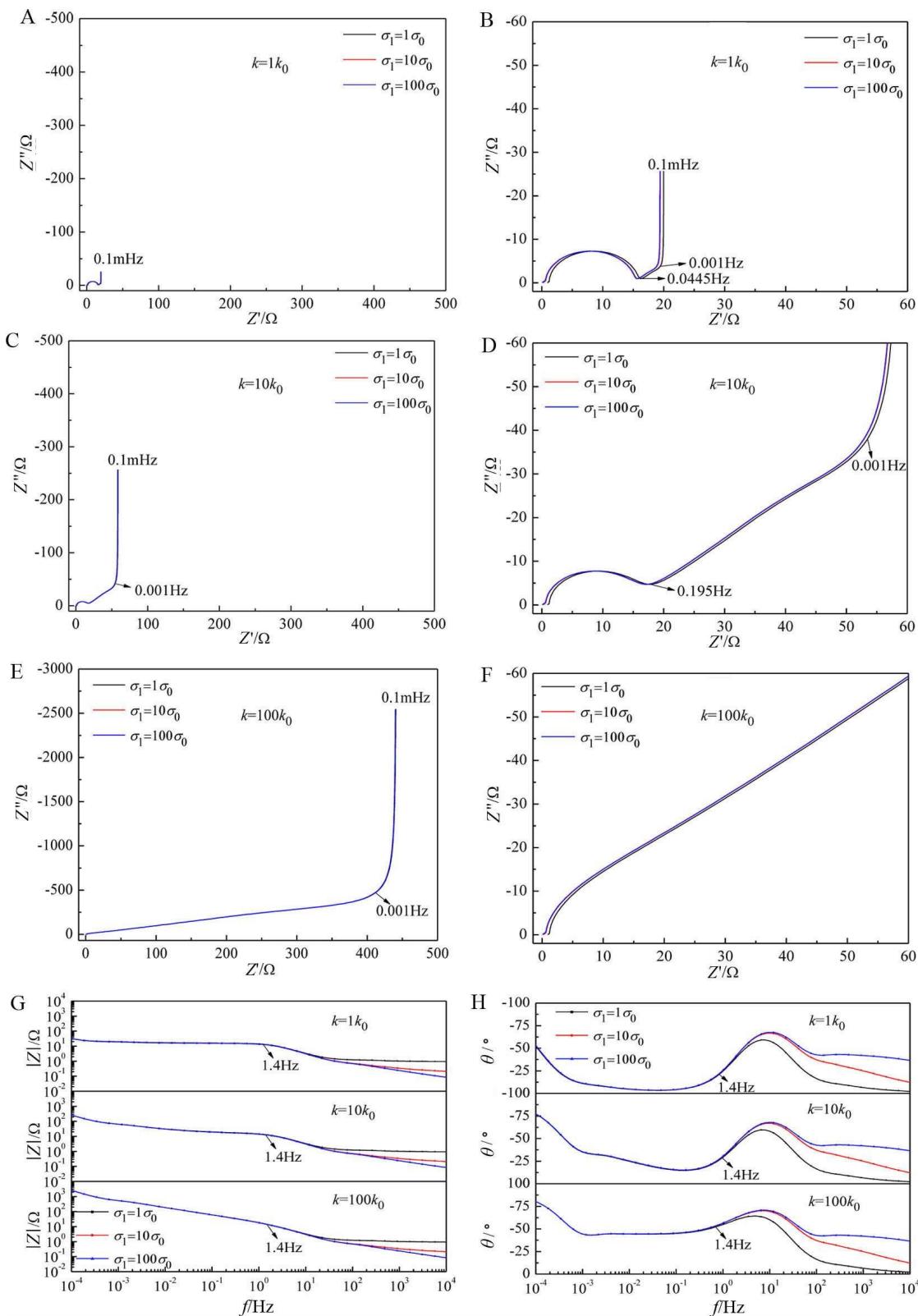


图 10 k 给定, 多孔电极阻抗随 σ_1 演变规律。 $k = 1k_0$ 时,(A) Z' - Z'' 图和(B) 局部放大图; $k = 10k_0$ 时,(C) Z' - Z'' 图和(D)局部放大图; $k = 100k_0$ 时,(E) Z' - Z'' 图和(F)局部放大图; $k = 1k_0, 10k_0, 100k_0$ 时,(G) $|Z|$ - f 图和(H) θ - f 图。(网络版彩图)

Figure 10 Under a given k , the evolution trend of the porous electrode impedance with respect to σ_1 . At $k = 1k_0$ (A) Nyquist view and (B) Nyquist enlarged view; at $k = 10k_0$, (C) Nyquist view and (D) Nyquist enlarged view; at $k = 100k_0$, (E) Nyquist view and (F) Nyquist enlarged view; when $k=1k_0, 10k_0, 100k_0$, (G) $|Z|$ - f diagrams and (H) θ - f diagrams. (color on line)

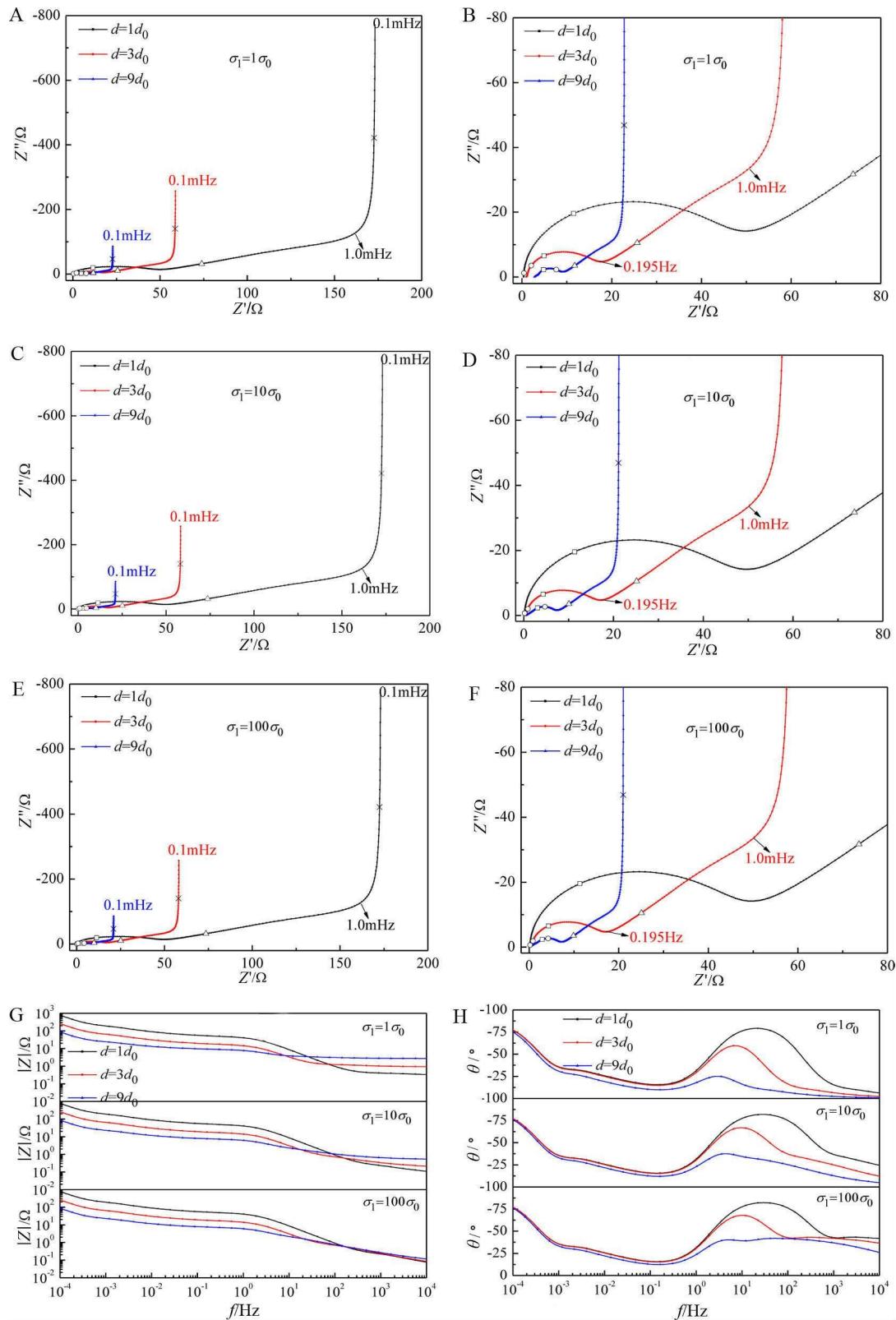


图 11 σ_1 给定, 多孔电极阻抗随 d 演变规律。 $\sigma_1 = 1\sigma_0$ 时,(A) Z' - Z'' 图和(B)局部放大图; $\sigma_1 = 10\sigma_0$ 时,(C) Z' - Z'' 图和(D)局部放大图; $\sigma_1 = 100\sigma_0$ 时,(E) Z' - Z'' 图和(F)局部放大图; $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 时,(G) $|Z|$ - f 图和(H) θ - f 图。(网络版彩图)

