

2013-02-28

## Physical Essentials of Rotating Complex Impedance Diagram in Some Electrochemical Systems

Bing-Liang Wu

*College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China,;*  
blwujin@yahoo.com.cn

---

### Recommended Citation

Bing-Liang Wu. Physical Essentials of Rotating Complex Impedance Diagram in Some Electrochemical Systems[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2013 , 19(1): 79-82.

DOI: 10.61558/2993-074X.2101

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol19/iss1/8>

This Article 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.

# 一些电化学交流阻抗复数平面图旋转的物理意义

吴秉亮\*

(武汉大学化学与分子科学学院,湖北 武汉 430072)

**摘要:** 本文讨论了电化学交流阻抗图中图形旋转的物理意义. 电化学体系等效电路中的电容基本上属复数电容,由此推导出在这个假设下的阻抗极坐标公式,及其参数的数学表达式. 实际上此表达式与很多电化学体系的实际阻抗谱相符,如:实际测量的理想极化电极的阻抗图并不是平行于虚轴的一条直线,而是其与实轴的交点顺时针旋转了 $\alpha$ 角的直线,这时 $\alpha = \arctg \frac{C''}{C'}$ ,即双层电容的耗散角;与RC并联电路有关的半圆阻抗图几乎都有同一方向的 $\alpha$ 角旋转,其值等于相关电容的耗散角. 若明确了旋转的物理意义,由电化学阻抗谱拟合得到的参数均可表征体系的性质,这对于寻求某些特殊性能的电池体系将是有益的.

**关键词:** 交流阻抗;复数平面图旋转;复数电容;常相角元件;固体电解质中间相

**中图分类号:** O646

**文献标识码:** A

电化学交流阻抗方法在上世纪四、五十年代已经广泛应用,同时也伴随着出现了复平面图的旋转问题,其物理意义至今还没有广泛的共识. 有文献认为电极表面的粗糙度或者多孔性可能是复平面图旋转的一个原因. 但是,阻抗图的旋转并非只在高粗糙度的电极体系中存在,实践表明,即使在液体汞/电解质溶液界面上,甚至在理想极化的条件下这种旋转也仍然存在. 在许多关于电化学交流阻抗的专著<sup>[1]</sup>以及电化学实际研究中,经常用“常相角元件”(Constant Phase Element, CPE)来表示电容在频率特性上的“弥散效应”,这在模拟电化学阻抗过程及拟合电化学阻抗数据时非常有效,但其物理意义常常也因此而被淡化了. 对于表面有导电层覆盖的固体电极而言,作者曾对此进行过一些探讨<sup>[2]</sup>,在考察了一些金属表面覆盖层电容数据后,发现其介质损耗角在相当宽的频率范围内基本上为常数,即其构成的电容具有复数性质,这可以解释交流阻抗图的旋转. 但研究还仅仅局限于这一类固体电极,且表达也不够明晰,本文将进一步深入讨论.

## 1 复数电容和电化学阻抗的表达

在电化学交流阻抗测量中,RC并联等效电路是最常见的一种. 其复数导纳表达式为:

$$Y = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (1)$$

但是,实际的电化学交流阻抗体系的电容往往不是纯电容,而是实际的物理电容. 凝聚态物理,例如文献<sup>[3]</sup>,认为实际的电容总是在不同程度上表现为复数电容,即由实部和虚部构成,电化学体系是一种复杂的体系,其物理电容尤其如此,通常可以表达为:

$$C = C' - jC'' \quad (2)$$

这样,RC电路的导纳应为:

$$Y = \frac{1}{R} + j\omega(C' - jC'') = \frac{1}{R} + \omega C'' + j\omega C' \quad (3)$$

总导纳为各元件导纳之和,表明这些元件在等效电路中是相互并联的. 因此,这一体系的等效电路应为并联电路,如图1所示:

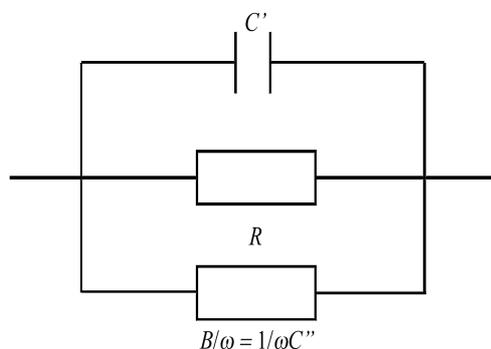


图1 考虑了电容的复数性质后的RC等效电路  
Fig. 1 RC equivalent circuit considering the complex property of the capacitor

