

联合时频分析：以单孔中电荷穿透深度和电流空间分布为例

王南, 黄秋安*, 李伟恒*, 白玉轩, 张久俊*

上海大学理学院/可持续能源研究院, 上海 200444

摘要

近年来, 联合时频分析再次成为研究热点。超级电容器功率密度高和寿命长, 但为了优化平衡功率密度和能量密度, 需考虑两个关键因素: (1) 多孔基质的比表面积; (2) 孔内空间电解质可抵达性。本文采用联合时频分析方法, 研究孔内电荷穿透深度及电流空间分布。具体开展了如下工作: (i) 在复正弦电流激励下, 推导单孔的时域响应和频域响应解析解, 由此定义了描述电荷扩散行为的时频特征。(ii) 采用联合时频方法, 分析了内部参数和外部参数对孔内电荷穿透率的影响, 揭示了孔内电荷有限扩散和无限扩散之间的演变规律。(iii) 基于穿透率临界值, 定义了孔内部参数的临界值, 由此判断孔内电荷半无限扩散和有限扩散。本文提出联合时频分析方法, 实现了多孔电极中复杂物理化学过程的信息融合, 联合时频分析最终殊途同归, 并提高诊断可靠性。

关键词: 联合时频分析; 单孔; 电荷穿透深度; 电流空间分布; 半无限扩散; 有限长度扩散

1. 引言

超级电容器具有充电速度快、循环寿命长、低温性能优越和功率密度高等优点, 已经在需要高电流和高比功率密度的场景中得到广泛应用 [1-2]。超级电容器的能力密度低 [3], 需要与功率密度和速度能力一起综合评估和系统优化 [4,5]。研究超级电容器容性能量存储特性的方法主要涉及实验表征和理论建模, 实验表征技术包括原位核磁共振技术 [6,7]、原位红外光谱 [8]、电化学质谱法 [9] 以及电化学阻抗谱 [10] 等, 理论建模包括分子动力学 [11] 和密度泛函 [12] 等计算方法, 上述实验表征和理论计算在多孔电极电荷储存机制的研究中发挥重要的作用。为了深入理解多孔电极中电荷储能机制, 理论计算与实验表征的融合十分迫切。电化学阻抗谱 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 具有分辨精度高、信息范围宽、测试无损性和成本低廉等优点, 其理论模型相对成熟, 其数值计算并不复杂, 其理论分析融合实验表征的工程实践也简单易行 [13]。因此, EIS 理论分析与实验表征的融合方法在多孔电极储能机理研究中发挥着独特作用 [13]。

上个世纪六十年代, EIS 处于发展的初始阶段, 其理论模型与测试技术都极为欠缺 [15,16]。多孔电极广泛应用于电化学储能系统 [17-19], 其 EIS 理论模型经历了大半个世纪的不断发展。De. Levie 首次构建了充满电解质溶液均匀圆孔的 EIS 模型, 并在时域分析了电荷穿透深度和液相电位 [20,21]。Candy 等测量了含有金粉多孔电极的阻抗, 并研究了穿透深度和时频响应之间内在联系 [22]。Lasia 等认为穿透深度不仅与多孔电极的结构特征相关, 还依赖于测试频率的下限值 [16]。Keisfr 等在不同单孔形状条件下, 研究了电荷穿透深度对阻抗形状的影响 [23]。Paasch 等开发了宏观均质多孔电极 EIS 模型, 基于建立模型的数值仿真结果, 将电荷在单孔中穿透深度拓展至整个多孔电极 [24,25]。Song 等认为多孔电极是由不同直径单孔构成, 并进一步定量分析了在不同孔径分布条件下穿透深度对多孔电极阻抗谱特征的影响 [26]。Yoo 等 [27] 将电荷穿透深度用于定量分析超级电容器多孔电极的速度能力。最近, Li 等基于该团队先前的工作, 开发了从单孔到多孔电极的多尺度阻抗模型, 由此定量分析辨识了多孔电极的容性能量存储特征, 并揭示了制约多孔电

收稿日期: 2023-03-22; 修订日期: 2023-05-31; 录用日期: 2023-06-05; 网络出版日期: 2023-06-08

* 通讯作者, 黄秋安, Tel: (86) 18827068633, E-mail: qiuan_huang@shu.edu.cn

* 通讯作者, 李伟恒, Tel: (86) 19946238582, E-mail: wh_li@shu.edu.cn

* 通讯作者, 张久俊, Tel: (86) 13918734136, E-mail: jiujuun.zhang@i.shu.edu.cn

国家自然科学基金项目 (No. 22078190) 和中国国家重点研发计划项目 (No. 2020YFB1505802) 资助

<https://doi.org/10.13208/j.electrochem.2303141>

1006-3471/© 2024 Xiamen University and Chinese Chemical Society. This is an open access article under the CC BY-NC license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

极速度能力的制约因素 [28]。

上文简要综述了多孔电极 EIS 模型的发展历程，重点关注 EIS 如何反映电荷穿透深度与多孔电极特征参数的内在联系，这些进展有助于研究多孔电极容性能量存储特性，尤其有利于 EIS 模型理论计算与实验测试的深度融合。然而，上述理论模型的建立和发展存在如下两个核心问题：

(1) 理论模型的建立都有一个前置假设，即电荷的穿透深度预先假设，与多孔电极自身内部参数和外部运行条件无关；(2) 数值分析往往在单一域进行，即时域分析或者频域分析，缺乏联合时频分析。问题 1 导致所建立 EIS 模型不能反映多孔电极的复杂性，导致模型诊断脱离现场工况的多变性；问题 2 导致 EIS 诊断的可靠性减弱，导致电荷在多孔电极中穿透深度的研究结果无法可视化。

上述问题严重制约着 EIS 在多孔电极电荷的储存机理研究中的深度和广度。为了更好地发挥 EIS 诊断功能，从而更好地定量研究多孔电极中电荷穿透深度及速度能力，本文拟采用联合时频分析，开展如下研究工作：首先，对单孔进行了参数化，包括孔长 L 、孔径 d 、单位面积固液界面电容 C_{dl} 以及液相电阻率 σ 。其次，采用复相量法重新建立单孔的主控方程，推导单孔的传递函数频域解析解以及液相电位与固液界面电流的时域解析解。随后，定义了单孔时频响应的核心参数，包括低频极限电阻 R_L 、低频极限电容 C_{LF} 、特征时间 τ_0 、特征频率 f_0 、液相电位的幅值 $|\phi|$ 以及单位面积固液界面电流的幅值 $|j_a|$ 。最后，联合时频分析的方式仿真分析单孔内部结构参数和观测频率对离子扩散性质的影响，并引入穿透深度和穿透率量化分析离子进入到单孔内部的能力。本文 matlab 核心代码，作为支撑材料，附在文后。

2. 单孔中电荷传导和电流分布的联合时频分析理论基础

本章采用复相量法 [29–31]，在交流信号激励下，建立充满电解液单孔的主控方程，推导得到单孔的时频响应的解析解，为下文分析研究提供理论基础。

2.1. 单孔时频响应的解析解

2.1.1. 单孔结构示意图及其参数化

如图 1 为充满电解液溶液的圆柱形单孔结构示意图。其中，孔长为 L [m]，孔径为 d [m]，孔固

液界面面积为 $S=\pi dL$ [m²]，孔内横截面积为 $A=0.25\pi d^2$ [m²]，液相电阻率为 ρ [$\Omega\cdot\text{m}$]，液相电导率为 σ [S·m⁻¹]，单位长度溶液电阻为 $r=\rho/A$ [$\Omega\cdot\text{m}^{-1}$]。 ζ [$\Omega\cdot\text{m}^2$] 和 ζ' [$\Omega\cdot\text{m}$] 分别为固液界面单位面积和单位长度的复阻抗且满足 $\zeta'=\zeta\pi d$ ，其中， x [m] 为距离单孔入口处的距离， $z=x/L$ 为归一化坐标位置， t [s] 为时间变量。假设固相电阻率远小于液相电解质电阻率，固相中电压降忽略不计保持恒电位。

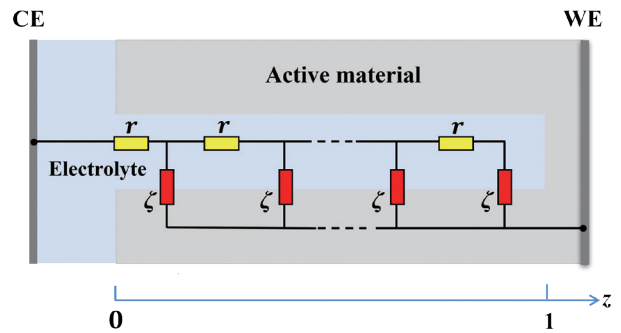


图 1. 充满液态电解质的单孔传递线模型示意图

Fig. 1. Schematic diagram of transmission line model for the single pore filled with liquid electrolyte

2.1.2. 单孔在复正弦激励下时频响应解析解

在充满电解液单孔参考电极 CE，施加如下复正弦交流信号 $i(t)$ [A]：

$$i(t) = \sqrt{2}\dot{I} \exp(j\omega t) \quad (1-1)$$

$$\dot{I} = A j_a e^{i\varphi_0} \text{ 且 } \varphi_0=0 \quad (1-2)$$

\dot{I} 为激励电流 $i(t)$ 的相量， j_a [A·m⁻²] 为电流密度， φ_0 [rad] 为初始相位， j 为虚数， f [Hz] 为频率， $\omega=2\pi f$ [rad·s⁻¹] 为角频率。假设单孔系统是线性且均匀的，单孔的复响应分别定义如下：

$$i_e = \sqrt{2}\dot{I}_e(x) \exp(j\omega t) \quad (2-1)$$

$$\phi(x, t) = \sqrt{2}\dot{\phi}(x) \exp(j\omega t) \quad (2-2)$$

$$\Delta\phi(x, t) = \phi(x, t) - 0 \quad (2-3)$$

$$\Delta\phi(x, t) = \sqrt{2}\Delta\dot{\phi}(x) \exp(j\omega t) \quad (2-4)$$

$$i_{dl}(x, t) = \sqrt{2}\dot{I}_{dl}(x) \exp(j\omega t) \quad (2-5)$$

$$j_e(x, t) = \sqrt{2}\dot{j}_e(x) \exp(j\omega t) \quad (2-6)$$

其中, $\dot{\phi}(x,t)$ [V] 为液相电位, $i_e(x,t)$ [A] 为流过液相电流, $\Delta\phi(x,t)$ [V] 为固液界面电势差。(即液相电势与固相电势的差值)。 $j_e(x,t)=i_e(x,t)/A$ [A·m⁻²] 为流过液相的电流密度, $i_{dl}(x,t)$ [A·m⁻²] 为固液界面的单位面积电流。

单孔中溶液相电流满足欧姆定律 [32]:

$$\dot{i}_e x = -\frac{A}{\rho} \frac{d\dot{\phi}}{dx} \quad (3-1)$$

固液界面为理想电容时, 根据电荷守恒定律 [33,34] 可得:

$$\frac{d\dot{i}_e x}{dx} = -\frac{\dot{\phi}(x)}{\xi} \quad (3-2)$$

上式中, $\xi=1/(j\omega\pi dC_{dl})$ 为单位长度的固液界面复阻抗。

边界条件可写为:

$$\left. \frac{d\dot{\phi}x}{dx} \right|_{x=0} = -\rho j_a \quad (3-3)$$

$$\left. \frac{d\dot{\phi}x}{dx} \right|_{x=L} = 0 \quad (3-4)$$

联立式 (3-1) 和式 (3-2) 可得:

$$\frac{d^2\dot{\phi}x}{dx^2} = \frac{1}{\lambda^2} \dot{\phi}(x) \quad (4-1)$$

$$\lambda = \left(\frac{\zeta A}{\rho} \right)^{1/2} \quad (4-2)$$

$$l_p \triangleq \text{Re}(\lambda) = \sqrt{\frac{d}{8\omega C_{dl}\rho}} \quad (4-3)$$

上式中, l_p 为孔中电荷的穿透深度, 不仅与孔自身参数相关, 而且还依赖于观测频率 [16]。

联立上述方程可得单孔的复相量响应的解析解:

$$\dot{\phi}(x) = \frac{\lambda \rho j_a \cosh\left(\frac{L-x}{\lambda}\right)}{\sinh\left(\frac{L}{\lambda}\right)} \quad (5-1)$$

$$\Delta\dot{\phi}(x) = \frac{\lambda \rho j_a \cosh\left(\frac{L-x}{\lambda}\right)}{\sinh\left(\frac{L}{\lambda}\right)} \quad (5-2)$$

$$\dot{i}_e(x) = \frac{A j_a \sinh\left(\frac{L-x}{\lambda}\right)}{\sinh\left(\frac{L}{\lambda}\right)} \quad (5-3)$$

$$\dot{j}_e(x) = \frac{j_a \sinh\left(\frac{L-x}{\lambda}\right)}{\sinh\left(\frac{L}{\lambda}\right)} \quad (5-4)$$

$$\dot{i}_{dl}(x) = \frac{\lambda \rho j_a \cosh\left(\frac{L-x}{\lambda}\right)}{\sinh\left(\frac{L}{\lambda}\right) \zeta'} \quad (5-5)$$

上式中, $\zeta'=1/(j\omega\pi dC_{dl})$ 为固液界面单位面积复阻抗。

根据复阻抗的定义 $Z = \frac{\dot{\phi}(0)}{A j_a}$, 单孔复阻抗可

以求得:

$$Z = R_D \frac{\coth(\sqrt{j\omega\tau})}{\sqrt{j\omega\tau}} \quad (6-1)$$

$$R_D = \frac{4\rho L}{\pi d^2} \quad (6-2)$$

$$\tau_p = \frac{4L^2 C \rho}{d} \quad (6-3)$$

上式中, R_D [Ω] 是单孔中溶液相总电阻, τ_p [s] 为单孔中固液界面的特征时间常数。

为了简化表述, 下面将单孔的复相量响应的解析解简化为实数解析解 [35]:

$$\text{Re}[i_e(x,t)] \stackrel{\text{def}}{=} |\dot{i}_e(x)| \cos(\omega t + \varphi_{i_e}) \quad (7-1)$$

$$\text{Re}[\dot{\phi}(x,t)] \stackrel{\text{def}}{=} |\dot{\phi}(x)| \cos(\omega t + \varphi_{\phi}) \quad (7-2)$$

$$\text{Re}[\Delta\dot{\phi}(x,t)] \stackrel{\text{def}}{=} |\Delta\dot{\phi}(x)| \cos(\omega t + \varphi_{\Delta\phi}) \quad (7-3)$$

$$\text{Re}[i_{dl}(x,t)] \stackrel{\text{def}}{=} |\dot{i}_{dl}(x)| \cos(\omega t + \varphi_{i_{dl}}) \quad (7-4)$$

$$\text{Re}[j_e(x,t)] \stackrel{\text{def}}{=} |\dot{j}_e(x)| \cos(\omega t + \varphi_{j_e}) \quad (7-5)$$

