Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Matošević, Ana

Undergraduate thesis / Završni rad

2015

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:213127

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek



Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Preddiplomski studij kemije

Ana Matošević

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija

Mentorica: doc.dr.sc.Martina Medvidović- Kosanović

Osijek, 2015.godine

SADRŽAJ

SAŽETAK 1
1. ELEKTRIČNA IMPEDANCIJA 3
2. PIKAZ ELEKTRIČNE IMPEDANCIJE 4
2.1. Prikaz impedancije u kartezijanskim koordinatama 4
2.2. Prikaz impedancije u trigonometrijskom obliku 5
2.3. Prikaz impedancije u polarnim koordinatama 5
2.4. Izračunavanje impedancije 6
2.5. Izračunavanje struje 6
2.6. Izračunavanje napona 7
3. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA 8
3.1. Povijest elektrokemijske impedancijske spektroskopije 9
3.2. Zašto spektroskopija? 9
4. TEMELJI ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE 10
4.1. Mjerenje impedancije 11
4.1.1. Metode mjerenja impedancije 12
4.1.2. Impedancijski spektri , IS 13
4.2. Modeliranje IS-a 18
4.2.1. Modeliranje IS-a putem EEC-a 18
4.3. Matematičko prilagođavanje 25
5. PRINCIP METODE ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE 26
6. PRIMJENA ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE 28
6.1. EIS za karakterizaciju elektrokemijskih kondenzatora i superkondenzatora 29
6.2. EIS za karakterizaciju galvanskih članaka (baterija) 32
6.3. EIS za karakterizaciju gorivnih članaka 35
7. ZAKLJUČAK 39

SAŽETAK

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) je pouzdana i nedestruktivna metoda pogodna za mjerenja u elektrokemijskim sustavima. EIS je vrlo moćna tehnika koja se koristi u sve većem broju različitih područja , zbog vrlo jednostavne primjene, koja se sastoji od: mjerenja impedancijskog spektra, modeliranja, matematičkog prilagođavanja i ekstrakcije parametara. Unaprijeđenjem računalnih programa za analizu podataka impedancije u ovisnosti o frekvenciji, te potenciostata, metoda je potpuno automatizirana i danas ima vrlo široko područje primjene vezano uz različite elektrodne procese. Neke primjene EIS metode su utvrđivanje brzine reakcija, određivanje kapaciteta, vodljivosti, te debljine sloja i prisutnosti pora i raspuklina na ispitivanom uzorku. S obzirom da EIS može poslužiti za karakterizaciju svojstava površina i mase svih materijala (vodiča, izolatora, poluvodiča i ionskih medija), metoda je pogodna kod ispitivanja materijala u većini industrija.

Ključne riječi: elektrokemijska impedancija, spektar, elektrokemijska impedancijska spektroskopija

ABSTRACT

Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) is a reliable and nondestructive method suitable for measurements in electrochemical systems. EIS is a very powerful technique which is used in a growing number of different areas, because of a very simple application which consists of: measuring the impedance spectrum, modeling, mathematical adjustment and parameter extraction. Since the advancement of analysis software and potentiostat, the method is fully automated and today has a wide range of applications related to the different electrode processes. Some applications of EIS method include determining the reaction rate, determination of capacity, conductivity, thickness and presence of pores and cracks in the sample examined. Given that the EIS can be used to characterize the surface properties and mass of all types of materials (conductors, insulators, semiconductors and ionic medium), the method is suitable for testing materials in most industries.

Key words : electrochemical impedance, spectra, electrochemical impedance spectroscopy

1. ELEKTRIČNA IMPEDANCIJA

Nalik na električni otpor koji je mjera suprostavljanja prolasku istosmjerne električne struje kroz strujni krug, električna impedancija je mjera suprostavljanja prolasku izmjenične struje kroz strujni krug. Otpor prolasku struje je kod električnih vodiča i otpora u normalnim okolnostima jednak i za istosmjernu i za izmjeničnu struju (eventualne razlike nastupaju za dovoljno visoke frekvencije izmjenične struje). Odnosi struje, napona i otpora u istosmjernim strujnim krugovima definirani su Ohmovim zakonom gdje je otpor nekog elementa određen omjerom pada napona na njemu i struje koja prolazi kroz njega te uzrokuje taj pad napona:

$$\mathbf{R}=\frac{\boldsymbol{U}}{\boldsymbol{I}} \quad (1.1)$$

Međutim, ukoliko se u strujni krug uključe i kondenzatori i/ili zavojnice, dakle elementi koji imaju reaktivni otpor odnsno električnu reaktanciju, Ohmov zakon se mora posredstvom Fourierove transformacije, odnosno Laplaceove transformacije za s=jω, izraziti u području kružne frekvencije jω:

$$\mathbf{Z}\ (\mathbf{j\omega})=\frac{\boldsymbol{U}\ (\boldsymbol{j\omega})}{\boldsymbol{I}\ (\boldsymbol{j\omega})} \quad (1.2)$$

gdje su $\boldsymbol{U}$ i $\boldsymbol{I}$ vektori napona, odnosno struje u kompleksnoj ravnini, a $\boldsymbol{Z}$ je električka impedancija. Pojednostavljeno, transformacijom napona, struja, otpora i reaktancija, dakle cijelog strujnog kruga, iz domene vremena u domenu kružne frekvencije, zaustavlja se u proizvoljnom trenutku vremena rotacija vektora napona i struje (fazora). Omjer apsolutnih vrijednosti napona i struje (amplituda napona, odnosno struje) određuje tada apsolutnu vrijednost ili modul impedancije, a razlika u faznim kutevima daje argument impedancije. Uobičajeno je u takvom prikazu vektor napona izvora postavljati na realnu os kompleksne ravnine i tek nakon toga odrediti položaj vektora struje. Impedancija se također prikazuje u kompleksnoj ravnini kao vektor određene dužine i argumenta, tj. faznog kuta, pri čemu se otpor kao realni dio impedancije postavlja na realnu os kompleksne ravnine, a reaktancija kao imaginarni dio impedancije na imaginarnu os kompleksne ravnine. U samom računu impedancija idealnog otpora jednaka je otporu za istosmjernu struju, tj. ZR = R a zavojnicama i kondenzatorima dodjeljuje se čisto imaginarni «reaktivni otpor» ili reaktancija

$$\mathbf{ZL = XL = j\omega L} \quad (1.3)$$

$$\mathbf{ZC = XC =}\frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{j\omega C}} \quad (1.4)$$

2. PRIKAZ ELEKTRIČNE IMPEDANCIJE

2.1. Prikaz impedancije u kartezijanskim koordinatama

Impedancija je kompleksna veličina i može se prikazati na više načina. Impedancija serijskog otpora *R* i induktiviteta *L*, na primjer, u kartezijanskim koordinatama prikazuje se u obliku

$$\mathbf{Z = R + j\omega L} \quad (2.1.1)$$

a impedancija serijskog spoja otpora *R* i kapaciteta *C* u obliku

$$\mathbf{Z = R + \frac{1}{j\omega C}} \quad (2.1.2)$$

Prikaz u kartezijanskim koordinatama praktičan je kada treba naći rezultantnu impedanciju serijskog spoja više impedancija, te je općenito

$$\mathbf{Z = Z_1+Z_2+...Z_n=(R_1+R_2+...R_n) + (X_1+X_2+....X_n)=R+X} \quad (2.1.3)$$

gdje se sukladno računu u kompleksnom području odvojeno zbrajaju realni dijelovi svih impedancija, te čine realni dio $\boldsymbol{R}$ rezultantne impedancije $\boldsymbol{Z}$, a suma imaginarnih dijelova svih impedancija čini imaginarni dio $\boldsymbol{X}$ impedancije $\boldsymbol{Z}$.

Rezultantna impedancija za paralelni spoj, na primjer otpora R i induktiviteta L, određena je sa:

$$\mathbf{\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{j\omega L}} \quad (2.1.4)$$

a rezultantna impedancija većeg broja paralelno spojenih impedancija sa :

$$\mathbf{\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + ...\frac{1}{Z_n}} \quad (2.1.5)$$

Rezultantna impedancija mješovitih paralelno/serijskih spojeva složenijih strujnih krugova izračunava se na način da se najprije ustanove impedancije u pojedinim granama (serijski spoj impedancija), da se nakon toga ustanove veličine admitancija pojedinih paralelno spojenih grana, da se admitancije zbroje u kompleksnom području i nađe rezultantna admitancija, te da se konačno nađe rezultantna impedancija promatranog dijela mreže, koja je jednaka inverznoj rezultantnoj admitanciji ($\boldsymbol{Z}$=1/$\boldsymbol{Y}$). Na taj način se rješava dio po dio mreže sve dok se ne nađe konačna nadomjesna impedancija cjelokupnog strujnog kruga.

