

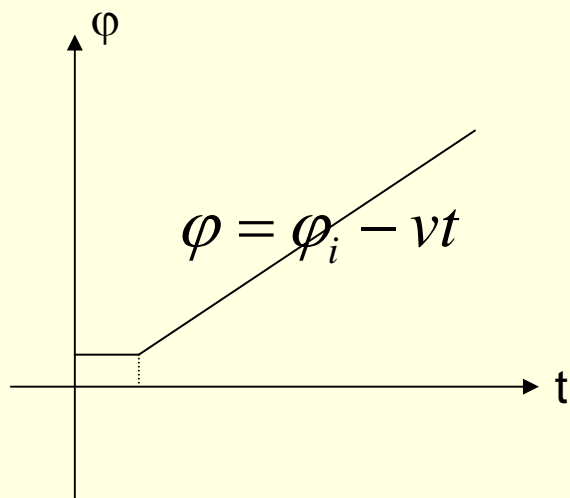
苏州大学物理学院（能源学院）2011级新能源材料与器件本科班《电极过程动力学基础》讲义

## 第18节 CV简述，EIS简述

徐艳辉 博士

苏州大学化学电源研究所 [xuyanhui@suda.edu.cn](mailto:xuyanhui@suda.edu.cn)

# 线性电位扫描



边界、初始条件

$$\left\{ \begin{array}{l} c_o(x,0) = c_o^0 \\ c_R(x,0) = 0 \\ c_o(\infty,t) = c_o^0 \\ c_R(\infty,t) = 0 \end{array} \right.$$

$$D_o \left( \frac{\partial c_o}{\partial x} \right)_{x=0} + D_R \left( \frac{\partial c_R}{\partial x} \right)_{x=0} = 0$$

对于  $O + ne \leftrightarrow R$ , 假设满足: O和R均可溶, 液相扩散满足半无限扩散, 反应前只存在O,

还满足Nernst方程（这就是电化学中的可逆体系概念, 不同于热力学的）

$$\frac{c_o^s}{c_R^s} = \exp \left( \frac{nF}{RT} (\phi - \phi_{\text{平}}^{0'}) \right)$$

要求: 会用即可

# 可逆体系的LSV参数

■ 当  $n(\varphi - \varphi_{1/2}) = -28.5\text{mV}$  出现最大电流峰峰电流为

$$I_p = 0.4463nFAc_o^0D_o^{0.5}\left(\frac{nF}{RT}\right)^{0.5}v^{0.5}$$

如果单位定义为, A:cm<sup>2</sup>; D: cm<sup>2</sup>/s; c: mol/cm<sup>3</sup>; v: V/s; I: A; 在25度时存在

$$I_p = 2.69 \times 10^{-5} n^{1.5} A c_o^0 D_o^{0.5} v^{0.5}$$

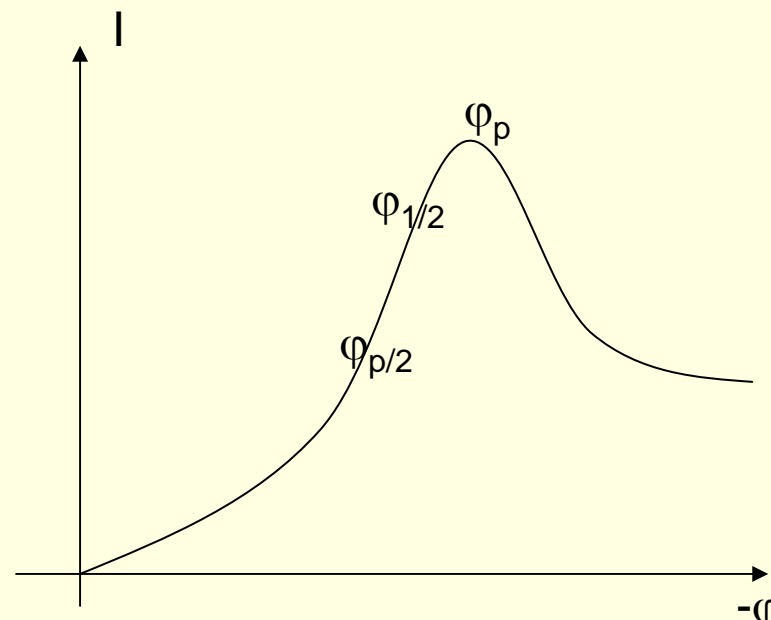
$$\varphi_p - \varphi_{1/2} = \varphi_{1/2} - \varphi_{p/2} = -\frac{28.5}{n}$$

$$\varphi_p - \varphi_{p/2} = -\frac{2.2RT}{nF} = -56.5/n \text{ 毫伏}$$

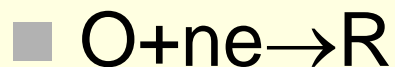
如果产物不溶, 那么

$$I_p = 3.67 \times 10^5 n^{1.5} A c_o^0 D_o^{0.5} v^{0.5}$$

$$\varphi_p = \varphi_{\text{平}}^0 - \frac{21.9}{n}$$



# 不可逆体系



峰电流

$$I_p = 0.4958nFAc_o^0 D^{0.5} v^{0.5} \left( \frac{\alpha n_a F}{RT} \right)^{0.5}$$
$$= 2.99 \times 10^5 n \alpha^{0.5} n_a^{0.5} A c_o^0 D^{0.5} v^{0.5}$$

峰电位

$$\varphi_p = \varphi_{\text{平}}^{0'} - \frac{RT}{\alpha n_a F} \left[ 0.78 + \ln \frac{D_o^{0.5}}{K'} + \ln \left( \frac{\alpha n_a F v}{RT} \right)^{0.5} \right]$$

$$\varphi_p - \varphi_{p/2} = 1.857 \frac{RT}{\alpha n_a F}$$

$$I_p = 0.227nFAc_o^0 K' \exp \left[ -\alpha n_a F R^{-1} T^{-1} (\varphi - \varphi_{\text{平}}^{0'}) \right]$$

