

2-2. 電化學交流阻抗全解析-Zensor R&D

交流阻抗(AC Impedance)也稱做電化學阻抗圖譜(Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)，其方法為在一個電化學系統中施予一個改變頻率的交流電位，並量測其交流電流訊號，而得以計算此電化學系統之阻抗值，並透過以電路元件所組成的等效電路，得以表達此電化學系統於電極介面所發生的電化學反應。

2-2-1. 直流電位 (固定電壓) vs 交流電位 (正弦訊號)

當對一個電化學系統施加固定電壓的直流電位時，如在章節 1-2-2-4 所介紹的安培法(Amperometry, IT)，可以觀察到電流值經過一小段不穩定態的變化時間，隨後會進入穩定態，成為固定值的水平線。

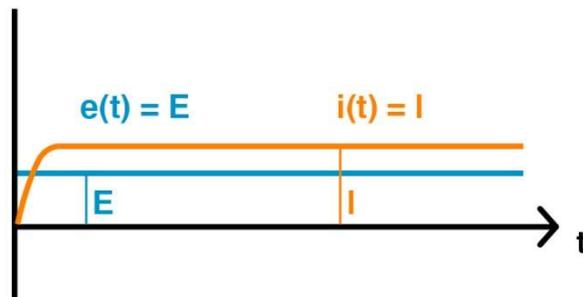


圖 2-2-1 (a). 固定電壓直流電位與直流電流訊號

透過適當調整施加的電壓，可以由量測所得電流值，對系統中特定的物質反應進行定性與定量分析。然而直流電位的分析方式一般只能提供特定化學反應的相關資訊，而無法更詳細描述在整個電化學系統中所發生的行為。而在施加交流電位的情況下，就如同將系統維持在前述的變化時間，可以更動態地偵測系統中發生的現象，如蓄電結構的充放電、離子的擴散運動等。

交流阻抗量測中所施加的交流電位，一般以單一正弦波為例，可以表達為：

$$e(t) = E \sin(\omega t)$$

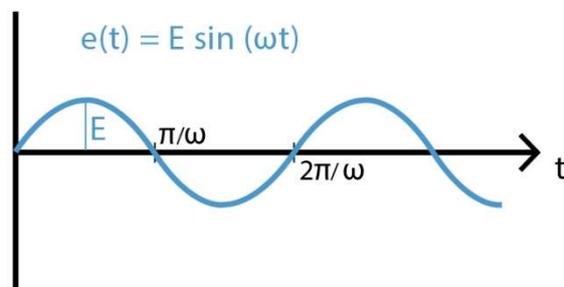


圖 2-2-1 (b). 單一正弦波交流電位

其中 E 為振幅、 ω 為角頻率(頻率 f 的 2π 倍，單位為弧度每秒)、 t 為時間。

而量測到的交流電流同樣可以表達為：

$$i(t) = I \sin(\omega t + \Psi)$$

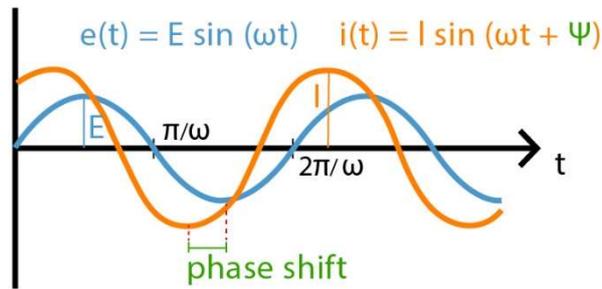


圖 2-2-1 (c). 交流電位與交流電流訊號

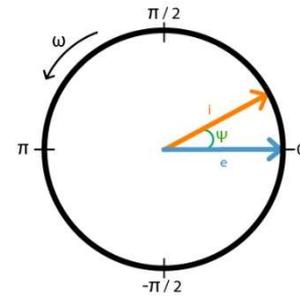


圖 2-2-1 (d). 相位角示意圖

其中 I 為振幅、 Ψ 為電流與電位的相位差對應的相位角(phase angle, φ)。相位差的概念，是系統的交流電流並不一定與施加的交流電位同步達到峰值，由於系統中可能會有類似電容的充放電結構，或者有類似電感對電流形成抵抗的效應，便會導致電流訊號先於電壓出現或晚於電壓出現，稱之為電流領先或是落後電壓。如上圖 2-2-1 (c) 即為電流領先電壓的示意圖。

2-2-2. 阻抗 (Impedance)