2.2. Prikaz impedancije u trigonometrijskom obliku

Impedancija se, kao i svaki kompleksni broj, može prikazati i u trigonometrijskom obliku. Impedancija prikazana u kartezijanskim koordinatama kao

$$\mathbf{Z = R + j\omega L} \quad (2.2.1)$$

poprima u trigonometrijskom oblik određen izrazom

$$\mathbf{Z = |}\boldsymbol{Z}\mathbf{|(\cos \varphi + j \sin \varphi)} \quad (2.2.2)$$

gdje je $|\boldsymbol{Z}|$ modul kompleksne impedancije određen sa

$$|\boldsymbol{Z}| = \sqrt{\boldsymbol{Z}\boldsymbol{Z}^*} = \sqrt{\boldsymbol{R}^2 + (\boldsymbol{\omega L})^2} \quad (2.2.3)$$

dok je argument impedancije određen sa

$$\boldsymbol{\varphi} = \mathbf{arctan}\left(\frac{\boldsymbol{\omega L}}{\boldsymbol{R}}\right) \quad (2.2.4)$$

ili općenito za bilo koji drugi slučaj:

$$|\boldsymbol{Z}| = \sqrt{\boldsymbol{Z}\boldsymbol{Z}^*} = \sqrt{\boldsymbol{R}^2 + (|\boldsymbol{X}|)^2} \quad (2.2.5)$$

$$\boldsymbol{\varphi} = \mathbf{arctan}\left(\frac{\boldsymbol{X}}{\boldsymbol{R}}\right) \quad (2.2.6)$$

Trigonometrijski oblik prikazuje neposredno apsolutnu veličinu impedancije, te predznak njezina argumenta iz kojeg se vidi da li je impedancija induktivnog ($\sin\varphi > 0$) ili kapacitivnog karaktera ($\sin\varphi < 0$). Ukoliko, međutim, treba podijeliti ili pomnožiti kompleksne veličine, tada je daleko praktičniji eksponencijalni prikaz u polarnim koordinatama.

2.3. Prikaz impedancije u polarnim koordinatama

Impedancija prikazana eksponencijalnom funkcijom u polarnim koordinatama također neposredno prikazuje apsolutnu veličinu impedancije, ali neposredno prikazuje i njezin argument. Prijelaz iz trigonometrijskog oblika u eksponencijalni oblik impedancije izvediv je na temelju Eulerove formule, koja ustanovljava slijedeću vezu

$$\mathbf{Z}= |\boldsymbol{Z}| \, (\boldsymbol{cos\varphi} + \boldsymbol{jsin\varphi}) = \, |\boldsymbol{Z}|\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{j\varphi}} \text{ (2.3.1)}$$

Eksponencijalnom funkcijom u polarnim koordinatama mogu se prikazati i fazori napona i struje tako da je ovaj način vrlo prikladan kada je potrebno iz odnosa napona i struje izračunati impedanciju, iz odnosa napona i impedancije struju ili iz umnoška struje i impedancije pad napona na promatranoj impedanciji.

2.4. Izračunavanje impedancije

Neka je zadan izmjenični električni izvor napona $\boldsymbol{U}$ tako da je

$$\mathbf{U} = |\boldsymbol{U}|\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{j\varphi_1}} \text{ (2.4.1)}$$

i struja $\boldsymbol{I}$ kroz nepoznatu impedanciju $\boldsymbol{Z}$ tako da je $\mathbf{I} = |\boldsymbol{I}|\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{j\varphi_2}}$

Kako je impedancija određena omjerom napona i struje, slijedi da je

$$\mathbf{Z} = \frac{|\boldsymbol{U}|\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{j\varphi_1}}}{|\boldsymbol{I}|\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{j\varphi_2}}} = \frac{|\boldsymbol{U}|}{|\boldsymbol{I}|}\boldsymbol{e}^{(\boldsymbol{\varphi_1}-\boldsymbol{\varphi_2})} \text{ (2.4.2)}$$

iz čega je lako zaključiti o modulu i argumentu nepoznate impedancije. Inverznim prelaskom najprije u trigonometrijski, a nakon toga u kartezijanski oblik prikaza impedancije jednostavno se može zaključiti o veličini otpora, te karakteru i veličini reaktancije.