上式中, φ_{i_e} 、 φ_{ϕ} 、 $\varphi_{\Delta\phi}$ 、 $\varphi_{i_{dl}}$ 、 φ_{j_e} 分别是复相量 $i_e(x,t)$ 、 $\dot{\phi}(x,t)$ 、 $\Delta\dot{\phi}(x,t)$ 、 $i_{dl}(x,t)$ 、 $j_e(x,t)$ 初始相位。为下文讨论方便, $\text{Re}[i_e(x,t)]$ 、 $\text{Re}[\dot{\phi}(x,t)]$ 、 $\text{Re}[\Delta\dot{\phi}(x,t)]$ 、 $\text{Re}[i_{dl}(x,t)]$ 和 $\text{Re}[j_e(x,t)]$ 均采用其复相量符号简化代替。

2.2. 单孔时频响应的特征参数

为了对单孔进行时频分析，引入复阻抗 $Z(j\omega)$ ：

$$Z(j\omega) = Z'(j\omega) + Z''(j\omega) \quad (8-1)$$

$$|Z(j\omega)| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (8-2)$$

$$\omega = 2\pi f \quad (8-3)$$

复电容 $C(j\omega)$ 可由复阻抗 $Z(j\omega)$ 计算得到：

$$C(j\omega) = \frac{1}{j\omega Z(j\omega)} \quad (9-1)$$

$$C(j\omega) = C'(j\omega) - C''(j\omega) \quad (9-2)$$

充满液态电解质单孔其默认参数见表 1，基于上述默认参数，根据单孔的时域响应解析解和频域传递函数解析解，可以计算得到：（1）孔内液态电解质电位 $\phi(z,t)$ 在不同孔深相对位置的时域波形图，如图 2A 所示；（2）固液界面单位面积电流在不同相对孔深相对位置 z 时域波形图，如图 2B 所示；（3）单孔复阻抗的 Nyquist 图，如图 2C 所示；（4）单孔复电容的 Bode 图，如图 2D 所示。

表 1. 单孔参数及观测频率的默认值
Table 1. Default parameter values for the single pore and observed frequency

Parameter	Default value	Unit	Reference
Interface capacitance per unit area C_{dl}	$C_0=1$	$F \cdot m^{-2}$	[36,37]
Liquid electrolyte conductivity σ	$\sigma_0=8 \times 10^{-2}$	$S \cdot m^{-1}$	[16,38]
Pore length L	$L_0=6 \times 10^{-7}$	m	[22,39]
Pore diameter d	$d_0=36 \times 10^{-9}$	m	[22,40]
Observing frequency f_0	10^3	Hz	[41,42]
Current density j_a	$j_{a0}=3 \times 10^3$	$A \cdot m^{-2}$	[43-49]

随着孔深相对位置 z 的增加，单孔内液态电解质电位的正弦波幅度逐渐减小（图 2A），单孔内流过固液界面电流的正弦波形幅度也逐渐减小（图 2B），且液相电位和流过界面电流的相位均随孔深相对位置的增加而逐渐增大，液相电位和固液界面单位面积电流幅值的降低幅度越大，意味着电荷在孔内穿透能力越弱 [22]。单孔的复阻抗 Nyquist 图低频范围垂线对应于电荷传导的饱和区，中低频范围 45 度斜线对应于电荷传导扩散区（图 2C）。随频率的减小，单孔的复电容实部先增加然后趋向于饱和，复电容的虚部随着频率的减小先增加然后减小，在特征时间 $\tau=\tau_0$ 处出现峰值（图 2D）。在默认参数条件下，单孔的上述时频响应演变趋势分析具有一般性，时域结果与频域结果并不独立，而是彼此耦合互相支撑，这些一般性规律将应用于下文单孔中电荷穿透深度的联合时频分析。

为了有效研究单孔在复正弦激励下的时频响应，下面定义低频极限电阻 R_L 、弛豫特征频率 f_0 、弛豫时间 τ_0 、观测频率 f_0 、低频极限电容 C_{LF} 和穿透深度 l_p 。

2.2.1. 观测频率

复正弦交流信号三要素为幅值、角频率和初始相位，本文重点考察频率对电荷在单孔中穿透深度的影响。为讨论方便，本文将考察关注的特定频率定义为观测频率 f_0 ，本研究选取了三个典型观测频率：0.1 kHz、1 kHz 和 10 kHz。观测频率、观测周期与角频率三者关系为： $f_0=1/T_0$ 和 $\omega=2\pi f_0$ 。

2.2.2. 低频极限电阻

充满电解质溶液的单孔，其低频极限电阻 $R_L=1/(3R_D)$ ，如图 2C 所示。一般而言，低频极限电阻 R_L 越大，意味着离子在扩散过程中所受到的阻力越大 [50]，此时单孔的最大输出功率密度越小。

2.2.3. 特征频率与特征时间

如图 2D 所示，复电容虚部的峰值点所对应的频率为特征频率 f_0 ，特征频率 [51] 可以表示为 $f_0=0.404/\tau_p$ ，特征时间 τ_0 是特征频率 f_0 的倒数，即 $\tau_0=1/f_0$ 。特征时间 τ_0 越小，特征频率 f_0

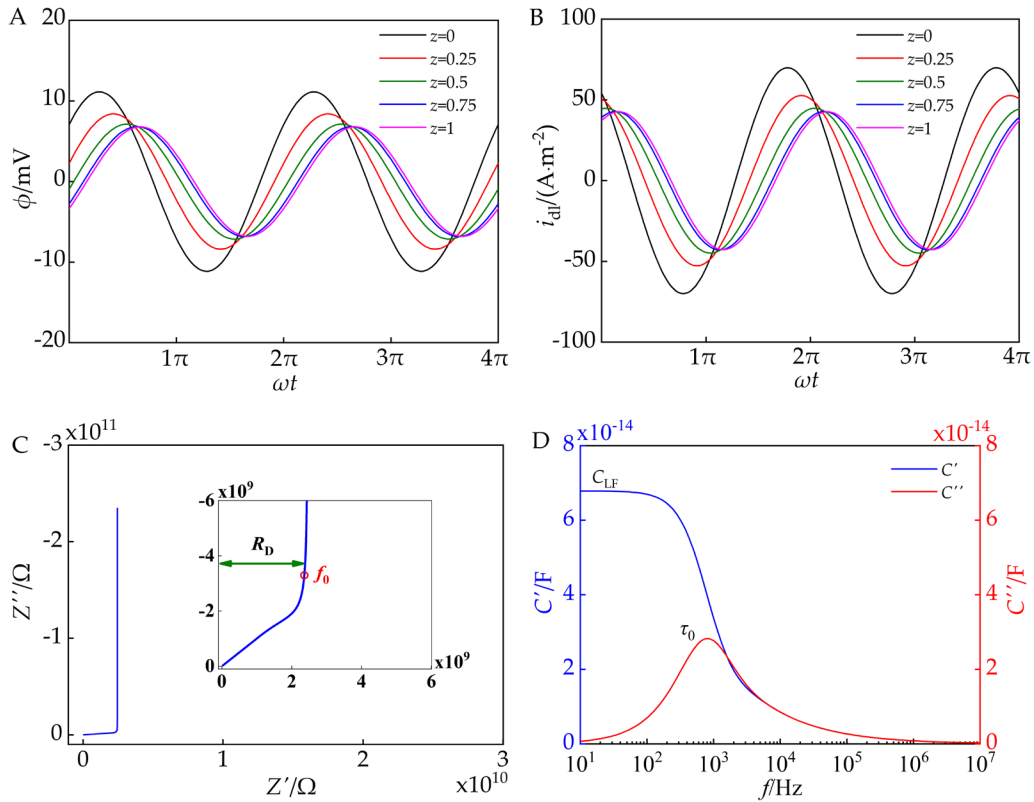


图2. 在默认参数条件下, 复正弦电流激励下单孔的时频响应结果。时域响应 (A) $\phi(z,t)$ 和 (B) $i_{dl}(z,t)$; 频域响应, (C) Nyquist 图 $Z''-Z'$ 和 (D) Bode 图 $C'-f$ 和 $C''-f$ 。

Fig. 2. Time-frequency response results of the single pore with default parameters under a complex sine excitation. Time-domain responses (A) $\phi(z,t)$ and $i_{dl}(z,t)$ (B); Frequency-domain responses (C) Nyquist plot $Z''-Z'$ and (D) Bode plot $C'-f$ & $C''-f$.

越大, 这意味着电荷在单孔中穿透能力越强, 单孔的能量存储和输出速度越快, 扩散更易进入饱和区 [52]。

2.2.4. 低频极限电容

对于单孔而言, 低频极限电容 C_{LF} 与电解质溶液与孔壁界面总电容相等。可以表达为 $C_{LF} = \lim_{\omega \rightarrow 0} C' = \pi d L C_{dl}$, 低频极限电容 C_{LF} 越大, 表明界面电荷存储容量越强 [53]。

2.2.5. 穿透深度与穿透率

方程 (4-3) 定义了电荷在单孔中特定频率 ω 下穿透深度 $l_p = (d\sigma / (8\omega C_{dl}))^{0.5}$, 为了更好地描述电荷在单孔中穿透能力, 引入特定频率 ω 下穿透率, 即无量纲化穿透率 $\alpha = l_p / L$, L 是孔的绝对长度。 α 进一步可写为: $\alpha = (1/L) \cdot (d\sigma / (8\omega C_{dl}))^{0.5}$ 。穿透率可以在综合时频分析中更好地量化单孔容性能量存储中速度能力 [49], 这与先前文献定义 [54] 的无量纲变量 $\Lambda = R_p 2\pi r l / Z_{dl}$ 有类似之处, 但又有所不同, 本文所定义的无量纲变量 α 考虑了观测频率 ω 。

由图 3 可知, 穿透率不仅和单孔自身特征参

数有关, 还与观测频率有关。具体而言, 穿透率与观测频率和固液界面的单位面积电容的均方根成反比, 与孔的直径和液相电导率的均方根成正比。

2.3. 小结

在复正弦信号激励下, 采用复相量法, 摒弃了传统的半无限或有限扩散先验假设, 本节推导了单孔的联合时频响应, 并定义了单孔的时频响应特征参数, 特别地, 定义了电荷在单孔中穿透深度和穿透率, 为研究单孔中电荷穿透深度提供了通用的联合时频分析方法。

3. 电荷在单孔中穿透深度的联合时频分析

基于上文推导所得单孔时频响应解析解和时频响应特征参数, 本节将研究观测频率和单孔内部参数对电荷穿透深度的影响。假设孔壁电位恒定, 并设置为参考零电位, 正弦激励信号 $i(t)$ 直接与参考电极 CE 相连, $i(t)$ 幅度相对于液态电解质横截面

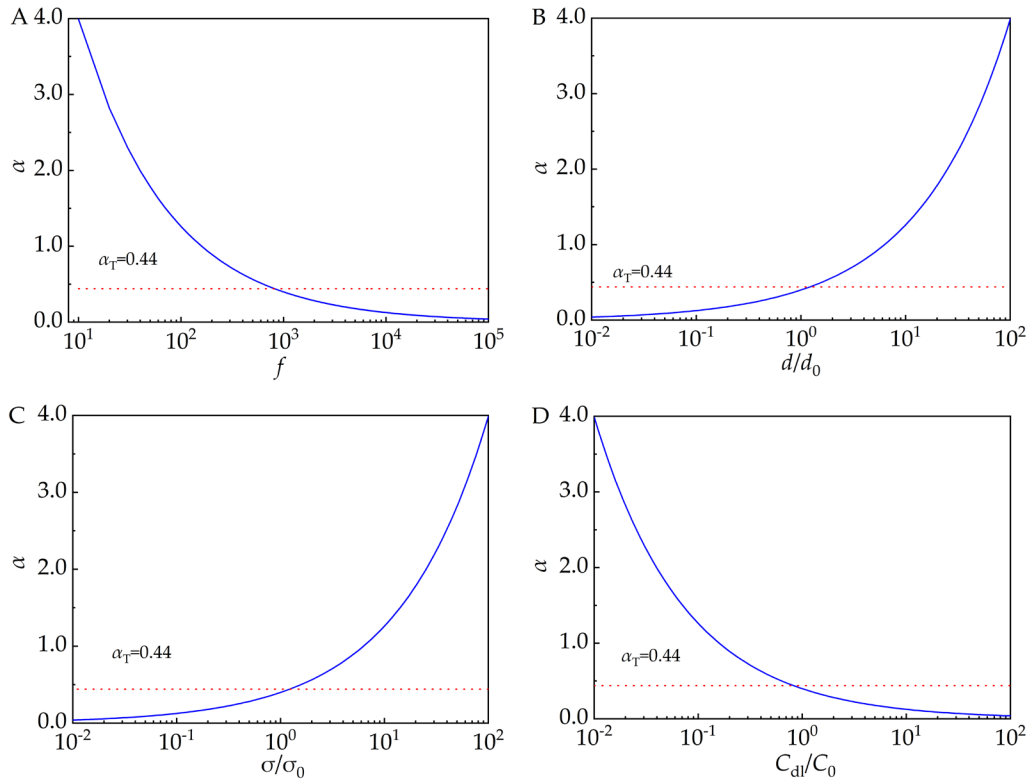


图3. 在默认参数条件下, 孔内电荷穿透率 α 随孔内外部参数的演变趋势。(A) α - f ; (B) α - d/d_0 ; (C) α - σ/σ_0 ; (D) α - C_{dl}/C_0 。

Fig. 3. Under default parameter conditions, the evolution trend plots of charge penetration rate in the single pore with respect to the observed frequency and pore internal parameters. (A) α - f ; (B) α - d/d_0 ; (C) α - σ/σ_0 ; (D) α - C_{dl}/C_0 .