可利用此式，用不同扫描速度下的峰电流对数对电位作图，利用斜率和截距计算动力学参数

图：从形状上看类似

# 不可逆与可逆体系LSV差别

- 峰电流都与扫描速度成正比
- 可逆体系的电势标零点为  $n(\varphi - \varphi_{1/2})$
- 不可逆体系的电势标零点为  $\alpha n_a (\varphi - \varphi_{\text{平}}^0) + \frac{RT}{F} \ln \left( \frac{\sqrt{\pi D \frac{\alpha n_a F}{RT} v}}{K'} \right)$
- 不可逆体系的峰值电流要小
- 可逆体系峰电位与扫描速度无关
- 不可逆体系峰电位与扫描速度有关，扫描速度增大10倍，峰电位向扫描方向移动  $\frac{30}{\alpha n_a}$  毫伏

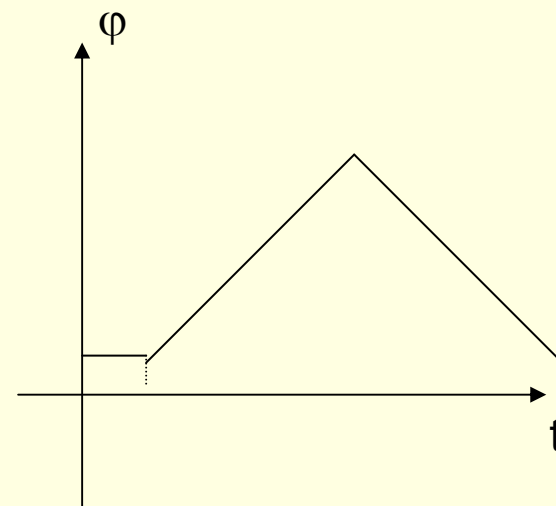
# 可逆体系CV

■ 参数为

$$I_{pa} = I_{pc} \left( \frac{I_{pa0}}{I_{pc}} + 0.485 \frac{I_{sp0}}{I_{pc}} + 0.086 \right)$$