2.5. Izračunavanje struje

Neka je zadan izmjenični električni izvor napona **U** tako da je

$$\mathbf{U} = |\boldsymbol{U}|\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{j\varphi_1}} \text{(2.5.1)}$$

i impedancija $\boldsymbol{Z}$ priključena na električni izvor tako da je $\mathbf{Z} = |\boldsymbol{Z}|\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{j\varphi_2}}$

Struja koja teče strujnim krugom određena je izrazom

$$\mathbf{I} = \frac{|\boldsymbol{U}|\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{j\varphi_1}}}{|\boldsymbol{Z}|\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{j\varphi_2}}} = \frac{|\boldsymbol{U}|}{|\boldsymbol{Z}|}\boldsymbol{e}^{(\boldsymbol{\varphi_1}-\boldsymbol{\varphi_2})} \text{ (2.5.2)}$$

iz čega je lako zaključiti o jakosti struje i faznom pomaku, odnosno vrsti reaktivnog opterećenja. Inverznom prelaskom najprije u trigonometrijski, a nakon toga i u kartezijanski oblik vektorskog prikaza struje, mogu se ustanoviti točne veličine radne i tzv. "jalove" komponente struje.

2.6. Izračunavanje napona

Neka je zadana izmjenična struja $\boldsymbol{I}$ tako da je

$$\mathbf{I} = |\boldsymbol{I}|\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{j\varphi_1}} \quad (2.6.1)$$

koja teče kroz impedanciju $\boldsymbol{Z}$ zadanu kao

$$\mathbf{Z} = |\boldsymbol{Z}|\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{j\varphi_2}} \quad (2.6.2)$$

Pad napona na na impedanciji $\boldsymbol{Z}$ bit će određen umnoškom struje i impedancije

$$\mathbf{U} = |\boldsymbol{I}|\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{j\varphi_1}}|\boldsymbol{Z}|\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{j\varphi_2}} = |\boldsymbol{I}||\boldsymbol{Z}|\boldsymbol{e}^{\boldsymbol{j(\varphi_1+\varphi_2)}} \quad (2.6.3)$$

3. ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija je elektrokemijsko ispitivanje zasnovano na odzivu elektrode na izmjenične naponske ili strujne signale male amplitude i različitih frekvencija. Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS, je moćna i nedestruktivna tehnika *in situ*, koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava. Ispitivanja korozije i pasivizacije metala i legura, ionskih i elektronskih vodljivosti materijala, zatim karakterizascija materijala uključujući i kemijski modificirane materijale za elektrode u različitim elektrokemijskim uređajima (galvanski i gorivni članci, elektrokemijski kondenzatori, kemijski senzori, biosenzori...), kao i kontrola njihova rada samo su neka od područje primjenjivanja elektrokemijske impedancijske spektroskopije. EIS može poslužiti za određivanje površinskih parametara kao što su: brzine reakcija, konstante brzine, kapacitet (mogućnost skladištenja naboja), difuzijski koeficijenti, konstante brzine adsorpcije, te veličina kao što su: vodljivost, dielektrična konstanta, pokretljivost naboja, brzine generacije i rekombinacije u masi nabijenih čestica, ravnotežna koncentracija nabijenih čestica, debljina sloja, prisutnost pora i raspuklina. EIS je vjerojatno jedna od najmoćnijih metoda dostupnih u elektrokemiji danas i koristi se za istraživanje i razvoj u doslovno svakom tehničkom sektoru, npr, prometu i infrastrukturi, baterijama i gorivim ćelijama, medicini, te mnogim drugim područjima. Međutim, učinkovito korištenje ove metode je otežano zbog nedostatka sveobuhvatnog i kohezivnog objašnjenje tehnika ,teorije, mjerenja i analize.