考虑到  $1/\omega C'' = \frac{1}{C''}/\omega$ , 从图 1 类似的图形出发, 据文献<sup>[4]</sup>推导出该等效电路的复数阻抗的极坐标方程为:

$$\rho = \frac{R}{\cos\alpha} \cos(\theta + \alpha) \quad (4)$$

式中,  $\rho$  和  $\theta$  分别为模和相角. 在该文献中  $\text{tg}\alpha = \frac{1}{bC}$ ,  $\text{tg}\theta = \frac{\omega C}{\frac{\omega}{b} + \frac{1}{R}}$ , 在本文中定义了复数电容之后, 有:

$$\text{tg}\theta = \frac{\omega C'}{\omega C'' + 1/R} \quad (5-1)$$

$$\text{tg}\alpha = \frac{C''}{C'} \quad (5-2)$$

这就给这些参数以明确的物理意义.

据式(4)在复数平面上作极坐标图, 可得到图 2. 从图 2 出发, 当电容为纯电容时, 电极的复数阻抗平面图是处于第一象限且横跨在实轴上的半圆. 当  $\omega \rightarrow 0$  时,  $Z = R$ ; 当  $\omega \rightarrow \infty$  时,  $Z$  在实轴上无限趋近原点. 这就是 RC 电路没有旋转的复平面图. 当电化学体系的物理电容不是纯电容时,  $C''/C'$  不能忽略不计, 其复数阻抗图就会以原点为中心顺时针旋转  $\alpha$  角, 并且与实轴相交于  $R$ .

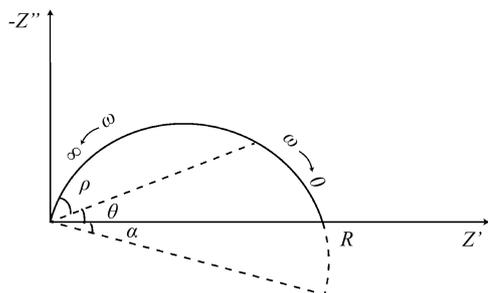


图 2 考虑了电容的复数性质后的交流阻抗极坐标图  
Fig. 2 Polar coordinate diagram of the electrochemical impedance spectra considering the complex property of the electrochemical double-layer capacitor

上述结果仅仅是在假定电容为复数的基础上得到的, 因此, 在一些电化学体系中电容的复数性质应该是阻抗旋转的物理依据. 当  $C$  为纯电容时, 半圆虚部极大值处的圆频率  $\omega = \omega^*$ , 根据式(5-1)有  $\text{tg}\theta = R\omega^*C' = \text{tg}\frac{\pi}{4} = 1$ ,

$$\omega^* = \frac{1}{RC} \quad (6)$$

从虚部极大值处的圆频率和半圆在实轴上的截点  $R$  可以求得  $C$  值. 但是, 当图形旋转以后, 虚部极大值处的  $\theta$  角明显小于  $\pi/4$ ,  $\text{tg}\theta \neq 1$ , 式(6)的简单关系就不存在了.  $R, C', C''$  等参数的计算需要由圆弧上实验点的圆频率  $\omega$  和  $\theta$  角, 结合图上得到的  $\alpha$

角及其在实轴上的截距  $R$  等相关方程联立决定, 或者直接通过实验数据的计算机拟合得到. 简单地套用式(6)会引起明显的误差.