面积恒定, 即激励信号电流密度设定为 j_{a0} 。

3.1. 观测频率对孔内电荷扩散的影响

单孔内部参数取表1中默认值, 观测频率 $f_0=0.1$ kHz、1.0 kHz、10.0 kHz, 下文将采用联合时频方法, 研究观测频率对孔内电荷扩散深度的影响。

通过仿真计算得到: (1) 时域响应考察孔内不同相对深度 $z=0, 0.25, 0.5, 0.75$ 和 1 处, 液相电位 $\phi(z, t)$ 和固液界面单位面积电流 $i_{dl}(z, t)$ 时域响应, 如图 4A-4F 所示; $|\dot{\phi}(z, t)|$ 和 $|i_{dl}(z, t)|$ 随 z 变化趋势, 如图 4G 和图 4H 所示。(2) 频域响应重点考察单孔复阻抗和复电容, 复阻抗 Nyquist 图如图 5A 所示, 复电容响应 Bode 图如图 5B 所示。(3) 基于仿真计算所得时频响应结果图 4 和图 5, 提取得到单孔时频响应特征参数, 如表 3 所示。

基于上述关于观测频率的计算结果, 可得单孔时频响应和电荷穿透率的如下规律:

1) 对液相电解质电位和流过固液界面电流的影响(图4)。当 $f_0=0.1$ kHz 时, $|\dot{\phi}(z)|$ 和 $|i_{dl}|$ 几乎不

随孔深相对位置 z 而变化; 当 $f_0=1.0$ kHz 时, $|\dot{\phi}(z)|$ 和 $|i_{dl}|$ 随着 z 增加而降低, 但降速较慢; 当 $f_0=10.0$ kHz 时, $|\dot{\phi}(z)|$ 和 $|i_{dl}|$ 随 z 增加而快速降低, 且降速较大, 在孔末端, $|\dot{\phi}(z)|$ 和 $|i_{dl}|$ 几乎为零。可见, f_0 愈大, $\phi(z, t)$ 和 $i_{dl}(z, t)$ 幅值随 z 增加而快速衰减, 换言之, 穿透率随 f_0 的增加而减小。

2) 对穿透深度 l_p 和穿透率 α 的影响(图5和表2)。 $f_0=0.1$ kHz、1.0 kHz、10.0 kHz 分别处于 Nyquist 图饱和区、临界区和扩散区。当 f_0 从 0.1 kHz 增加到 10.0 kHz 时, 低频极限电阻 R_L 、低频极限电容 C_{LF} 和特征频率 f_0 均保持不变, 然而, 穿透深度 l_p 从 7.57×10^{-7} m 减小到 7.57×10^{-8} m, 穿透率从 1.26 减小到 0.13, 即从有限扩散过渡到无限扩散。当 $f_0=f_0$ 时, 定义为穿透率临界值 $\alpha_T=0.44$ 。

由于转折频率反应孔的本征属性, 与外界因素无关, 因此, 穿透率的临界值 α_T 可作为孔内电荷半无限扩散和有限扩散的简洁判据, 在给定观测频率下, 当 $\alpha > 3\alpha_T$ 时, 孔内电荷为有限扩散 [23]; 当 $\alpha < \alpha_{T/3}$ 时, 孔内电荷为无限扩散。

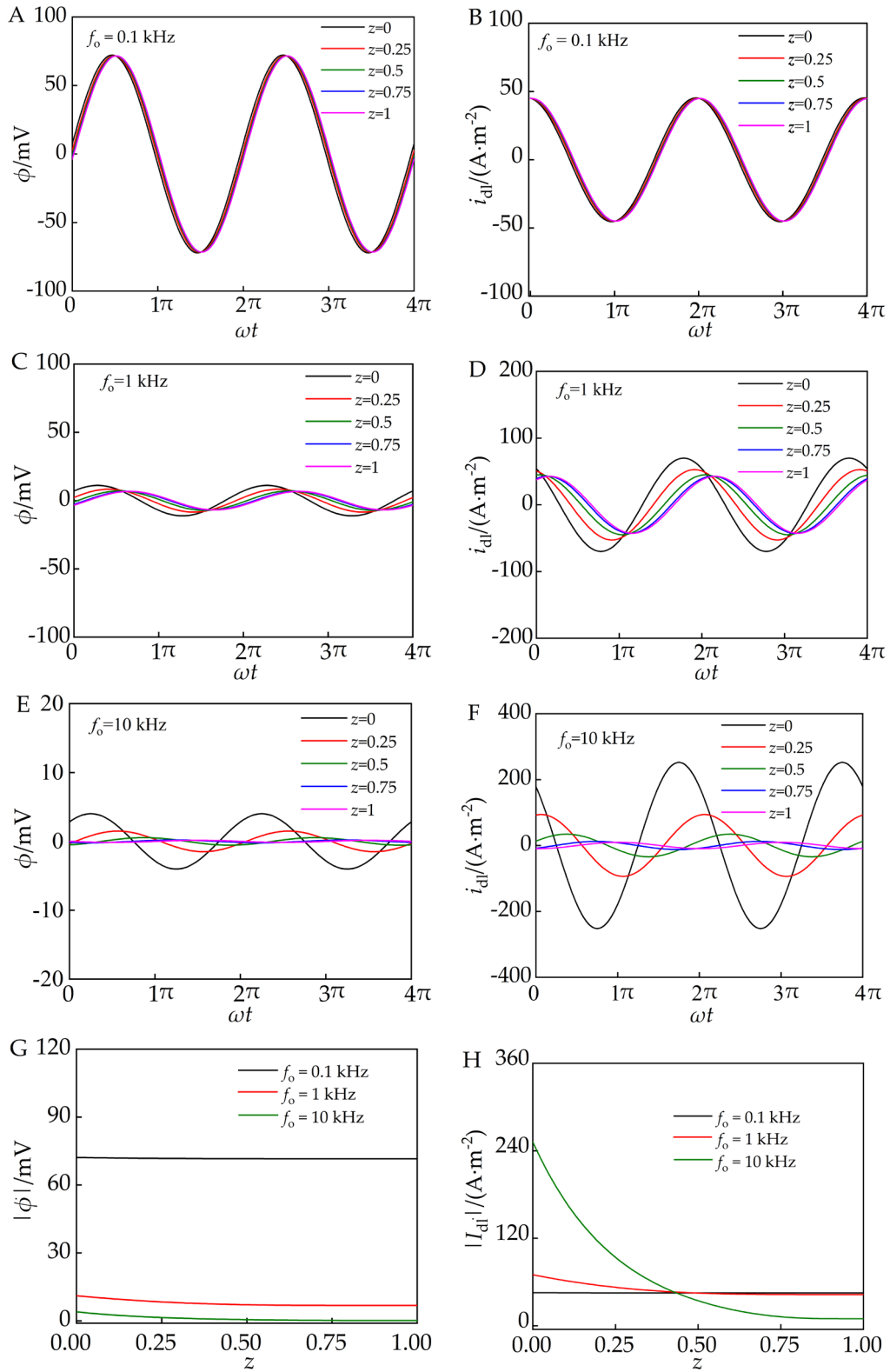


图 4. 不同频率复正弦电流激励下, $\phi(z,t)$ 和 $i_{dl}(z,t)$ 时域响应。(A) 在 $f=0.1$ kHz 时 $\phi(z,t)$; (B) 在 $f=0.1$ kHz 时 $i_{dl}(z,t)$; (C) 在 $f=1.0$ kHz 时 $\phi(z,t)$; (D) 在 $f=1.0$ kHz 时 $i_{dl}(z,t)$; (E) 在 $f=10.0$ kHz 时 $\phi(z,t)$; (F) 在 $f=10.0$ kHz 时 $i_{dl}(z,t)$; 在 $f=0.1$ kHz、1.0 kHz 和 10 kHz 时 (G) $|\phi| - z$ 和 (H) $|i_{dl}| - z$ 。

Fig. 4. Under a complex sinusoidal current excitation with different frequencies, the evolution trend plots of $\phi(z,t)$ and $i_{dl}(z,t)$. (A) $\phi(z,t)$ at $f=0.1$ kHz; (B) $i_{dl}(z,t)$ at $f=0.1$ kHz; (C) $\phi(z,t)$ at $f=1.0$ kHz; (D) $i_{dl}(z,t)$ at $f=1.0$ kHz; (E) $\phi(z,t)$ at $f=10.0$ kHz; (F) $i_{dl}(z,t)$ at $f=10.0$ kHz; (G) $|\phi| - z$ and (H) $|i_{dl}| - z$ at $f=0.1$ kHz, 1.0 kHz, and 10 kHz.

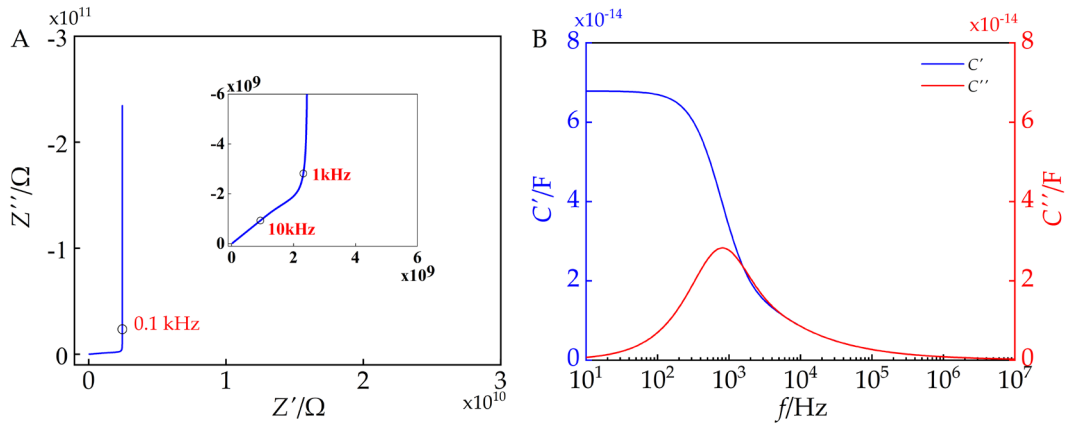


图 5. 单孔的频域响应。(A) Nyquist 图 $Z''-Z'$; (B) Bode 图 $C'-f$ 和 $C''-f$ 。这里，三个观测频率 $f_0=0.1$ kHz、1.0 kHz、10.0 kHz 分别位于单孔内电荷传导的饱和区、临界区和扩散区。

Fig. 5. Frequency-domain responses of the single pore. (A) Nyquist plot $Z''-Z'$; (B) Bode plot $C'-f$ and $C''-f$. Herein, three observed frequencies $f_0=0.1$ kHz、1.0 kHz、10.0 kHz are marked in the saturation region, critical region and diffusion region in Nyquist plot, respectively.

表 2. 单孔时频特征和电荷穿透率随 f_0 的演变趋势
Table 2. Time-frequency characteristics and charge penetration rate for the single pore with f_0

f_0/kHz	0.1	1	10
R_f/Ω	2.46×10^{-9}	2.46×10^{-9}	2.46×10^{-9}
C_{LF}/F	6.79×10^{-14}	6.79×10^{-14}	6.79×10^{-14}
f_0/Hz	808	808	808
τ_0/s	1.23×10^{-3}	1.23×10^{-3}	1.23×10^{-3}
l_p/m	7.57×10^{-7}	2.39×10^{-7}	7.57×10^{-8}
α	1.26	0.40	0.13

3.2. 孔结构参数对电荷扩散性质的影响

下文研究单孔内部参数对电荷扩散性质的影响，在时域响应分析时，观测频率 f_0 固定为 1.0 kHz 频域响应的频率范围设定为 10 Hz ~ 10^7 Hz。

3.2.1. 孔径 d

单孔内部参数取表 1 中默认值，观测频率 $f_0=1.0$ kHz 给定，下文采用联合时频方法研究 d 对孔内电荷扩散深度的影响。

在 1.0 kHz 复正弦电流激励下，通过数值计算可得：(1) 时域响应 $\phi(z,t)$ 和 $i_{dl}(z,t)$ 随 d 和 z 的变化趋势，如图 6A–6H 所示； $|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z)|$ 在不同 d 条件下随 z 的变化趋势，如图 6I 和 6J 所示。