数值上

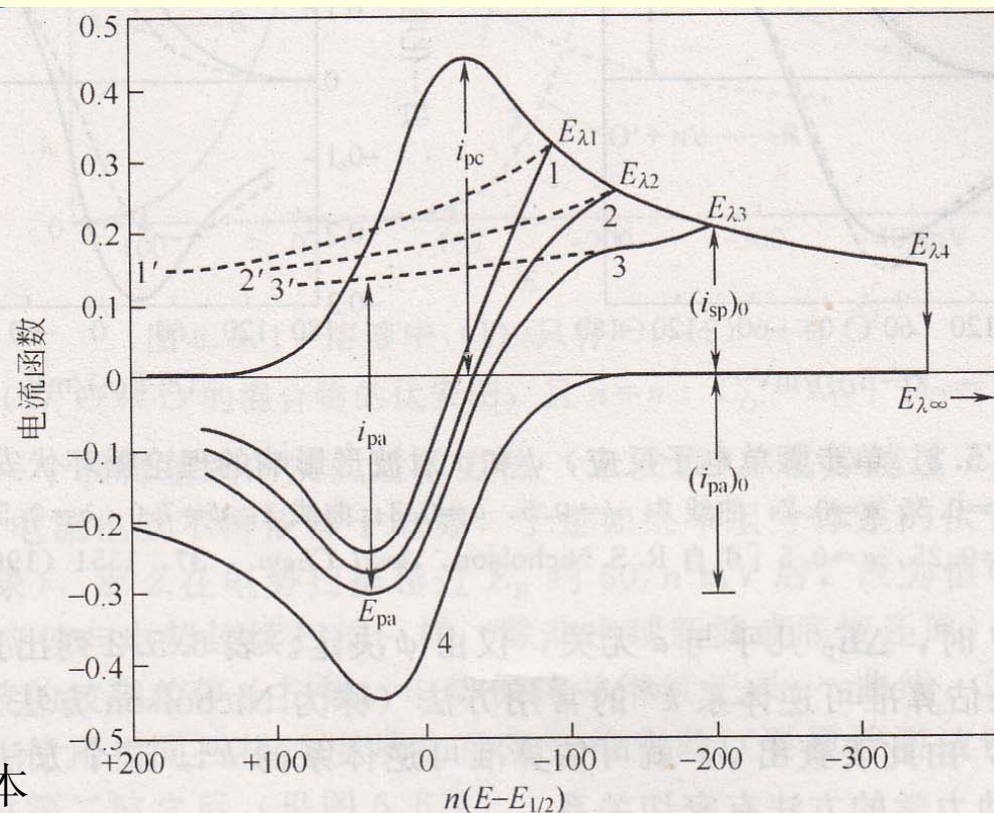
$$I_{pa} = I_{pc}$$



峰电位差

$$\Delta\phi_p = |\phi_{pa} - \phi_{pc}| = \frac{58}{n} \text{ 毫伏 (25度)}$$

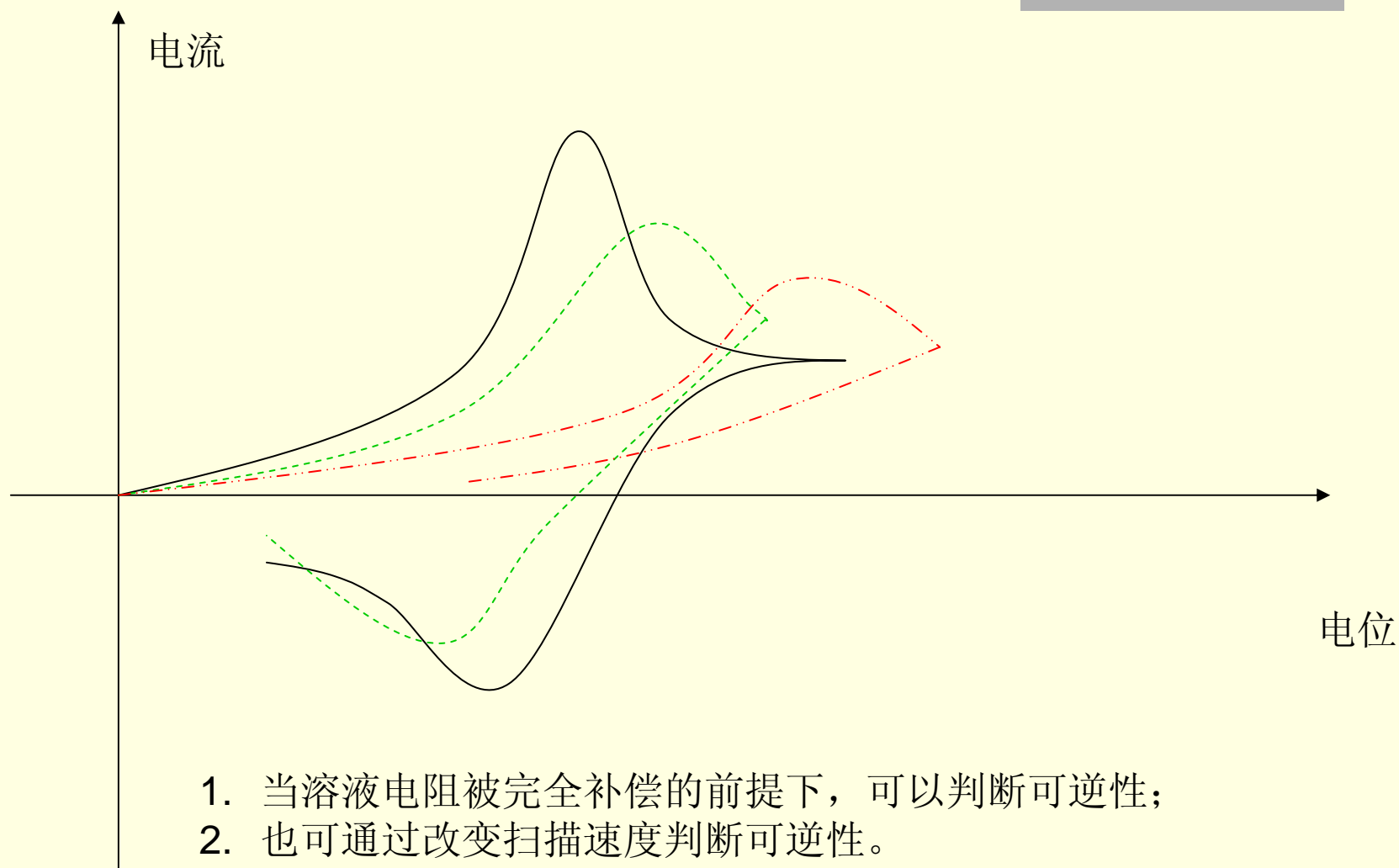
$$\frac{\phi_{pa} + \phi_{pc}}{2} = \phi_{\text{平}}^0$$



取自Bard的书，中译本

图 6.5.2 与图 6.5.1 条件相同的循环伏安图，基于电势坐标表示  $i-E$  曲线  
 $E_{\lambda}$  分别为 (1)  $E_{1/2} - 90/n$ ; (2)  $E_{1/2} - 130/n$ ; (3)  $E_{1/2} - 200/n$  mV; (4) 电势保持在  $E_{\lambda 4}$  直到阴极电流衰退到 0 [曲线 4 是阴极  $i-E$  曲线对电势轴和过  $n(E - E_{1/2}) = 0$  点的垂线的镜像。曲线 1、2、3 用曲线 4 叠加阴极  $i-E$  曲线的衰减电流曲线 1'、2'、3' 得到]

# 可逆、部分可逆、完全不可逆体系的CV差别





# 阻抗技术EIS简述

- 对于电极过程来说，测试相关过程的参数，可以使用很多方法。前面介绍了CV、线性扫描、暂态阶跃等技术。上述所有的方法都是需要一个相对较长的时间，那么问题在于，在这个时间范围内是否能够保持电极界面状态不变？至少，金属电极界面的表面态不变这一点是很难得到保证的。
- 阻抗技术的核心思想是：对电极过程施加一个微扰动，按照普里高津的说法就是使体系偏离平衡态但是又能保证线性化处理。通过测试系统对微扰的响应特点，测试电极过程的相关参数。