3.1. Povijest elektrokemijske impedancijske spektroskopije

Početak impedancijske spektroskopije je u 19. stoljeću kada Heaviside, koji se smata "*ocem impedancije*", definira termine impedancije, admitancije i reaktancije. Prava primjena EIS-a u svrhu analize eksperimentalnih podataka počinje nešto kasnije, početkom 40-ih i 70-ih godina 20.stoljeća, kada su izumljena dva vrlo važna uređaja: potenciostat i analizator frekvencijskog odgovora, FRA. Potenciostat je imao važnu ulogu u održavanju konstantne vrijednosti potencijala, dok je FRA doveo EIS u sam vrh najmoćnijih elektrokemijskih tehnika. FRA je instrument koji omogućava mjerenje impedancije s velikom točnošću u širokom području frekvencija, između μHz i MHz, koje ujedno predstavlja područje istraživanja u elektrokemiji. Rad Fra temelji se na mjerenju frekvencijskog odgovora impedancijske funkcije na način da ekstrahira samo jednu frekvenciju, te mjeri odgovor sustava upravo na toj frekvenciji. Pomoću sekvencioniranog mjerenja veličine i faznog kuta impedancije u različitim područjima frekvencija, FRA omogućava dobivanje točne i precizne slike sustava.

3.2. Zašto spektroskopija?

Općenita karakteristika spektroskopskih metoda je primjena odgovarajućeg pobudnog signala na ispitivani sustav i analiza odgovora sustava. Iako se termin spektroskopije prvotno odnosio samo na studij interakcije različitog elektromagnetskog zračenja (ultraljubičasto, vidljivo, infracrveno, gama...) i materije u cilju identificiranja i kvantiziranja količina materijala, kasnije je termin proširen i na ostale vrste pobudnog signala, pa tako i na izmjenično električno polje. U svim slučajevima, kao rezultat mjerenja se dobije spektar, tj. odgovor sustava kao funkcije frekvencije (valnog broja) pobudnog signala. U tom kontekstu svoje mjesto u spektroskopskim metodama našla je i elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS.[1]

[1] Magdić K., *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija u karakterizaciji nemodificiranih i elektrokemijski modificiranih ugljikovih elektroda*, doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014., 12 - 41.

4. TEMELJI ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE

EIS se temelji na konceptu prijenosne funkcije, koja je omjer vremenske funkcije "odgovora" i vremenske funkcije "pobude" nekog linearnog, vremenski nepromjenjivog,determinističkog sustava :

$$\mathbf{H(s)} = \frac{\boldsymbol{L(u(t))}}{\boldsymbol{L(x(t))}} = \frac{\boldsymbol{U(s)}}{\boldsymbol{X(s)}} \quad (4.1)$$

U slučaju "pobude" sinusnim strujnim signalom male amplitude i kutne frekvencije $\omega = 2\pi f$, "odgovor" sustava je sinusna strujna funkcija s manjom amplitudom i faznim pomakom φ. U ovom slučaju, prijenosna funkcija je impedancija, $Z(i)$, dok je u slučaju "pobude" sinusnim naponskim signalom prijenosna funkcija admitancija, $Y(\omega\, i)$:

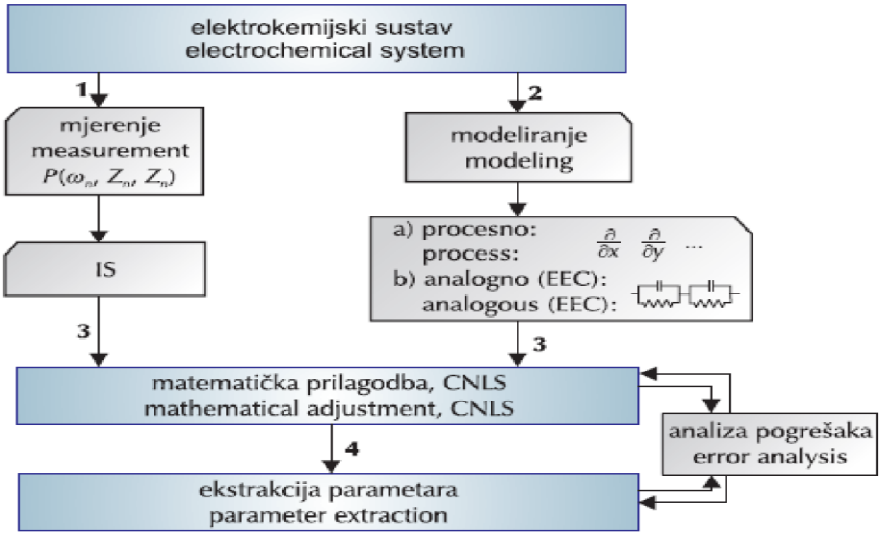
$$\boldsymbol{Z(i\omega)} = \frac{\mathbf{1}}{\boldsymbol{Y(i\omega)}} = |\boldsymbol{Z}| \frac{\mathbf{sin}(\boldsymbol{\omega t})}{\mathbf{sin}(\boldsymbol{\omega t + \varphi})} = |\boldsymbol{Z}|\ \mathbf{exp}(\boldsymbol{i\varphi}) \qquad (4.2)$$