已知施加的交流電位，並且測得交流電流訊號，透過歐姆定律(Ohm's Law)：

$$E = I R$$

$$Z = e(t) / i(t)$$

即可求得此電化學系統之交流阻抗(Z , Impedance)，此阻抗包含其阻抗大小以及造成的相位差，即 $|Z|$ 和 $\angle \Psi$ ，常會使用複數平面，透過向量的方式更清楚表達，即由實部(real parts, Z_{re})和虛部(imaginary parts, Z_{im})所組成。由於將使用複數平面，以下對此部分使用尤拉公式(Euler's formula)進行轉換與推導：

$$\text{Euler's formula: } e^{j\omega t} = \cos(\omega t) + j \sin(\omega t) \quad (e \text{ 為自然底數})$$

$$\text{將 } e(t) = E \sin(\omega t) \text{ 轉換為 } e(t) = E \cos(\omega t - \pi/2) + j E \sin(\omega t - \pi/2) = E e^{j(\omega t - \pi/2)}$$

$$\text{同樣將 } i(t) = I \sin(\omega t + \Psi) \text{ 轉換為 } i(t) = I e^{j(\omega t - \pi/2 + \Psi)}$$

$$Z = e(t) / i(t) = (E e^{j(\omega t - \pi/2)}) / (I e^{j(\omega t - \pi/2 + \Psi)}) = E/I e^{j(-\Psi)} = |Z| e^{j(-\Psi)}$$

$$Z = |Z| \cos(-\Psi) + j |Z| \sin(-\Psi) = |Z| \cos(\Psi) - j |Z| \sin(\Psi)$$

$$Z = Z_{re} - j Z_{im}$$

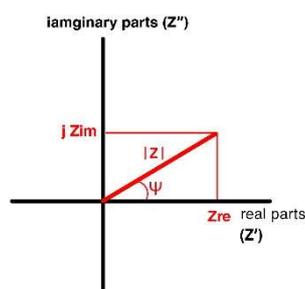


圖 2-2-2 (a). 複數平面上的交流阻抗

由於系統的交流阻抗會對應不同頻率而有變化，因此電化學阻抗圖譜方法就是對系統施加不同頻率的交流電位，量測其電流變化，並透過以上計算得到在不同頻率下的交流阻抗，如下圖 2-2-2 (b)所示：

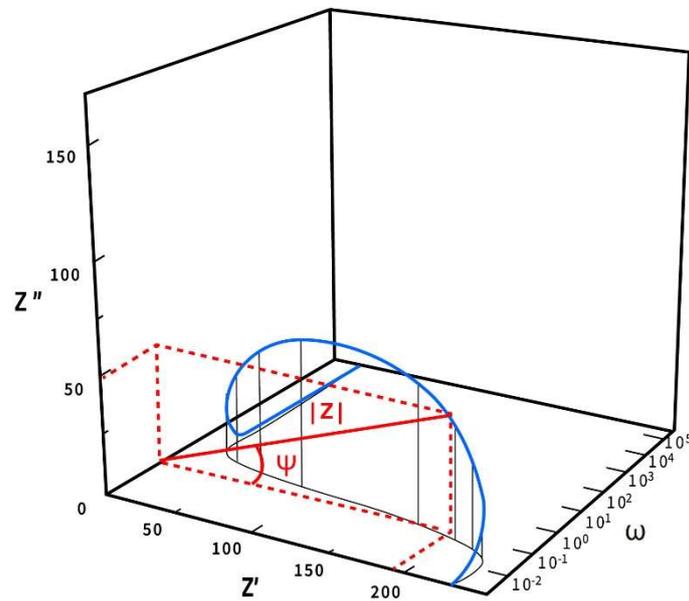


圖 2-2-2 (b). 交流阻抗之實部與虛部，與頻率以三維方式作圖

建立此交流阻抗與頻率的關係後，即可透過以下章節將介紹的分析方式，進一步了解該電化學系統。

2-2-3. 等效電路與電路元件

由於電化學系統中，電極表面的物理性質與化學反應多樣而複雜，因此常會使用等效電路的方式，以不同特性的簡單電路元件表達具有相似特性的物理化學現象，藉此以理解整個系統。

一般於等效電路中所使用的電路元件有三種，包含電阻、電容與電感。

2-2-3-1. 電阻 (Resistance)

電阻為電路中對電流/電子流的阻礙能力，電阻值表達為 R ，單位為歐姆 (Ω)。在等效電路中使用符合歐姆定律之 $E = I R$ ，即電阻的阻抗 $Z_R = R$ 。此阻抗與頻率無關，並不造成電位與電流的相位差，即相位差為 0° ，為純實部阻抗。