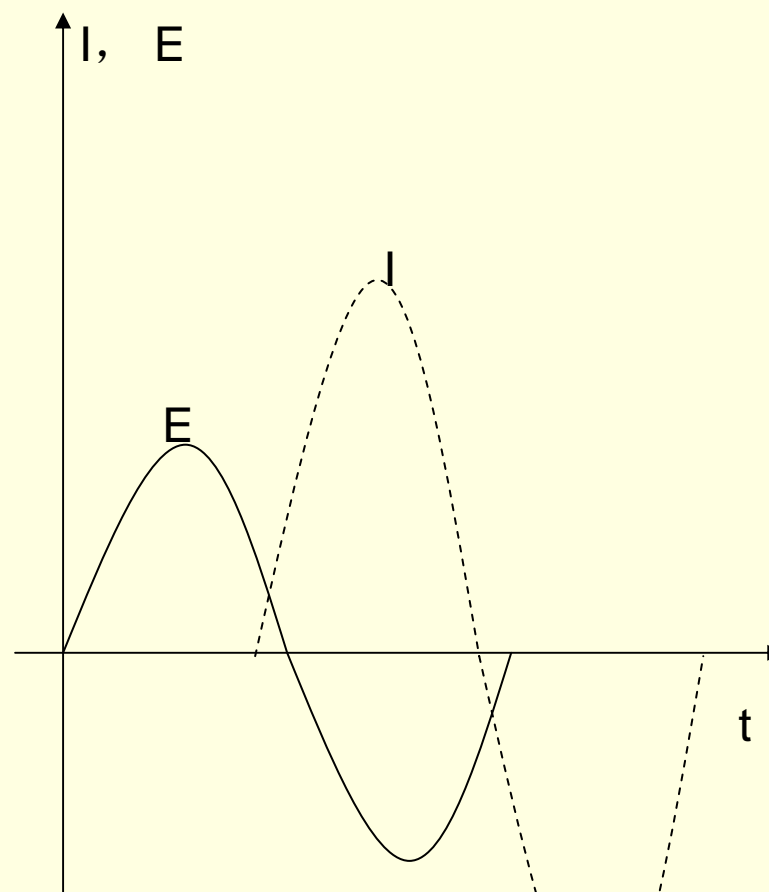
# 扰动与响应

- 扰动：扰动信号可以是交流电压、交流电流、交流温度等等。最常用的是交流电压

$$E = E^0 \sin \omega t$$

- 响应信号：电流、电压、阻抗
- 如果使用电压扰动信号，响应信号就是电流

$$I = I^0 \sin(\omega t + \varphi)$$



# 电极界面的等效电路处理

- 利用等效电路模拟电极界面，是目前比较有效地办法；
- 是无奈的办法；
- 等效电路元件，有的时候有明确的物理涵义，有时是很难说清的。

1. 界面双电层近似于一个平板电容器，电容大小为

$$C_d$$

2. 工作电极与参比电极之间的溶液电阻  $R_s$

3. 界面电荷转移过程中的电荷转移电阻  $R_{ct}$

4. 这个电荷转移电阻是否就是电化学步骤的方程在极化很小时的那个线性极化电阻？？目前还很难说。