Impedancija je vektorska veličina, koja se uspoređuje i analizira u terminima Kartezijevih (Z', Z'') ili polarnih koordinata :

$$\boldsymbol{Z'} = |\boldsymbol{Z}|\mathbf{cos}\ (\boldsymbol{\varphi})\ ;\ \boldsymbol{Z''} = |\boldsymbol{Z}|\boldsymbol{sin}(\boldsymbol{\varphi}) \qquad (4.3)$$

$$|\boldsymbol{Z}|^2 = |\boldsymbol{Z'}|^2 + |\boldsymbol{Z''}|^2\ ;\ \boldsymbol{\varphi} = \boldsymbol{tan}^{-1}\left(\frac{\boldsymbol{Z''}}{\boldsymbol{Z'}}\right) \quad (4.4)$$

Skup vrijednosti impedancija izmjerenih kod različitih $\omega = \omega$i....ωn, čini impedancijski spektar, IS. Današnji analizatori frekvencija, FRA, omogućavaju mjerenja impedancije u rasponu frekvencija i do 10 dekada, što znači da mjereni IS-i sadrže golemu količinu informacija o procesima koji se različitim brzinama odvijaju u sustavu. U primjeni EIS-a postoje četiri stupnja: 1) mjerenje, 2) modeliranje, 3) matematičko prilagođavanje i 4) ekstrakcija parametara (Slika 1.).



Slika 1**.** *Blok shema EIS-a*

4.1. Mjerenje impedancije

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija se temelji na mjerenju odgovora sustava na pobudni signal. EIS korisiti nisko-amplitudni sinusni pobudni (potencijalni ili strujni) signal, a prati se odzivni sinusni (strujni ili potencijalni) signal. Mjerenje impedancije mora zadovoljavati sljedeće nužne uvjete :

1) LINEARNOST – relacija između pobudnog i odzivnog signala mora biti linearna
2) STABILNOST – uklanjanjem stimulansa, sustav se mora vratiti u prvotno stanje
3) KAUZALNOST – sustav ne smije producirati odgovor prije primjene pobudnog signala

Da bi se pri mjerenjima zadovoljili nužni uvjeti, koristi se nisko amplitudni pobudni signal, koji osigurava male pomake sustava iz svog početnog, vremenski neovisnog stanja i omogućava dobivanje linearnog odgovora, pa se sustav u svakoj točki svog početnog stanja može prikazati linearnim jednadžbama. Razlozi zašto je od svih periodičnih vremenskih funkcija izabrana sinusna su sljedeći :

- Vremenski prosjek sinusne perturbacije je nula što znači da je ukupni preneseni naboj isto tako jednak nuli,

- Oblik sinusoide ne mijenja se primjenom, za impedanciju potrebnih, matematičkih funkcija kao što su diferenciranje ili integriranje,
- Bilo koja periodična funkcija može se sastaviti od linearne superpozicije konačnog broja sinusnih funkcije.[2]

4.1.1.Metode mjerenja impedancije

Postoje dvije metode mjerenja impedancije. Osnova obiju metoda jest da se sinusni signal sa malom amplitudom narine na elektrodu i mjeri se potencijalni ili strujni odziv.

Single-sine tehnika

Narine se sinusni signal male amplitude i fiksne frekvencije na ispitivanu ćeliju i mjeri se odzivni signal. Tad se promjeni frekvencija i ponovo se izmjeri odziv na novi pobudni signal. Kako bi se smanjile smetnje u sistemu, obično se počinje s najvišom frekvencijom. Iz odzivnog signala određuje se stupanj faznog pomaka između izlaznog i ulaznog vala i može se izračunati veličina impedancije. Podaci izmjereni single-sine tehnikom su visoko kvalitetni zbog toga što je signal generiran na jednoj frekvenciji, pa se elektronika mjernog instrumenta može optimizirati za mjerenje na toj frekvenciji. Tehnika omogućava brza mjerenja pri visokim frekvencijama jer se mjerenje izvodi u jednom periodu sinusnog vala. Mijenjanje vala je jednostavno jer zahtijeva samo generator frekvencije za sinusni val. Nedostatak single-sine tehnike je mala brzina mjerenja kod niskih frekvencija što može uzrokovati promjenu uvjeta eksperimenta kod nestabilnih sistema.

