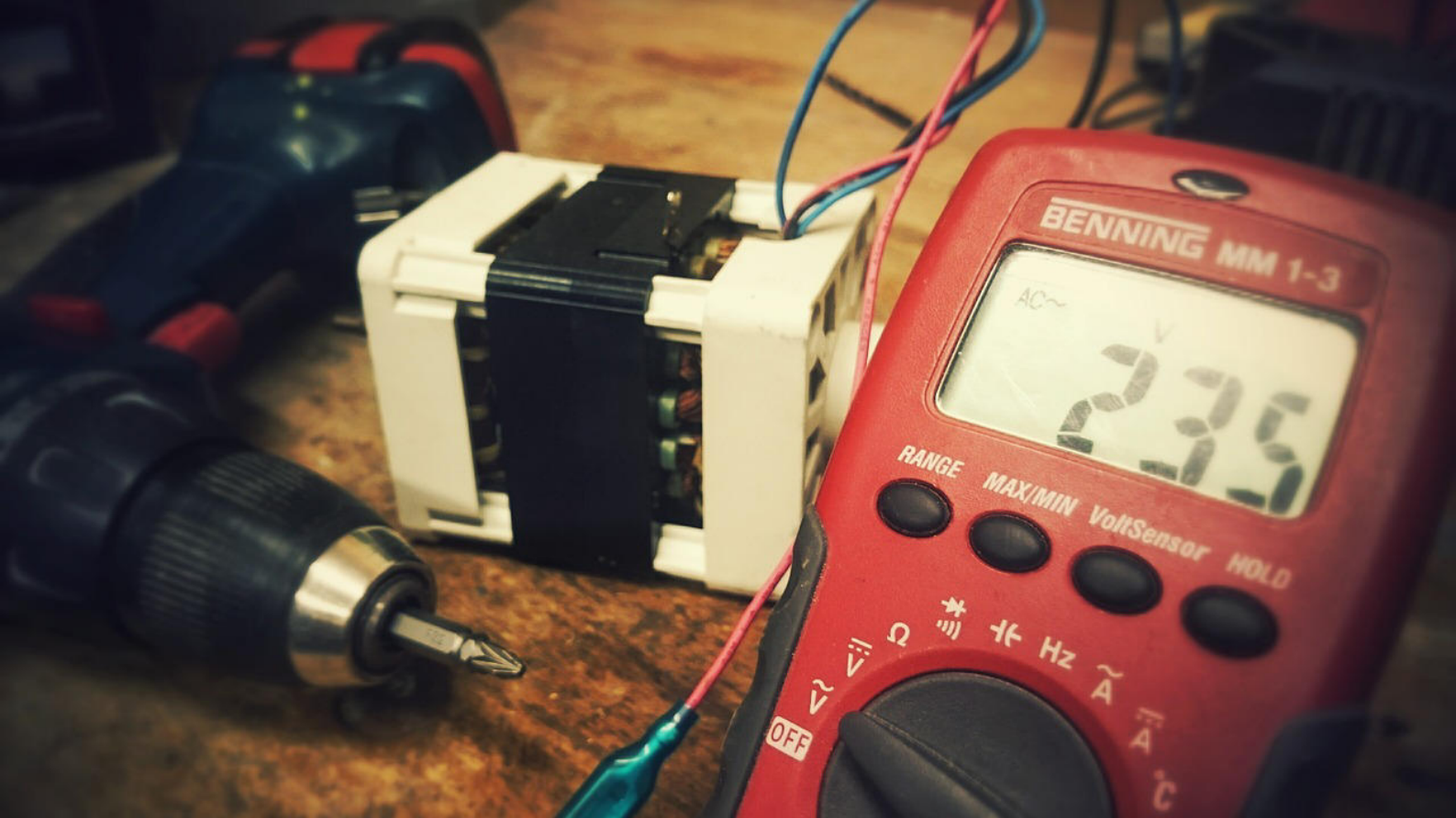




Application Note AN-EIS-001

电化学阻抗谱

第一部分 — 基本原理

电化学阻抗谱(EIS)是一种广泛应用的多学科技术,用于描述复杂电化学系统的行为特征。EIS 的与众不同之处在于,它能够隔离和区分给定施加电位下各种物理和化学现象的影响 — 这是 "传统 "电化学技术无法做到