在電化學系統中，當電流通過不同的物質或是介面，而受到不同的阻礙能力，便可以電阻形式在等效電路中表達。

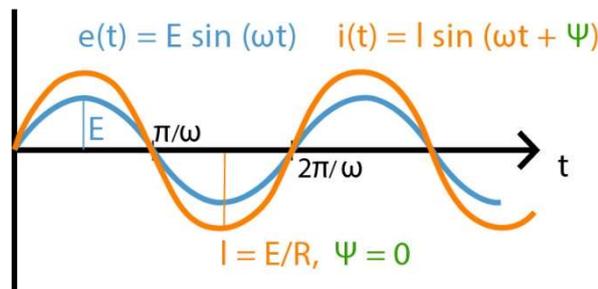


圖 2-2-3-1 (a). 電阻的交流電位與交流電流示意圖

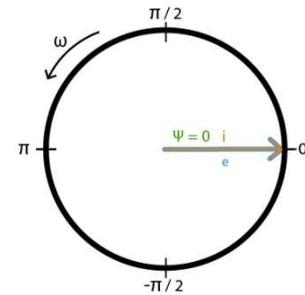


圖 2-2-3-1 (b). 不造成相位差

2-2-3-2. 電容 (Capacitance)

電容為電路中給定電位時儲存電荷(q)的能力，電容值表達為 C ，單位為法拉(F)。電容在一般電路中以兩塊平行電極板理解，電容、電荷與電位的關係可以表達為：

$$q = C v$$

透過電流與電荷的關係可得：

$$i = dq/dt$$

$$i = C dv/dt$$

當電位為單一正弦波時，可得電容的阻抗 $Z_C = 1 / j\omega C$ 。此阻抗隨頻率越高則則阻抗越低，並造成電流領先電壓 90° 的相位差，為純虛部阻抗。在簡易的電路分析中，可以視電容為高頻時短路、低頻時斷路之元件。在電化學系統中，當介面之間具有分層的現象，且進而產生蓄積電荷的情形，便可以電容形式在等效電路中表達。

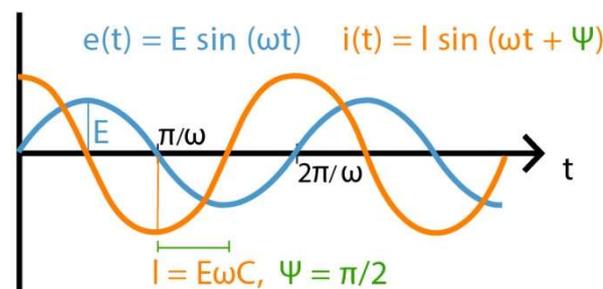


圖 2-2-3-2 (a). 電容的交流電位與交流電流示意圖

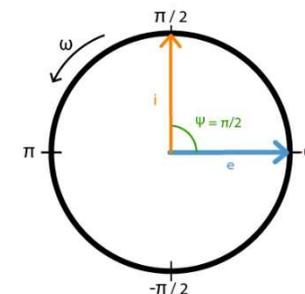


圖 2-2-3-2 (b). 電流領先 90°

2-2-3-3. 電感 (Inductance)

電感為電路中因通過電流時產生的磁通量(ϕ)與感應電動勢，而抵抗電流變化的能力，電感值表達為 L ，單位為亨利(H)。電感在一般電路中以數匝線圈理解，電感、電流、磁通量與線圈匝數(N)的關係可以表達為：

$$N \phi = L i$$

透過感應電動勢與磁通量的關係可得：

$$v = N d\phi/dt$$

$$v = L di/dt$$

當電位為單一正弦波時，可得電感的阻抗 $Z_L = j\omega L$ 。此阻抗隨頻率越高則阻抗越高，並會造成電流落後電壓 90° 的相位差，為純虛部阻抗。

在簡易的電路分析中，可以視電感為高頻時斷路、低頻時短路之元件。

在電化學系統中，若有因通過電流產生磁通量與感應電動勢，進而產生抵抗電流變化的情形，便可以電感形式在等效電路中表達。

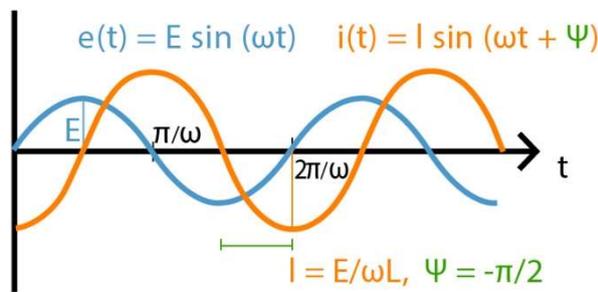


圖 2-2-3-3 (a). 電感的交流電位與交流電流示意圖

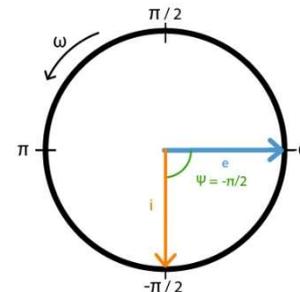


圖 2-2-3-3 (b). 電流落後 90°

電阻、電容以及電感的比較如下表：

	Resistor	Inductor	Capacitor
Element			
Current vs. Voltage	$E = IR$	$E = L \frac{di}{dt}$	$I = C \frac{de}{dt}$
Impedance	$Z = R$	$Z = j\omega L$	$Z = \frac{1}{j\omega C}$
Phase shift	0°	90°	-90°