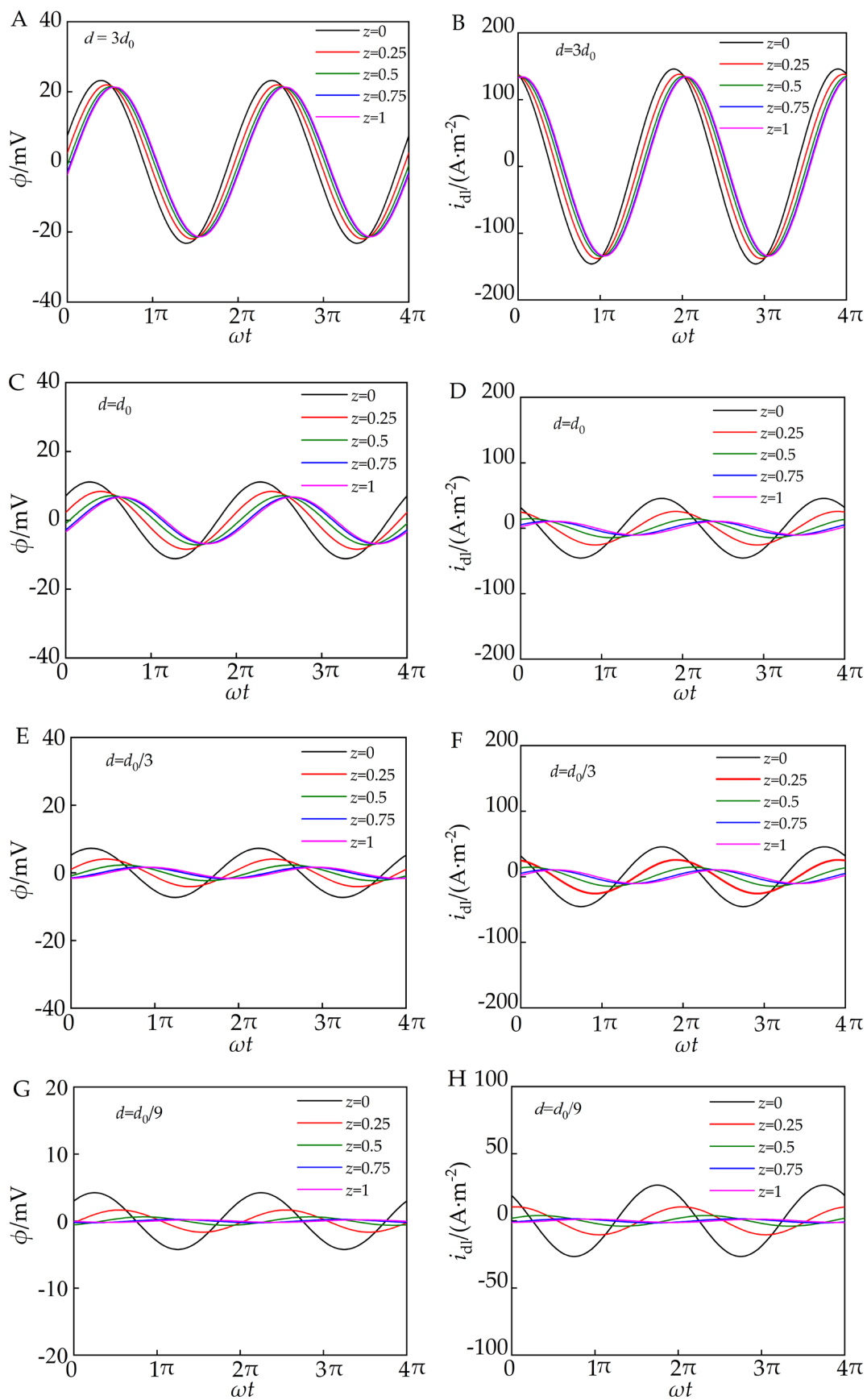
(2) 频域响应重点考察单孔复阻抗和复电容随孔径的演变趋势，复阻抗 Nyquist 图如图 7A 和 7B 所示，复电容 Bode 图如图 7C 和 7D 所示。(3) 基于数值计算所得图 6 和图 7 所示结果，提取得到单孔时频特征和电荷在孔中穿透率随孔径的演变趋势，如表 3 所示。

基于上述关于孔径的计算结果，可得单孔时频响应和电荷穿透率的如下规律：

1) 对液相电位和流过固液界面电流的影响(图 6)。当 $d=3d_0$ 时， $|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z,t)|$ 几乎不随孔深相对位置 z 而变化；当孔径减小至 d_0 时， $|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z)|$ 随 z 增加而缓慢降低；当孔径减小至 $d_0/9$ 时， $|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z)|$ 随 z 增加而快速降低，在孔末端 $|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z)|$ 几乎为零。可见，孔径愈小 $|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z)|$ 随 z 增加而衰减得愈快，换言之，孔径减小时孔内电荷从有限向半无限扩散过渡。

2) 对特征频率和穿透率的影响(图 7 和表 3)。当 $f_0=1.0$ kHz，单孔 ($d=3d_0$ 和 $d_0/9$) 内电荷扩散行为分别为有限扩散和半无限扩散，而单孔 ($d=d_0$ 和 $d_0/3$) 内电荷扩散行为大体介于有限扩散和半无限扩散之间。可见， f_0 固定时，孔径愈小，单孔的谱图愈可能体现为半无限扩散，这与时域分析结果一致。当 $d=1.22d_0$ 时 $\alpha=\alpha_T$ ，即为半无限扩散和有限扩散孔径临界值 $d_T=1.22d_0$ 。

基于穿透率的临界值 α_T ，同样可得出以孔径临界值 d_T 可作为孔内电荷半无限扩散和有限扩散的简洁判据，在给定的观测频率下，当 $d > 3d_T$ 时，孔内电荷扩散处于有限扩散；当 $d < d_T/3$ 时，孔内电荷扩散处于半无限扩散。



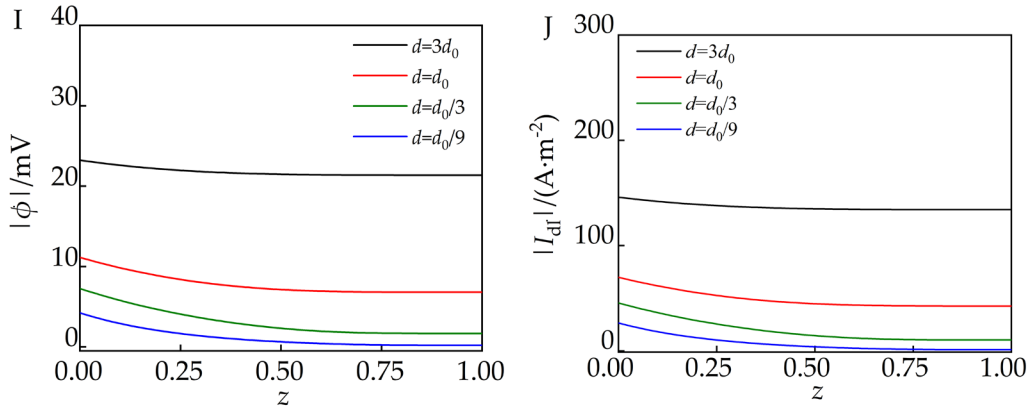


图 6. 在 1.0 kHz 复正弦电流激励下, $\phi(z,t)$ 和 $i_{dl}(z,t)$ 随 d 和 z 的演变趋势。(A) 在 $d=3d_0$ 时 $\phi(z,t)$; (B) 在 $d=3d_0$ 时 $i_{dl}(z,t)$; (C) 在 $d=d_0$ 时 $\phi(z,t)$; (D) 在 $d=d_0$ 时 $i_{dl}(z,t)$; (E) 在 $d=d_0/3$ 时 $\phi(z,t)$; (F) 在 $d=d_0/3$ 时 $i_{dl}(z,t)$; (G) 在 $d=d_0/9$ 时 $\phi(z,t)$; (H) 在 $d=d_0/9$ 时 $i_{dl}(z,t)$; 在 $d=3d_0, d_0, d_0/3$ 和 $d_0/9$ 时 (I) $|\phi| - z$ 和 (J) $|I_{dl}| - z$ 。
 Fig. 6. Under a complex sinusoidal current excitation at $f=1.0$ kHz, the time-domain responses of $\phi(z,t)$ and $i_{dl}(z,t)$ with respect to z . (A) $\phi(z,t)$ at $d=3d_0$; (B) $i_{dl}(z,t)$ at $d=3d_0$; (C) $\phi(z,t)$ at $d=d_0$; (D) $i_{dl}(z,t)$ at $d=d_0$; (E) $\phi(z,t)$ at $d=d_0/3$; (F) $i_{dl}(z,t)$ at $d=d_0/3$; (G) $\phi(z,t)$ at $d=d_0/9$; (H) $i_{dl}(z,t)$ at $d=d_0/9$; At $d=3d_0, d_0, d_0/3$ and $d_0/9$ (I) $|\phi| - z$ and (J) $|I_{dl}| - z$.

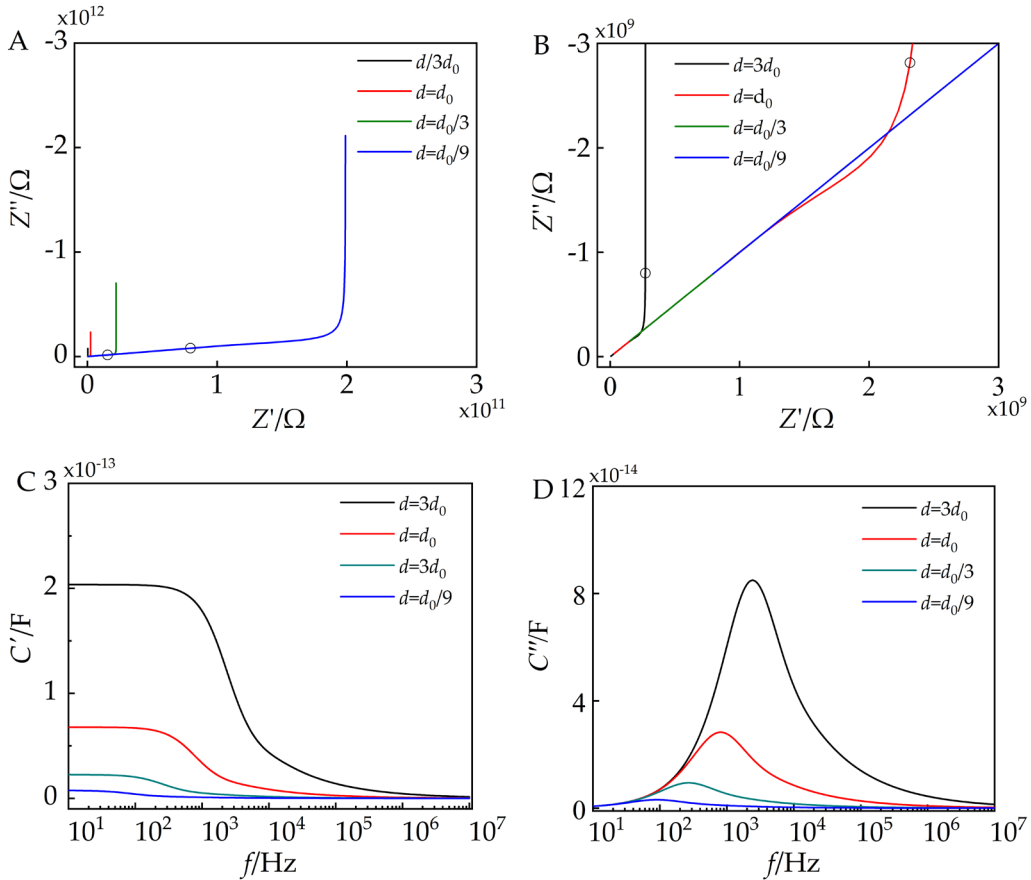


图 7. 单孔随 d 的频率响应。Nyquist 图 (A) $Z''-Z'$ 和 (B) $Z''-Z'$ 局部放大图; Bode 图 (C) $C'-f$ 和 (D) $C''-f$ 。
 Fig. 7. Frequency-domain responses of the single pore with respect to d . Nyquist plot (A) $Z''-Z'$ and (B) Enlarged view for $Z''-Z'$; Bode plots (C) $C'-f$ and (D) $C''-f$.

表 3. 单孔时频特征和电荷在孔中穿透率随 d 的演变趋势
Table 3. Time-frequency characteristics and charge penetration rate for the single pore with respect to d

d/d_0	3	1	1/3	1/9
R_L/Ω	2.73×10^8	2.46×10^9	2.21×10^{10}	1.99×10^{11}
C_{LF}/F	2.04×10^{-13}	6.79×10^{-14}	2.26×10^{-14}	7.54×10^{-15}
f_0/Hz	2424	808	269.3	89.8
τ_0/s	4.13×10^{-4}	1.23×10^{-3}	3.71×10^{-3}	1.11×10^{-2}
l_p/m	4.15×10^{-7}	2.39×10^{-7}	1.38×10^{-7}	7.98×10^{-8}
α	0.69	0.40	0.23	0.13

3.2.2. 液态电解质电导率 σ

单孔内部参数取表 1 中默认值, 观测频率 $f_0=1.0$ kHz 给定, 下文采用联合时频方法研究 σ 对孔内电荷扩散深度的影响。

在 1.0 kHz 复正弦电流激励下, 通过数值计算可得: (1) 时域响应 $\phi(z,t)$ 和 $i_{ai}(z,t)$ 随 σ 和 z 的变化趋势, 如图 8A–8H 所示; $|\phi(z)|$ 和 $|i_{ai}(z)|$ 在不同 σ 条件下随 z 的变化趋势, 如图 8I 和 8J 所示。

(2) 频域响应重点考察单孔复阻抗和复电容随 σ 的演变趋势, 复阻抗 Nyquist 图如图 9A 和 9B 所示, 复电容 Bode 图如图 9C 和 9D 所示。(3) 基于数值计算所得图 8 和图 9 所示结果, 提取得到单孔时频特征和电荷在孔中穿透率随 σ 的演变趋势, 如表 4 所示。

基于上述关于电解质电导率 σ 的计算结果, 可得单孔时频响应和电荷穿透率的如下规律:

1) 对液相电解质电位和流过固液界面电流的影响 (图 8)。当 $\sigma=3\sigma_0$ 时, $|\phi(z)|$ 和 $|i_{ai}(z)|$ 几乎不随 z 而变化; 当 σ 减小至 σ_0 时, $|\phi(z)|$ 和 $|i_{ai}(z)|$