Figure 11 Under a given σ_1 , the evolution trend of the porous electrode impedance with d . At $\sigma_1 = 1\sigma_0$ (A) Nyquist global view and (B) Nyquist enlarged view; at $\sigma_1 = 10\sigma_0$ (C) Nyquist global view and (D) Nyquist enlarged view; at $\sigma_1 = 100\sigma_0$ (E) Nyquist global view and (F) Nyquist enlarged view; when $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$, (G) $|Z|$ - f diagrams and (H) θ - f diagrams. (color on line)

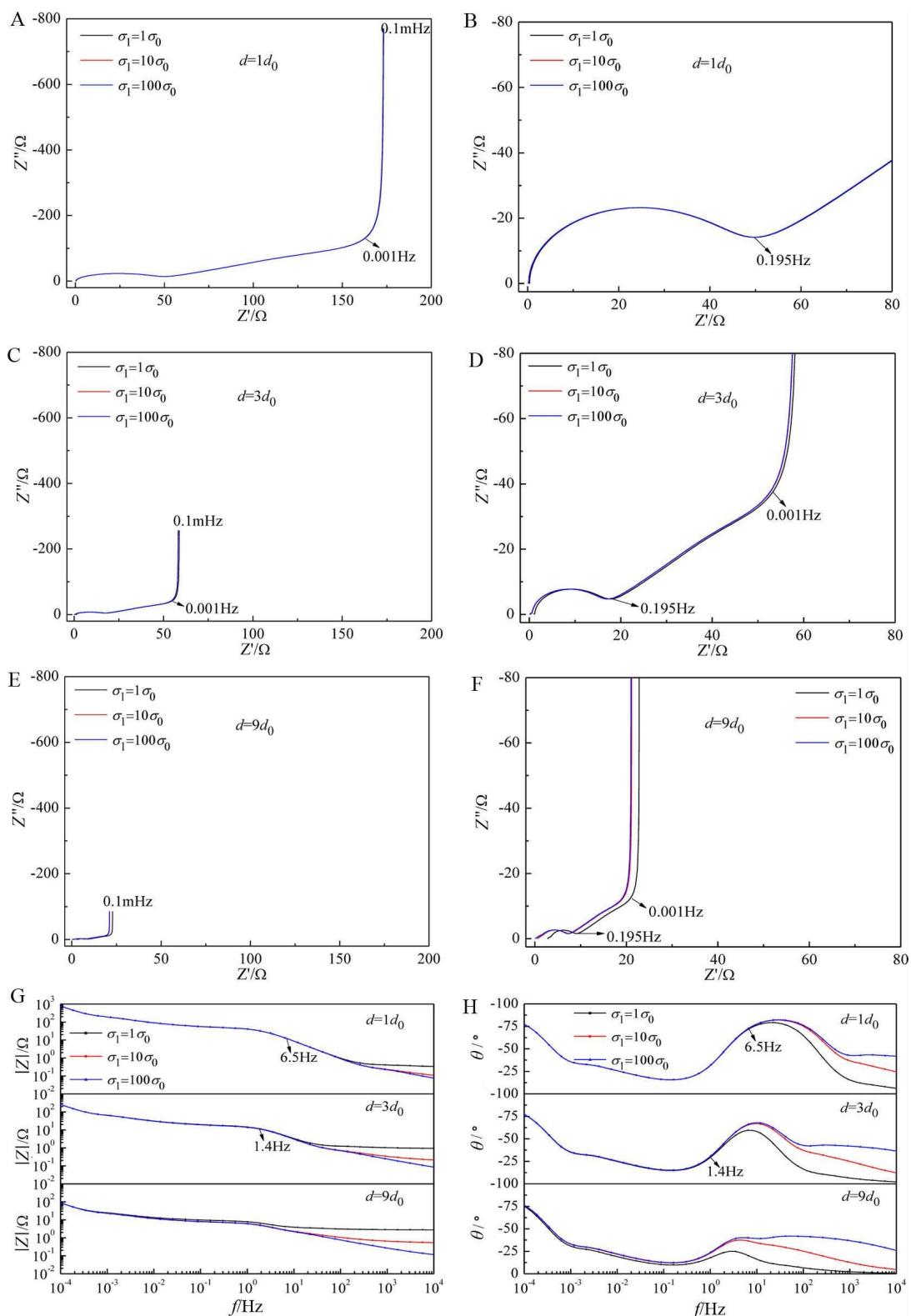


图 12 d 给定, 多孔电极阻抗随 σ_i 演变规律。 $d = 1d_0$ 时,(A) Z' - Z'' 图和(B)局部放大图; $d = 3d_0$ 时,(C) Z' - Z'' 图和(D)局部放大图; $d = 9d_0$ 时,(E) Z' - Z'' 图和(F)局部放大图; $d = 1d_0, 3d_0, 9d_0$ 时,(G) $|Z|$ - f 图和(H) θ - f 图。(网络版彩图)

Figure 12 Under a given d , the evolution trend of the porous electrode impedance with respect to σ_i . At $d = 1d_0$, (A) Nyquist view and (B) Nyquist enlarged view; at $d = 3d_0$, (C) Nyquist view and (D) Nyquist enlarged view; at $d = 9d_0$, (E) Nyquist view and (F) Nyquist enlarged view; when $d = 1d_0, 3d_0, 9d_0$, (G) $|Z|$ - f diagrams and (H) θ - f diagrams. (color on line)

表 6 电子电导率 σ_1 和速度常数 k 变化时多孔电极的 EIS 特征
Table 6 EIS characteristics of porous electrode with respect to σ_1 and k

$k(\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})$	$\sigma_1=1\sigma_0$			$\sigma_1=10\sigma_0$			$\sigma_1=100\sigma_0$		
	$1k_0$	$10k_0$	$100k_0$	$1k_0$	$10k_0$	$100k_0$	$1k_0$	$10k_0$	$100k_0$
$K(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0076	0.0076	0.0076	0.0083	0.0083	0.0083
$\omega_{\max}(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	5×10^7	5×10^7	5×10^7	9×10^7	9×10^7	9×10^7	1×10^8	1×10^8	1×10^8
$\omega_0(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	22	22	22	22	22	22	22	22	22
$\omega_1(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	51	51	51	94	94	94	102	102	102
$\omega_2(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	0.001	0.1	10	0.001	0.1	10	0.001	0.1	10
$\omega_3(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
$f_{k1}(\text{Hz})$	0.0445	0.195	-	0.0445	0.195	-	0.0445	0.195	-
$f_{k2}(\text{Hz})$	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001

$\sigma_2 = \sigma_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; $k_0 = 1 \times 10^{-8} \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$

表 7 σ_1 和 d 变化时多孔电极的 EIS 特征
Table 7 EIS characteristics of porous electrode with respect to σ_1 and d

$d(\mu\text{m})$	$\sigma_1=1\sigma_0$			$\sigma_1=10\sigma_0$			$\sigma_1=100\sigma_0$		
	$1d_0$	$3d_0$	$9d_0$	$1d_0$	$3d_0$	$9d_0$	$1d_0$	$3d_0$	$9d_0$
$K(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0076	0.0076	0.0076	0.0083	0.0083	0.0083
$\omega_{\max}(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	5×10^7	5×10^7	5×10^7	9×10^7	9×10^7	9×10^7	1×10^8	1×10^8	1×10^8
$\omega_0(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	22	22	22	22	22	22	22	22	22
$\omega_1(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	463	51	6	842	94	10	917	102	11
$\omega_2(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
$\omega_3(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
$f_{k1}(\text{Hz})$	0.195	0.195	0.195	0.195	0.195	0.195	0.195	0.195	0.195
$f_{k2}(\text{Hz})$	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001