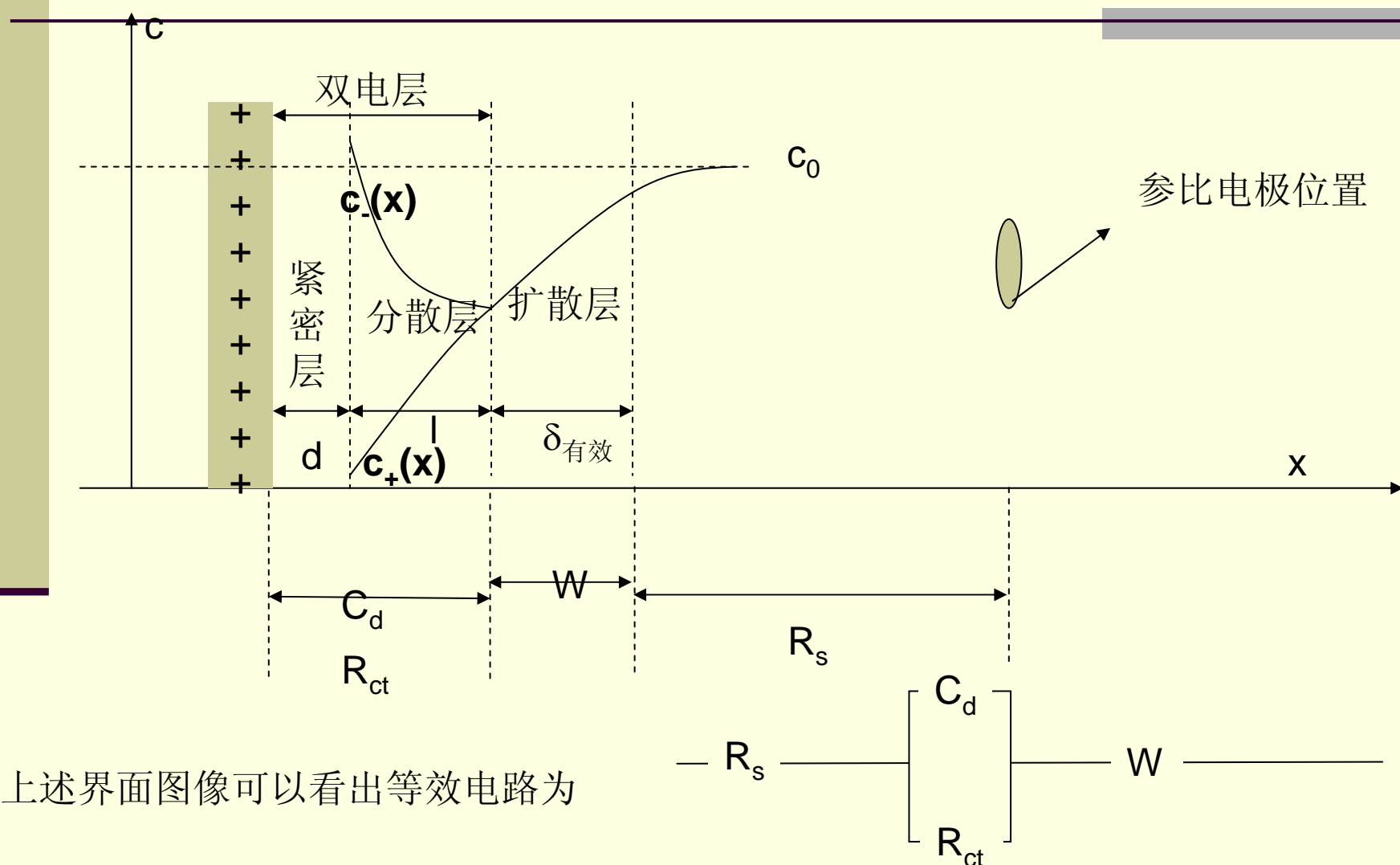
5. 半无限扩散电阻

$$W$$

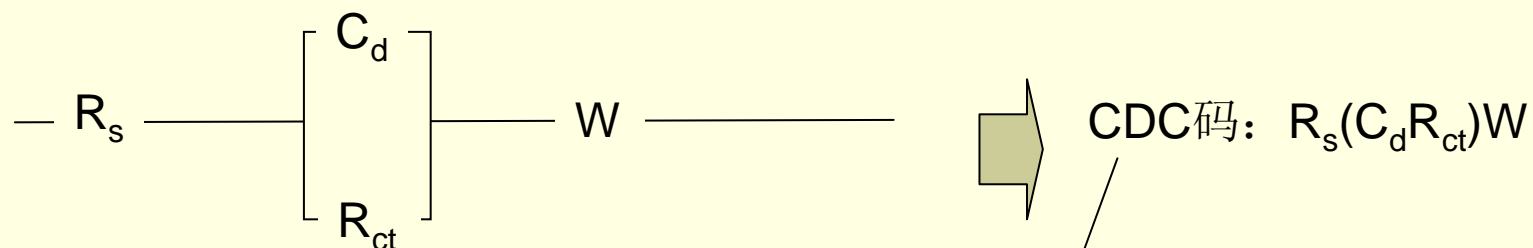
6. 固相有限扩散电阻

$$T$$

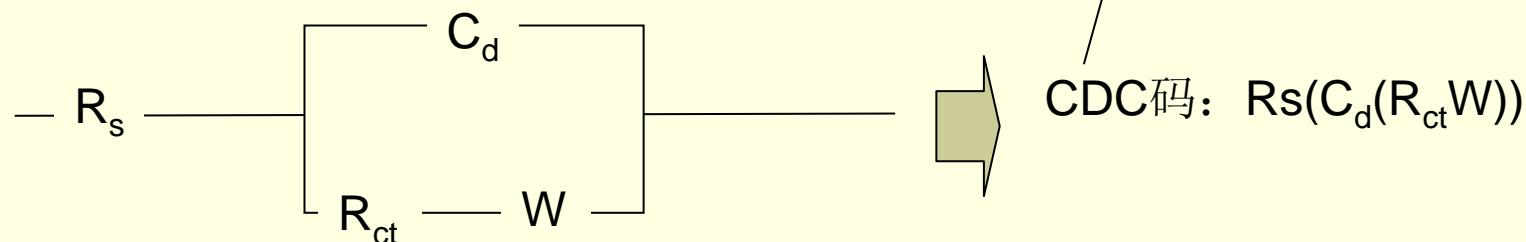
# ■ 电化学步骤控制与扩散混合控制，且只有一个电 化学步骤——基元电化学反应



从上述界面图像可以看出等效电路为



不少研究者干脆使用下面的

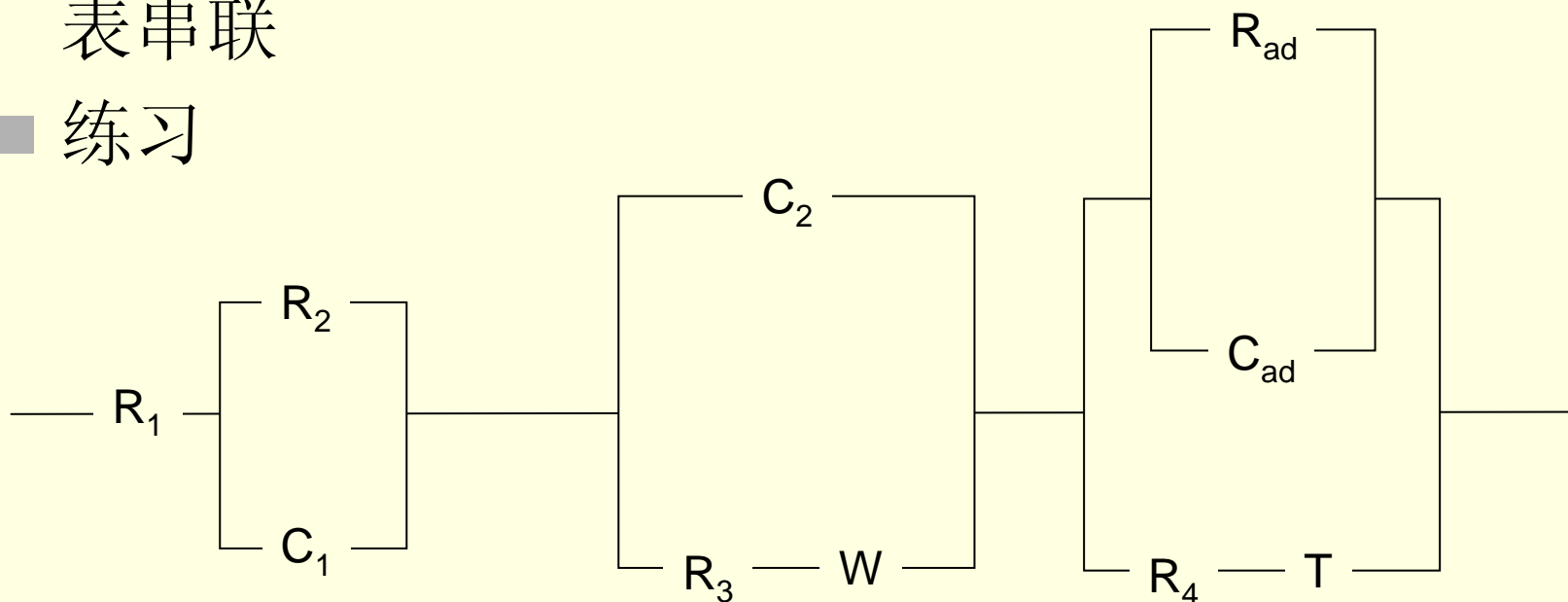


CDC码在电化学中常用，有它的基本原则

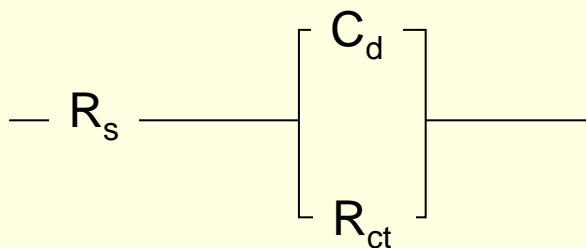
这是将扩散层电容一并考虑了进来，虽然不对，但已被接受，主要在于扩散层电容影响很小，一般都是使用比较浓的电解质，而且，交流阻抗的特点在一定程度上也减弱了扩散层电容的影响