表 2-2-3. 電阻、電容以及電感比較

2-2-4. 奈奎斯特圖(Nyquist plot)與波德圖(Bode plot)

在章節 2-2-2 中介紹過，交流阻抗方法所得的結果可以三維方式作圖表達，其三軸分別為頻率 frequency(或角頻率 ω ，此軸通常以對數座標呈現)、實部阻抗 Z' 以及虛部阻抗 Z'' ，如圖 2-2-4 所示：

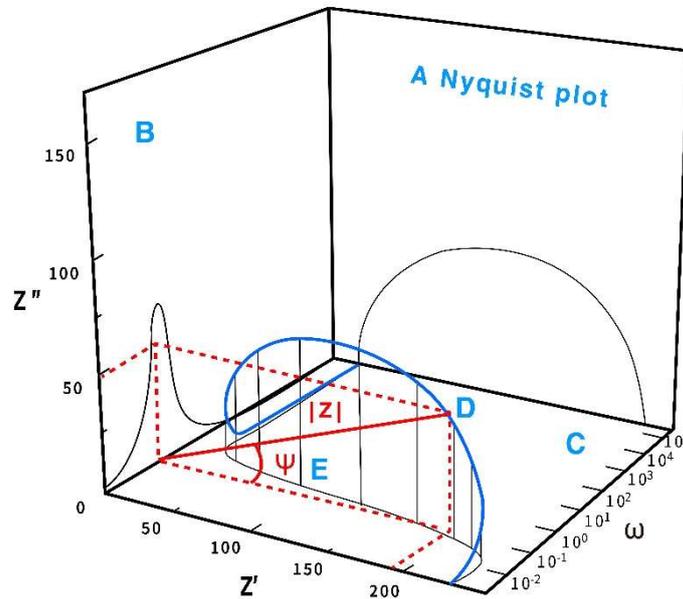


圖 2-2-4(a). 交流阻抗之實部與虛部，與頻率以三維方式作圖，其中 A 面即為奈奎斯特圖，B 面及 C 面雖非波德圖，但為相似的表達方式，可以應分析需求使用；而 $|Z|$ 和 ψ 對頻率作圖則為波德圖(D 與 E)

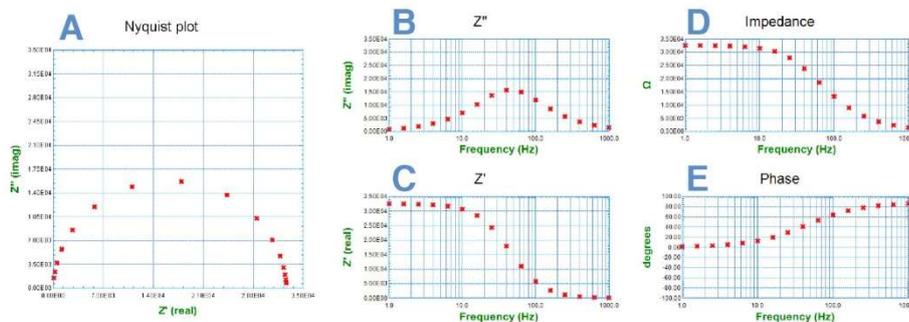


圖 2-2-4(b). 以電阻電容並聯電路之實際量測，示範在圖 2-2-4(a)中，A~E 各圖形

而二維方式作圖則常見以奈奎斯特圖與波德圖表達。奈奎斯特圖是以實部阻抗為 x 軸、虛部阻抗為 y 軸而隱含其頻率訊息的作圖方式，如圖 2-2-4 中的 A 面。而波德圖是以頻率或角頻率為 x 軸、總阻抗大小($|Z|$ ，有時會以對數座標軸或 $\text{Log}|Z|$ 方式呈現)及相位角(φ)為 y 軸作圖。

以下將以電阻及電容所組成簡單電路為例，繪製其奈奎斯特圖與波德圖。

2-2-4-1. 純電阻

純電阻電路只有實部阻抗而沒有虛部阻抗，且其值不隨角頻率變化，亦不造成相位差。故其於奈奎斯特圖上僅有實部 x 軸上一點，其值為電阻值 R 。而在波德圖上則為一 y 值阻抗為 R 的水平線，以及一 y 值相位差為 0° 的水平線。