$\sigma_2 = \sigma_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; $d_0 = 30 \mu\text{m}$

(3) σ_1 和 d 同时变化。当 σ_1 和 d 同时变化, 由此引起电荷转移反应的竞争效应比较复杂, 其 EIS 响应特征为:^① d 取不同值时 σ_1 变化对电荷转移反应的影响。当 $d = 1d_0, 3d_0, 9d_0$ 时, 分叉频率分别为 $f_{d\sigma} = 6.5 \text{ Hz}, 1.41 \text{ Hz}$, 不存在, 可见多孔电极愈厚, σ_1 变化时影响其 EIS 频率范围愈广, 程度愈深, 即对电荷转移反应的影响愈大。^② σ_1 取不同值 d 变化对电荷转移反应的影响。当 $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 时, d 从 $1d_0$ 增至 $9d_0$, $f_{d\sigma}$ 不存在, 即在不同 $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 条件下, d 影响 EIS 整个频率区间。

3.2.2 特征孔深

特征孔深 L_p 影响离子在孔中渗透深度, 下面定量分析 σ_1 和 L_p 改变时, 多孔电极内电荷转移反应的竞争效应。固定电导率 $\sigma_2 = \sigma_0$, 改变 $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$, 再改变 $L_p = 1L_0, 3L_0, 9L_0$, 其他参数默认值如表 1 所示, 计算多孔电极阻抗谱 Nyquist 图和 Bode 图, 分别如图 13、图 14 所示, 其对应的 EIS 特征频率及参数如表 8 所示。

由图 13、图 14 和表 8 可知, 当 σ_1 和 L_p 变化时, 电荷转移反应所对应 EIS 具有如下规律:

(1) L_p 相对固定而 σ_1 变化。当 $L_p = 3L_0$ 而 σ_1 变

化时, 多孔电极电荷转移反应所对应的 EIS 演变规律及其对应 EIS 特征, 已在 3.1.1 节详细阐述。

(2) σ_1 相对固定而 L_p 变化。当 L_p 变化时,^① 不受影响的特征参数: K 、 ω_0 、 ω_1 、 ω_3 和 f_{k2} 均不变, 表明与上述特征参数相关的过程不受 L_p 的影响。

^① 受影响的特征参数: ω_{\max} 和 ω_3 以及 f_{k2} , 当 L_p 从 $1L_0$ 增至 $9L_0$ 时, ω_{\max} 、 ω_3 和 f_{k2} 都向低频迁移, 几乎降低了两个数量级, 表明孔愈深, 离子渗透难度愈大。

^② 高频半圆弧不受 L_p 变化的影响, L_p 变化仅仅影响扩散区和饱和区, 表明界面电荷传导反应速度与特征孔深无关。

(3) σ_1 和 L_p 同时变化。当多孔电极 σ_1 和 L_p 同时变化, 由此引起电荷转移反应的竞争效应比较复杂, 其 EIS 响应特征为:

^③ L_p 取不同值时 σ_1 变化对电荷转移反应的影响。当 $L_p=1L_0, 3L_0, 9L_0$ 时, 分叉频率近似保持不变 $f_{L\sigma}=1.4$ Hz, 可知, σ_1 从 $1\sigma_0$ 增至 $100\sigma_0$, 主要影响 EIS 高频区($f>f_{L\sigma}=1.4$ Hz), 几乎不影响 EIS 低频区($f<f_{L\sigma}=1.4$ Hz), 分叉频率 $f_{L\sigma}$ 近似与 L_p 无关。

^④ σ_1 取不同值 L_p 变化对电荷转移反应的影响。当 $\sigma_1=1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 时, L_p 从 $1L_0$ 增至 $9L_0$, $f_{\sigma L}$ 几乎不受 σ_1 影响, 即在不同 $\sigma_1=1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 条件下, L_p 影响 EIS 低频区($f<f_{\sigma L}=0.023$ Hz)。

3.2.3 单位体积表面积

单位体积表面积(S_c)对多孔电极电荷转移反应的影响是全方位的, 下面定量分析 σ_1 和 S_c 的变化对多孔电极电荷转移反应的影响。固定 $\sigma_2=\sigma_0$, 改变 $\sigma_1=1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$, 再改变 $S_c=1S_0, 3S_0, 9S_0$, 其他参数默认值如表 1 所示, 由式(14-1)和式(14-2), 计算多孔电极阻抗谱 Nyquist 图和 Bode 图, 分别如图 15 和图 16 所示, 其对应的 EIS 特征频率及参数如表 9 所示, 其变化规律如下:

(1) S_c 相对固定而 σ_1 变化。当 $S_c=1S_0$ 而 σ_1 变化时, 多孔电极电荷转移反应所对应的 EIS 演变规律及其对应 EIS 特征, 已在 3.1.1 节详细阐述。

(2) σ_1 相对固定而 S_c 变化。当 S_c 变化时,^⑤ 不受影响的特征参数: ω_0 、 ω_2 、 ω_3 和 f_{k1} 和 f_{k2} 均不变, 表明与上述特征参数相关的过程不受 S_c 的影响。

^⑥ 受影响的特征参数有 K 、 ω_1 和 ω_{\max} 。当 S_c 从 $1S_0$ 增加到 $9S_0$ 时, K 降至初始值的 $1/9$, 而 ω_1 和 ω_{\max} 增加至初始值 9 倍, 这表明增加 S_c , 不仅有利于多孔电极系统的场扩散, 而且还提高了 EIS 测

试的上限频率。

^⑦ 严重影响高频半圆弧的大小, S_c 变化影响场扩散系数 K , 也影响界面电荷传导反应, S_c 是影响多孔电极的重要变量。

(3) σ_1 和 S_c 同时变化。当多孔电极 σ_1 和 S_c 同时变化, 由此引起电荷转移反应的竞争效应比较复杂, 其 EIS 响应特征为:

^⑧ S_c 取不同值时 σ_1 变化对电荷转移反应的影响。当 $S_c=1S_0, 3S_0$ 时, 分叉频率近似保持不变 $f_{s\sigma}=1.4$ Hz, 此时, σ_1 从 $1\sigma_0$ 增加到 $100\sigma_0$, 主要影响高频区($f>f_{s\sigma}=1.4$ Hz), 几乎不影响低频区($f<f_{s\sigma}=1.4$ Hz), 当 $S_c=9S_0$ 时, 分叉频率 $f_{s\sigma}$ 不存在。

^⑨ σ_1 取不同值 S_c 变化对电荷转移反应的影响。当 $\sigma_1=1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 时, S_c 从 $1S_0$ 增加到 $9S_0$ 时, 分叉频率 $f_{s\sigma}$ 不存在, 即 S_c 对全频率范围 EIS 有影响。

3.3 小 结

首先, 本节表象定义了分叉频率 f_X 、 f_{XZ} 和 f_{ZX} , 其中 $X=\sigma_1, Z=d, S_c, L_p, C, g_{ct}, D, k$, 分叉频率 f_{XZ} 定义为: 当参数 X 固定于某值时, Z 参数变化时 EIS 出现明显差异或者分叉时所对应的频率点, 该频率点定义为 f_{XZ} 。以 f_{XZ} 为例说明其物理含义, f_{XZ} 定量地描述在 X 参数给定时 Z 参数对多孔电极电荷转移反应的影响范围和影响深度: 如果参数 X 变动不影响 f_{XZ} 大小, 则参数 X 和 Z 在电荷转移反应中彼此独立; 特别地, 如果 f_{XZ} 不存在, 则表明 Z 参数影响电荷传导反应整个频率范围。分叉频率的引入, 进一步描述了多孔电极中参数 X 和参数 Z 在电荷转移反应的耦合竞争, 为利用 EIS 研究电荷转移反应, 提供了有价值的参照系。多孔电极 EIS 分叉频率表征在表 10 和表 11。