# CDC码原则

- 在Equivcrt等阻抗处理软件中常用CDC码，
- 基本原则是：奇数括号代表并联，偶数括号代表串联
- 练习



# 纯电化学步骤的等效电路



对本科生的要求是：会分析纯电化学步骤的等效电路以及阻抗数据

# 阻抗：如何简单的理解它

- 电阻：最直观的
- 对阻抗最好的理解，可以想想电感的情形
- 阻抗的一般形式：

$$Z(\omega) = \underbrace{Z_{\text{Re}}}_{\text{实阻抗：电阻成分}} - j \underbrace{Z_{\text{Im}}}_{\text{虚阻抗：例如电感、电容}}$$



# 常见元件的阻抗

纯电阻的阻抗

$$Z_R = \frac{E}{I} = \frac{E^0 \sin \omega t}{I^0 \sin \omega t} = R$$

复平面上实轴上一个点

纯电容阻抗推导, 已知

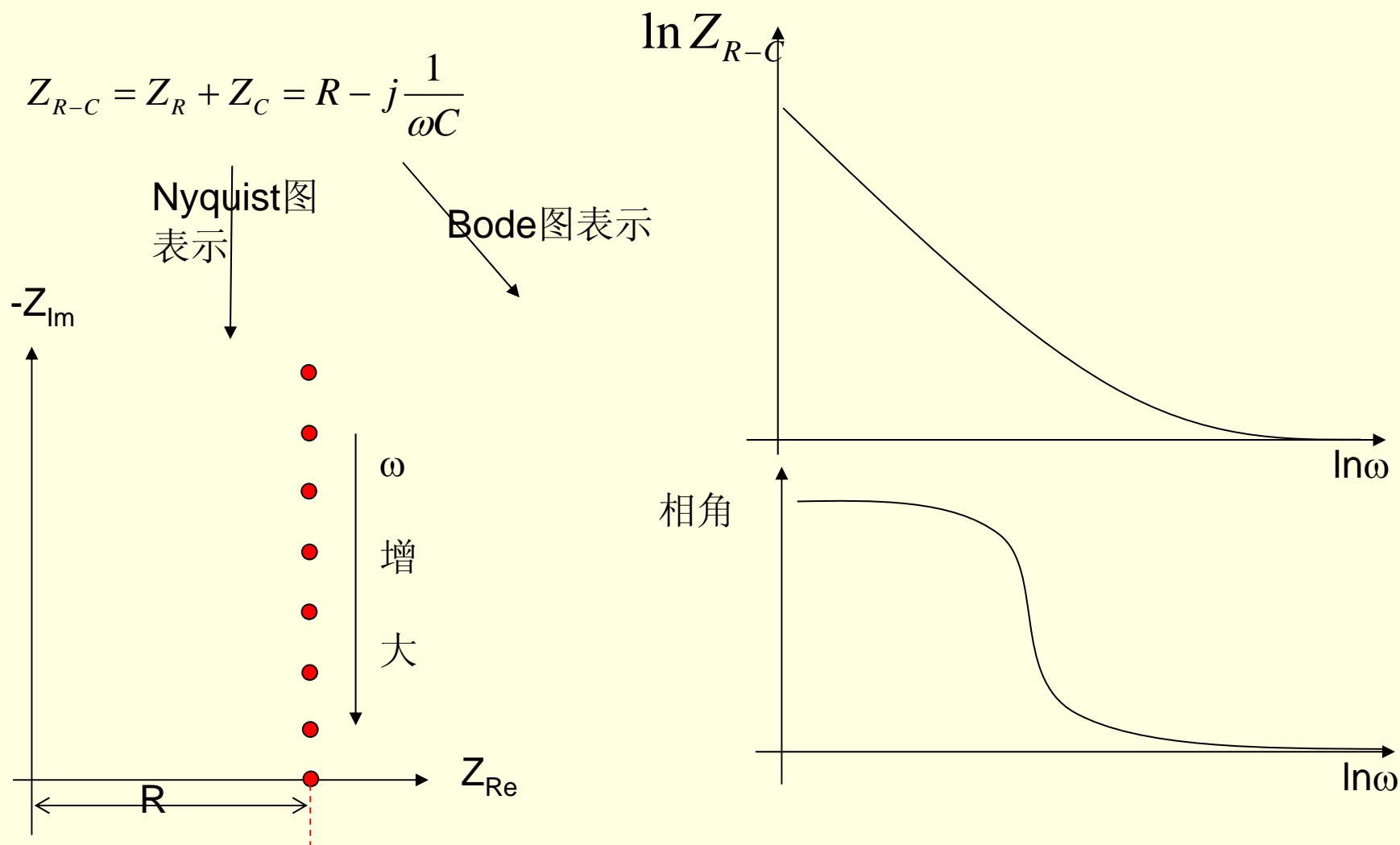
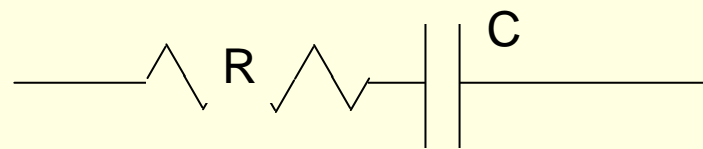
$$q = CE \quad I = C \frac{dE}{dt} \quad E = E^0 \sin \omega t$$

