

DOI:10.19322/j.cnki.issn.1006-4710.2019.02.002

多孔能源材料在有限扩散条件下的 Warburg 阻抗谱仿真研究

李 雨^{1,2}, 杨维明¹, 黄秋安^{1,2}, 李伟恒², 李喜飞³, 张久俊^{2,3}

(1. 湖北大学 计算机与信息工程学院, 湖北 武汉 430062; 2. 上海大学 理学院/可持续能源研究院, 上海 200444;
3. 西安理工大学 先进电化学能源研究院, 陕西 西安 710048)

摘要: 运用 Warburg 阻抗谱准确揭示多孔能源材料电极的动力学特性及离子在孔隙电解液的扩散行为, 首先需要深入理解单孔 Warburg 阻抗谱随维度参数和材料特性的演化规律。本论文主要研究内容是: ①建立单孔 Warburg 阻抗模型, 并在理想界面和有限扩散条件下, 从超越函数方程推演到代数方程; ②通过数值计算方法, 定量仿真了孔的直径、孔的深度、电解液单位长度电阻以及活性物/电解液界面单位长度比电容对 Warburg 阻抗特征的影响; ③基于仿真结果, 系统研究了 Warburg 阻抗谱的转折频率、横跨 45° Warburg 区低频电阻和低频等效电容随孔的维度参数和材料参数的动态演化规律; ④最后, 从电化学动力学的角度解释了有限扩散 Warburg 现象和半无限扩散 Warburg 现象彼此间的竞争关系及其观测结果的演变规律。通过本论文的仿真研究结果, 可深入理解储能材料中多孔电极的行为特征, 进而为有效设计储能材料的结构和组成提供了有价值的理论依据, 尤其在能量密度和最大功率密度的优化上。

关键词: 多孔电极; 有限长度扩散; 半无限扩散; Warburg 阻抗; 渗透深度

中图分类号: O646.1 **文献标志码:** A **文章编号:** 1006-4710(2019)02-0138-09

Simulation of Warburg impedance spectra under finite diffusion boundary conditions for porous energy electrode materials

LI Yu^{1,2}, YANG Weiming¹, HUANG Qiu'an^{1,2}, LI Weiheng², LI Xifei³, ZHANG Jiujun^{2,3}

(1. School of Computer Science and Information Engineering, Hubei University, Wuhan 430062, China;

2. College of Science / Institute for Sustainable Energy, Shanghai University, Shanghai 200444, China;

3. Institute of Advanced Electrochemical Energy, Xi'an University of Technology, Xi'an 710048, China)

Abstract: In understanding the electrode kinetics of porous electrode by means of Warburg impedance, it is necessary to firstly take the single pore filled with electrolyte as a model system to obtain the quantitative evolution trend of Warburg impedance spectra and their relationships with dimension parameters and material properties. The following studies are conducted in this paper: ①The Warburg impedance model for a single pore filled with electrolyte under ideal interface and finite diffusion boundary conditions constructed based on the calculation from transcendental function to algebraic function; ②The effect of pore diameter, pore length, electrolyte resistance per unit length, and capacitance at the interface of electrode/electrolyte per unit length on Warburg impedance spectra is numerically simulated; ③Based on the results simulated above, knee frequency, low-frequency resistance spanning Warburg region, and low-frequency equivalent capacitance are analyzed systematically with respect to dimension parameters and material properties of the pore filled with electrolyte; ④Finally, the observed result of the competitive effect between finite diffusion and semi-infinite diffusion Warburg behaviors is elucidated in terms of electrochemical kinetics. The simulated results in present work offer a valuable theoretical basis to understand the behavior properties of the porous electrode for energy storage devices. Further-

收稿日期: 2018-11-30

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(11674086)

作者简介: 李雨, 女, 硕士生, 研究方向为多孔电极电化学阻抗建模与仿真。E-mail: 645501327@qq.com

通讯作者: 黄秋安, 男, 工学博士, 副教授, 研究方向为电化学建模与仿真。E-mail: qian_huang@shu.edu.cn;

张久俊, 男, 理学博士, 教授, 研究方向为电化学能源系统。E-mail: jiujun.zhang@i.shu.edu.cn

more, it benefits to design the pore structure and material composition in order to obtain the optimal energy density and maximum output power density.

Key words: pore electrode; finite length diffusion; semi-infinite diffusion; Warburg impedance; penetration depth

在电化学能源存储和转换领域,电化学阻抗谱可能是应用最为广泛的表征技术^[1]。通过将测试的阻抗谱数据拟合到选定的等价电路模型,或者通过分析阻抗谱数据的特征时间常数分布以解析电池内部物理和电化学过程对应的极化损失和动力学特征参数,对发展高性能的电极和电解质十分重要。当前,这种基于阻抗谱模型的方法,在极化损失分析和动力学特征参数解析中应用非常普遍^[2]。

电化学能源存储和转换器件的电极微观结构是三维的,然而大多数等价电路模型单元(比如电阻、电感和电容)是零维的。因此,这种维度的不匹配,导致基于等价电路模型的阻抗谱诊断方法先天不足。不同于零维的等价电路单元模型,Warburg 阻抗模型常常被用来仿真实验的一维扩散过程。这些扩散过程可以依据彼此对应的边界限制条件来分类^[3]。这些边界限制条件包括狄拉克条件(即特定浓度)、纽曼条件(即特定流量)和半无限条件(即浓度为零且流量为零)。利用这些一维边界限制条件可以得到 Warburg 阻抗模型的解析解或者近似解,使基于电路模型的阻抗方法的计算成本有所降低。

Warburg 阻抗模型具有准一维的内在属性,而多孔电极具有三维的微观结构。因而,Warburg 阻抗模型应用于多孔电极时,首先要求多孔电极的三维微观结构信息可以采用若干本体参数近似描述。阻抗谱作为一个非常敏感的间接诊断工具,其观测结果往往具有多样性和敏感性。因此,只有预先了解 Warburg 阻抗谱与孔隙结构参数和材料本体参数的内在关系,才可能辨识 Warburg 阻抗模型的能力边界:可以做什么,不可以做什么,以及面临的主要挑战是什么。掌握了 Warburg 阻抗模型的能力边界,才可能更好地利用 Warburg 阻抗模型的诊断功能^[4]。