另外, 本节详细讨论了多孔电极核心输入参数, 包括电极厚度 d 、单位体积表面积 S_c 、特征孔深 L_p 、电子电导率 σ_1 、离子电导率 σ_2 、界面电容 C 、电荷传导电导 g_{ct} 、扩散系数 D 和速率常数 k , 对 EIS 输出特征的影响, 如对应于最小特征孔尺寸 ω_{\max} 、电极基体/电解质界面 ω_0 、有限场扩散 ω_1 、固相扩散 ω_2 、孔内有限扩散 ω_3 、从电荷传导区到质量输运区转折频率 f_{k1} 、从质量输运区到电荷饱和区的转折频率 f_{k2} 。表 10 完整地归纳了多孔电极输入参数对其 EIS 响应特征参数的影响。表 10 所列出的 EIS 输出特征参数表格, 有助于借助 EIS 定量研究多孔电极电荷转移反应。

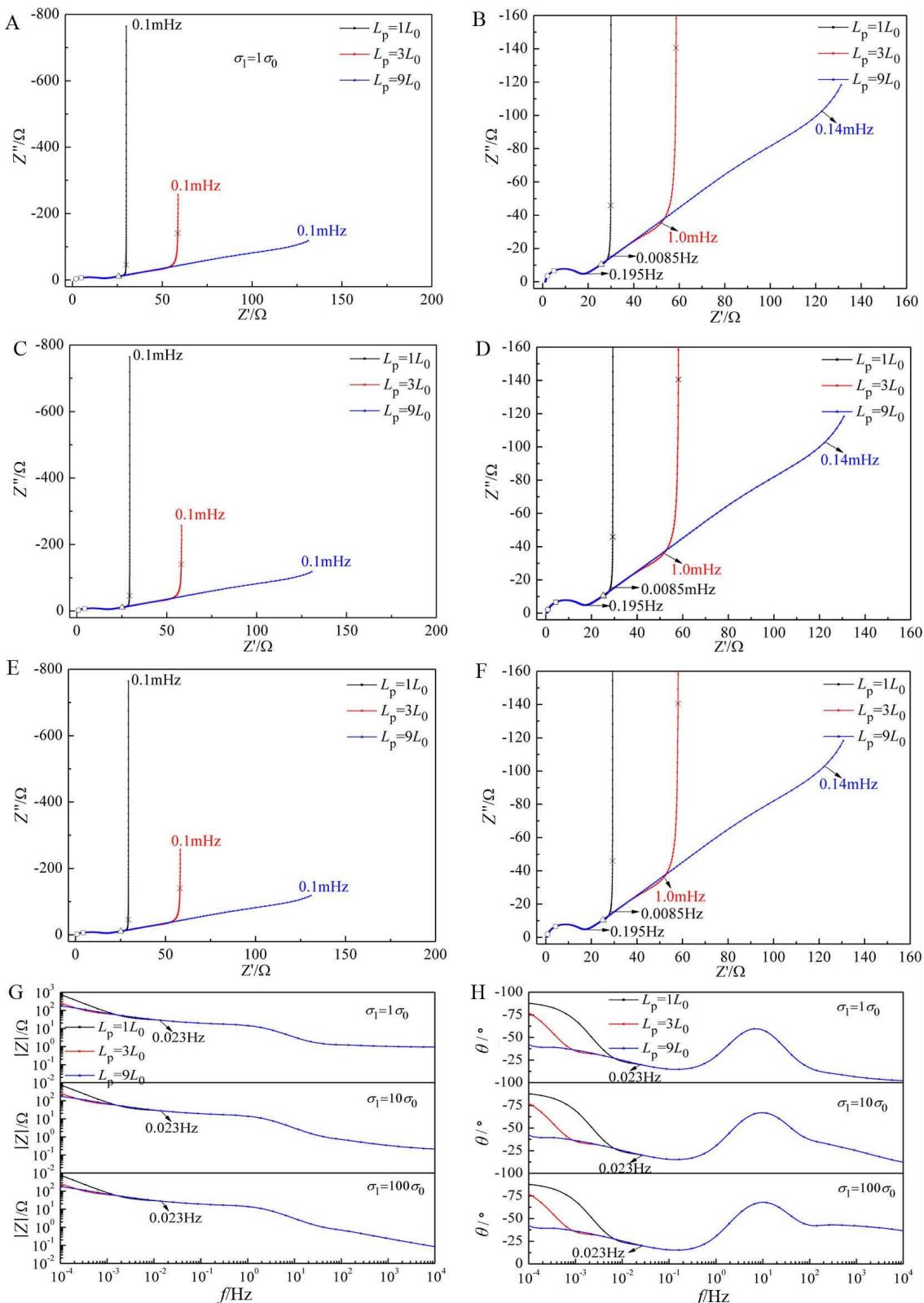


图 13 σ_1 给定, 多孔电极阻抗随 L_p 的演变规律。 $\sigma_1 = 1\sigma_0$ 时,(A) Z' - Z'' 图和(B) 局部放大图; $\sigma_1 = 10\sigma_0$ 时,(C) Z' - Z'' 图和(D) 局部放大图; $\sigma_1 = 100\sigma_0$ 时,(E) Z' - Z'' 图和(F) 局部放大图; $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 时,(G) $|Z|$ - f 图和(H) θ - f 图。(网络版彩图)

Figure 13 Under a given σ_1 , the evolution trend of the porous electrode impedance with respect to L_p . At $\sigma_1 = 1\sigma_0$, (A) Nyquist view and (B) Nyquist enlarged view; at $\sigma_1 = 10\sigma_0$, (C) Nyquist view and (D) Nyquist enlarged view; at $\sigma_1 = 100\sigma_0$, (E) Nyquist view and (F) Nyquist enlarged view, when $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$, (G) $|Z|$ - f diagrams and (H) θ - f diagrams. (color on line)