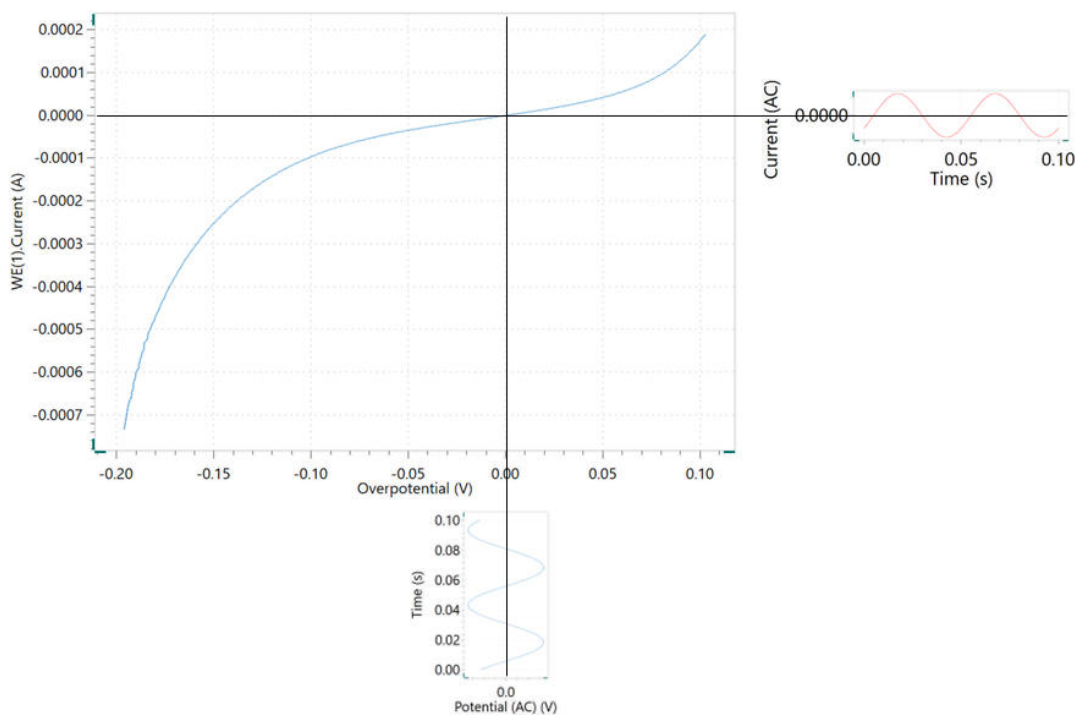
的。EIS 可用于研究一系列复杂系统,包括电池、催化和腐蚀过程。近年来,EIS 在研究半导体界面和离子扩散方面也越来越受欢迎。

本系列第一部分将重点介绍 EIS 测量的基本原理。

EIS测量原理

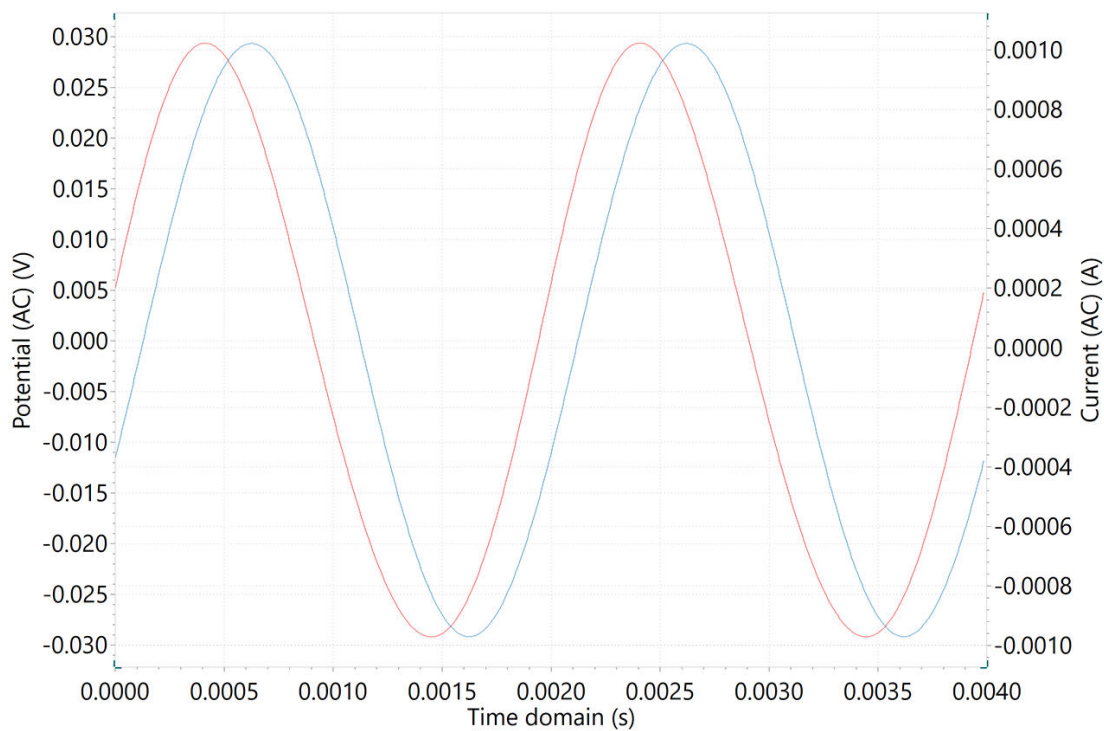
阻抗测量基本原理是向所研究的体系施加小幅正弦激励信号,然后测量响应,响应可以是电流、电压或其他