得到  $I = \omega CE^0 \cos \omega t = \omega CE \sin\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)$  — 意义: 纯电容的电流相角比施加的电压提前90度

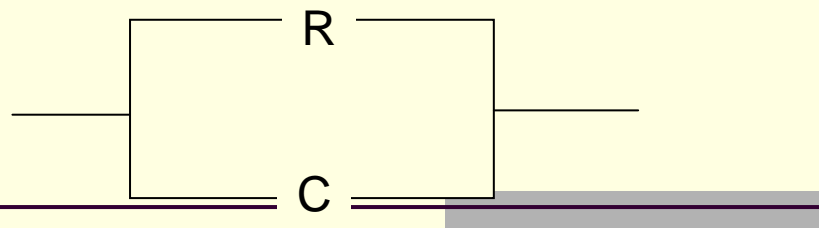
纯电容的电阻数值上是  $\frac{1}{\omega C}$  阻抗表示为  $Z_C = \frac{1}{j\omega C} = -j \frac{1}{\omega C}$

复平面上与实轴垂直的线, 与虚轴重合

# RC串联电路



# RC并联



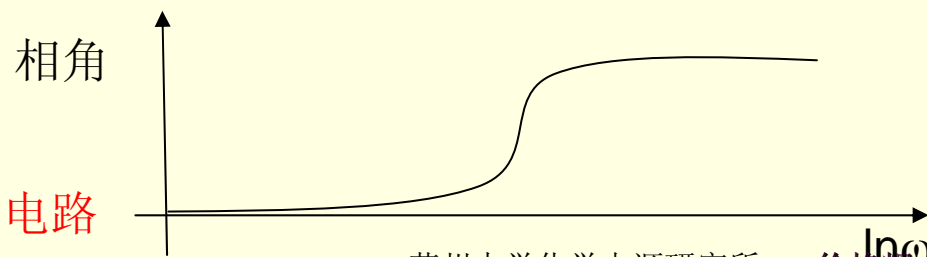
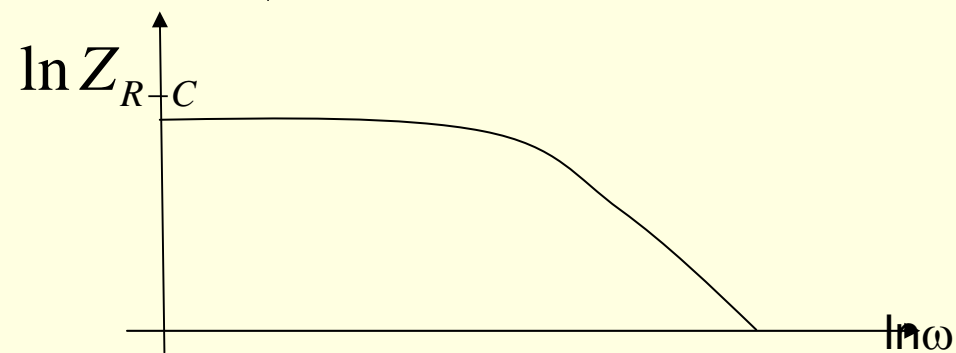
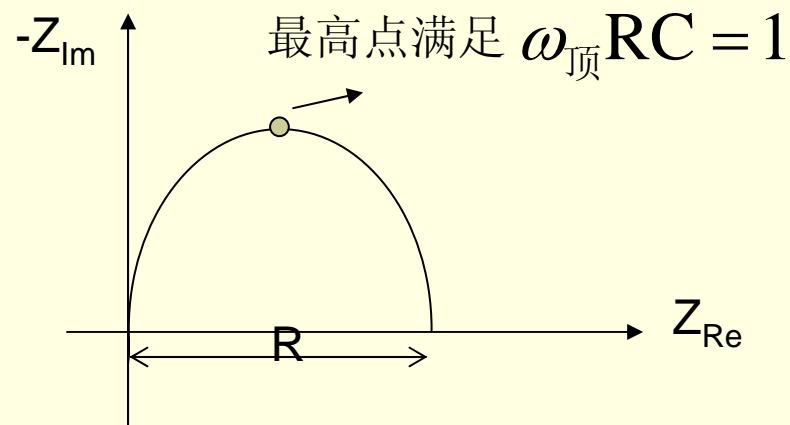
$$\frac{1}{Z_{(RC)}} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C}$$

$$Z_{(RC)} = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} - j \frac{\omega CR^2}{1 + (\omega RC)^2}$$

$$= Z' - jZ''$$

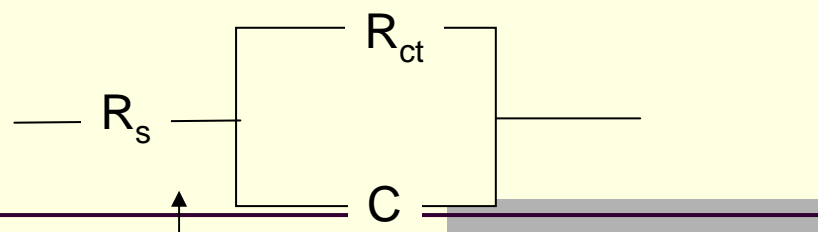
$$Z'^2 + Z''^2 = \frac{R^2}{1 + (\omega RC)^2} = Z' R$$