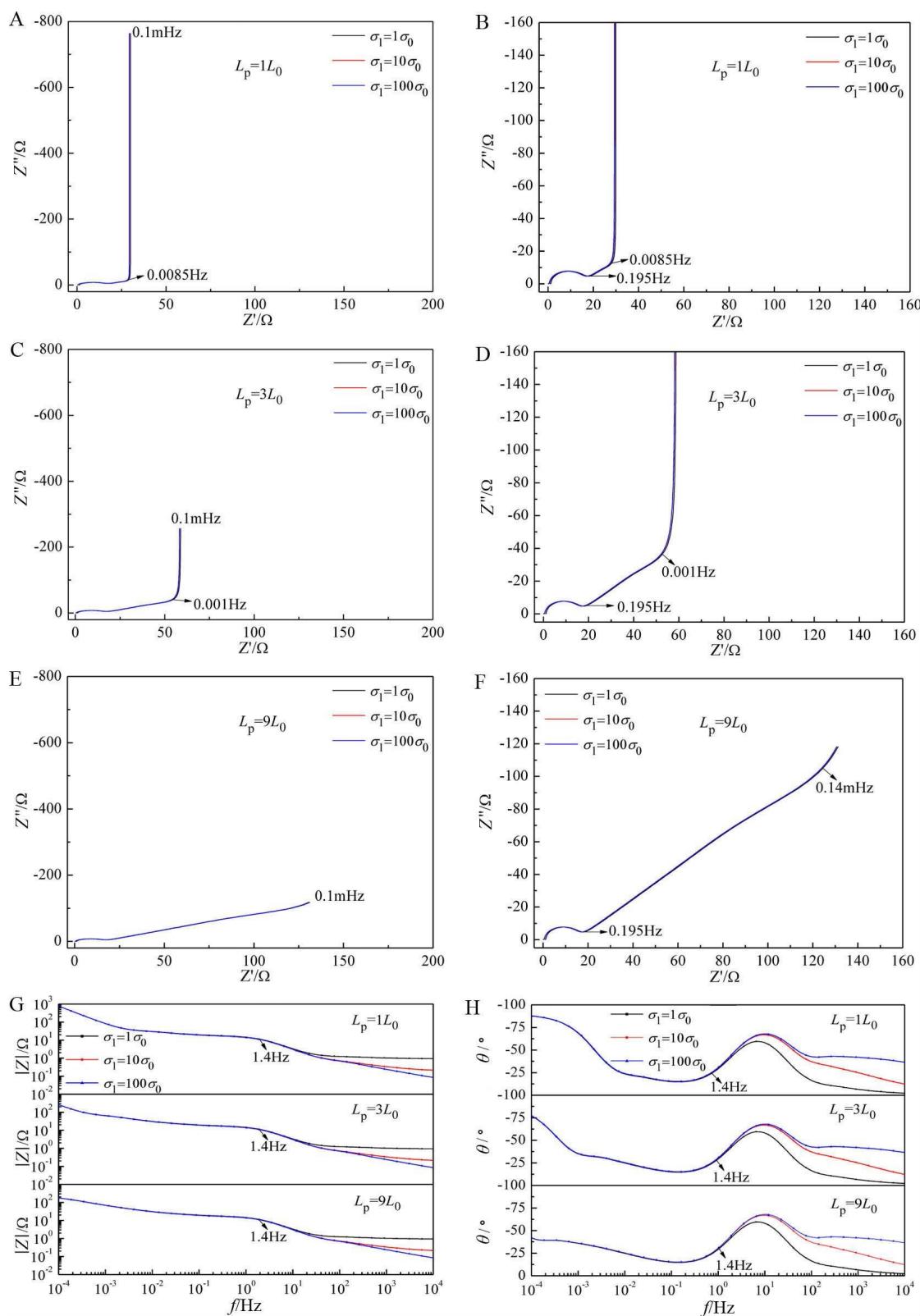


图 14 L_p 给定, 多孔电极阻抗随 σ_1 演变规律。 $L_p = 1L_0$ 时,(A) Z' - Z'' 图和(B)局部放大图; $L_p = 3L_0$ 时,(C) Z' - Z'' 图和(D)局部放大图; $L_p = 9L_0$ 时,(E) Z' - Z'' 图和(F)局部放大图; $L_p = 1L_0, 3L_0, 9L_0$ 时,(G) $|Z|$ - f 图和(H) θ - f 图。(网络版彩图)

Figure 14 Under a given L_p , the evolution trend of the porous electrode impedance with respect to σ_1 . At $L_p = 1L_0$, (A) Nyquist view and (B) Nyquist enlarged view; at $L_p = 3L_0$, (C) Nyquist view and (D) Nyquist enlarged view; at $L_p = 9L_0$, (E) Nyquist view and (F) Nyquist enlarged view; when $L_p = 1L_0, 3L_0, 9L_0$, (G) $|Z|$ - f diagrams and (H) θ - f diagrams. (color on line)

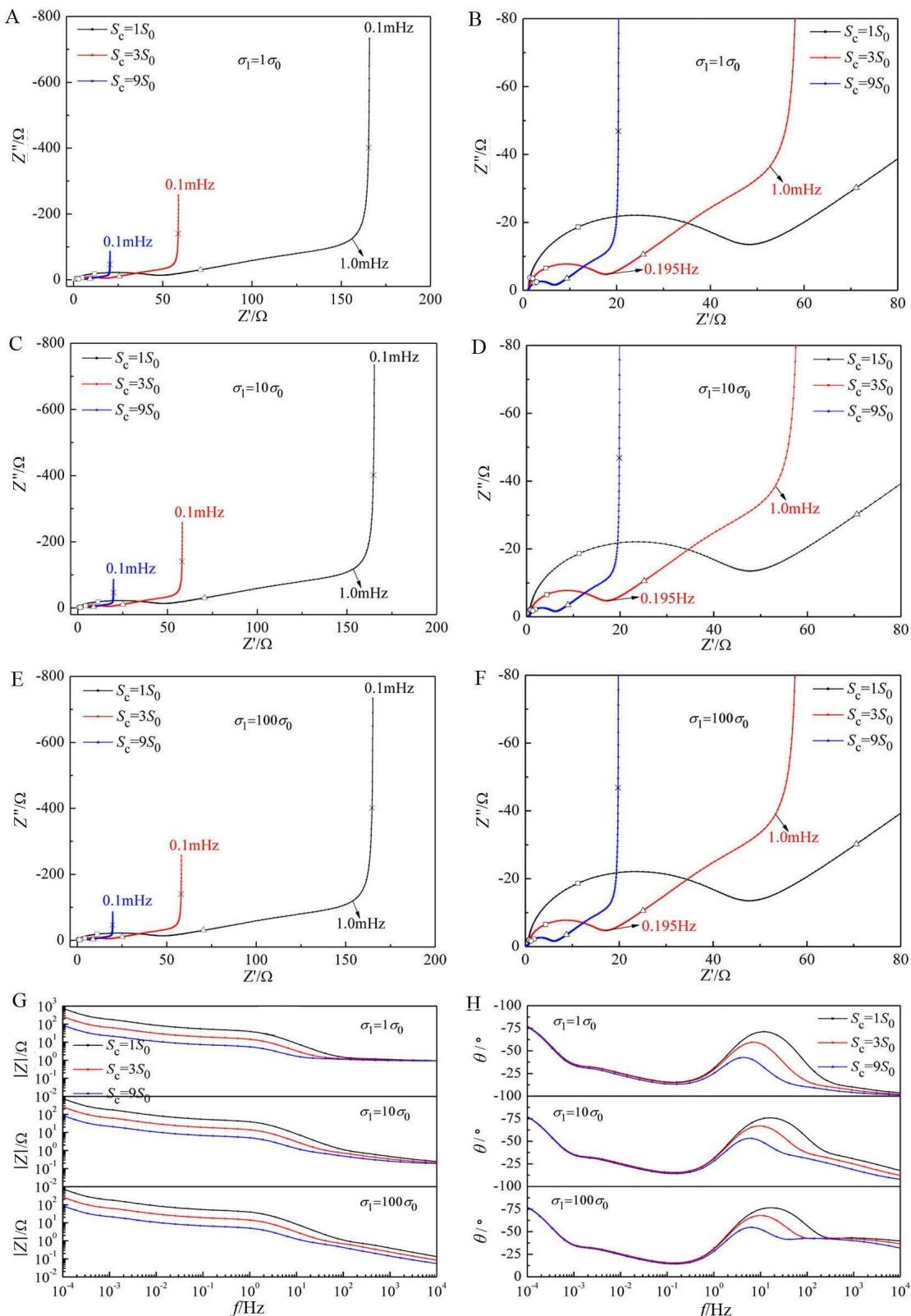


图 15 σ_1 给定, 多孔电极阻抗随 S_c 的演变规律。 $\sigma_1 = 1\sigma_0$ 时,(A) Z' - Z'' 图和(B)局部放大图; $\sigma_1 = 10\sigma_0$ 时,(C) Z' - Z'' 图和(D)局部放大图; $\sigma_1 = 100\sigma_0$ 时,(E) Z' - Z'' 图和(F)局部放大图; $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$ 时,(G) $|Z|$ - f 图和(H) θ - f 图。(网络版彩图)

Figure 15 Under a given σ_1 , the evolution trend of the porous electrode impedance with respect to S_c . At $\sigma_1 = 1\sigma_0$, (A) Nyquist view and (B) Nyquist enlarged view; at $\sigma_1 = 10\sigma_0$, (C) Nyquist view and (D) Nyquist enlarged view; at $\sigma_1 = 100\sigma_0$, (E) Nyquist view and (F) Nyquist enlarged view; when $\sigma_1 = 1\sigma_0, 10\sigma_0, 100\sigma_0$, (G) $|Z|$ - f diagrams and (H) θ - f diagrams. (color on line)