## 2 一些电化学体系交流阻抗图旋转的分析

在上面论述的基础上, 可分析一些类型的电化学阻抗测量的试验结果. 作为电子学电路使用的电容器, 可以简单地视为纯电容, 其复数阻抗图呈现为与虚轴重合的直线. 如果该电容串联了一个电阻, 则它的复数阻抗图应表现为一个平行于虚轴的直线, 交实轴于  $R$ . 在实际的电化学体系中, 即使在最简单的平面金属电极, 例如液体汞电极和支持电解质组成的体系, 在理想极化电势下 ( $R$  为溶液未补偿电阻) 其复数阻抗图也不是平行于虚轴的, 如图 3 所示. 也就是说, 即使是最理想的电化学双层电容也不能看作纯电容, 而是一个复数电容, 其阻抗为:  $\frac{1}{j\omega C} = \frac{1}{\omega C'' + j\omega C'} = \frac{\omega C''}{\rho} - j\frac{\omega C'}{\rho}$ , 其中  $\rho = (\omega C'')^2 + (\omega C')^2$ , 它的复数阻抗图与虚轴的夹角与实部、虚部的大小有关, 其数值为  $\text{arctg}\frac{C''}{C'}$ , 相当于纯电容的直线以实轴上的  $R$  点为中心顺时针方向旋转了  $\alpha = \text{arctg}\frac{C''}{C'}$ , 实际上, 当交流电压施加到双层电容上时, 不仅有简单的静电作用, 也会有电解质溶液的张弛现象、偶极子相互作用、甚至色散力等复杂因素, 当一个交流电压施加时, 既可以有一个超前  $\frac{\pi}{2}$  的交流电流, 还有另一个与电压同位相的交流电流, 若在电化学阻抗测量的频率范围内, 介质损耗角的大小独立于交流电频率, 这就是一个复数电容. 这个复数电容的参数  $C'$  和  $C''$  的大小依赖于不同的电解质溶液的溶剂、正负离子及其间的相互作用, 还与其它的一些物理性质有关. 这些参数的系统测量和研究将有益于阐明双层电容的性质.

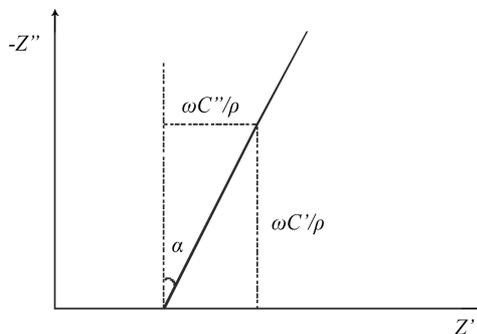


图 3 考虑了双电层电容的复数性质之后的交流阻抗图  
Fig. 3 Electrochemical impedance plot considering the complex property of the electrochemical double-layer capacitor

将平面金属电极置于含活性物质的支持电解质体系中,施加交流电压后,电极上将发生电子跃迁反应以及相关物种的扩散过程,构成了一个反应电阻与 Warburg 阻抗串联的 Faraday 阻抗,然后其与双层电容并联构成阻抗等效电路. 当总的反应速率由电子跃迁反应和扩散过程共同控制,当电双层的阻抗足够大时,可视为断路,交流阻抗谱图中看不到因电容引起的阻抗图旋转,电容性质也不影响阻抗大小. 但是,当电子跃迁反应的可逆性降低时, Faraday 阻抗增加,电容阻抗不能忽略,RC 电路的旋转特性又可显现出来,这在电化学反应不可逆的体系中经常可以看到,这种旋转仍是由双层电容的复数性质决定的,可从阻抗数据求得双层电容和电子跃迁率等参数.

在电化学中至关重要的锂离子嵌入/脱出电极上,固体电解质中间相(Solid Electrolyte Interphase, SEI)的作用非常重要. 一方面它可阻止电解质对电极的腐蚀,保障了电极体系的动力学稳定性. 另一方面则由于 SEI 是锂离子导体,只允许锂离子穿越至或离开金属电极,完成嵌入/脱出反应. 同时,它还阻止了其它离子、分子穿过其间嵌入至电极中(如嵌入至石墨分子层之间)从而使电极材料解体,导致这些体系的电化学可逆性的丧失. 因此,研究 SEI 的性质极为重要. 图 4 为 Li/LiClO<sub>4</sub>-碳酸丙烯酯体系锂电池在开路电势下室温搁置存放 8 min、2 h 及 8 h(从内向外)测得的复数阻抗图<sup>[9]</sup>,实验电极面积为 0.5 cm<sup>2</sup>.