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2$$

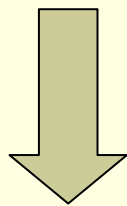


??? 提问：画出CDC码为R(RC)的等效电路

# R(RC)



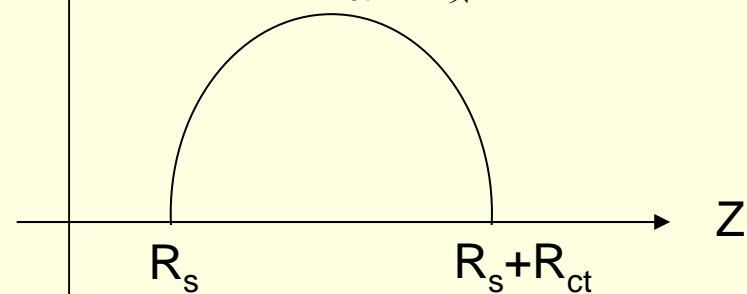
$$Z_{R_s(R_{ct}C)} = Z_{R_s} + \frac{1}{\frac{1}{Z_{R_{ct}}} + \frac{1}{Z_C}}$$



$$\left( Z' - R_s - \frac{R_{ct}}{2} \right)^2 + Z''^2 = \left( \frac{R_{ct}}{2} \right)^2$$

$Z''$

$$R_{ct}C\omega_{\text{顶}}=1$$

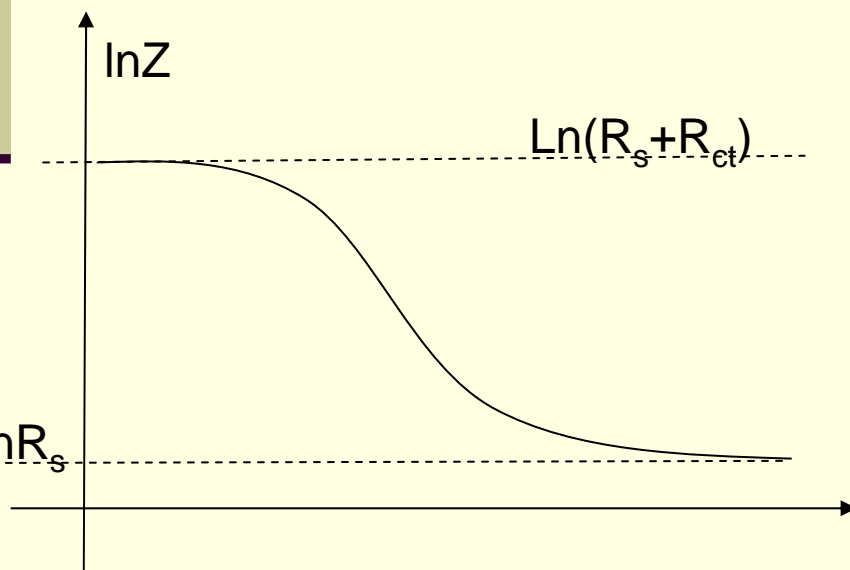


要求：记住上图中的关系

$\ln Z$

$\ln(R_s + R_{ct})$

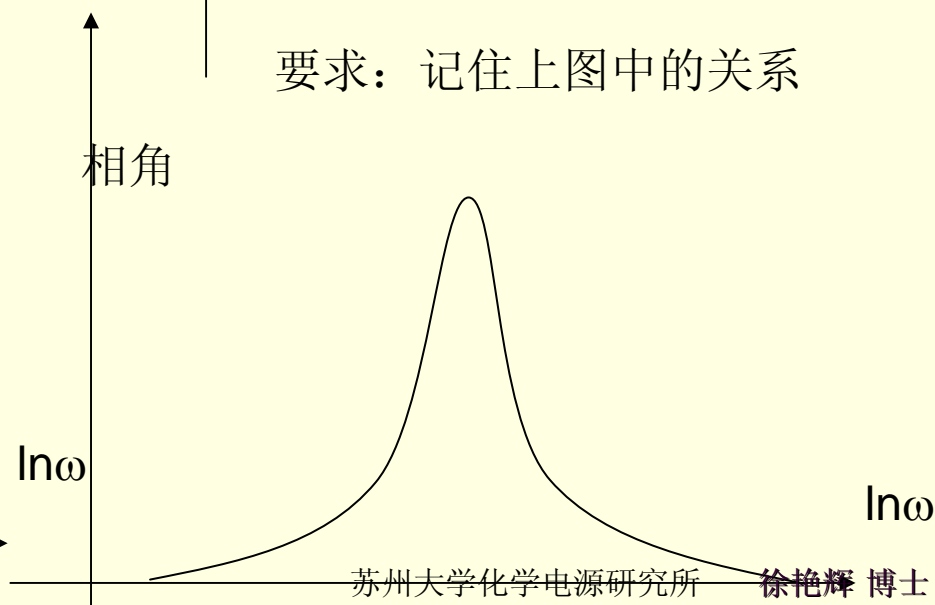
$\ln R_s$



相角

$\ln \omega$

$\ln \omega$



# 其它电化学测试技术

- 极谱技术
- 脉冲CV
- 电位脉冲
- 电流脉冲
- 多步骤反应的CV特点
- 复杂电极过程的EIS
- 交流CV技术

\*\*\*\*\*将来如果有缘分再给你们讲

# 作业题

- 邻联二茴香胺的氧化反应是Nernst反应，即完全可逆。在2.27mM+2M硫酸溶液中，使用2.73mm<sup>2</sup>电极，在扫描速度为0.5V/s时测量的峰电流大小为8.19微安，计算扩散系数。
- 估算一下上题中0.1V/s扫描速度时的峰电流
- 如果是8.2mM浓度，那么在50mV/s扫描速度时峰电流是多少
- 如图（下页）为一种锂离子电池正极材料的EIS结果，如果可以用R1(R2C)处理高频半圆数据（低频不考虑），根据图中的数据估算一下上述各参数数值。
- 假设体系中存在两个反应，都满足Nernst关系，两个反应的平衡电位为0.5V和0.9V，请画出这个体系的CV图
- 作业题：周仲柏，第11章的练习题4