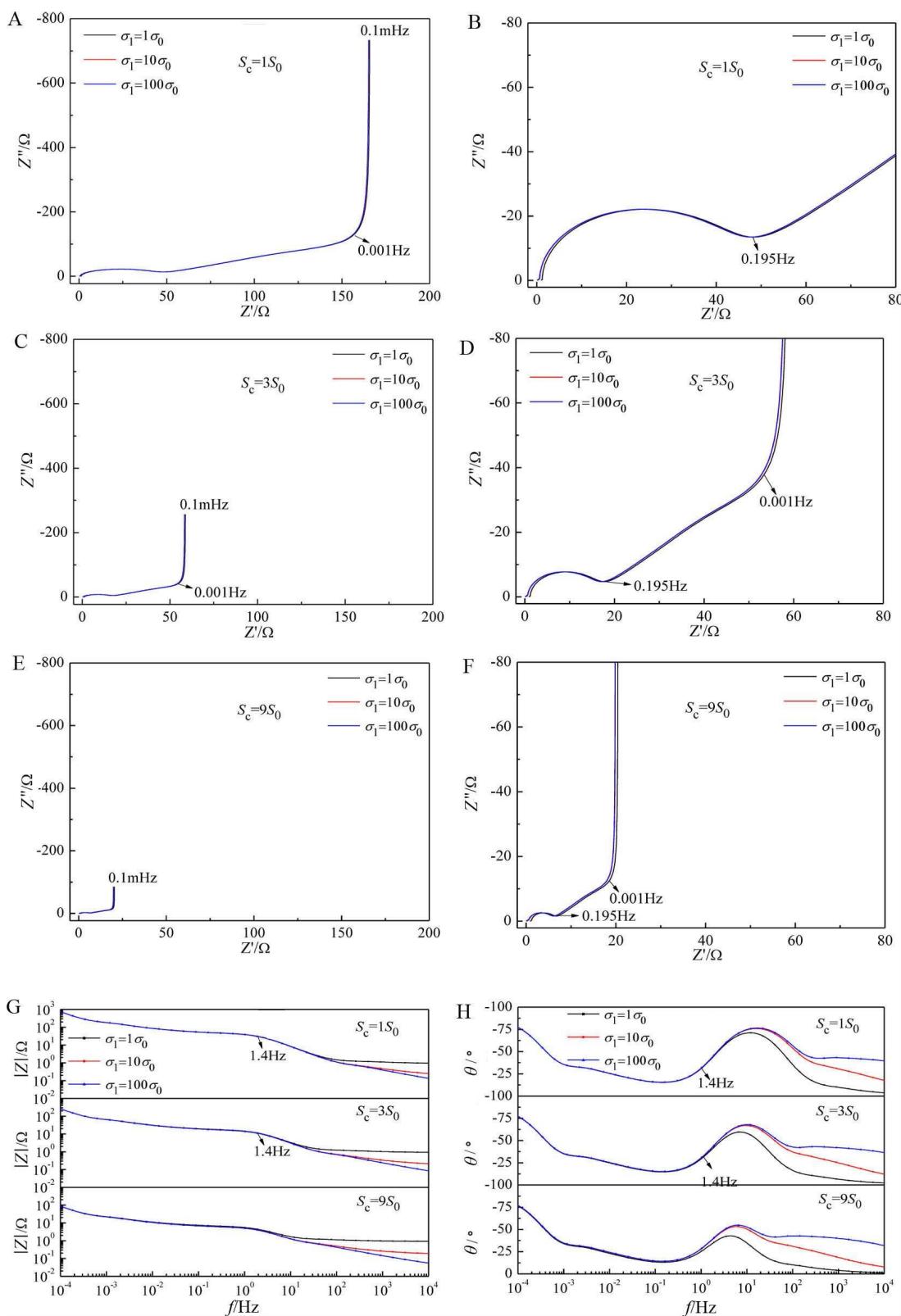


图 16 S_c 给定, 多孔电极阻抗随 σ_1 演变规律。 $S_c = 1S_0$ 时,(A) Z' - Z'' 图和(B)局部放大图; $S_c = 3S_0$ 时,(C) Z' - Z'' 图和(D)局部放大图; $S_c = 9S_0$ 时,(E) Z' - Z'' 图和(F)局部放大图; $S_c = 1S_0, 3S_0, 9S_0$ 时,(G) $|Z|$ - f 图和(H) θ - f 图。(网络版彩图)

Figure 16 Under a given S_c , the evolution trend of the porous electrode impedance with respect to σ_1 . At $S_c = 1S_0$, (A) Nyquist view and (B) Nyquist enlarged view; at $S_c = 3S_0$, (C) Nyquist view and (D) Nyquist enlarged view; at $S_c = 9S_0$, (E) Nyquist view and (F) Nyquist enlarged view; when $S_c = 1S_0, 3S_0, 9S_0$, (G) $|Z|$ - f diagrams and (H) θ - f diagrams. (color on line)

表 8 σ_1 和 L_p 变化时多孔电极的 EIS 特征Table 8 EIS characteristics of porous electrode with respect to σ_1 and L_p

L_p (nm)	$\sigma_1=1\sigma_0$			$\sigma_1=10\sigma_0$			$\sigma_1=100\sigma_0$		
	1 L_0	3 L_0	9 L_0	1 L_0	3 L_0	9 L_0	1 L_0	3 L_0	9 L_0
$K(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	0.0042	0.0042	0.0042	0.0076	0.0076	0.0076	0.0083	0.0083	0.0083
$\omega_{\max}(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	4.6×10^8	5×10^7	5.7×10^6	8×10^8	9×10^7	1×10^7	9×10^8	1×10^8	1.1×10^7
$\omega_0(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	22	22	22	22	22	22	22	22	22
$\omega_1(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	51	51	51	94	94	94	102	102	102
$\omega_2(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
$\omega_3(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	0.011	0.0012	0.00014	0.011	0.0012	0.00014	0.011	0.0012	0.00014
$f_{k1}(\text{Hz})$	0.195	0.195	0.195	0.195	0.195	0.195	0.195	0.195	0.195
$f_{k2}(\text{Hz})$	0.0085	0.001	0.00014	0.0085	0.001	0.00014	0.0085	0.001	0.00014

$\sigma_2 = \sigma_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; $L_0 = 30 \text{ nm}$

表 9 σ_1 和 S_c 变化时多孔电极的 EIS 特征Table 9 EIS characteristics of porous electrode with respect to σ_1 and S_c

$S_c(\text{cm}^{-1})$	$\sigma_1=1\sigma_0$			$\sigma_1=10\sigma_0$			$\sigma_1=100\sigma_0$		
	1 S_0	3 S_0	9 S_0	1 S_0	3 S_0	9 S_0	1 S_0	3 S_0	9 S_0
$K(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	0.0119	0.0042	0.0014	0.02	0.0076	0.0025	0.024	0.0083	0.0028
$\omega_{\max}(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	1×10^8	5×10^7	1.7×10^7	2.7×10^8	9×10^7	3×10^7	2.9×10^8	1×10^8	3.4×10^7
$\omega_0(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	22	22	22	22	22	22	22	22	22
$\omega_1(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	147	51	17	267	94	31	291	102	34
$\omega_2(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
$\omega_3(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
$f_{k1}(\text{Hz})$	0.195	0.195	0.195	0.195	0.195	0.195	0.195	0.195	0.195
$f_{k2}(\text{Hz})$	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001	0.001

$\sigma_2 = \sigma_0 = 5 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$; $S_0 = 7 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$

4 结论与展望

4.1 结 论

本文不仅讨论了多孔电极核心输入参数对 EIS 响应过程的影响,而且还研究了 EIS 输出特征频率所反映的电荷转移反应的耦合竞争,研究结论如下:

(1) 厘清了传统多孔电极 EIS 模型推导中的模糊性表述。在传统多孔电极 EIS 模型推导中,激励信号与响应信号表述不规范,EIS 模型推理过程不清晰,由此导致了多孔电极 EIS 模型理解的困难。本文采用电路理论中复相量方法,重新推导同态

多孔电极 EIS 模型,厘清了传统推理中模糊性的表述。

(2) 基于所推导的同态多孔电极 EIS 模型,定量分析了动力学参数和微观结构参数对 EIS 的影响,由此揭示了多孔电极内电荷转移反应的耦合竞争。具体而言,在参数 X 和 Z 同时改变条件下,先从 EIS 特征参数的变化来判断电荷转移反应的影响程度,再从分叉频率 f_{xz} 和 f_{zx} 的位置分析其影响深度和广度,最后从两者的依赖性和存在性来判断参数 X 和 Z 在电荷转移反应中的耦合竞争。

(3) 建立了一个相对完整的 EIS 诊断范例。从

表 10 多孔电极输入参数对其 EIS 响应特征参数的影响

Table 10 Effects of input parameters on characteristic parameters of EIS response for porous electrode characteristic parameter

characteristic parameter	$K(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	$\omega_{\max}(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	$\omega_0(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	$\omega_1(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	$\omega_2(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	$\omega_3(\text{rad} \cdot \text{s}^{-1})$	$f_{k1}(\text{Hz})$	$f_{k2}(\text{Hz})$
$\sigma_1(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✗	✗
$g_{ct}(\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	✗	✗	✓	✗	✗	✗	✓	✗
$C(\text{F} \cdot \text{cm}^{-2})$	✓	✓	✓	✓	✗	✗	✓	✗
$D(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	✗	✗	✗	✗	✓	✓	✓	✓
$k(\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$	✗	✗	✗	✗	✓	✗	✓	✗
$d(\mu\text{m})$	✗	✗	✗	✓	✗	✗	✗	✗
$L_p(\text{nm})$	✗	✓	✗	✗	✗	✓	✗	✓
$S_c(\text{cm}^{-1})$	✓	✓	✗	✓	✗	✗	✗	✗