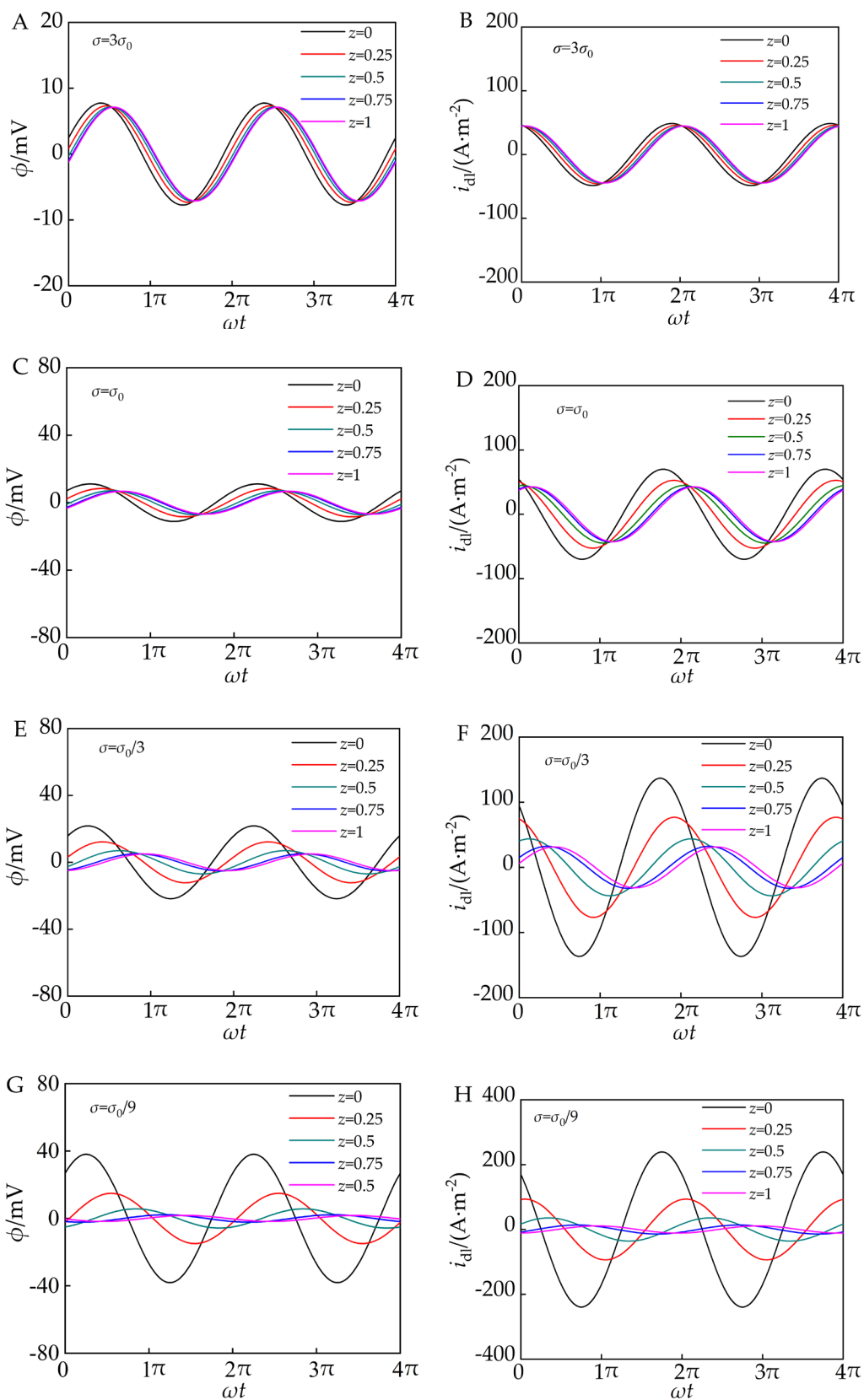
随 z 增加而缓慢降低; 当 σ 减小至 $\sigma_0/9$ 时, $|\phi(z)|$ 和 $|i_{ai}(z)|$ 随 z 增加而快速降低, 在孔末端 $|\phi(z)|$ 和 $|i_{ai}(z)|$ 几乎为零。可见, σ 愈小 $\phi(z,t)$ 和 $i_{ai}(z,t)$ 的幅值随 z 增加而衰减得愈快, 换言之, σ 减小时孔内电荷从有限扩散向半无限扩散过渡。

2) 对特征频率 f_0 和穿透率 α 的影响 (图 9 和表 3)。当 $f_0=1.0$ kHz 时, 单孔 ($\sigma=3\sigma_0$ 和 $\sigma=\sigma_0/9$) 内电荷扩散行为分别为有限扩散和半无限扩散, 而单孔 ($\sigma=\sigma_0$ 和 $\sigma=\sigma_0/3$) 内电荷扩散行为大体介于有限扩散和半无限扩散之间。可见, f_0 给定时, σ_0 愈小单孔谱图愈可能为半无限扩散, 这与时域分析结果一致。当 $\sigma=1.22\sigma_0$ 时 $\alpha=\alpha_T$, 即为半无限扩散和有限扩散的电解质电导率临界值 $\sigma=1.22\sigma_0$ 。

基于穿透率的临界值 α_T 同样可得出, 以电解质电导率临界值 σ_T 可作为孔内电荷半无限扩散和有限扩散的简洁判据, 在给定的观测频率下, 当 $\sigma > 3\sigma_T$ 时, 孔内电荷扩散处于有限扩散; 当 $\sigma < \sigma_T/3$ 时, 孔内电荷扩散处于半无限扩散。

表 4. 单孔时频 EIS 特征及电荷在孔中穿透率随 σ 的演变趋势
Table 4. Time-frequency characteristics and charge penetration rate for the single pore with respect to σ

σ/σ_0	3	1	1/3	1/9
R_L/Ω	8.19×10^8	2.46×10^9	7.37×10^9	2.21×10^{10}
C_{LF}/F	6.79×10^{-14}	6.79×10^{-14}	6.79×10^{-14}	6.79×10^{-14}
f_0/Hz	2424	808	269.3	89.8
τ_0/s	4.13×10^{-4}	1.24×10^{-3}	3.71×10^{-3}	1.11×10^{-2}
l_p/m	4.15×10^{-7}	2.39×10^{-7}	1.38×10^{-7}	7.98×10^{-8}
α	0.69	0.40	0.23	0.13



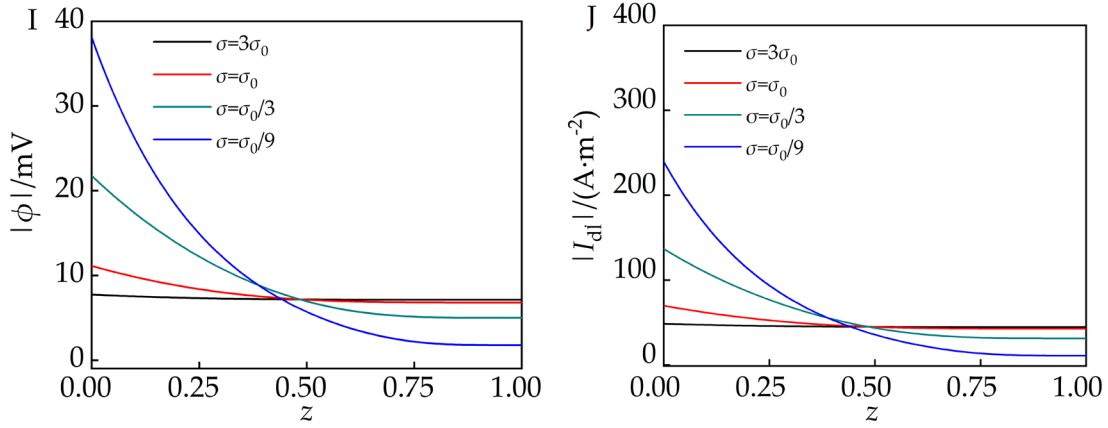


图 8. 在 1.0 kHz 复正弦电流激励下, $\phi(z,t)$ 和 $i_{dl}(z,t)$ 随 σ 和 z 的时域响应。(A) $\sigma=3\sigma_0$ 时 $\phi(z,t)$; (B) $\sigma=3\sigma_0$ 时 $i_{dl}(z,t)$; (C) $\sigma=\sigma_0$ 时 $\phi(z,t)$; (D) 在 $\sigma=\sigma_0$ 时 $i_{dl}(z,t)$; (E) $\sigma=\sigma_0/3$ 时 $\phi(z,t)$; (F) $\sigma=\sigma_0/3$ 时 $i_{dl}(z,t)$; (G) $\sigma=\sigma_0/9$ 时 $\phi(z,t)$; (H) $\sigma=\sigma_0/9$ 时 $i_{dl}(z,t)$ $\sigma=3\sigma_0$, σ_0 , $\sigma_0/3$ 和 $\sigma_0/9$ 时, (I) $|\phi|-z$ 和 (J) $|I_{dl}|-z$.
 Fig. 8. Under a complex sinusoidal current excitation at $f=1.0$ kHz, the time-domain responses of $\phi(z,t)$ and $i_{dl}(z,t)$ with respect to σ and z . (A) $\phi(z,t)$ at $\sigma=3\sigma_0$; (B) $i_{dl}(z,t)$ at $\sigma=3\sigma_0$; (C) $\phi(z,t)$ at $\sigma=\sigma_0$; (D) $i_{dl}(z,t)$ at $\sigma=\sigma_0$; (E) $\phi(z,t)$ at $\sigma=\sigma_0/3$; (F) $i_{dl}(z,t)$ at $\sigma=\sigma_0/3$; (G) $\phi(z,t)$ at $\sigma=\sigma_0/9$; (H) $i_{dl}(z,t)$ at $\sigma=\sigma_0/9$; At $\sigma=3\sigma_0$, σ_0 , $\sigma_0/3$ and $\sigma_0/9$ (I) $|\phi|-z$ and (J) $|I_{dl}|-z$.

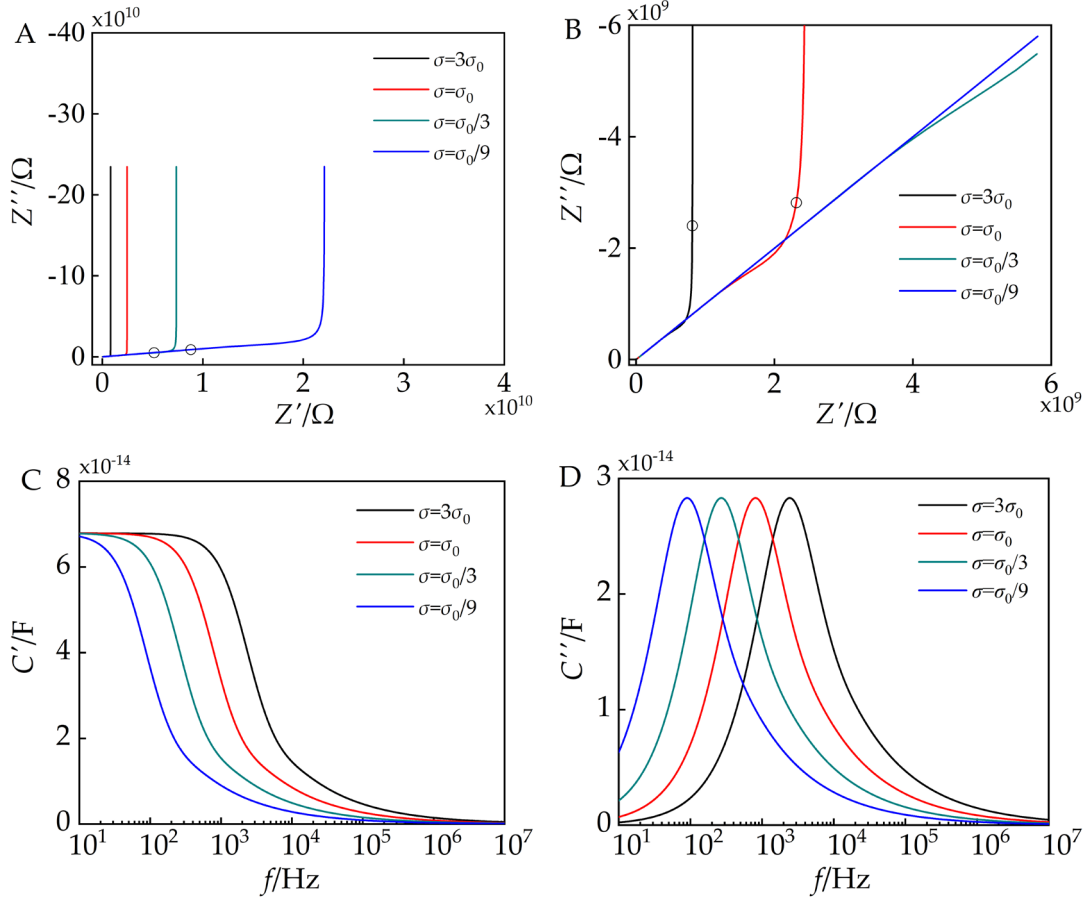


图 9. 单孔随 σ 频率响应。Nyquist 图 (A) $Z'-Z''$ 和 (B) $Z'-Z''$ 局部放大图; Bode 图 (C) $C'-f$ 和 (D) $C''-f$.
 Fig. 9. Frequency-domain responses of the single pore with respect to σ Nyquist plot (A) $Z'-Z''$ and (B) Enlarged view for $Z'-Z''$; Bode plots (C) $C'-f$ and (D) $C''-f$.

3.2.3. 固液界面单位面积电容 C_{dl}

单孔内部参数取表 1 中默认值，观测频率 $f_0=1.0$ kHz 给定，下文采用联合时频方法研究 C_{dl} 对孔内电荷扩散深度的影响。

在 1.0 kHz 复正弦电流激励下，通过数值计算可得：（1）时域响应 $\phi(z,t)$ 和 $i_{dl}(z,t)$ 随 C_{dl} 和 z 的变化趋势，如图 10A–H 所示； $|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z)|$ 在不同 C_{dl} 条件下随 z 的变化趋势，如图 10I 和 J 所示。（2）频域响应重点考察单孔复阻抗和复电容随 C_{dl} 的演变趋势，复阻抗 Nyquist 图如图 11A 所示，复电容 Bode 图如图 11B 和 C 所示。（3）基于数值计算所得图 10 和图 11 所示结果，提取得到单孔时频特征和电荷在孔中穿透率随 C_{dl} 的演变趋势，如表 5 所示。

基于上述关于 C_{dl} 的计算结果，可得单孔时频响应和电荷穿透率的如下规律：

1) 对液相电解质电位和流过固液界面电流的影响（图 10）。当 $C_{dl}=C_0/4$ 时， $|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z)|$ 几乎不随 z 而变化；当 C_{dl} 增加至 C_0 和 $4C_0$ 时，

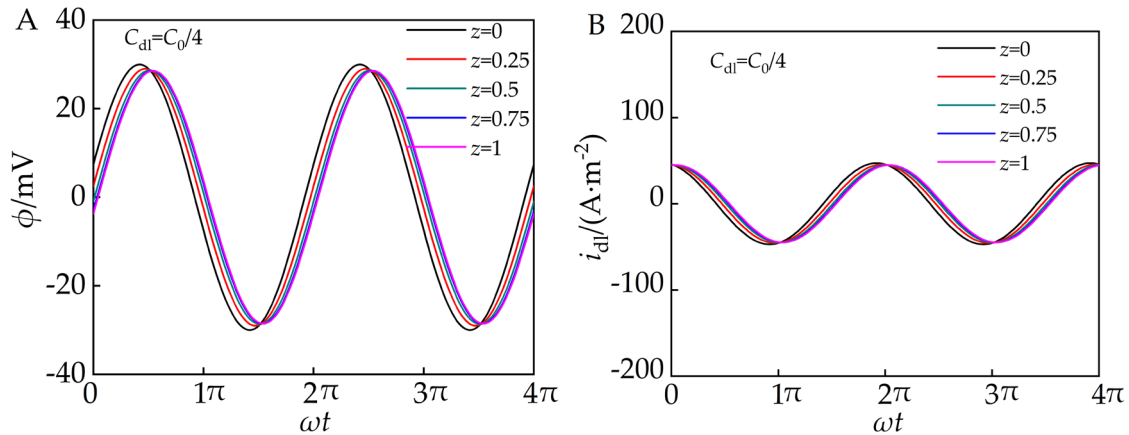
$|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z)|$ 随 z 增加而缓慢降低；当 C_{dl} 增加至 $16C_0$ 时， $|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z)|$ 随 z 增加而快速降低，在孔末端 $|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z)|$ 几乎为零。可见， C_{dl} 愈大， $|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z)|$ 随 z 增加而衰减得愈快，换言之，即 C_{dl} 增加时孔内电荷从有限向半无限扩散过渡。