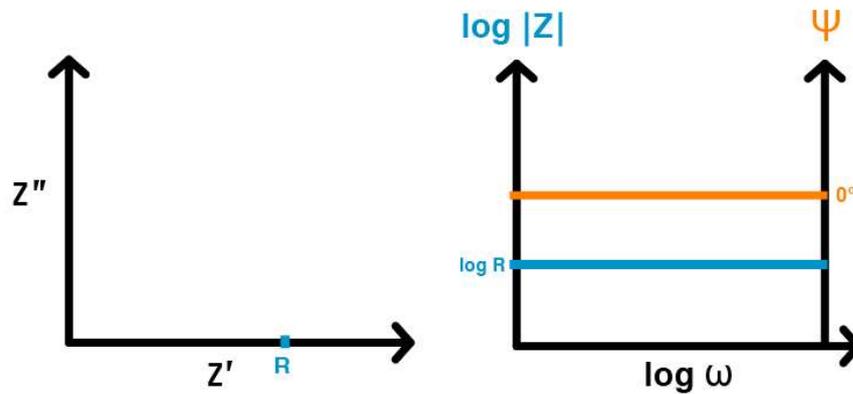


圖 2-2-4-1 (a). 純電阻電路之理論奈奎斯特圖與波德圖

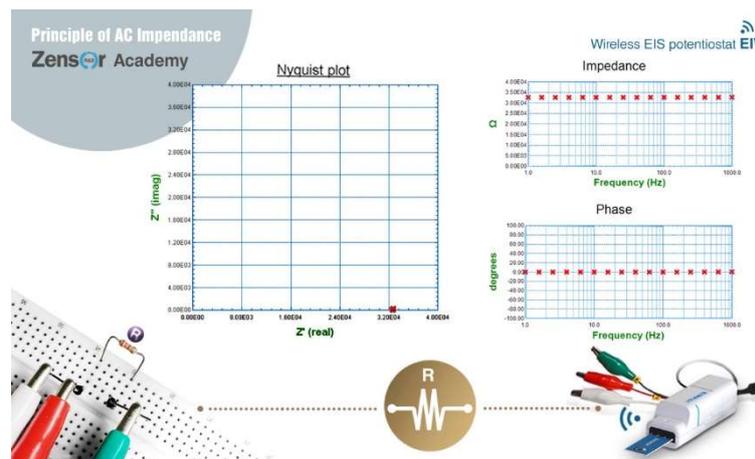


圖 2-2-4-1 (b). 純電阻電路之實際量測奈奎斯特圖與波德圖

2-2-4-2. 純電容

純電容電路只有虛部阻抗而沒有實部阻抗，其值隨角頻率越高則越趨近於 0，並造成 -90° 的相位差。故其於奈奎斯特圖上為與 y 軸重疊之直線。而在波德圖上則為一 y 值阻抗為低頻較高、高頻為 0 之斜線，以及一 y 值相位差為 90° 的水平線。