本研究以充满电解液的圆筒形单孔为例,建立了有限扩散条件下的 Warburg 阻抗单孔数学模型,并通过数值计算仿真,重点研究了孔的直径、孔的深度、电解质单位长度电阻率以及电极活性物/电解质界面单位长度比电容对 Warburg 阻抗行为特征的影响,尤其关注上述参数与 Warburg 阻抗的动态演化趋势,即有限扩散 Warburg 阻抗谱和半无限扩散 Warburg 阻抗谱的内在联系。本文仿真研究的结果,为深入理解储能材料中多孔电极的行为特征,尤其是优化储能器件能量储存密度和最大功率输出密

度提供了有价值的理论依据。

1 Warburg 阻抗谱模型理论

1.1 Warburg 阻抗谱模型类型

电活性物质的扩散过程,是在驱动力的驱动下扩散,不同的边界条件可能会产生不同的 Warburg 阻抗^[5]。图 1 为充满电解液的单孔在不同频率电流信号激励下,金属离子的渗透深度示意图^[6]。图 1(c)和图 1(d)所示孔隙充满电解质溶液,孔壁为电子导体,其中 L 为圆柱形孔的深度, λ 为圆柱形孔的直径。当浓度梯度为主要驱动力,离子通过充满电解质溶液的多孔电极时,Warburg 扩散阻抗不可避免。

根据反应物 M 的浓度值和流量大小的不同,Warburg 阻抗模型可以分为三种类型:

1) 纽曼条件(即特定流量)^[7],例如在电荷穿透的边界条件下(也可定义为短路终端),此时孔隙内的电解质溶液浓度 $C(l, t) = 0$ 及 $\frac{dC(x, t)}{dx} \Big|_{x=l} = 0$, 此时对应穿透边界条件下有限长度扩散 Warburg 阻抗 Z_{ws} , 其具体表达式为:

$$Z_{ws} = R_D \frac{\tanh(\sqrt{j}s)}{\sqrt{j}s} \quad (1)$$

$$R_D = \frac{\sqrt{2}\sigma l_c}{\sqrt{D}} \quad (2)$$

$$s = T_D \omega \quad (3)$$

$$T_D = \frac{l_c^2}{D} \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{RT}{n^2 F^2 A \sqrt{2} \sqrt{DC}} \quad (5)$$

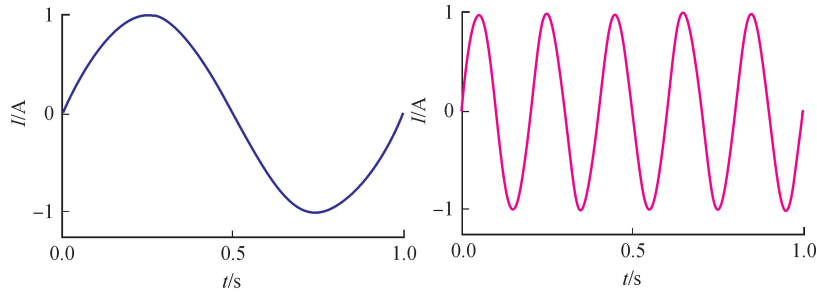
式中, j 为虚数单位; R_D 是扩散阻力; s 是一个无量纲频率; ω 是径向频率; T_D 是一个与扩散相关的时间常数; D 是扩散反应物的有效扩散系数; l_c 是有效扩散厚度; σ 是 Warburg 系数; C 是扩散反应物的浓度; A 是电极或电解质界面表面积; R 是气体常数; T 是相对温度; n 是电子转移数量; F 是法拉第常数。

2) 狄拉克条件(即特定浓度)^[8],例如在电荷反射的边界条件下(也可定义为开路终端),此时孔隙内电解质浓度 $C(l, t) \neq 0$ 及 $\frac{dC(x, t)}{dx} \Big|_{x=l} = 0$, 此时对应于反射边界条件下有限长度扩散 Warburg 阻抗 Z_{w0} , 其表达式为:

$$Z_{w0} = R_D \frac{\coth(\sqrt{j}s)}{\sqrt{j}s} \quad (6) \quad f_k = \frac{3.88D}{2\pi l_e^2} \quad (8)$$

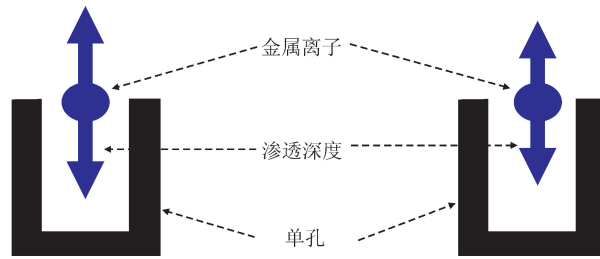
$$s = T_D \omega \quad (7)$$

式中, f_k 为转折频率。



(a) 1 Hz 电流信号波形图

(b) 5 Hz 电流信号波形图



(c) 1 Hz 时离子渗透深度示意图

(d) 5 Hz 时离子渗透深度示意图

图 1 单孔孔隙中充满电解质溶液时不同频率电流信号激励下金属离子渗透深度示意图

Fig. 1 Schematic of penetration depth of metal ions in a single pore filled with electrolyte solution simulated by current signals at different frequencies

3) 在无限扩散长度的极限情况下, 即 $l \rightarrow \infty$ 或者扩散系数 D 很小时, 上述两种阻抗相等, 即 $Z_{ws} |_{l_e \rightarrow \infty} = Z_{w0} |_{l_e \rightarrow \infty}$, 此时 Warburg 阻抗模型进一步退化为半无限扩散阻抗 $Z_{w\infty}$ [9], 其具体表达式为:

$$Z_{w\infty} = \frac{\sqrt{2}\sigma}{\sqrt{j\omega}} \quad (9)$$

三种情况下的扩散阻抗均可以称为 Warburg 阻抗 Z_w , 三种情况下扩散阻抗的相同点是: ①在高频时, 扩散反应物不需要大幅度扩散, 从而 Warburg 阻抗很小; ②在低频时, 扩散反应物需要扩散的深度更深, 故 Warburg 阻抗比较大。

1.2 双曲正切余切函数

单孔 Warburg 阻抗模型的核心是双曲正切余切函数(如图 2 所示), 此处对该函数做一个简单概述, 为下文讨论做一些数学铺垫。coth 函数为双曲余切, 它是双曲正切函数 tanh 函数的倒数, 双曲函数在物理学众多领域可找到丰富的应用实例, 例如阻力落体、导线电容、粒子运动、非线性方程和悬链线等物理研究。无论是在经典或近代的物理学内容中, 还是在正在发展的物理学内容中, 双曲函数具有不可或缺的重要作用。双曲余切可由基础双曲函数双曲正弦和双曲余弦推导而来 [10]:

$$\coth(x) = \frac{1}{\tanh(x)} = \frac{e^{2x} + 1}{e^{2x} - 1} \quad (10)$$

$$\coth(x) = j \cot(jx) = j \frac{\cos(jx)}{\sin(jx)} \quad (11)$$

由图 2 可知, coth 函数图像分为两部分, 分别在第一和第三象限, 且两个部分均是单调递减的趋势。函数的定义域是 $\{x | x \neq 0\}$, 值域是 $\{y | |y| > 1\}$ 。coth 函数有三条渐近线, 水平渐近线为 $y = \pm 1$, 垂直渐近线为 $x = 0$ 。