[2] *Magdić K. , Elektrokemijska impedancijska spektroskopija u karakterizaciji nemodificiranih i elektrokemijski modificiranih ugljikovih elektroda, doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014., 12 - 41.*

Multi-sine tehnika

Ova tehnika provodi se kod nestabilnih sustava gdje je vrijeme trajanja eksperimenta bitan faktor. Tehnika koristi algoritam brze Fourierove transformacije (BFT) za digitalno stvaranje vala (zvan „slučajno generirani bijeli šum“), koji je zapravo kombinacija 20 pobudnih sinusnih signala, svakog sa različitom frekvencijom i faznim karakteristikama. Odziv ovakvog pobudnog vala je složeni val koji mora biti dekodiran da bi se odredila impedancija na svakoj pojedinoj frekvenciji.
Nedostatak multi-sine tehnika je što elektrodni sistem pokazuje nelinearna odzivna svojstva prema valu na pobudnoj frekvenciji i njegovoj harmoniji. Isto tako, ako instrument ne prikuplja dovoljno podataka za vrijeme perioda pobudnog signala, visokofrekventni signal može izgledati kao niskofrekventni. Posljednji nedostatak eliminira kompjuterski program.[3]

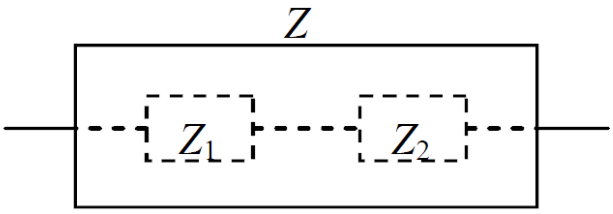
4.1.2. Impedancijski spektri , IS

Rezultati mjerenja impedancije su impedancijski spektri, IS-i , koji se često prikazuju u kompleksnoj impedancijskoj ravnini. Postoje dva načina prikazivanaj impedancijskih spektara: Nyquistov prikaz i Bodeov prikaz.

4.1.2.1. Nyquistov prikaz

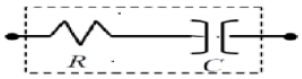
Za određivanje ukupne impedancije koja je kombinacija različitih elemenata koji pružaju otpor protoku elektrona treba kombinirati impedancijske vrijednosti. Ako su u strujnom krugu dva impedancijska elementa spojena u seriju kroz njih teče struja iste jačine, ali se javlja različiti pad napona, te vrijedi:

[3] *Marušić K., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija i njezina primjena kod ispitivanja zaštite na patiniranoj bronci, Seminarski rad, FKIT, Zagreb, 2008.*

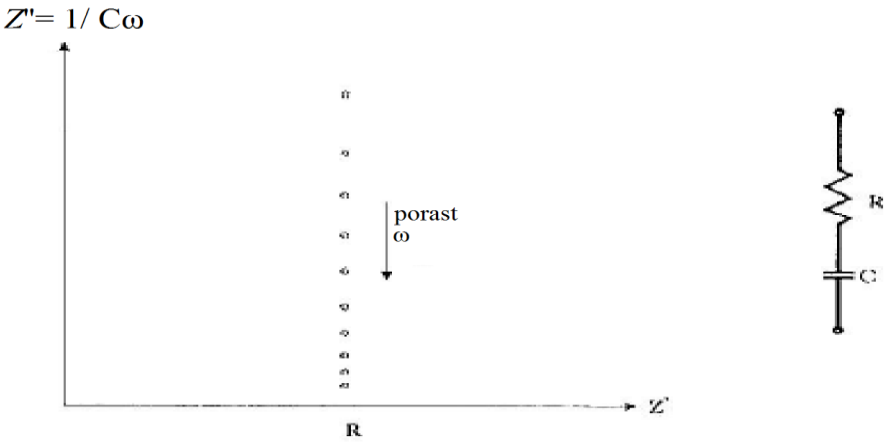


$$Z = Z_1 + Z_2$$

Prema tome, kad su otpornik i kondenzator spojeni serijski, vrijedi **R -** $\frac{i}{\omega C}$