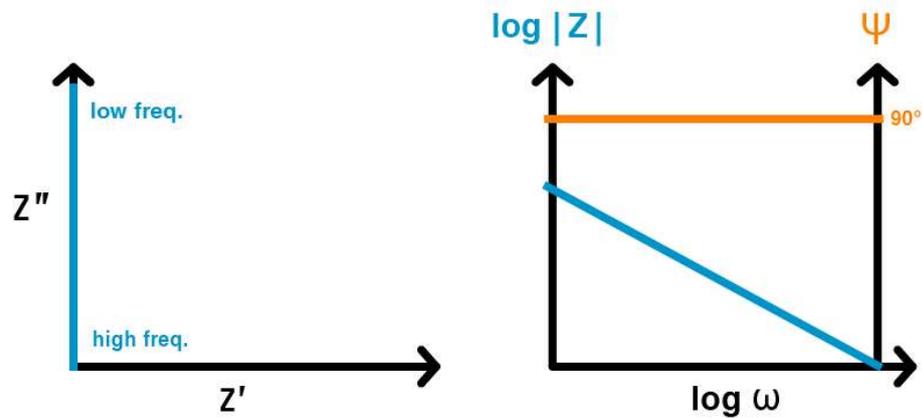


圖 2-2-4-2 (a). 純電容電路之理論奈奎斯特圖與波德圖

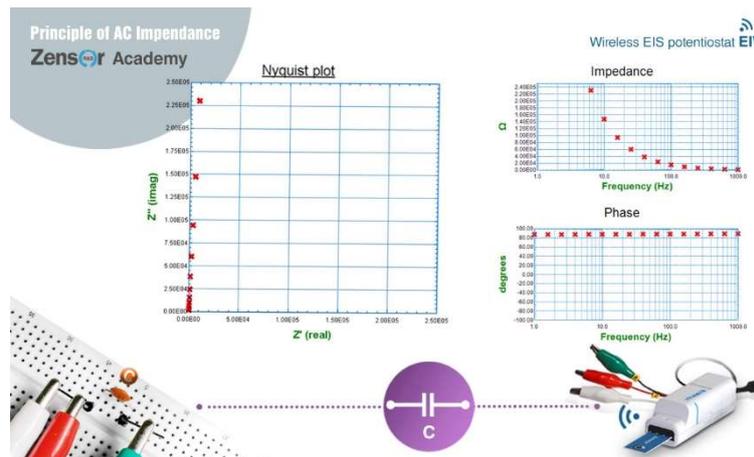


圖 2-2-4-2 (b). 純電容電路之實際量測奈奎斯特圖與波德圖

2-2-4-3. 串聯

電阻與電容串聯時，阻抗為兩者相加，故其阻抗值為 $R + 1/j\omega C$ 。在奈奎斯特圖上即為 $x = R$ 之直線。而在波德圖上則為一 y 值阻抗為低頻較高、高頻為 R 之曲線，以及一 y 值相位差為低頻為 90° 、高頻為 0° 之曲線。

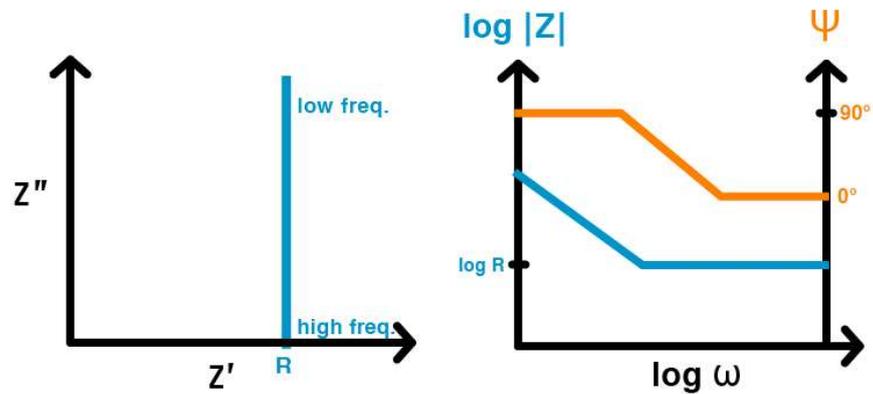


圖 2-2-4-3 (a). 電阻與電容串聯電路之理論奈奎斯特圖與波德圖

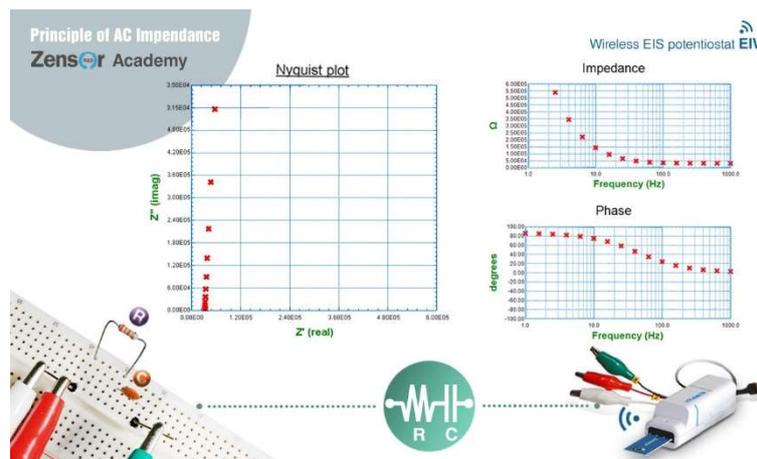


圖 2-2-4-3 (b). 電阻與電容串聯電路之實際量測奈奎斯特圖與波德圖

2-2-4-4. 並聯

電阻與電容並聯時，阻抗倒數為兩者倒數相加，其阻抗值推導如下：

$$1/Z = 1/R + 1/(1/j\omega C) = (j\omega RC + 1) / R$$

$$Z = R / (j\omega RC + 1) = (R - j\omega R^2 C) / (\omega^2 R^2 C^2 + 1)$$

在奈奎斯特圖上其為一個高頻端接近(0, 0)、低頻端為(R, 0)之半圓形。而在波德圖上則為一 y 值阻抗為低頻為 R、高頻為 0 之曲線，以及一 y 值相位差為低頻為 0、高頻為 90° 之曲線。