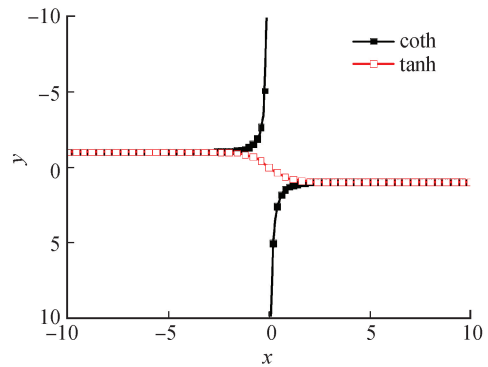


图 2 双曲余切与双曲正切函数关于自变量的函数图
Fig. 2 Diagrams of hyperbolic cotangent and hyperbolic positive tangent functions with respect to independent variables

1.3 单孔 Warburg 阻抗谱模型 Z_p

电极活性层/电解液界面之间存在多个不相同但均充满电解液的孔隙,当前选取一个孔隙为例,讨论 Warburg 阻抗与孔隙结构参数和材料本体参数之间的定量关系。通常情况下,充满电解质溶液的圆柱形孔,其整体 Warburg 复阻抗 Z_p 为^[11]:

$$Z_p = \sqrt{r_i z_i} \coth\left(L \sqrt{\frac{r_i}{z_i}}\right) \quad (12)$$

$$r_i = \frac{4\rho_i}{\pi\lambda^2} \quad (13)$$

$$z_i = \frac{z'_i}{\pi\lambda} \quad (14)$$

式中, r_i 为沿圆柱孔轴向方向单位长度电解质溶液的电阻; ρ_i 为电解质溶液的电阻率; λ 为孔的直径; L 为孔的深度; z_i 和 z'_i 分别为圆柱形孔隙中活性物/电解质界面的单位长度复阻抗和单位面积复阻抗。

考虑单个圆柱形孔,其孔隙内沿轴向方向电解质溶液总欧姆电阻 r_p 和孔壁活性物/电解质溶液界面总复阻抗 z_p 可重新定义为:

$$r_p = r_i L \quad (15)$$

$$z_p = \frac{z_i}{L} \quad (16)$$

将式(15)、(16)代入式(12),得到充满电解质的圆柱形孔的总复阻抗为:

$$Z_p = \sqrt{r_p z_p} \coth\left(\sqrt{\frac{r_p}{z_p}}\right) \quad (17)$$

针对单个圆柱形孔,定义圆柱形孔内壁与孔隙内电解质溶液所形成界面为活性层/电解液界面,界面复阻抗的特性可以分为理想界面和非理想界面两大类。理想界面常采用理想电容来仿真,非理想界面常采用常相位单元来仿真,当前只考虑理想界面。

当活性物/电解质溶液的界面特性表现为理想电容时,其活性层/电解液界面总复阻抗可重新表达为^[12]:

$$z_p = \frac{1}{j\omega c_i L} \quad (18)$$

其中, c_i 为活性层/电解液界面单位长度比电容,将式(18)和式(15)代入式(17),可得:

$$Z_p = \sqrt{\frac{r_i}{j\omega c_i}} \coth \sqrt{j\omega r_i c_i L^2} \quad (19)$$

如果令

$$\tau = L^2 c_i r_i \quad (20)$$

则式(19)可重写为:

$$Z_p = \frac{L r_i}{\sqrt{j\omega\tau}} \coth \sqrt{j\omega\tau} \quad (21)$$

根据式(10)所定义的双曲余切函数,超越函数

式(21)可重新组织为:

$$Z_p = \frac{L r_i}{\sqrt{j\omega\tau}} \cdot \frac{e^{2\sqrt{j\omega\tau}} + 1}{e^{2\sqrt{j\omega\tau}} - 1} \quad (22)$$

为了继续简化超越函数式(22),列出式(23)和(24):

$$e^{2\sqrt{j\omega\tau}} = (e^{\sqrt{j}})^{2\sqrt{\omega\tau}} \quad (23)$$

$$\sqrt{j} = \cos \frac{\pi}{4} + j \sin \frac{\pi}{4} \quad (24)$$

联立式(23)和(24)可得:

$$e^{2\sqrt{j\omega\tau}} = \left[e^{\cos \frac{\pi}{4}} \left(\cos \frac{\sqrt{2}}{2} + j \sin \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \right]^{2\sqrt{\omega\tau}} \quad (25)$$

将式(25)代入式(22),由此可得单孔 Warburg 阻抗模型的代数函数表达式:

$$Z_p = \frac{L r_i}{\sqrt{\omega\tau} \left(\cos \frac{\pi}{4} + j \sin \frac{\pi}{4} \right)} \cdot \frac{\left[e^{\cos \frac{\pi}{4}} \left(\cos \frac{\sqrt{2}}{2} + j \sin \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \right]^{2\sqrt{\omega\tau}} + 1}{\left[e^{\cos \frac{\pi}{4}} \left(\cos \frac{\sqrt{2}}{2} + j \sin \frac{\sqrt{2}}{2} \right) \right]^{2\sqrt{\omega\tau}} - 1} \quad (26)$$

经过上述简化处理,至此已得到在理想界面和有限扩散条件下,充满电解质的单孔 Warburg 阻抗模型,该模型不是超越函数形式,而是常规的代数函数形式。单孔 Warburg 阻抗模型从超越函数简化到代数函数,这为其计算机仿真分析扫清了障碍。

如图3所示, $f_k = 10$ Hz 为转折频率,离子迁移从扩散区进入了饱和区。图中参数取值为 $L_0 = 0.2 \mu\text{m}$, $c_{i0} = 500 \text{ F/m}$, $r_{i0} = 5.0 \times 10^9 \Omega/\text{m}$, 频率范围为 $0.1 \text{ Hz} \sim 10 \text{ kHz}$, Z' 和 Z'' 分别为 Warburg 阻抗实部和虚部。此频率越高,表示离子的迁移速度越快。如果该阻抗谱图来自于超级电容器或者锂离子电池,越高的转折频率对应越高的最大输出功率密度。