2) 对特征频率 f_0 和穿透率 α 的影响（图 11 和表 5）。当 $f_0=1.0$ kHz 时，单孔 ($C_{dl}=C_0/4$ 和 $16C_0$) 内电荷扩散行为分别为有限扩散和半无限扩散，而单孔 ($C_{dl}=C_0$ 和 $4C_0$) 内电荷扩散行为大体介于有限扩散和半无限扩散之间。可见， f_0 给定时， C_{dl} 愈大，单孔愈可能为半无限扩散，这与时域分析结果一致。当 $C_{dl}=0.82C_0$ 时 $\alpha=\alpha_T$ ，即为半无限扩散和有限扩散的 C_{dl} 临界值 $C_T=0.82C_0$ 。

基于穿透率的临界值 α_T 同样可得出，以固液界面单位面积电容临界值 C_T 作为孔内电荷半无限扩散和有限扩散的简洁判据，在给定的观测频率下，当 $C_{dl}<C_T/3$ 时，孔内电荷扩散处于有限扩散；当 $C_{dl}>3C_T$ 时，孔内电荷扩散处于半无限扩散。

表 5. 单孔时频特征和电荷穿透率随 C_{dl} 的演变趋势
Table 5. Time-frequency characteristics and charge penetration rate for the single pore with respect to C_{dl}

C_{dl}/C_0	1/4	1	4	16
R_L/Ω	2.46×10^9	2.46×10^9	2.46×10^9	2.46×10^9
C_{LF}/F	1.70×10^{-14}	6.79×10^{-14}	2.71×10^{-13}	1.03×10^{-12}
f_0/Hz	3232	808	202	50.5
τ_0/s	3.09×10^{-4}	1.23×10^{-3}	4.95×10^{-3}	1.98×10^{-2}
l_p/m	4.79×10^{-7}	2.40×10^{-7}	1.20×10^{-7}	5.98×10^{-8}
α	0.80	0.40	0.20	0.10



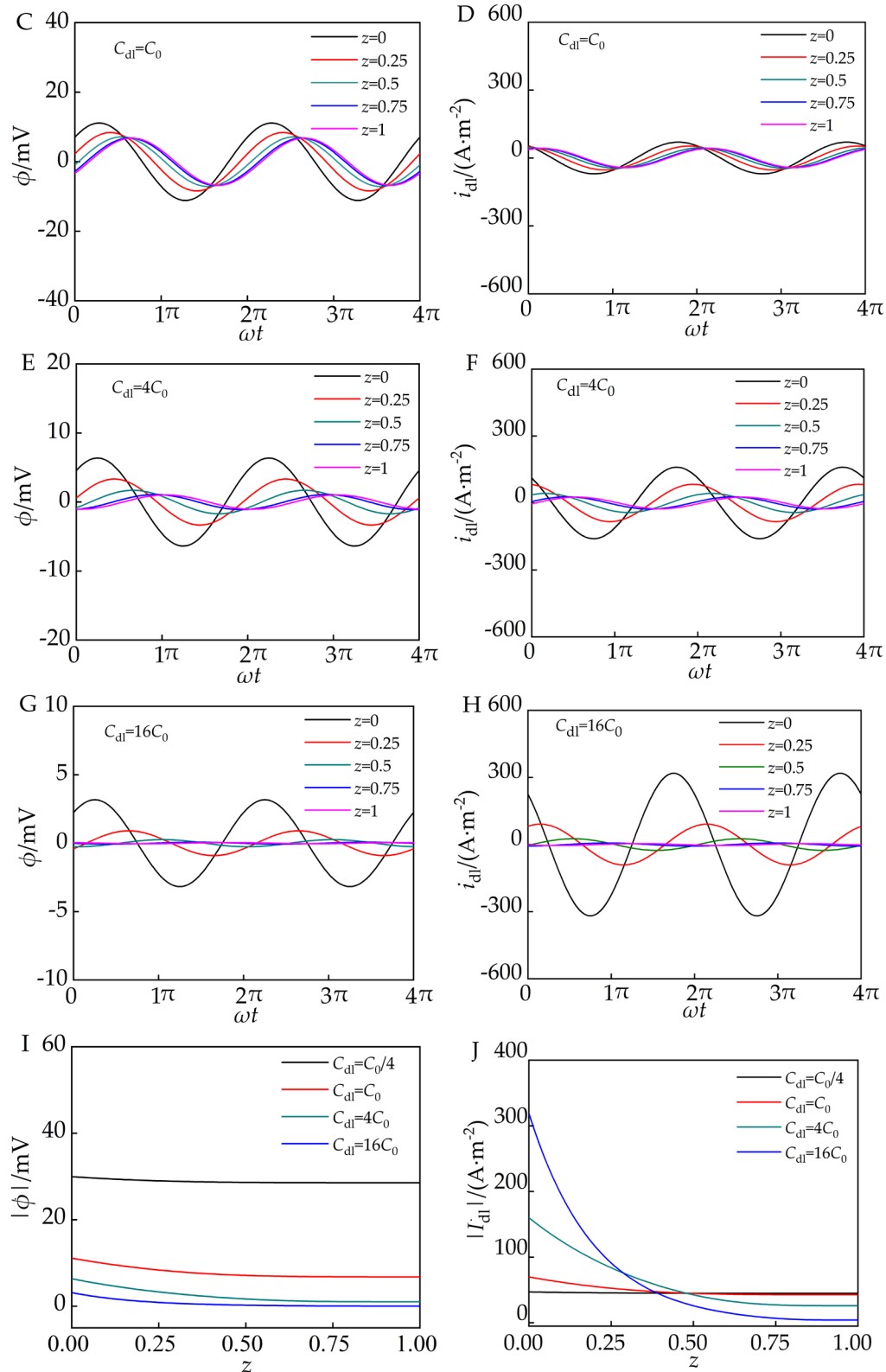


图 10. 在 1.0 kHz 复正弦电流激励下, $\phi(z,t)$ 和 $i_{dl}(z,t)$ 随 C_{dl} 和 z 的时域响应。(A) $C_{dl}=C_0/4$ 时 $\phi(z,t)$; (B) $C_{dl}=C_0/4$ 时 $i_{dl}(z,t)$; (C) $C_{dl}=C_0$ 时 $\phi(z,t)$; (D) $C_{dl}=C_0$ 时 $i_{dl}(z,t)$; (E) $C_{dl}=4C_0$ 时 $\phi(z,t)$; (F) $C_{dl}=4C_0$ 时 $i_{dl}(z,t)$; (G) $C_{dl}=16C_0$ 时 $\phi(z,t)$; (H) $C_{dl}=16C_0$ 时 $i_{dl}(z,t)$; $C_{dl}=C_0/4, C_0, 4C_0$ 和 $16C_0$ 时 (I) $|\phi| - z$ 和 (J) $|i_{dl}| - z$.

Fig. 10. Under a complex sinusoidal current excitation at $f=1.0$ kHz, the time-domain responses of $\phi(z,t)$ and $i_{dl}(z,t)$ with respect to z . (A) $\phi(z,t)$ at $C_{dl}=C_0/4$; (B) $i_{dl}(z,t)$ at $C_{dl}=C_0/4$; (C) $\phi(z,t)$ at $C_{dl}=C_0$; (D) $i_{dl}(z,t)$ at $C_{dl}=C_0$; (E) $\phi(z,t)$ at $C_{dl}=4C_0$; (F) $i_{dl}(z,t)$ at $C_{dl}=4C_0$; (G) $\phi(z,t)$ at $C_{dl}=16C_0$; (H) $i_{dl}(z,t)$ at $C_{dl}=16C_0$; At $C_{dl}=C_0/4, C_0, 4C_0$, and $16C_0$; (I) $|\phi| - z$ and (J) $|i_{dl}| - z$.

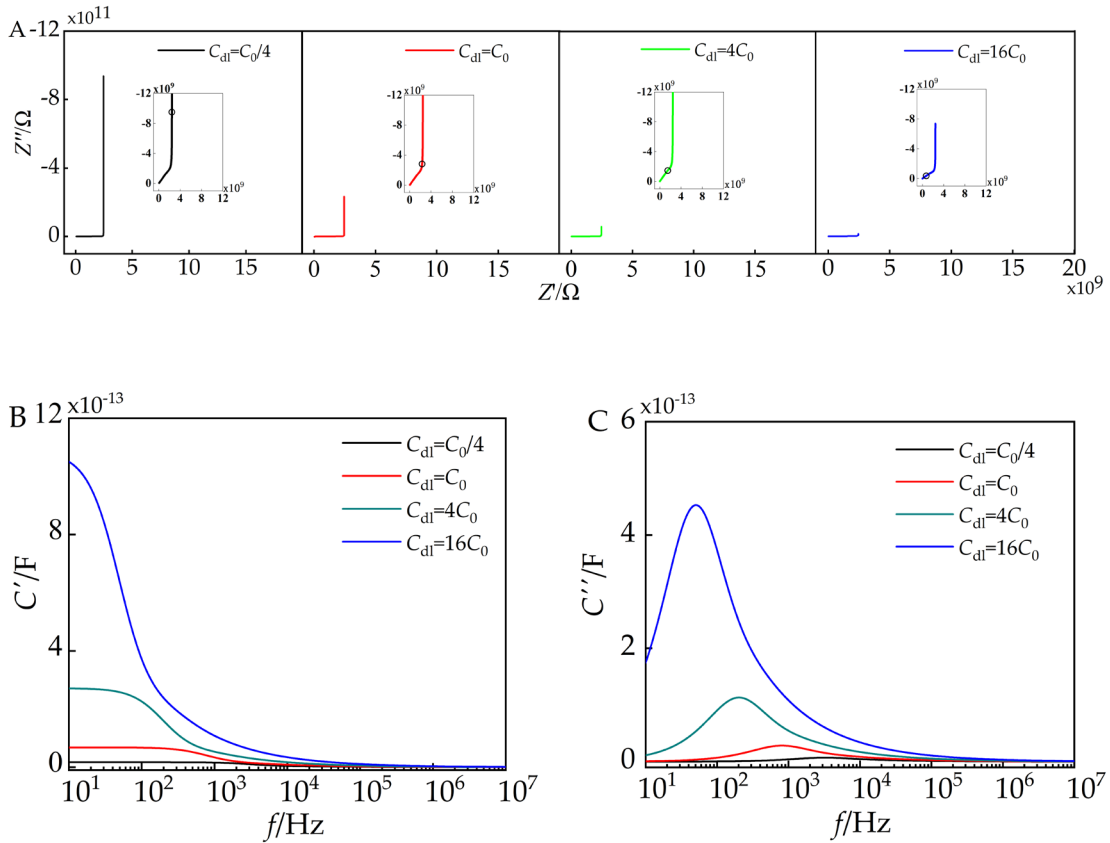


图 11. 单孔频率响应随 C_{dl} 演变趋势。Nyquist 图 (A) $Z''-Z'$; Bode 图 (B) $C'-f$ 和 (C) $C''-f$ 。
Fig. 11. Frequency-domain responses of the single pore with respect to C_{dl} . Nyquist plot (A) $Z''-Z'$; Bode plots (B) $C'-f$ and (C) $C''-f$.

3.2.4. 孔长 L

单孔内部参数取表 1 中默认值, 观测频率 $f_0=1.0$ kHz 给定, 下文采用联合时频方法研究 L 对孔内电荷扩散深度的影响。

在 1.0 kHz 复正弦电流激励下, 通过数值计算可得: (1) 时域响应 $\phi(z,t)$ 和 $i_{dl}(z,t)$ 随 L 和 z 的变化趋势, 如图 12A–12H 所示; $|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z)|$ 在不同 L 条件下随 z 的变化趋势, 如图 12I 和 12J 所示。(2) 频域响应重点考察单孔复阻抗和复电容随 L 的演变趋势, 复阻抗 Nyquist 图如图 13A 和 13B 所示, 复电容 Bode 图如图 13C 和 13D 所示。(3) 基于数值计算所得图 12 和图 13 所示结果, 提取得到单孔时频特征和电荷在孔中穿透率随的演变趋势, 如表 6 所示。