从图 4 可以看到: 8 h 内的阻抗图旋转角基本相同,表明该膜的化学组成及物理性质基本相同,电容数值因膜厚度增加而逐渐减小, R 值增加. 根

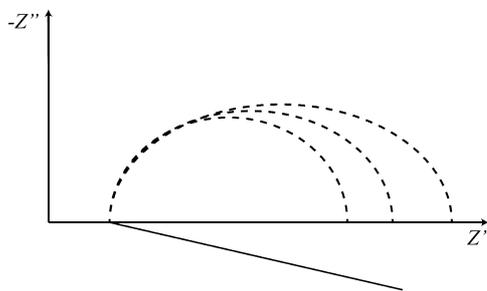


图 4 Li/LiClO<sub>4</sub>-碳酸丙烯酯体系的交流阻抗谱图  
Fig. 4 Electrochemical impedance spectra of the Li/LiClO<sub>4</sub>-propylene carbonate interface

据该图和实验点的频率、旋转角和阻抗数据可以计算各自的参数. 结果表明,在锂电极与电解质接触大约 10 min 以后,电极的等效电容实部  $C'$  均小于  $0.1 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^2$ ,尤其是考虑了电极粗糙度以后,该值远小于双电层电容值. 故可认为这里的等效电容不是电极/溶液的双电层电容,而是 SEI 膜的电容. 此时阻抗图上发生了非常明显的旋转,因此这这也是一个复数电容,由它的旋转角和其它相关数据可以得到  $R$ 、 $C'$  和  $C''$  的数值,而  $R$  则可视作 SEI 膜的电阻,或是膜电阻串联了 SEI 膜两边界面上的嵌入/脱出反应的反应电阻之和. 该交流阻抗谱图的旋转则由 SEI 层的电学性质决定.

### 3 结 论

上述分析说明,在交流阻抗谱图中起主要作用的电容是电双层电容时,是双层电容的复数性质引起阻抗图的旋转;当阻抗图中起主要作用的电容是电极表面覆盖层的电容时,是 SEI 膜构成的电容的复数性质引起阻抗图的旋转. 两者均可以从实验数据中得到相应的电容实部、电容虚部参数,这些数据也可用于表征介质的性质. 在明晰其物理意义后,配合由计算机拟合得到的其它参数,对寻求某些特定性质的电极体系,如在电池中有长期稳定性的电极体系可能是有用的.

### 参考文献(References):

- [1] Cao C N(曹楚南), Zhang J Q(张鉴清). An introduction to electrochemical impedance spectroscopy[M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 2002: 26.
- [2] Zhang Y L(张亚利), Wu B L(吴秉亮), Zha Q X(查全性). On physical implication of rotation of impedance semicircle for metal electrodes covered with surface film[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 1989, 5(4): 446-451.
- [3] Fang J X(方俊鑫), Lu D(陆栋). Solid state physics[M]. Shanghai: Shanghai scientific & Technical Publishers (上海科技出版社), 1981: Chapter 9.
- [4] Tian Z W(田昭武). Method of electrochemical research [M]. Beijing: Science Press(科学出版社), 1984: 274-277.
- [5] Zhang Y L(张亚利), Wu B L(吴秉亮), Zha Q X(查全性). Investigation of Li/LiClO<sub>4</sub>-propylene carbonate system by a.c. impedance[J]. Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 1989, 5(5): 572-577.

## The Physical Essential of the Rotation of Complex Impedance Diagram in Some Electrochemical Systems

Wu Bing-liang

*(College of Chemistry and Molecular Sciences, Wuhan University, Wuhan 430072, China)*

**Abstract:** The essential of the rotation of complex impedance diagram in some electrochemical systems is discussed. It is attributing to that the electrochemical capacitance usual is not simple real capacitor but must be complex number capacitance. As the examples: 1, the metal/support electrolyte electrode in the ideal polarization condition, the capacitance must be that of the electrochemical double layer and represents complex number properties. Its complex impedance diagram was not a line parallel to imaginary axis but rotated clockwise  $\alpha = \arctg \frac{C''}{C'}$ . 2, In the case of  $\text{Li}^+$  insertion/desertion electrodes, the capacitance must be that of the solid electrolyte interphase (SEI). The rotation of impedance diagram also was attributing to the complex number properties of the capacitance of SEI membrane. In general, the physical essential of these rotations was attributing to the dielectric dispersion of the relative capacitors. The measurement of the capacity and the rotation angle may be used to characterize the electric and the structure properties of the SEI.

**Key words:** alternating current impedance; rotation of complex impedance diagram; complex capacitance; constant phase element; solid electrolyte interphase