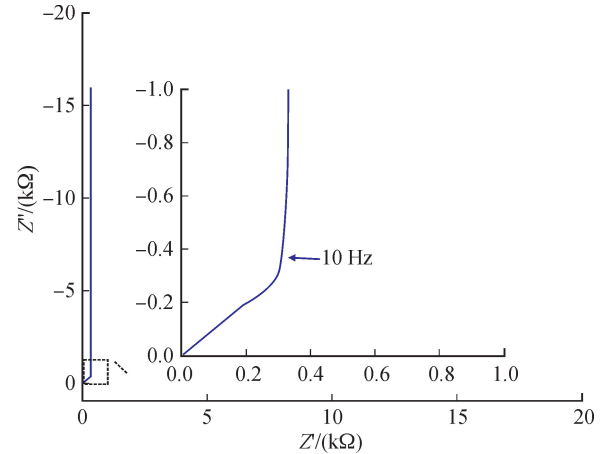


图3 Warburg 阻抗谱图

Fig. 3 Plot of Warburg impedance spectra

截至目前,在理想界面和有限长度扩散条件下,充满电解质溶液的圆柱形单孔 Warburg 阻抗谱模型已经建立,模型中不仅成功嵌入了孔的直径、孔的深度、孔隙内电解质溶液电导率以及电极活性层/电解液界面单位长度比电容等参数,而且从超越函数方程简化为代数函数方程。上述工作,为下文有限扩散条件下单孔 Warburg 阻抗谱仿真研究做好了理论准备。

2 有限扩散条件下 Warburg 阻抗谱仿真分析

在有限长度扩散的边界限制条件下,进行理想界面条件下 Warburg 阻抗谱仿真分析,重点研究 Warburg 阻抗谱随孔的直径、孔的深度、孔隙内电解质溶液电导率以及活性层/电解液界面单位长度比电容等参数的演化规律,为实现理想界面条件下 Warburg 阻抗谱的有效分析提供精细的参考模板。

2.1 Warburg 阻抗谱:孔的深度 L

为了研究孔隙深度与 Warburg 阻抗谱的演变关系^[13,14],可以先固定单位长度比电容 c_i 与单位长度电阻 r_i ,不妨假设 $c_{i0} = 500 \text{ F/m}$ 与 $r_{i0} = 5 \times 10^9 \text{ } \Omega/\text{m}$ 。图 4 显示了理想界面情形 Warburg 阻抗谱随孔的深度 L 的演变关系。 L 变化范围为: $L_0 = 0.2 \mu\text{m}$, $L_1 = 0.4 \mu\text{m}$, $L_2 = 0.8 \mu\text{m}$, $L_3 = 1.2 \mu\text{m}$ 和 $L_4 = 1.6 \mu\text{m}$ 。其中界面单位长度比电容 c_{i0} 与单位长度电阻 r_{i0} 固定,频率范围为 $0.1 \text{ Hz} \sim 10 \text{ kHz}$ 。

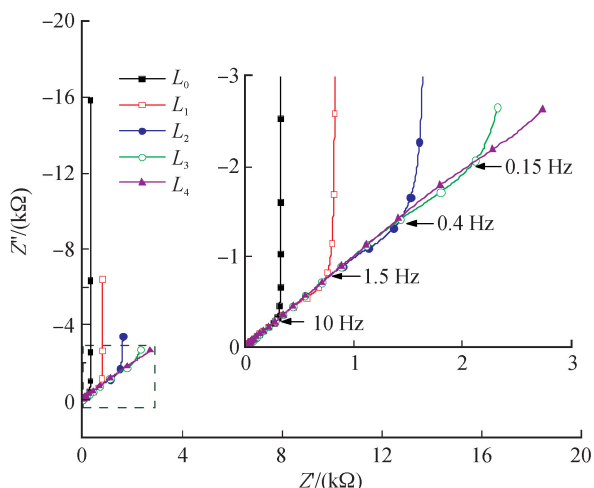


图 4 Warburg 阻抗谱随孔的深度 L 的演化趋势

Fig. 4 Evolution trend of Warburg impedance spectra with respect to pore depth L

由图 4 可知,当孔的深度 L 发生变化时,其对理想界面 Warburg 阻抗谱的影响不仅体现在下限频率区域,而且体现在半无限扩散区。

1) 在高于转折频率且频率趋向增加的区域,即电荷半无限扩散区,孔的深度 L 增加,扩展了半无

限扩散区,压缩了电荷饱和区。具体而言,当孔的深度从 $0.2 \mu\text{m}$ 增加到 $1.2 \mu\text{m}$ 时,Warburg 阻抗谱转折频率 f_k 从 10 Hz 单调减小到 0.15 Hz ,而且横跨 45° Warburg 区的低频电阻 R_w 从 $0.29 \text{ k}\Omega$ 增加到 $2.09 \text{ k}\Omega$,转折频率 f_k 的降低和低频电阻 R_w 的增加均表明电荷快速传输到深孔的能力变弱。当孔的深度 L 增加到 $1.6 \mu\text{m}$ 时,“电荷饱和区”在阻抗谱图中几乎被“半无限扩散区”完全覆盖,理想界面从有限长度 Warburg 阻抗谱几乎蜕变为半无限扩散 Warburg 阻抗谱。

2) 在低于转折频率且向频率下限趋近的区域,孔的深度 L 对 Warburg 阻抗谱的影响效果同样明显,体现在 Warburg 阻抗谱在下限频率处对应复阻抗的虚部极值。具体而言,当孔的深度从 $0.2 \mu\text{m}$ 增加到 $1.6 \mu\text{m}$ 时,在下限频率 $f_L = 0.1 \text{ Hz}$ 处,Warburg 复阻抗虚部的绝对值从 $15.9 \text{ } \Omega$ 减小到 $2.6 \text{ } \Omega$,对应于低频等效电容从 $10 \text{ } \mu\text{F}$ 增加到 $600 \text{ } \mu\text{F}$ 。可见,在其他参数不变的条件,增加孔的深度 L ,虽然有利于增加电荷存储容量,但是不利于提高电荷传递速度。