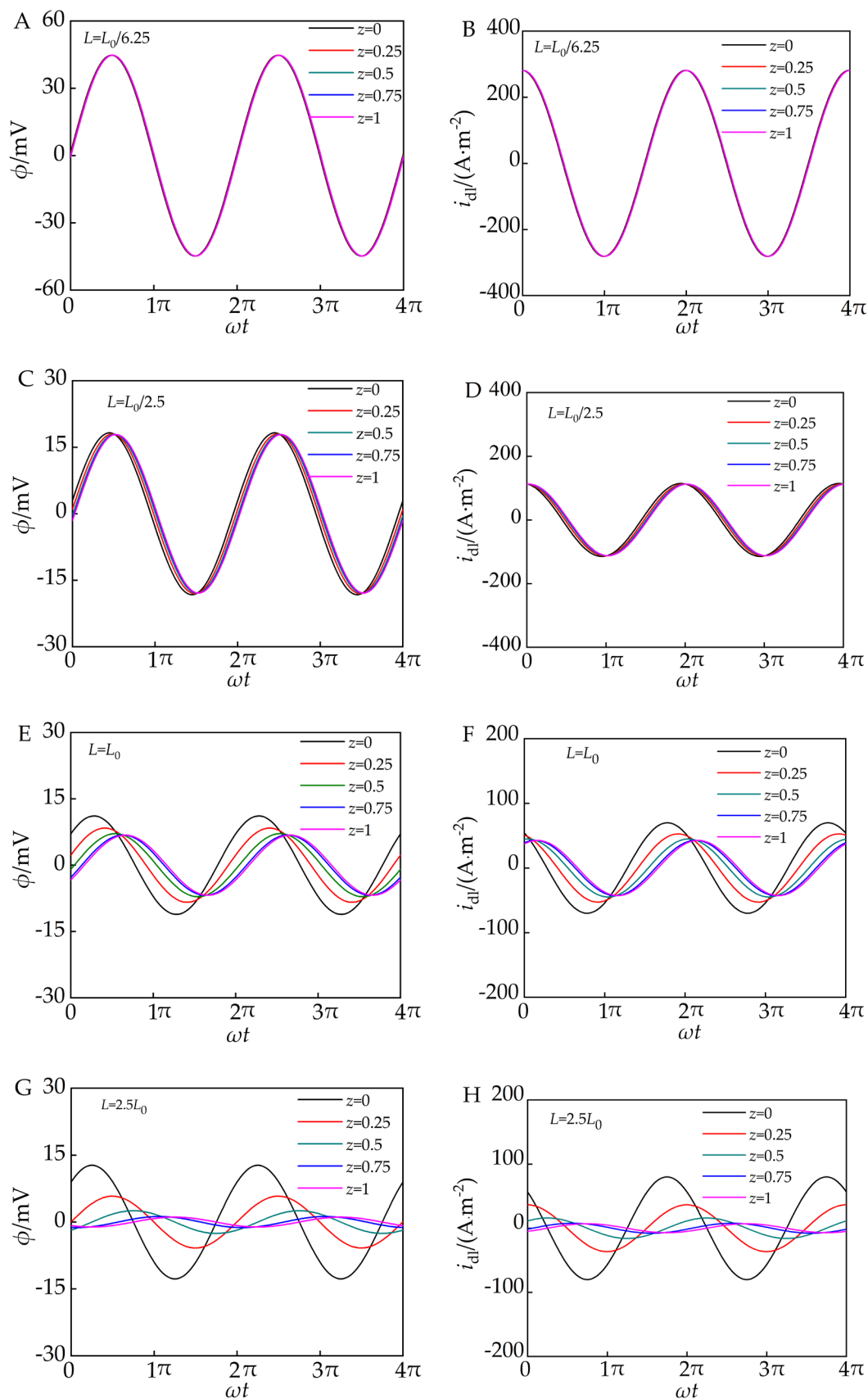
基于上述关于孔长 L 的计算结果, 可得单孔时频响应和电荷穿透率的如下规律:

1) 对液相电解质电位和流过固液界面电流的影响 (图 12)。当 $L=L_0/6.25$ 时, $|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z)|$ 几乎不随 z 而变化; 当 L 增加至

$L_0/2.50$ 和 L_0 时, $|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z)|$ 随 z 增加而缓慢降低; 当 L 增加至 $2.50L_0$, $|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z)|$ 随 z 增加而快速降低, 在孔末端和几乎为零。可见, L 愈大, $|\phi(z)|$ 和 $|i_{dl}(z)|$ 随 z 增加而衰减得愈快, 换言之, L 增加时孔内电荷从有限向半无限扩散过渡。

2) 对特征频率和穿透率的影响 (图 13 和表 6)。当 $f_0=1.0$ kHz 时, 单孔 ($L=L_0/6.25$ 和 $2.50L_0$) 内电荷扩散行为分别为有限 / 半无限扩散, 而单孔 ($L=L_0/2.50$ 和 L_0) 内电荷扩散行为大体介于有限 / 半无限扩散之间。可见, f_0 给定时, L 愈大单孔愈可能体现为半无限扩散, 与时域分析一致。当 $L=0.81L_0$ 时 $\alpha=\alpha_T$, 此值为半无限扩散和有限扩散临界值 $L_T=0.81L_0$ 。

基于穿透率的临界值 α_T 同样可得出, 以孔长临界值 L_T 作为孔内电荷半无限扩散和有限扩散的简洁判据, 在给定的观测频率下, 当孔长 $L<L_T/3$ 时, 孔内电荷扩散处于有限扩散; 当孔长 $L>3L_T$ 时, 孔内电荷扩散处于半无限扩散。



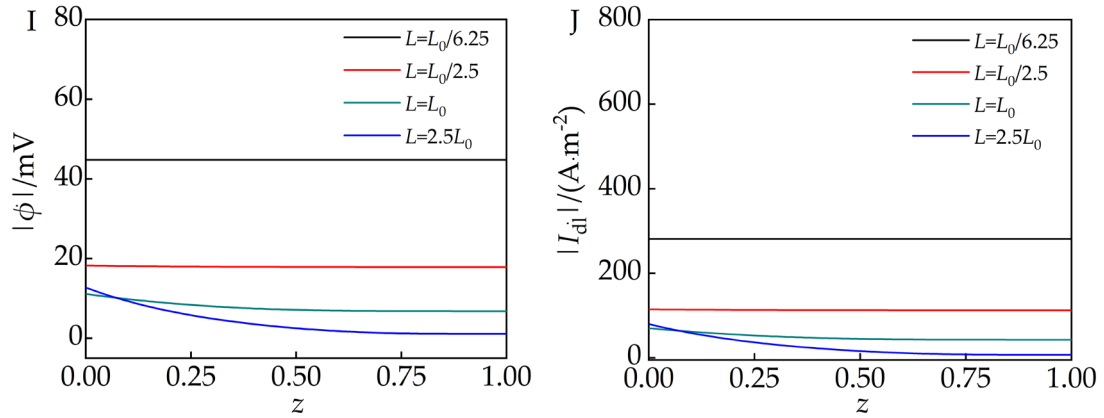


图 12. 在 1.0 kHz 复正弦电流激励下, 单孔 $\phi(z,t)$ 和 $i_{dl}(z,t)$ 随 L 和 z 的时域响应。(A) $L=L_0/6.25$ 时 $\phi(z,t)$; (B) $L=L_0/6.25$ 时 $i_{dl}(z,t)$; (C) $L=L_0/2.50$ 时 $\phi(z,t)$; (D) $L=L_0/2.50$ 时 $i_{dl}(z,t)$; (E) $L=L_0$ 时 $\phi(z,t)$; (F) $L=L_0$ 时 $i_{dl}(z,t)$; (G) $L=2.50L_0$ 时 $\phi(z,t)$; (H) $L=2.50L_0$ 时 $i_{dl}(z,t)$; $L=L_0/6.25$ 、 $L_0/2.50$ 、 L_0 和 $2.50L_0$ 时 (I) $|\phi| - z$ 和 (J) $|I_{dl}| - z$.

Fig. 12. Under a complex sinusoidal current excitation at $f=1.0\text{kHz}$, the pore time-domain responses of $\phi(z,t)$ and $i_{dl}(z,t)$ with respect to L and z . (A) $\phi(z,t)$ at $L=L_0/6.25$; (B) $i_{dl}(z,t)$ at $L=L_0/6.25$; (C) $\phi(z,t)$ at $L=L_0/2.50$; (D) $i_{dl}(z,t)$ at $L=L_0/2.50$; (E) $\phi(z,t)$ at $L=L_0$; (F) $i_{dl}(z,t)$ at $L=L_0$; (G) $\phi(z,t)$ at $L=2.5L_0$; (H) $i_{dl}(z,t)$ at $L=2.5L_0$; At $L=L_0/6.25$ 、 $L_0/2.50$ 、 L_0 and $2.50L_0$ (I) $|\phi| - z$ and (J) $|I_{dl}| - z$.

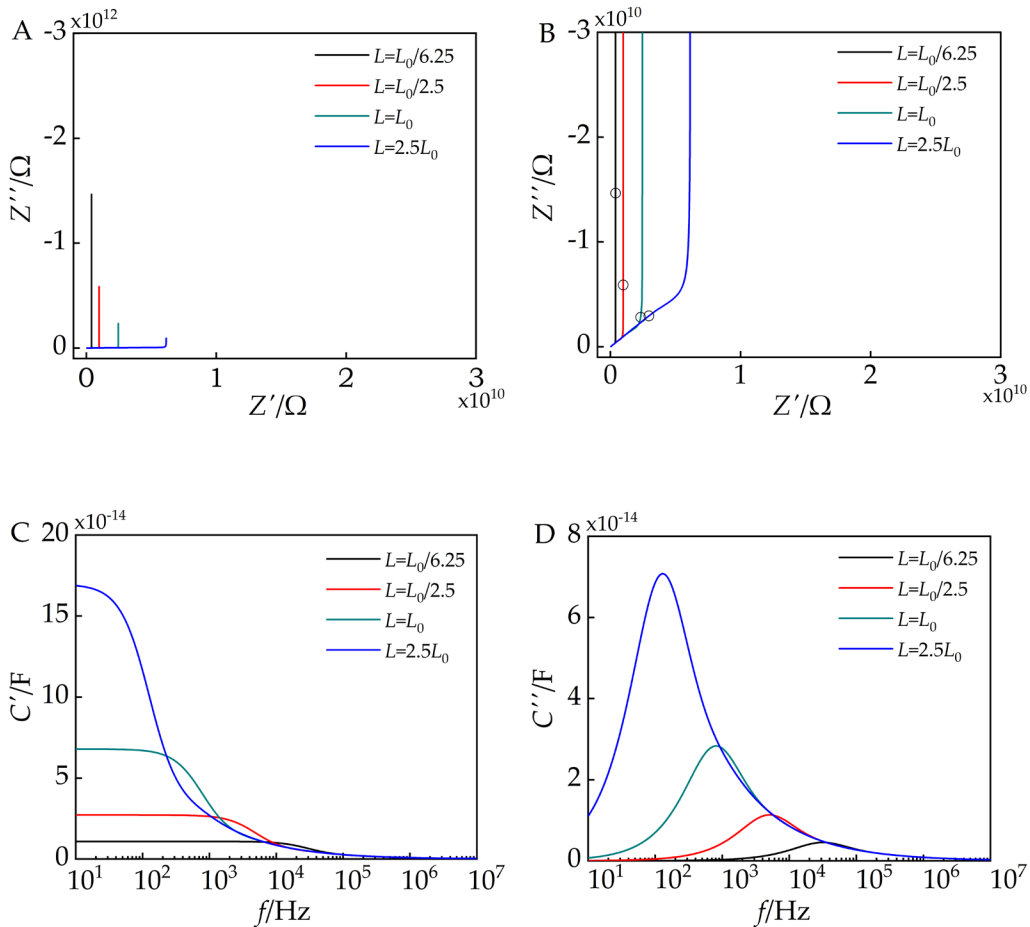


图 13. 单孔随频率响应。Nyquist 图 (A) $Z''-Z'$ 和 (B) 局部放大图; Bode 图 (C) $C'-f$ 和 (D) $C''-f$ 。

Fig. 13. Frequency-domain responses of the single pore with respect to . Nyquist plot (A) $Z''-Z'$ and (B) Enlarged view for $Z''-Z'$; Bode plots (C) $C'-f$ and (D) $C''-f$.

表 6. 单孔时频特征和电荷穿透率随 L 的演变趋势
Table 6. Time-frequency characteristics and charge penetration rate for the single pore with respect to L

L/L_0	1/6.25	1/2.50	1.0	2.50
R_L/Ω	3.93×10^8	9.82×10^8	2.46×10^9	6.14×10^9
C_{LF}/F	1.09×10^{-14}	2.71×10^{-14}	6.79×10^{-14}	1.70×10^{-13}
f_0/Hz	3.16×10^4	5.05×10^3	8.08×10^2	1.29×10^2
τ_0/s	3.17×10^{-5}	1.98×10^{-4}	1.23×10^{-3}	7.73×10^{-3}
l_p/m	2.39×10^{-7}	2.39×10^{-7}	2.39×10^{-7}	2.39×10^{-7}
α	2.49	1	0.40	0.16

4. 结论与展望

4.1. 结论

本文以单孔中电荷穿透率为例，在复正弦电流激励下，建立单孔的时域响应和频域响应解析解，由此，定义了电荷扩散行为的时频特征，包括特征频率 f_0 、观测频率 f_o 、穿透深度 l_p 和穿透率 α 。并从联合时频域视角，定量分析了观测频率、孔径、液态电解质电导率、固液界面电容和孔长对孔内电荷穿透率的影响，本研究取得如下主要成果：

(1) 单孔内电荷扩散行为处于有限扩散还是半无限扩散，不仅取决于孔的内在参数，而且依赖于其观测频率。当观测频率足够低时，孔内电荷扩散行为均将回归有限扩散，反之则孔内电荷扩散行为均将回归半无限扩散。(2) 孔径和液态电解质电导率对孔内电荷扩散行为的作用效果相同，当它们的值增加时，有利于孔内电荷扩散行为进入有限扩散，反之，有利于孔内电荷扩散行为进入半无限状态。(3) 固液界面单位面积电容对孔内电荷扩散行为的作用效果与孔径和电解质电导率作用效果相反，当其值减小时，有利于孔内电荷扩散行为进入有限扩散，反之，有利于孔内电荷扩散行为进入半无限状态。(4) 孔长对孔内电荷扩散行为的作用效果与固液界面单位面积电容趋势相同，但是其影响程度并不相同，这是因为穿透率 $\propto 1/L$ ，而 $\alpha \propto (1/C_{dl})^{0.5}$ 。(5) 定义了穿透率临界值 α_T ，以此为基础，分别定义了孔径、电解质电导率、界面单位面积电容和孔长等参数的临界值 d_T 、 σ_T 、 C_T 和 L_T ，可作为孔内电荷半无限扩散和有限扩散的简洁判据。

频域分析把单孔视作整体，考察了不同频率下电荷传输特性；时域分析把单孔视作分布参数系统，考察不同空间点电荷随时间的演变。联合时频分析实现了信息融合，最终殊途同归。总之，在面对复杂多孔电极电化学系统时，本文不仅成功建立了单孔内部参数和观测频率与穿透率通用性数学公式，而且有力地证明了联合时频方法可提高复杂电化学系统诊断的可靠性。

4.2. 展望

本文以单孔中电荷穿透深度和电流空间分布为例，系统阐述了联合时频分析的基本原理和详细步骤，由此得到了孔内电荷半无限扩散和有限扩散的简洁判据。从理论上，建立多孔电极的时域响应与频域响应的内在联系；从实验上，实现多孔电极的时域响应与频域响应的信息融合，这仍然需要进一步的探索。

参考文献 (References):

- [1] González A, Goikolea E, Barrena J A, Mysyk R. Review on supercapacitors: technologies and materials[J]. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 2016, 58: 1189–1206.
- [2] Raza W, Ali F, Raza N, Luo Y, Kim K H, Yang J, Kumar S, Mehmood A, Kwon E E. Recent advancements in supercapacitor technology[J]. *Nano Energy*, 2018, 52: 441–473.
- [3] Salanne M, Rotenberg B, Naoi K, Kaneko K, Taberna P L, Grey C P, Dunn B, Simon P. Efficient storage mechanisms for building better supercapacitors[J]. *Nat. Energy*, 2016, 1(6): 16070.
- [4] Jadhav P R, Suryawanshi M P, Dalavi D S, Patil D S, Jo E A, Kolekar S S, Wali A A, Karanjkar M M, Kim J Hyeok, Patil P S. Design and electro-synthesis of 3-D nanofibers of MnO_2 thin films and their application in high performance supercapacitor[J]. *Electrochim. Acta*, 2015, 176: 523–532.