相关信号。理论电化学体系的典型 i - V 曲线如图 1 所示。



在恒电位 EIS 中,特定频率的低振幅正弦波 $E \sin(\omega t)$ 叠加在直流极化电压 E_0 上。这就产生了叠加在直流电

流上的正弦波电流响应 $\Delta i \sin(\omega t + \phi)$ 。电流响应随外加电势而偏移(图 2)。



电流的泰勒级数展开式为:

$$\Delta i = \left(\frac{di}{dE} \right)_{E_0, i_0} \cdot \Delta E + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2 i}{dE^2} \right)_{E_0, i_0} \cdot \Delta E^2 + \dots$$

如果扰动信号 E 的幅度很小,那么响应可视为第一近似线性响应。泰勒级数中的高阶项可以忽略不计。系统

阻抗 $Z\omega$ 可通过欧姆定律计算如下:

$$Z\omega = \frac{E_\omega (V)}{i_\omega (A)}$$

统阻抗是一个复杂的量,其大小和相移取决于信号的频率。因此,通过改变外加信号的频率,可以计算出系统阻抗与频率的函数关系。通常,电化学中使用的频率范

围为 100 kHz 至 0.1 Hz。

如上所述,阻抗是一个复数,可以用直角坐标和极坐标表示。在极坐标中,数据的阻抗用以下方式表示:

$$Z = |Z| e^{j\phi}$$

其中, $|Z|$ 是阻抗的大小, ϕ 是相移。

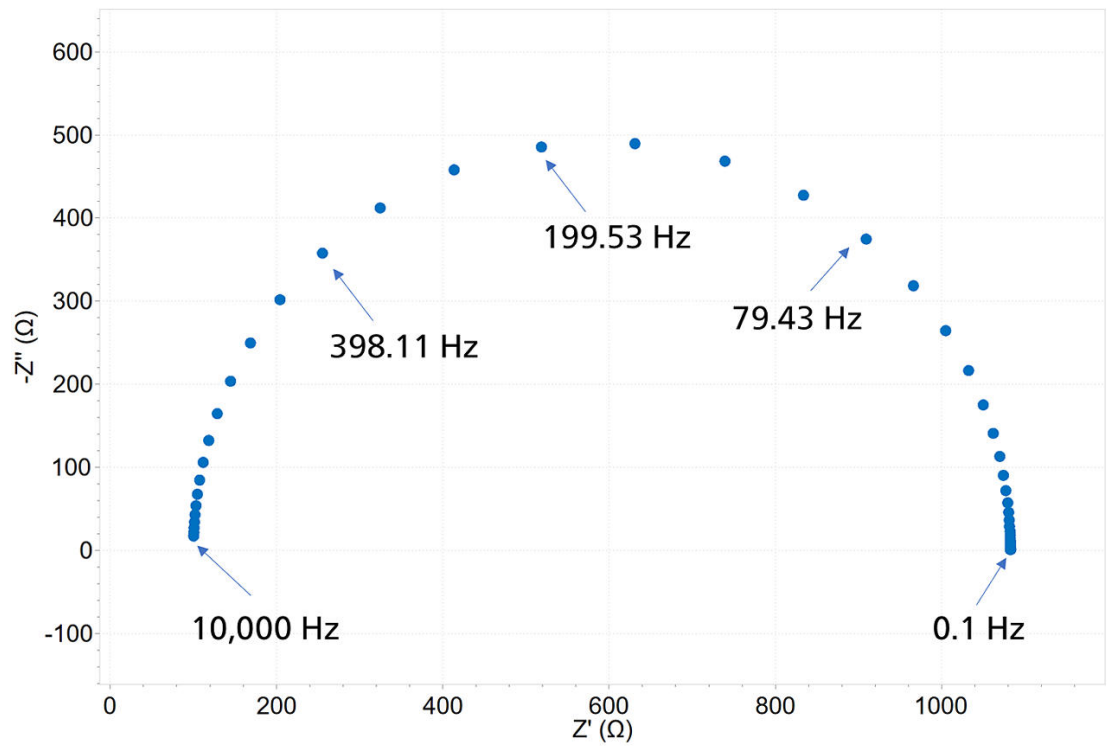
在直角坐标中,阻抗的计算公式为:

$$Z = Z' - j \cdot Z''$$

其中, Z' 是阻抗的实部, Z'' 是虚部, $j = \sqrt{-1}$ 。

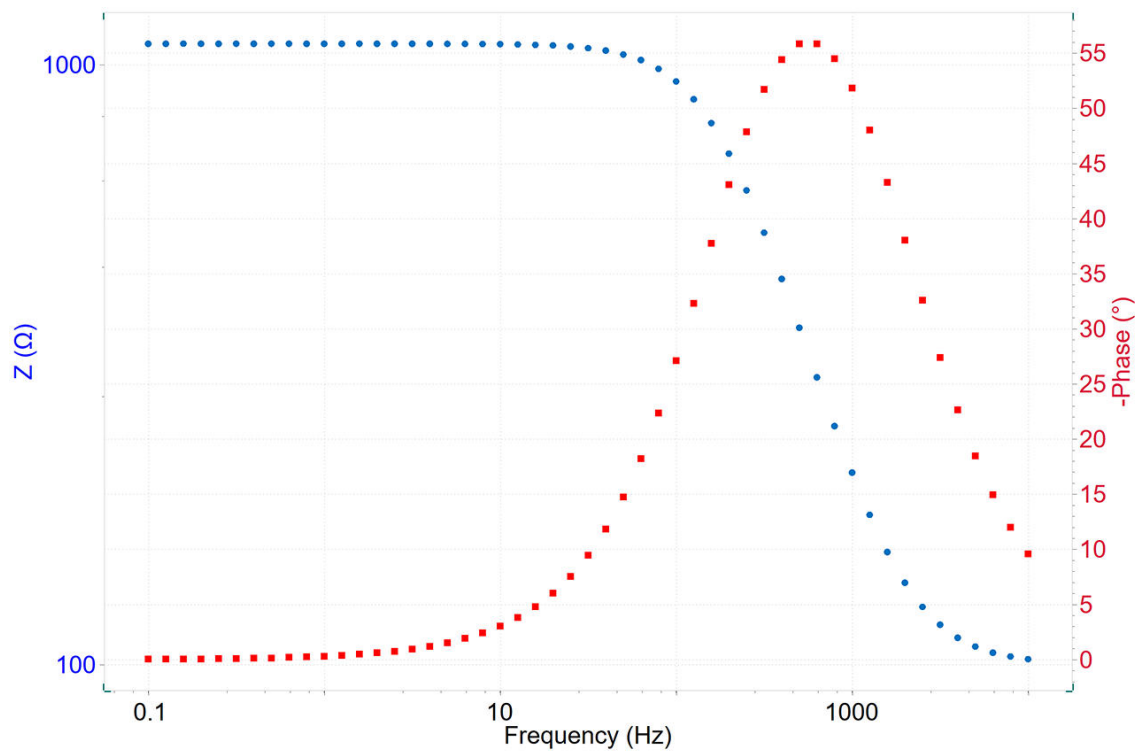
数据表示

如图 3 所示,阻抗实部与虚部的对比图就是Nyquist图。



Nyquist曲线图的优点是可以快速概览数据,并能做出一些定性的解释。在Nyquist曲线图中,实轴必须等于虚轴(即等距轴),这样才不会扭曲曲线的形状。为了对数据进行定性分析,曲线的形状非常重要。Nyquist曲线图的缺点是没有频率信息。克服这一问题的方法之