从电化学动力学的角度来理解 Warburg 阻抗谱随孔的深度 L 的演化规律。①不变量。表征电荷传输阻力大小的电解液单位长度电阻 $r_{i0} = 5 \times 10^9 \text{ } \Omega/\text{m}$ 、表征界面电荷储存能力的活性物/电解液界面单位长度比电容 $c_{i0} = 500 \text{ F/m}$ 、以及表征最长观测时间窗口的下限频率 $f_L = 0.1 \text{ Hz}$ (对应观测时间周期 $T_L = 10 \text{ s}$),这三个要素同时固定。②变量。表征电荷离子传输路径长度的孔的深度 L 变化。③变量与不变量的竞争效应。 L 增加意味着电荷离子传输路径长度增加, $r_{i0} = 5 \times 10^9 \text{ } \Omega/\text{m}$ 固定意味着电荷离子传输遇到的阻力不变, $c_{i0} = 500 \text{ F/m}$ 固定意味着界面储存电荷能力不变, $f_L = 0.1 \text{ Hz}$ 固定意味着电荷离子传导所对应观测时间周期不变。上述变量与不变量的竞争结果:增加 L 预示电荷离子传输路径长度的增加,而增加传输路径长度预示界面长度的增加,界面长度的增加预示低频电阻 R_w 的增加和界面可储存电荷总量的增加,但是电荷离子的输运能力和输运时间没有同步提高,这一矛盾,一方面导致电荷传递能力的相对下降,这点体现在转折频率 f_k 和低频电阻 R_w 上;另一方面,当 L 增加到一定程度时,必将导致界面可储存电荷总量远远高于经过传导运输到达界面的电荷数量,此时,阻抗谱从有限长度 Warburg 扩散模型退化为半无限 Warburg 扩散模型。

2.2 Warburg 阻抗谱:单位长度比电容 c_i

为了研究活性层/电解液界面单位长度比电容 c_i 对 Warburg 阻抗谱的影响^[15,16],先固定孔的深度 L 与单位长度电阻 r_i ,不妨假设 $L_0 = 0.2 \mu\text{m}$ 与 $r_{i0} = 5 \times 10^9 \Omega/\text{m}$ 。图 5 显示了理想界面 Warburg 阻抗谱随单位长度比电容 c_i 的演变关系。图中界面比电容 c_i 变化范围为: $c_{i1} = 300 \text{ F/m}$, $c_{i2} = 400 \text{ F/m}$, $c_{i3} = 500 \text{ F/m}$, $c_{i4} = 1 \times 10^3 \text{ F/m}$, $c_{i5} = 2 \times 10^3 \text{ F/m}$ 和 $c_{i6} = 4 \times 10^4 \text{ F/m}$ 和 $c_{i7} = 8 \times 10^4 \text{ F/m}$ 。其中,孔的深度与单位长度电阻固定,频率范围设定为 $0.1 \text{ Hz} \sim 10 \text{ kHz}$ 。当活性物/电解液界面单位长度比电容 c_i 发生变化时,其对理想界面 Warburg 阻抗谱的影响主要体现在低于转折频率的电荷饱和区,而对高于转折频率的半无限扩散区的影响几乎可以忽略。

1) 中高频区。在高于转折频率且频率趋向增加的区域,即电荷半无限扩散区,单位长度比电容 c_i 增加,压缩了电荷饱和区,扩展了半无限扩散区频率范围,但是横跨 45° Warburg 区低频电阻几乎保持不变,即 $R_w \approx 0.31 \text{ k}\Omega$ 。具体而言,当 c_i 从 300 F/m 逐渐增大到 $2 \times 10^4 \text{ F/m}$ 时,Warburg 阻抗谱转折频率从 15 Hz 单调减小到 0.2 Hz ,表明在电荷扩散区的频率范围变宽,电荷饱和区变窄;当 c_i 从 $4 \times 10^4 \text{ F/m}$ 继续增加时,“电荷饱和区”在阻抗谱图中几乎被“半无限扩散区”完全覆盖,理想界面从有限长度 Warburg 阻抗谱蜕变为半无限扩散 Warburg 阻抗谱。

2) 中低频区。在低于转折频率且向频率下限趋近的区域,单位长度比电容 c_i 对 Warburg 阻抗谱的影

响,主要体现在 Warburg 在下限频率所对应的复阻抗虚部上。具体而言,当 c_i 从 300 F/m 逐渐增大到 $2 \times 10^4 \text{ F/m}$ 时,在下限频率 $f_L = 0.1 \text{ Hz}$ 处,Warburg 复阻抗虚部的绝对值从 26.6Ω 减小到 0.45Ω ,对应于低频等效电容从 $60 \mu\text{F}$ 增加到 $3500 \mu\text{F}$ 。可见,在其他参数不变的条件下,增加界面单位长度比电容 c_i ,虽然有利于增加电荷存储容量,但是未能同步提高电荷输运速度。

从电化学动力学的角度来解释 Warburg 阻抗谱随单位长度比电容 c_i 的演化规律。①不变量。表征电荷传输阻力大小的电解液单位长度电阻 $r_{i0} = 5 \times 10^9 \Omega/\text{m}$ 、表征电荷离子传输路径长度的孔的深度 $L_0 = 0.2 \mu\text{m}$ 、以及表征最长观测时间窗口的下限频率 $f_L = 0.1 \text{ Hz}$ (对应观测时间周期 $T_L = 10 \text{ s}$),这三个要素同时固定。②变量。表征电荷储存能力的活性物/电解液界面单位长度比电容 c_i 变化。③变量与不变量的竞争效应。 c_i 增加意味着界面储存电荷能力增加, r_{i0} 固定意味着电荷离子传输过程中遇到的阻力不变, L_0 固定意味着电荷离子传输路径长度不变, f_L 固定意味着电荷离子传导所对应观测时间周期不变。上述变量与不变量的竞争结果:增加 c_i 导致界面可储存电荷总量增加,但是电荷离子的输运能力并没有同步提高,这一矛盾,一方面导致电荷传递能力的相对下降,这点体现在转折频率上;另一方面,当 c_i 增加到一定程度时,导致界面可储存电荷总量远远高于传导运输到达界面的电荷数量,此时,阻抗谱从有限长度 Warburg 扩散模型退化为半无限 Warburg 扩散模型。