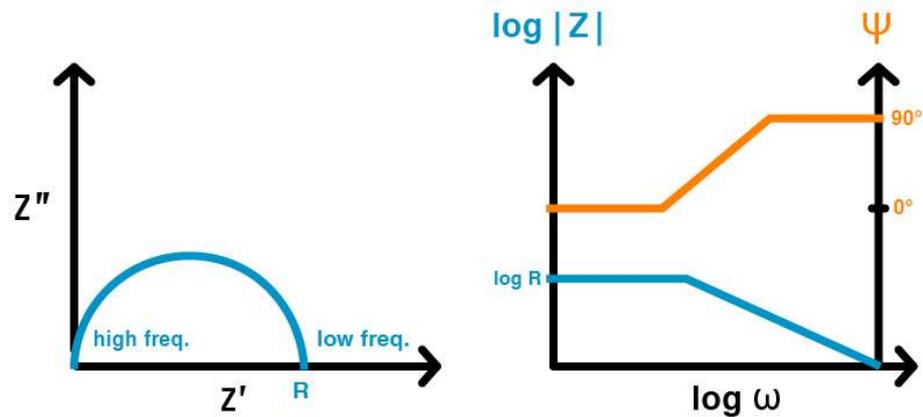


圖 2-2-4-4 (a). 電阻與電容並聯電路之理論奈奎斯特圖與波德圖

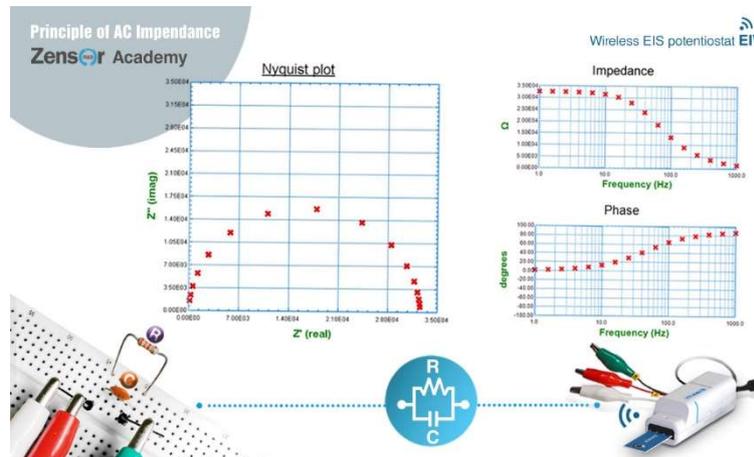


圖 2-2-4-4 (b). 電阻與電容並聯電路之實際量測奈奎斯特圖與波德圖

2-2-5. 電化學系統與等效電路之對應 (以 Randles equivalent circuit 為例)

電化學系統所使用的等效電路中，常見 Randles equivalent circuit，其等效電路組成如下圖：

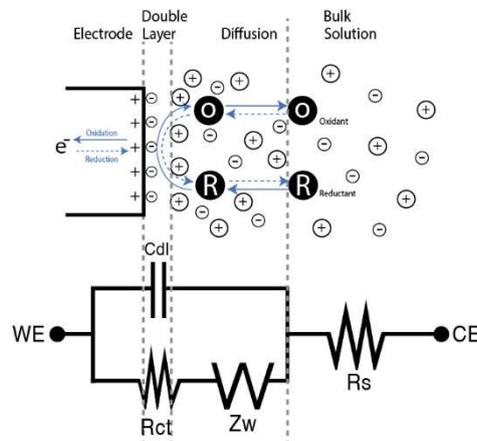


圖 2-2-5 (a). Randles equivalent circuit 對應電化學系統

其中 R_s 表示電解液之電阻值、 C_{dl} 表示電雙層(double layer)的電容特性、 R_{ct} 表示在電極表面上的電化學活性物質(O or R)，因為電化學反應而產生的電荷轉移(charge transfer)之電阻值， C_{dl} 與 R_{ct} 是與電極表面所發生之電化學反應最主要相關的項目。

Z_w (Warburg impedance) 則是隨頻率變動之離子擴散(ion diffusion)阻抗，當頻率較高時，系統中的離子無法及時隨電極電位改變方向而移動，故此阻抗不顯著；而當頻率較低時，離子便有足夠時間可以隨電極電位而被吸引或排斥，因此產生具有電荷移動以及充放電的現象。 Z_w 在等效電路上亦可視為無數個電阻電容並聯的串聯，如下圖所示：

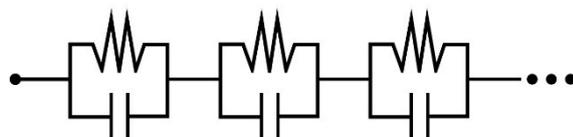


圖 2-2-5 (b). Warburg impedance 的等效電路

一般在等效電路中僅以 Z_w 表示，因其具有電阻和電容的特性，故由實部阻抗與虛部阻抗共同組成，其公式表達為：

$$Z_w = A_w/\sqrt{\omega} + A_w/j\sqrt{\omega}$$

其中 A_w 是 Warburg 係數(Warburg coefficient)，此係數與系統中的離子濃度、擴散係數以及溫度等離子擴散的條件相關。由 Z_w 的公式可見其為一個固定相位為 -45° 的原件，因此在奈奎斯特圖上可以看見一條 45° 的斜直線，即是受到 Z_w 的影響。