- [5] Sonai Muthu N, Gopalan M. Polyethylene glycol-assisted growth of Ni₃S₄ closely packed nanosheets on Ni-foam for enhanced supercapacitor device[J]. *J. Solid State Electrochem.*, 2019, 23(10): 2937–2950.
- [6] Wang H, Forse A C, Griffin J M, Trease N M, Trognko L, Taberna P L, Simon P, Grey C P. *In situ* NMR spectroscopy of supercapacitors: Insight into the charge storage mechanism[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(50): 18968–18980.
- [7] Chen J, Lee P S. Electrochemical supercapacitors: From mechanism understanding to multifunctional applications[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2021, 11(6): 2003311.
- [8] Kurzweil P, Chwistek M. Electrochemical stability of organic electrolytes in supercapacitors: Spectroscopy and gas analysis of decomposition products[J]. *J. Power Sources*, 2008, 176(2): 555–567.
- [9] Lin Z, Taberna P L, Simon P. Advanced analytical techniques to characterize materials for electrochemical capacitors[J]. *Curr. Opin. Electrochem.*, 2018, 9: 18–25.
- [10] Ciucci F. Modeling electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Curr. Opin. Electrochem.*, 2019, 13: 132–139.
- [11] Bi S, Banda H, Chen M, Niu L, Chen M Y, Wu T Z, Wang J S, Wang R X, Feng J M, Chen T Y, Dincă M, Kornyshev A A, Feng G. Molecular understanding of charge storage and charging dynamics in supercapacitors with MOF electrodes and ionic liquid electrolytes[J]. *Nat. Mater.*, 2020, 19(5): 552–558.
- [12] Zhang L Y, Shi D W, Liu T, Jaroniec M, Yu J G. Nickel-based materials for supercapacitors[J]. *Mater. Today*, 2019, 25: 35–65.
- [13] Lazanas A Ch, Prodromidis M I. Electrochemical impedance spectroscopy — A tutorial[J]. *ACS Meas. Sci. Au*, 2023, 3(3): 162–193.
- [14] Allagui A, Fouda M E, Elwakil A, Psychalinos C. Time-domain response of supercapacitors using their impedance parameters and fourier series decomposition of the excitation signal[J]. *J. Electroanal. Chem.*, 2023, 947: 117751.
- [15] Barsoukov E, Macdonald R J. *Impedance spectroscopy: Theory, experiment, and applications*[M]. USA: Wiley-Interscience, 2005.
- [16] Lasia A. *Electrochemical impedance spectroscopy and its applications*[M]. New York: Springer, 2014.
- [17] Wang X X, Zhou Z Z, Shan Q, Zhang Z M, Huang J, Liu Y W, Chen S L. Porous-electrode theory of lithium ion battery: old paradigm and new challenge[J]. *J. Electrochem.*, 2020, 26(5): 596–606.
- [18] Ji W X, Wang G W, Wang Q, Bai L J, Qu D Y. Porous electrodes in electrochemical energy storage systems[J]. *J. Electrochem.*, 2020, 26(5): 576–595.
- [19] Li X, Huang Q A, Li W H, Bai Y X, Wang J, Liu Yang, Zhao Y F, Wang J, Zhang J J. Fundamentals of electrochemical impedance spectroscopy for macrohomogeneous porous electrodes[J]. *J. Electrochem.*, 2021, 27(5): 467–497.
- [20] De Levies R. On porous electrodes in electrolyte solutions[J]. *Electrochim. Acta*, 1963, 8(10): 751–780.
- [21] De Levies R. On porous electrodes in electrolyte solutions-IV[J]. *Electrochim. Acta*, 1964, 9(9): 1231–1245.
- [22] Candy J P, Fouilloux P, Keddad M, Takenouti H. The characterization of porous electrodes by impedance measurements[J]. *Electrochim. Acta*, 1981, 26(8): 1029–1034.
- [23] Keiser H, Beccu K D, Gutjahr M A. Abschätzung der porstruktur poröser elektroden aus impedanzmessungen[J]. *Electrochim. Acta*, 1976, 21(8): 539–543.
- [24] Linneen N, Delnick F, Islam S Z, Dешmane V G, Bhavre R. Application of the macrohomogeneous line model for the characterization of carbon aerogel electrodes in capacitive deionization[J]. *Electrochim. Acta*, 2019, 301: 1–7.
- [25] Paasch G, Micka K, Gersdorf P. Theory of the electrochemical impedance of macrohomogeneous porous electrodes[J]. *Electrochim. Acta*, 1993, 38(18): 2653–2662.
- [26] Song H K, Hwang H Y, Lee K H, Dao L H. The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes[J]. *Electrochim. Acta*, 2000, 45(14): 2241–2257.
- [27] Yoo H D, Jang J H, Ryu J H, Park Y, Oh S M. Impedance analysis of porous carbon electrodes to predict rate capability of electric double-layer capacitors[J]. *J. Power Sources*, 2014, 267: 411–420.
- [28] Li W H, Huang Q A, Li Y, Bai Y, Wang N, Wang J, Hu Y M, Zhao Y F, Li X F, Zhang J J. Capacitive energy storage from single pore to porous electrode identified by frequency response analysis[J]. *J. Energy Chem.*, 2023, 77: 384–405.
- [29] El Brouji H, Vinassa J M, Briat O, Bertrand N, Woïrgard E. Ultracapacitors self discharge modelling using a physical description of porous electrode impedance[C]. El Brouji H, IEEE Vehicle Power and Propulsion Conference, China: IEEE, 2008, 1–6.
- [30] Meyers J P, Doyle M, Darling R M, Newman J. The impedance response of a porous electrode composed of intercalation particles[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2000, 147(8): 2930.
- [31] Siroma Z, Fujiwara N, Yamazaki S, Asahi M, Nagai T, Ioroi T. Mathematical solutions of comprehensive variations of a transmission-line model of the theoretical impedance of porous electrodes[J]. *Electrochim. Acta*, 2015, 160: 313–322.
- [32] Zhuang Q C, Yang Z, Zhang L, Cui Y H. Research progress on diagnosis of electrochemical impedance spectroscopy in lithium ion batteries[J]. *Prog. Chem.*, 2020, 32(06): 761–791.
- [33] Johnson A M, Newman J. Desalting by means of porous carbon electrodes[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1971, 118(3): 510–517.
- [34] Gomadam P M, Weidner J W, Zawodzinski T A, Saab A P. Theoretical analysis for obtaining physical properties of composite electrodes[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(8): E371.
- [35] Huang Q A, Li W H, Tang Z P, Zhang F Z, Li A J, Zhang J J. Fundamentals of electrochemical impedance spectroscopy[J]. *Chin. J. Nat.*, 2020, 42(1): 12–26.
- [36] Nguyen T T, Demortière A, Fleutot B, Delobel B, Delacourt C, Cooper S J. The electrode tortuosity factor: Why the conventional tortuosity factor is not well suited for quantifying transport in porous Li-ion battery electrodes and what to use instead[J]. *npj Comput. Mater.*, 2020, 6(1): 123.
- [37] Honda K, Rao T N, Tryk D A, Fujishima A, Watanabe M, Yasui K, Masuda H. Impedance characteristics of the nanoporous honeycomb diamond electrodes for electrical double-layer capacitor applications[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2001, 148(7): A668.
- [38] Siroma Z, Sato T, Takeuchi T, Nagai R, Ota A, Ioroi T. AC impedance analysis of ionic and electronic conductivities in electrode mixture layers for an all-solid-state lithium-ion battery[J]. *J. Power Sources*, 2016, 316: 215–223.
- [39] Bisquet J, Garcia-Belmonte G, Fabregat-Santiago F, Compte A. Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes[J]. *Electrochem. Commun.*, 1999, 1(9): 429–435.
- [40] Wang D W, Li F, Liu M, Lu G Q, Cheng H M. Mesopore-aspect-ratio dependence of ion transport in rod-type ordered mesoporous carbon[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2008, 112(26): 9950–9955.
- [41] Huang Q A, Li Y, Tsay K C, Sun C, Changping Yang, Zhang L, Zhang J. Multi-scale impedance model for supercapacitor porous electrodes: Theoretical prediction and experimental validation[J]. *J. Power Sources*, 2018, 400: 69–86.
- [42] Musiani M, Orazem M, Tribollet B, Vivier V. Impedance

- of blocking electrodes having parallel cylindrical pores with distributed radii[J]. *Electrochim. Acta*, 2011, 56(23): 8014–8022.
- [43] Huang J, Zhang J. Theory of impedance response of porous electrodes: simplifications, inhomogeneities, non-stationarities and applications[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2016, 163(9): A1983–A2000.
- [44] Yuan X, Wang H, Colinsun J, Zhang J. AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis—A review[J]. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2007, 32(17): 4365–4380.
- [45] Tang Y, Zhang J, Song C, Liu H, Zhang J, Wang H, Mackinnon S, Peckham T, Li J, Mcdermid S, Kozak P. Temperature dependent performance and *in situ* AC impedance of high-temperature PEM fuel cells using the Nafion-112 membrane[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153(11): A2036.
- [46] Wagner N, Gülzow E. Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell[J]. *J. Power Sources*, 2004, 127(1–2): 341–347.
- [47] Brett D J L, Atkins S, Brandon N P, Vesovic V, Vasileiadis N, Kucernak A. Localized impedance measurements along a single channel of a solid polymer fuel cell[J]. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2003, 6(4): A63.
- [48] Iranzo A, Muñoz M, Pino Fco J, Rosa F. Non-dimensional analysis of PEM fuel cell phenomena by means of AC impedance measurements[J]. *J. Power Sources*, 2011, 196(9): 4264–4269.
- [49] Jang J H, Oh S M. Complex capacitance analysis of porous carbon electrodes for electric double-layer capacitors[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2004, 151(4): A571.
- [50] Li Y, Yang W M, Huang Q A, Li W H, Li X F, Zhang J J. Simulation of warburg impedance spectra under finite diffusion boundary conditions for porous energy electrode materials[J]. *J. Xi'an Univ. Technol.*, 2019, 35(2): 138–146.
- [51] Jang J H, Yoon S, Ka B H, Jung Y H, Oh S M. Complex capacitance analysis on leakage current appearing in electric double-layer capacitor carbon electrode[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2005, 152(7): A1418.
- [52] Taberna P L, Simon P, Fauvarque J F. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2003, 150(3): A292.
- [53] Itagaki M, Suzuki S, Shitanda I, Watanabe K. Electrochemical impedance and complex capacitance to interpret electrochemical capacitor[J]. *Electrochemistry*, 2007, 75(8): 649–655.
- [54] Huang J, Gao Y, Luo J, Wang S, Li C, Chen S, Zhang J. Editors' Choice-Review-Impedance response of porous electrodes: Theoretical framework, physical models and applications[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 2020, 167(16): 166503.

Joint Time-Frequency Analysis: taking Charge Penetration Depth and Current Spatial Distribution in the Single Pore as An Example

Nan Wang, Qiu-An Huang*, Weiheng Li*, Yuxuan Bai, Jiujun Zhang*

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

Abstract

In recent years, joint time-frequency analysis has once again become a research hotspot. Supercapacitors have high power density and long service life, however, in order to balance between power density and energy density, two key factors need to be considered: (i) the specific surface area of the porous matrix; (ii) the electrolyte accessibility to the intra-pore space of porous carbon matrix. Electrochemical impedance spectra are extensively used to investigate charge penetration ratio and charge storage mechanism in the porous electrode for capacitance energy storage. Furthermore, similar results could be obtained by different methods such as stable-state analysis in the frequency domain and transient analysis in the time domain. In this work, a joint time-frequency analysis method is proposed to study the charge penetration depth and current spatial distribution in the pore. In detail, the following work has been carried out: (i) Excited by a complex sinusoidal current, the analytical solutions in the time domain and the frequency domain for the single pore are resolved, and the time-frequency characteristics describing the charge diffusion behavior are defined. (ii) Using the joint time-frequency method, the influences of the internal and external parameters on the charge penetration ratio in the single pore are quantitatively analyzed, and the evolution trend between the finite and semi-infinite diffusion of the charge inside the single pore is revealed. (iii) Based on the critical value of the penetration rate, the critical value of the internal parameters of the single pore is defined as well, and the semi-infinite diffusion and finite diffusion of the charge inside the pore are judged. Based on the above analyses, it can be seen that the frequency domain analysis regards the single pore as a whole and examines the charge transfer characteristics at different frequencies; however, the time domain analysis regards the single pore as a distributed parameter system, examining the evolution of charges at different spatial locations over time. Joint time-frequency analysis successfully completes information fusion and ultimately achieves the same goal. Furthermore, the joint time-frequency method can improve the reliability of diagnosis for the complicated porous electrode in electrochemical systems. In a word, the joint time-frequency analysis method proposed in this paper can achieve the information fusion for complex physio-chemical processes, which not only achieves the similar insights with different efforts, but also improves the diagnosis reliability for the complicated porous electrode in the electrochemical energy systems.

Keywords: Joint time-frequency analysis; Single pore; Charge penetration depth; Current spatial distribution; Semi-infinite diffusion; Finite length diffusion