符号‘✓’表示有影响; 符号‘✗’表示无影响

表 11 多孔电极 EIS 分叉频率 f_{xz} 汇总表**Table 11** Summary of diverging frequencies of f_{xz} for EIS of porous electrodes

σ_1	$f_{\sigma g}$	$f_{\sigma c}$	$f_{\sigma D}$	$f_{\sigma k}$	$f_{\sigma d}$	$f_{\sigma L}$	$f_{\sigma S}$
$1\sigma_0$	82 Hz	2 mHz	6.5 Hz	14.6 Hz	-	0.023 Hz	-
$10\sigma_0$	171 Hz	2 mHz	6.5 Hz	14.6 Hz	-	0.023 Hz	-
$100\sigma_0$	219 Hz	2 mHz	6.5 Hz	14.6 Hz	-	0.023 Hz	-

符号‘-’表示不存在

表 12 多孔电极 EIS 分叉频率 f_{xz} 汇总表**Table 12** Summary of diverging frequencies of f_{xz} for EIS of porous electrodes

g_{ct}	C	D	k	d	L_p	S_c	f_{gr}	f_{Gr}	f_{Dr}	f_{kr}	f_{dr}	f_{Lr}	f_{Sr}
$1g_0$	$1C_0$	$1D_0$	$1k_0$	$1d_0$	$1L_0$	$1S_0$	1.4Hz	15.5Hz	1.4Hz	1.4Hz	6.5Hz	1.4Hz	1.4Hz
$2g_0$	$6C_0$	$10D_0$	$10k_0$	$3d_0$	$3L_0$	$3S_0$	1.4Hz						
$10g_0$	$36C_0$	$100D_0$	$100k_0$	$9d_0$	$9L_0$	$9S_0$	-	0.3Hz	1.4Hz	1.4Hz	-	1.4Hz	-

符号‘-’表示不存在

物理电化学原理到 EIS 模型, 从模型输入参数到输出参数, 从输出参数到电荷转移反应耦合竞争, 从诊断结果到工程实践的设计, 本文展示了一个完整的诊断范例, 微观上考虑了动力学参数和微观结构参数对多孔电极电荷转移反应的影响, 宏观上分析了谱图形状的变化以及背后的特征频率演化。

上述研究成果可为 EIS 的系统仿真和辨识提供理论基础, 为分析多孔电极内电荷转移反应的

竞争效应提供技术支撑, 为优化设计电化学储能系统提供诊断工具。

4.2 展望

本文为多孔电极诊断分析提供了一个简单范例。为了深入理解多孔电极, 尚有很多工作要继续。

(1) 本文的计算仿真分析是基于输入核心参数彼此不关联不耦合的假设上。实际上, 有些参数不可避免地是互相耦合互相关联的, 比如电子导

率和界面电荷传导电导率,固相扩散系数和单位体积表面积等。下一步的计算仿真研究,将考虑这些核心参数的耦合关联。

(2) 本文考察了电子电导率与其他参数在电荷转移反应中的耦合竞争,参数之间其他组合情形时耦合竞争尚未计算分析,比如单位体积表面积与其他参数在电荷转移反应中的耦合竞争和离子电导率与其他参数在电荷转移反应中的耦合竞争,这些均未曾讨论,在后继工作中值得深入研究。

(3) 本文计算分析所用的多孔电极 EIS 模型是基于同态假设。多孔电极模型并不总是满足同态假设条件,尤其是在极高频和极低频时,异质结构更切合多孔电极动力学特性。因此,在后继工作中,开发新的多孔电极 EIS 模型时,需要考虑其非同态结构特点。

参考文献(References):

- [1] Newman J, Tiedemann W. Porous-electrode theory with battery applications[J]. *AICHE J.*, 1975, 21(1): 25-41.
- [2] Wang Y, Fu X W, Zheng M, Zhong W H, Cao G Z. Strategies for building robust traffic networks in advanced energy storage devices: a focus on composite electrodes[J]. *Adv. Mater.*, 2019, 31(6): 1804204.
- [3] Panabiere E, Badot J C, Dubrunfaut O, Etiemble A, Lestriez Bernard. Electronic and ionic dynamics coupled at solid-liquid electrolyte interfaces in porous nanocomposites of carbon black, poly(vinylidene fluoride), and γ -alumina [J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121(15): 8364-8377.
- [4] Javier A E, Patel S N, Hallinan D T, Srinivasan V, Balsara N P. Simultaneous electronic and ionic conduction in a block copolymer: application in lithium battery electrodes [J]. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, 50(42): 9848-9851.
- [5] Macdonald J R, Barsoukov E. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications[J]. *History*, 2005, 1(8): 1-13.
- [6] Zhuang Q C, Yang Z, Zhang L, Cui Y H. Research progress on diagnosis of electrochemical impedance spectroscopy in lithium ion batteries[J]. *Prog. Chem.*, 2020, 32(6): 761-791.
- [7] Huang Q A, Hui R S, Wang B W, Zhang J J. A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis[J]. *Electrochim. Acta*, 2007, 52(28): 8144-8164.
- [8] Tang Z, Huang Q A, Wang Y J, Zhang F Z, Li W H, Li A J, Zhang L, Zhang J J. Recent progress in the use of electrochemical impedance spe ctroscopy for the measurement, monitoring, diagnosis and optimization of proton exchange membrane fuel cell performance[J]. *J. Power Sources*, 2020, 468: 228361.
- [9] Huang Q A(黄秋安), Li W H(李伟恒), Tang Z P(汤哲鹏), Zhang F Z(张方舟), Li A J(李爱军), Zhang J J(张久俊). Fundamentals of electrochemical impedance spectroscopy [J]. *Chin. J. Nat.*(自然杂志), 2020, 42(1):12-26.
- [10] Huang Q A, Shen Y, Huang Y H, Zhang L, Zhang J J. Impedance characteristics and diagnoses of automotive lithium-ion batteries at 7.5% to 93.0% state of charge[J]. *Electrochim. Acta*, 2016, 219: 751-765.
- [11] Robert D L. Electrochemical response of porous and rough electrodes[M]// Advances in electrochemistry and electrochemical engineering, Interscience Publishers—J. Wiley and Son, Inc., New York, 1967, 6: 329-397.
- [12] Paasch G, Micka K, Gersdorf P. Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes [J]. *Electrochim. Acta*, 1993, 38(18): 2653-2662.
- [13] Lasia A. Impedance of porous electrodes[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 397(1-2): 27-33.
- [14] Bisquert J, Garcia-Belmonte G, Fabregat-Santiago F, Compte A. Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes[J]. *Electrochim. Commun.*, 1999, 1(9): 429-435.
- [15] Li Y(李雨), Yang W M(杨维明), Huang Q A(黄秋安), Li W H(李伟恒), Li X F(李喜飞), Zhang J J(张久俊). Simulation of Warburg impedance spectra under finite diffusion boundary conditions for porous energy electrode materials[J]. *J. Xi'an Univ. Technol.(西安理工大学学报)*, 2019, 35(2):138-146.
- [16] Meyers J P, Doyle M, Darling R M, Newman J. The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(8): 2930-2940.
- [17] Tröltzscher U, Kanoun O. Generalization of transmission line models for deriving the impedance of diffusion and porous media[J]. *Electrochim. Acta*, 2012, 75: 347-356.
- [18] Siroma Z, Fujiwara N, Yamazaki S, Asahi M, Nagai T, Ioroi T. Mathematical solutions of comprehensive variations of a transmission-line model of the theoretical impedance of porous electrodes[J]. *Electrochim. Acta*, 2015, 160: 313-322.
- [19] Huang J, Zhang J B. Theory of impedance response of porous electrodes: simplifications, inhomogeneities, non-stationarities and applications[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, 163(9): A1983-A2000.
- [20] Zhang Z M, Gao Y, Chen S L, Huang J. Understanding dynamics of electrochemical double layers via a modified