一是在曲线上标注一些频率,如图 3 所示。阻抗模量和相移作为频率的函数绘制成两种不同的图,称为Bode图,如图 4 所示。这是一种更完整的数据展示方式。



这两种数据表示方式之间的关系如下所示:

$$|z|^2 = (z')^2 + (z'')^2$$

$$\tan(\varphi) = \frac{-z''}{z'}$$

另外,实部和虚部也可以通过以下公式求得:

$$z' = |z| \cos \varphi$$

$$-z'' = -|z| \sin \varphi$$

结论

本章介绍了电化学阻抗谱 (EIS) 的基本原理。此外,还介绍了写入复数的直角坐标和极坐标,以及Nyquist图

、Bode 图和数据三维表示法。

CONTACT

Metrohm Taiwan Ltd.
開封街二段 46 號 5 樓
108 台北市

info@metrohm.com.tw

仪器配置



VIONIC

VIONIC 是我们的新一代恒电位仪/恒电流仪,由 Autolab 的新 INTELLO 软件提供动力。

相比目前市场上任何单一仪器,VIONIC 提供了全面的组合规格。

- 顺从电压: $\pm 50\text{ V}$
- 标准电流 $\pm 6\text{ A}$
- EIS 频率: 达 10 MHz
- 采样间隔: 低至 $1\mu\text{s}$

VIONIC 的价格中通常还包括大多数其他仪器产生的额外费用,例如:

- 电化学阻抗谱 (EIS)
- 可选浮动配件
- 第二测量电极 (S2)
- 模拟扫描

Autolab PGSTAT204

PGSTAT204 结合了小巧规格和模块化设计。该仪器包括基本恒电位仪/恒电流仪,其顺从电压为 20 V ,最大电流为 400 mA 或 10 A ,与 BOOSTER10A 组合使用。此恒电位仪可随时用附加模块进行扩展,例如 FRA32M 电化学阻抗谱(EIS)模块。

PGSTAT204 是一款经济实惠的仪器,可置于实验室的任何位置。具有模拟和数字输入/输出,可控制 Autolab 附件和外部设备。PGSTAT204 包括内置模拟积分器。与高性能的 NOVA 软件联用,可用于大多数标准电化学技术。

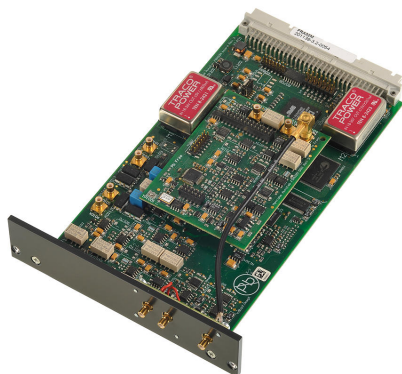




Autolab PGSTAT302N

该恒电位仪/恒电流仪,具有 30 V 顺从电压,带宽为 1 MHz,可与我们的 FRA32M 模块联用,专门针对电化学阻抗谱而设计。

PGSTAT302N 是流行的 PGSTAT30 的后继款型。最大电流为 2 A,借助 BOOSTER20A 电流范围可扩展至 20 A,当电流范围为 10 nA 时电流分辨率为 30 fA。



FRA32M 提供了用于测量阻抗的工具,与 Autolab 联用可测量电化学阻抗。该模块允许在 10 μ Hz 至 32 MHz 的较宽频率范围中同时进行恒电位和恒电流阻抗测量(与 Autolab PGSTAT 联用极限为 1 MHz)。除了传统的 EIS 电化学阻抗谱之外,NOVA 软件还允许用户调节其它外部信号,诸如旋转圆盘电极的转速或光源频率,以测量电-流体或光调制阻抗谱。

FRA32M 模块带有功能强大的匹配和仿真软件,可分析阻抗数据。