當頻率較高時， Z_w 不顯著，等效電路由 Cdl 並聯 R_{ct} 再串聯 R_s 所主導，而當頻率極高時更可以視為只有 R_s ，故可知在奈奎斯特圖上，其高頻區段為一半圓，高頻端為 R_s 而低頻端為 $R_s + R_{ct}$ ，如下圖所示：

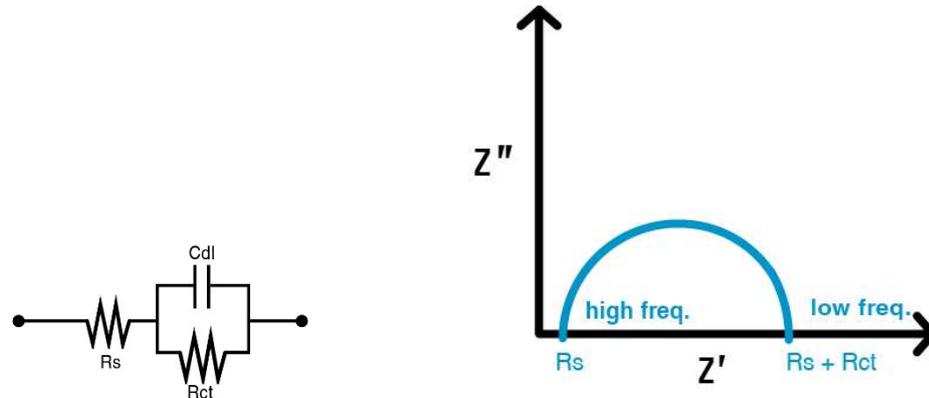


圖 2-2-5 (c). Randles equivalent circuit 高頻簡化之等效電路與奈奎斯特圖

當頻率較低時， Cdl 視為斷路，等效電路由 R_s 、 R_{ct} 與 Z_w 串連所主導，由於 Z_w 固定相位的特性，在奈奎斯特圖上會呈現一條與 x 軸夾角為 45° 的斜直線，如下圖所示：

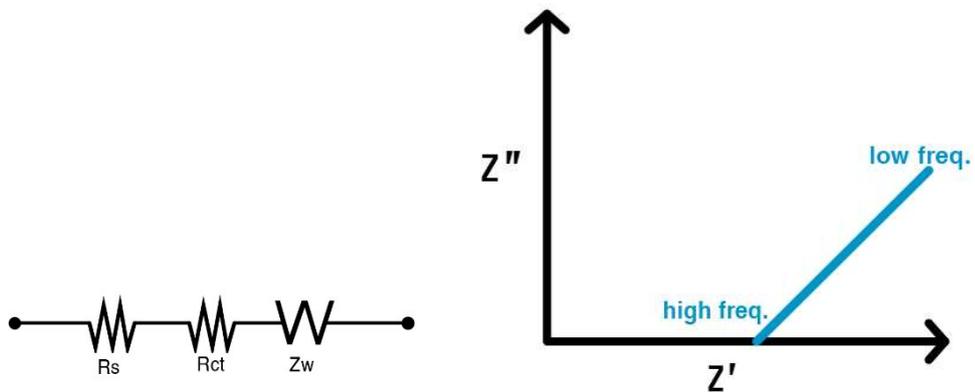


圖 2-2-5 (d). Randles equivalent circuit 低頻簡化之等效電路與奈奎斯特圖

綜合以上，可得 Randles equivalent circuit 的總體奈奎斯特圖如下：

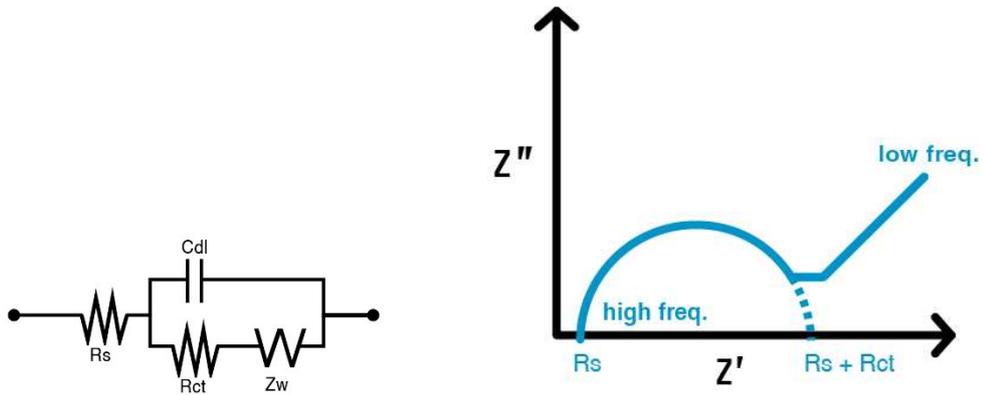


圖 2-2-5 (e). Randles equivalent circuit 與綜合高頻與低頻所得之理論奈奎斯特圖