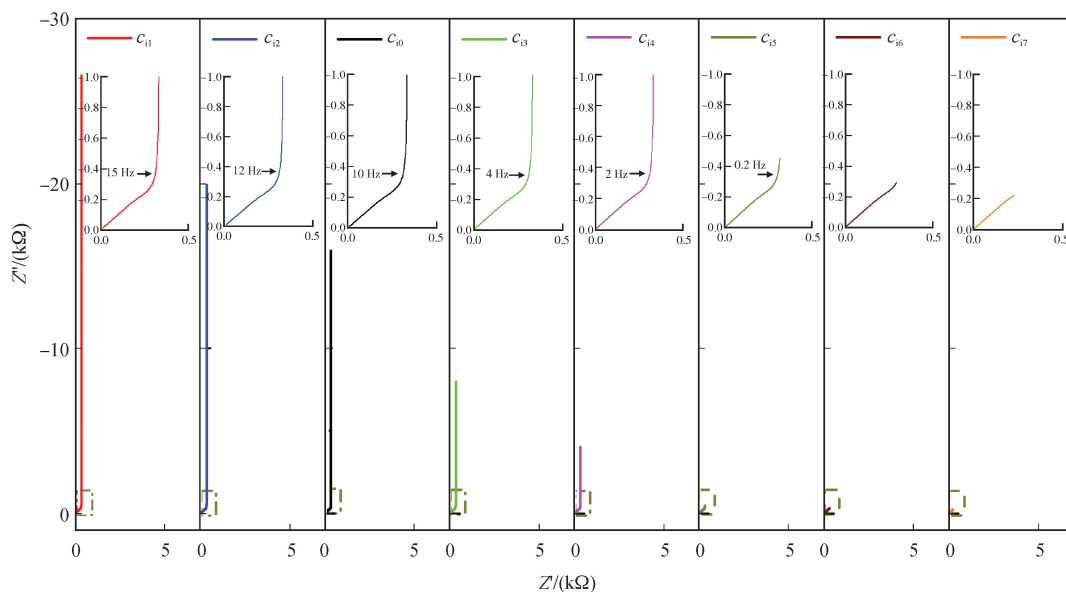


图 5 Warburg 阻抗谱随界面单位长度比电容 c_i 的演化趋势

Fig. 5 Evolution trend of Warburg impedance spectra with respect to c_i

2.3 Warburg 阻抗谱:单位长度电阻 r_i

为研究孔隙内电解液单位长度电阻与总阻抗的关系^[15,17],将式(26)中孔深度 L 与界面单位长度比电容 c_i 设为固定值,不妨假设 $L_0 = 0.2 \mu\text{m}$ 和 $c_{i0} = 500 \text{ F/m}$ 。依据上述设定参数和式(26)所定义阻抗谱模型,可以计算得到理想界面 Warburg 阻抗谱随孔隙内电解液单位长度电阻 r_i 的演化趋势图,如图 6 所示。图中 r_i 变化范围为: $r_{i1} = 1.25 \times 10^9 \Omega/\text{m}$, $r_{i2} = 2.5 \times 10^9 \Omega/\text{m}$, $r_{i3} = 5.0 \times 10^9 \Omega/\text{m}$, $r_{i4} = 1.0 \times 10^{10} \Omega/\text{m}$, $r_{i5} = 2.0 \times 10^{10} \Omega/\text{m}$, $r_{i6} = 4.0 \times 10^{10} \Omega/\text{m}$, $r_{i7} = 8.0 \times 10^{10} \Omega/\text{m}$ 。其中,孔的深度与界面单位长度比电容固定,频率范围为 $0.1 \text{ Hz} \sim 10 \text{ kHz}$ 。

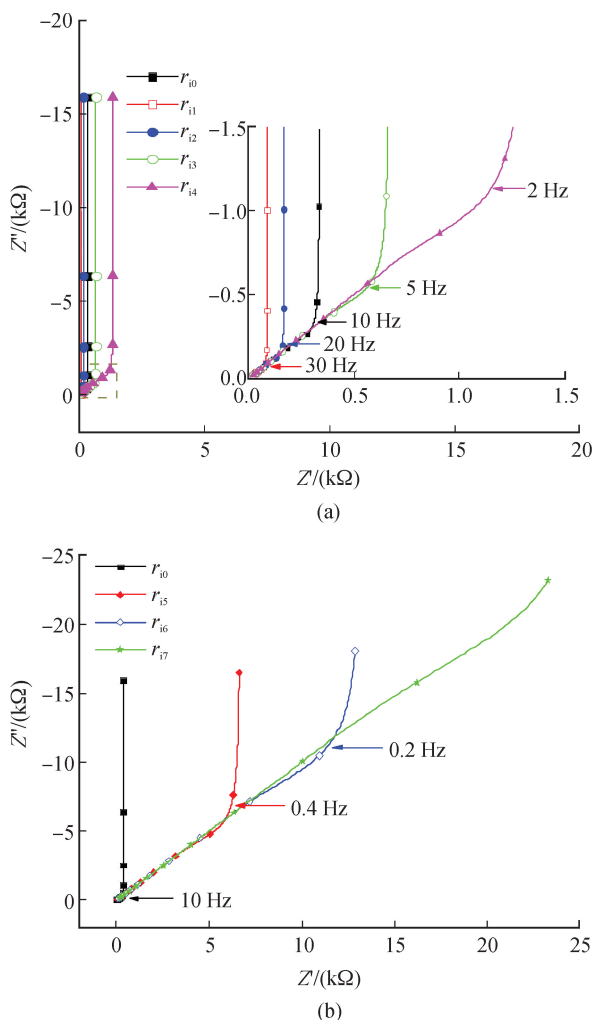


图 6 Warburg 阻抗谱随孔隙内电解液单位长度电阻 r_i 的演化趋势图

Fig. 6 Evolution trend of Warburg impedance spectra with respect to r_i

由图 6 可知,当孔隙内电解液单位长度电阻 r_i 发生变化时,主要影响 Warburg 阻抗谱转折频率和中高频区的半无限扩散过程,几乎不影响 Warburg

复阻抗所对应的低频极限电容。

1) 中高频区,为高于转折频率且频率趋向增加的区域,即电荷半无限扩散区。一方面,当 r_i 从 $1.25 \times 10^9 \Omega/\text{m}$ 增加到 $2.0 \times 10^{11} \Omega/\text{m}$ 时,转折频率 f_k 从 30 Hz 单调减小到 0.2 Hz 。 f_k 的减小不仅预示半无限扩散区向低频方向扩展,而且意味着电荷饱和区被“挤压”至更低频率区间,因此,在下限频率 $f_L = 0.1 \text{ Hz}$ 固定的条件下,Warburg 阻抗谱观测结果为半无限扩散区频率范围变宽和电荷饱和区被压缩变窄。当 r_i 增加至 $4.0 \times 10^{11} \Omega/\text{m}$ 时,半无限扩散区占据整个观测频率范围,电荷饱和区被压缩至完全不可见,此时,阻抗谱从有限长度扩散 Warburg 模型特征退化为半无限扩散 Warburg 模型特征。另一方面,当 r_i 从 $1.25 \times 10^9 \Omega/\text{m}$ 增加到 $2.0 \times 10^{11} \Omega/\text{m}$ 时,横跨 45° Warburg 区低频电阻 R_w 从 $0.08 \text{ k}\Omega$ 增加到 $11.50 \text{ k}\Omega$, R_w 的急剧增加意味着电荷运输阻力的增加,这不利于储能器件最大功率密度的提高。