- concentrated solution theory[J]. *J. Electrochim. Soc.*, 2020, 167(1): 013519.
- [21] Zhuang Q C(庄全超), Yang Z(杨梓), Zhang L(张雷), Cui Y H(崔艳华). Research progress on diagnosis of electrochemical impedance spectroscopy in lithium ion batteries [J]. *Prog. Chem.(化学进展)*, 2020, 32(6): 761-791.
- [22] Huang J, Gao Y, Luo J, Wang S S, Li C K, Chen S L, Zhang J B. Editors' choice-Review-Impedance response of porous electrodes: Theoretical framework, physical models and applications[J]. *J. Electrochim. Soc.*, 2020, 167(16): 166503.
- [23] Zhu C B, Usiskin R E, Yu Y L, Maier J. The nanoscale circuitry of battery electrodes[J]. *Science*, 2017, 358(6369): eaao2808.
- [24] Ramadesigan V, Northrop P W C, De S, Santhanagopalan S, Braatz R D, Subramanian V R. Modeling and simulation of lithium-ion batteries from a systems engineering perspective[J]. *J. Electrochim. Soc.*, 2012, 159(3): R31-R45.
- [25] Huang Q A, Li Y, Tsay K, Sun C W. Multi-scale impedance model for supercapacitor porous electrodes: Theoretical prediction and experimental validation[J]. *J. Power Sources*, 2018, 400: 69-86.
- [26] Huang Q A, Park S M. Unified model for transient faradaic impedance spectroscopy: theory and prediction[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2012, 116(32): 16939-16950.
- [27] Mei W X, Chen H D, Sun J H, Wang Q S. The effect of electrode design parameters on battery performance and optimization of electrode thickness based on the electrochemical-thermal coupling model[J]. *Sustain. Energy Fuels*, 2019, 3(1): 148-165.
- [28] Yoon S H, Jang J H, Ka B H, Oh S M. Complex capacitance analysis on rate capability of electric-double layer capacitor (EDLC) electrodes of different thickness[J]. *Electrochim. Acta*, 2005, 50(11): 2255-2262.
- [29] Honda K, Rao T N, Tryk D A, Fujishima A. Impedance characteristics of the nanoporous honey comb diamond electrodes for electrical double-layer capacitor applications[J]. *J. Electrochim. Soc.*, 2001, 148(7): A668-A679.
- [30] Lasia A. Impedance of porous electrodes[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 1995, 397(1-2): 27-33.
- [31] Jurczakowski R, Hitz C, Lasia A. Impedance of porous Au based electrodes[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2004, 572 (2): 355-366.
- [32] Meyers J P, Doyle M, Darling R M, Newman J. The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles[J]. *J. Electrochim. Soc.*, 2000, 147(8): 2930-2940.
- [33] Guo Q Z, Subramanian V R, Weidner J W, White R E. Estimation of diffusion coefficient of lithium in carbon using AC impedance technique[J]. *J. Electrochim. Soc.*, 2002, 149(3): A307-A318.
- [34] Yu P, Popov B N, Ritter J A, et al. Determination of the lithium ion diffusion coefficient in graphite[J]. *J. Electrochim. Soc.*, 1999, 146(1): 8-14.
- [35] Ji F, Wang L, Yang J, Wu X. Highly compact, free-standing porous electrodes from polymer-derived nanoporous carbons for efficient electrochemical capacitive deionization[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7(4): 1768-1778.
- [36] Lanzi O, Landau U. Effect of pore structure on current and potential distributions in a porous electrode[J]. *J. Electrochim. Soc.*, 1990, 137(2): 585-593.
- [37] Lee S B, Pathak C, Ramadesigan V, Gao W Z, Subramanian V R. Direct, efficient, and real-time simulation of physics-based "battery models for stand-alone PV-battery microgrids[J]. *J. Electrochim. Soc.*, 2017, 164(11): E3026-E3034.
- [38] Deng Z W, Deng H, Yang L, Cai Y S, Zhao X W. Implementation of reduced-order physics-based model and multi-parameters identification strategy for lithium-ion battery[J]. *Energy*, 2017, 138: 509-519.
- [39] Seok D, Jeong Y, Han K, Yoon D Y, Sohn H. Recent progress of electrochemical energy devices: Metal oxide-carbon nanocomposites as materials for next-generation chemical storage for renewable energy[J]. *Sustainability*, 2019, 11(13): 3694.
- [40] Jeerapan I, Ma N. Challenges and opportunities of carbon nanomaterials for biofuel cells and supercapacitors: personalized energy for futuristic self-sustainable devices[J]. *C—Journal of Carbon Research*, 2019, 5(4): 62.
- [41] Zhang S S, Xu K, Jow T R. EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery[J]. *Electrochim. Acta*, 2006, 51(8-9): 1636-1640.
- [42] Itagaki M, Hatada Y, Shitanda I, Watanabe K. Complex impedance spectra of porous electrode with fractal structure[J]. *Electrochim. Acta*, 2010, 55(21): 6255-6262.
- [43] Yoo H D, Jang J H, Ryu J H, Park Y, Oh S M. Impedance analysis of porous carbon electrodes to predict rate capability of electric double-layer capacitors[J]. *J. Power Sources*, 2014, 267: 411-420.

Fundamentals of Electrochemical Impedance Spectroscopy for Macrohomogeneous Porous Electrodes

Xiang Li¹, Qiu-An Huang^{1,2*}, Wei-Heng Li², Yu-Xuan Bai^{1,2}, Jia Wang^{1,2},
Yang Liu², Yu-Feng Zhao², Juan Wang^{1*}, Jiu-Jun Zhang^{2*}

(1. Shanxi Key Laboratory of Nanomaterials and Nanotechnology, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, Shaanxi, China; 2. Institute for Sustainable Energy, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) can be used to diagnose charge transfer reactions and mass transport in porous electrodes. The charge transfer reactions include interfacial charge accumulation and charge conduction as well as electrochemical reaction. In this paper, the complex phasor method is developed under the macrohomogeneous assumption to build an impedance model of porous electrodes for clarifying several vague expressions in the traditional approaches. The following researches are carried out: (1) Identifying characteristic parameters for the porous electrodes, including electrode electronic conductivity σ_1 , electrolyte ionic conductivity σ_2 , interface charge transfer conductivity g_{ct} , unit area interface capacitance C , solid phase diffusion coefficient D , rate constant k , electrode thickness d , characteristic hole depth L_p and unit volume surface area S_c ; (2) elucidating characteristic output parameters for the impedance spectroscopic response, including field diffusion constant K , characteristic frequencies ω_0 , ω_1 , ω_2 , ω_3 , and ω_{\max} for interface conduction reaction, finite field diffusion, redox reaction, pore diffusion and minimum characteristic pore size, respectively. In addition, the transition frequencies f_{k1} and f_{k2} from conduction to diffusion area and from diffusion to saturation area are also defined and studied respectively; (3) defining the parameters X and Z , herein, $X = \sigma_1, Z = d, S_c, L_p, C, g_{ct}, D, k$, which are responsible for the evolution trend of the characteristic parameters for impedance spectroscopic response, the competition effects of X and Z parameters coupled in charge transfer reaction are analyzed; (4) Further analyzing the competition effects of X and Z parameters coupled in the charge transfer reaction, the diverging frequencies f_{xz} and f_{zx} are phenomenologically defined. The locations of f_{xz} and f_{zx} can indicate the depth and breadth of the charge transfer reaction affected by the parameters X and Z . The non-existence of f_{xz} and f_{zx} indicates that the parameter X or Z can affect the charge transfer reaction over the whole frequency range. With the help of characteristic frequency and diverging frequency, the effects of electrode kinetic and microstructure parameters on the charge transfer reaction in porous electrodes are studied; on the other hand, the shape change and trend evolution of the impedance responses for porous electrodes are analyzed. The research results in this paper should be able to provide theoretical basis for system simulation and system identification of impedance spectroscopy, technical support for competitive analysis of charge transfer reaction in porous electrodes, and diagnostic tool for optimal design of electrochemical energy storage system.

Key words: porous electrode; charge transfer reaction; electrochemical impedance spectroscopy; characteristic frequencies; diverging frequencies