2) 中低频区,为低于转折频率且向频率下限趋近的区域,即电荷饱和区。当 r_i 从 $1.25 \times 10^9 \Omega/\text{m}$ 增加到 $2.0 \times 10^{10} \Omega/\text{m}$ 时,在下限频率 $f_L = 0.1 \text{ Hz}$ 处,Warburg 复阻抗虚部的绝对值近似保持 $15.98 \text{ k}\Omega$,理想界面 Warburg 复阻抗的低频极限电容也近似维持不变 ($C_L \approx 100 \mu\text{F}$),当 r_i 增加到 $2.0 \times 10^{11} \Omega/\text{m}$,低频极限电容略有降低 ($C_L \approx 89 \mu\text{F}$)。可见,在其他参数不变的条件下,增加孔隙内电解液单位长度电阻 r_i ,几乎不影响界面电容的电荷存储容量,但是显著降低电荷运输速度。

从电化学动力学的角度来解释 Warburg 阻抗谱随孔隙内电解液单位长度电阻 r_i 的演变规律。
① 不变量。表征电荷离子传输路径长度的孔的深度 $L_0 = 0.2 \mu\text{m}$ 、表征电荷储存能力的活性物/电解液界面单位长度比电容 $c_{i0} = 500 \text{ F/m}$ 、以及表征最长观测时间窗口的下限频率 $f_L = 0.1 \text{ Hz}$ (对应观测时间周期 $T_L = 10 \text{ s}$),这三个要素同时固定。
② 变量。表征电荷传输阻力大小的电解液单位长度电阻 r_i 变化。
③ 变量与不变量的竞争效应。 r_i 增加预示电荷离子传输过程遇到的阻力增加,传输阻力增加将导致电荷离子传输速度的降低, L_0 固定预示电荷离子传输路径长度不变, f_L 固定预示电荷离子传导所对应观测时间周期不变, c_i 固定预示界面可储存电荷总量不变。上述变量与不变量的竞争结果:增加 r_i 导致电荷离子的传输速度降低,但是界面单位长度比电容 c_i 储存电荷的容量没有减少,这一不平衡,一方面体现在电荷传递能力相对于电荷储存能

力的不足,进而体现为横跨 45° Warburg 区低频电阻 R_w 的增加和转折频率 f_k 的降低;另一方面,当 r_i 增加到一定程度时,导致经由传导输运到达界面的电荷数量远远低于界面可储存电荷总量,此时,阻抗谱从有限长度 Warburg 扩散模型退化为半无限 Warburg 扩散模型。

2.4 Warburg 阻抗谱:孔的直径 λ

为研究孔的直径对有限扩散条件下 Warburg 阻抗谱的影响^[15,18],将式(20)中孔的深度 L 与界面单位长度比电容 c_i 设为固定值, $L_0 = 0.2 \mu\text{m}$ 与 $c_{i0} = 500 \text{ F/m}$,同时将式(13)中电解液的电阻率设定为 $\rho_{i0} = 4 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ ^[19],频率取值范围为 $0.1 \text{ Hz} \sim 10 \text{ kHz}$ 。依据上述设定参数和式(26)所导出的 Warburg 阻抗谱模型,然后选取孔的直径 $\lambda_1 = 0.8 \mu\text{m}$, $\lambda_2 = 0.4 \mu\text{m}$, $\lambda_3 = 0.2 \mu\text{m}$, $\lambda_4 = 0.15 \mu\text{m}$, $\lambda_5 = 0.1 \mu\text{m}$ 。根据式(13)计算出相应的孔隙内电解液单位长度电阻 r_i ,将各个对应的 r_i 代入式(20)计算出特征时间常数 τ ,将上述参数代入式(26)中,可计算得出理想界面半无限扩散条件下 Warburg 阻抗谱。图 7 显示了 Warburg 阻抗谱随孔直径 λ 的演变趋势。

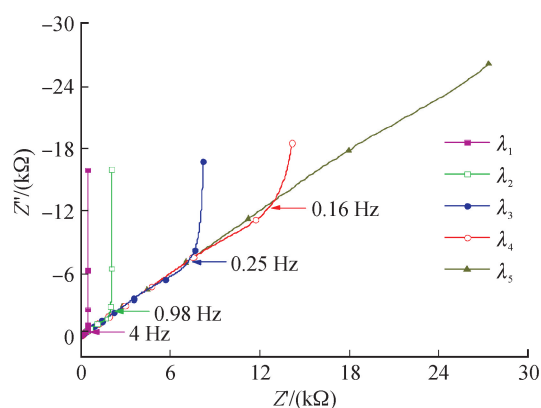


图 7 Warburg 阻抗谱随孔的直径 λ 变化的演化趋势图

Fig. 7 Evolution trend of Warburg impedance spectra with respect to pore diameter λ

由图 7 可知,当孔的直径 λ 发生变化时,主要影响 Warburg 阻抗谱转折频率和中高频区的半无限扩散过程,在没有超出极限范围时,孔的直径 λ 对 Warburg 复阻抗所对应的低频极限电容的影响几乎可以忽略。

1) 中高频区,为高于转折频率且频率趋向增加的区域,即电荷半无限扩散区。一方面,当 λ 从 $0.1 \mu\text{m}$ 增大到 $0.8 \mu\text{m}$ 时,转折频率 f_k 从未能显现,到在 $0.15 \mu\text{m}$ 时显现为 $f_k = 0.16 \text{ Hz}$,然后单调增加到 $f_k = 4.0 \text{ Hz}$ 。 f_k 从“无”到“有”预示储存于界面的电荷从不饱和区逐步过渡到饱和区,而 f_k 随 λ 的增

加而增加,表明孔直径增大有利于电荷离子的输运,加速电荷饱和区向高频方向扩展,加速半无限扩散区被“挤压”至高频区,因此,在下限频率 $f_L = 0.1 \text{ Hz}$ 固定的条件下,增加孔的直径 λ 时,Warburg 阻抗谱观测结果为:电荷饱和区向高频区扩展,而半无限扩散区向高频区压缩,简言之, 90° 垂线变长, 45° 斜线变短。另一方面,当 λ 从 $0.1 \mu\text{m}$ 增大到 $0.8 \mu\text{m}$ 时,横跨 45° Warburg 区低频电阻 R_w 从 $12.88 \text{ k}\Omega$ 减小到 $0.41 \text{ k}\Omega$, R_w 的急剧减小意味着电荷输运阻力的降低,这十分有利于储能器件最大功率密度的提高。

2) 中低频区,为低于转折频率且向频率下限趋近的区域,即电荷饱和区。当孔的直径 λ 从 $0.8 \mu\text{m}$ 减小到 $0.15 \mu\text{m}$ 时,在下限频率 $f_L = 0.1 \text{ Hz}$ 处,Warburg 复阻抗虚部的绝对值从 $15.94 \text{ k}\Omega$ 增加至 $18.17 \text{ k}\Omega$,对应的低频极限电容 C_L 从 $100 \mu\text{F}$ 降低到 $90 \mu\text{F}$,孔的直径 λ 变化超过 500% ,而表征电荷储存容量的低频极限电容 C_L 变化幅度为 10% 。当孔的直径缩小至 $0.1 \mu\text{m}$ 时,电荷饱和区被严重压缩至几乎“不可见”,此时低频极限电容 C_L 也将开始急剧减小。可见,在其他参数不变的条件下,增加孔的直径 λ ,对界面电容电荷存储容量的影响几乎可以忽略,但是显著增加了电荷输运速度,有利于提高储能器件最大输出功率密度。

如何从电化学动力学的角度来解释 Warburg 阻抗谱随孔的直径 λ 的演化规律,几乎完全类似于电解液单位长度电阻 r_i ,因为孔的直径 λ 和电解液单位长度电阻 r_i 这两个变量不独立,它们通过式(13)彼此关联。可以简单地理解为, r_i 对 Warburg 阻抗谱的影响,同 λ^{-2} 的作用效果等价,因此,此处不再赘述。

3 结论

本研究从单孔 Warburg 阻抗模型出发,在理想界面和有限扩散条件下,推导得到了 Warburg 阻抗的代数方程。基于得到的代数方程,仿真分析了孔的直径、孔的深度、电解液单位长度电阻率以及活性物/电解液界面单位长度比电容对 Warburg 阻抗行为特征的影响,并从电化学动力学的角度,解释了仿真结果。

1) 在其他参数不变的条件下,增加孔的深度 L ,虽然有利于增加电荷存储容量,但是不利于提高电荷传递速度。

2) 在其他参数不变的条件下,增加界面单位长度比电容 c_i ,虽然有利于增加电荷存储容量,但是未能同步提高电荷输运速度。

3) 在其他参数不变的条件下,增加孔隙内电解

液单位长度电阻 r_i , 几乎不影响界面电容的电荷存储容量, 但是显著降低电荷输运速度。

4) 在其他参数不变的条件下, 增加孔的直径 λ , 对界面电容电荷存储容量的影响几乎可以忽略, 但是显著增加了电荷输运速度, 有利于提高储能器件最大输出功率密度。

本文仿真结果为深入理解储能设备中多孔电极的行为特征, 尤其是优化储能器件能量储存密度和最大功率输出密度提供了有价值的理论依据。

参考文献:

- [1] BARSOUKOV E, MACDONALD J R. Impedance spectroscopy: theory, experiment, and application[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [2] HUANG Q A, HUI R, WANG B, et al. A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis[J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(28):8144-8164.
- [3] COOPER S J, BERTEI A, FINEGAN D P, et al. Simulated impedance of diffusion in porous media[J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 251: 681-689.
- [4] TROITZSCH U, KANOUN O. Generalization of transmission line models for deriving the impedance of diffusion and porous media [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 75 (4): 347-356.
- [5] HUANG Q A, YUE S, HUANG Y H, et al. Impedance characteristics and diagnoses of automotive lithium-ion batteries at 7.5% to 93.0% state of charge[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 219:751-765.
- [6] GERMAN R, VENET P, SARI A, et al. Improved supercapacitor floating ageing interpretation through multipore impedance model parameters evolution[J]. *IEEE Transactions on Power Electronics*, 2014, 29 (7): 3669-3678.
- [7] HUANG Q A, LIU M F, LIU M L. Impedance spectroscopy study of an SDC-based SOFC with high open circuit voltage [J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 177: 227-236.
- [8] GAGNEUR L, DRIEMEYER-FRANCO A L, FORGEZ C, et al. Modeling of the diffusion phenomenon in a lithium-ion cell using frequency or time domain identification[J]. *Microelectronics Reliability*, 2013, 53(6):784-796.
- [9] HUANG Q A, PARK S M. Unified model for transient faradaic impedance spectroscopy: theory and prediction [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2012, 116(32): 16939-16950.
- [10] PARKES E J. Observations on the tanh-coth expansion method for finding solutions to nonlinear evolution equations[J]. *Applied Mathematics & Computation*, 2010, 217(4):1749-1754.
- [11] DE LEVIE R. Electrochemical response of porous and rough electrodes [J]. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, 1967, 6: 329-397.
- [12] HUANG Q A, LI Y, TSAY K C, et al. Multi-scale impedance model for supercapacitor porous electrodes: theoretical prediction and experimental validation[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 400: 69-86.
- [13] TSAY K C, LEI Z, ZHANG J. Effects of electrode layer composition/thickness and electrolyte concentration on both specific capacitance and energy density of supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 60 (1):428-436.
- [14] TÖNURIST K, JÄNES A, THOMBERG T, et al. Influence of mesoporous separator properties on the parameters of electrical double-layer capacitor single cells [J]. *Journal of The Electrochemical Society*, 2009, 156(4): A334-A342.
- [15] KOTZ R, CARLEN M. Principles and applications of electrochemical capacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45(15):2483-2498.
- [16] CONWAY B E, BIRSS V, WOJTOWICZ J. The role and utilization of pseudo capacitance for energy storage by supercapacitors [J]. *Journal of Power Sources*, 1997, 66(1/2):1-14.
- [17] BALDUCCI A, DUGAS R, TABERNA P L, et al. High temperature carbon-carbon supercapacitor using ionic liquid as electrolyte [J]. *Journal of Power Sources*, 2007, 165(2):922-927.
- [18] HUANG A R, YAN J W, ZHANG H Z, et al. Effect of the pore length and orientation upon the electrochemical capacitive performance of ordered mesoporous carbons [J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2017(1):131-138.
- [19] ZHONGC, DENG Y, HU W, et al. Chem Inform Abstract: A review of electrolyte materials and compositions for electrochemical supercapacitors [J]. *Chemical Society Reviews* 44. 21 (2015): 7484-7539

(责任编辑 周 蓓, 王卫勋)