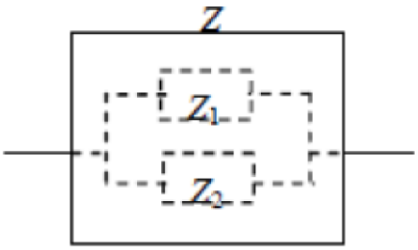


R je realna komponenta, a kapacitet imaginarna. Kod sustava s više mjernih točaka, grafički prikaz izgleda ovako



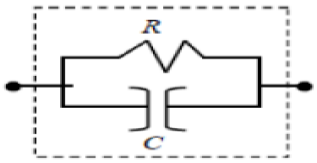
Slika 2. *Nyquistov dijagram za jednostavni serijski spoj otporne i kapacitivne komponente.*

Dijagram je niz točaka pri različitim vrijednostima frekvencije, *f*, odnosno kutne brzine, *ω*. Vrijednost imaginarne impedancije, *Z*'', se približava nuli pri beskonačnoj vrijednosti frekvencije. Ovakav način prikazivanja elektrokemijskih impedancijskih podataka kao ovisnost imaginarne komponente impedancije, *Z*'', o realnoj komponenti, *Z*' za svaku pojedinu frekvenciju je poznat kao *Nyquistov prikaz*, Cole-Cole prikaz ili kompleksni prostorni prikaz.
Ako su u strujnom krugu dva elementa spojena u paralelu, imaju isti potencijal, ali kroz njih teče različita struja te vrijedi:



$$Z = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2}$$

Pri paralelnom spajanju dominira impedancija s najmanjom vrijednosti. Na primjeru spojenog otpornika i kondenzatora jednadžba poprima sljedeći oblik:

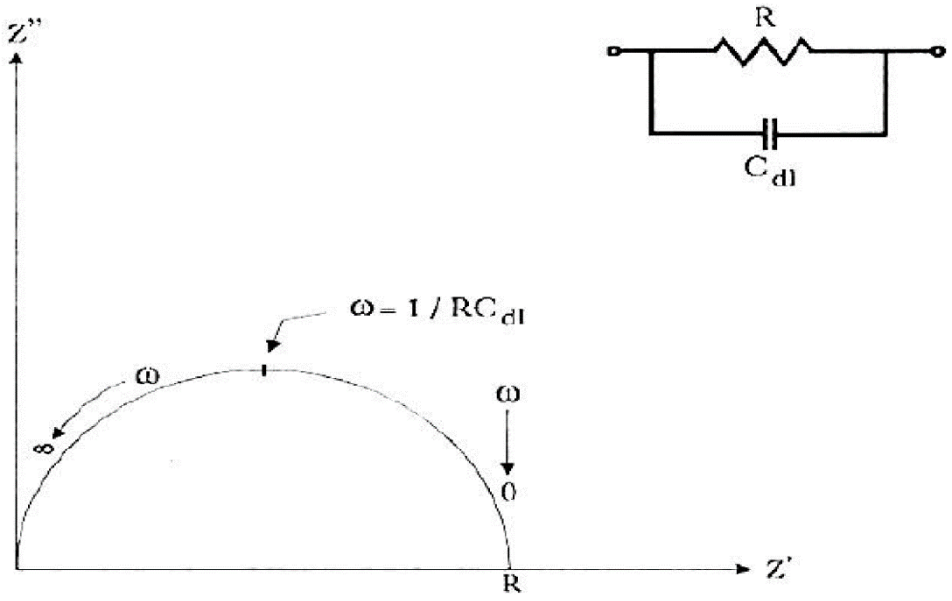


$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} - \frac{\omega C}{i} = \frac{i - \omega CR}{R_i}$$

$$Z = \frac{R_i}{i - \omega CR} \cdot \frac{i + \omega CR}{i + \omega CR} = \frac{R_i^2 + i\omega CR^2}{i^2 - \omega^2 C^2 R^2} = \frac{-R + i\omega CR^2}{-(1 + \omega^2 C^2 R^2)}$$

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - j\frac{\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$$

Iz prikaza je vidljivo da postoje realni i imaginarni dio formule.



Slika 3. *Nyquistov prikaz paralelnog spoja otporne i kapacitivne komponente.*

Prednosti Nyquistovog prikaza (Slika 3.) su:

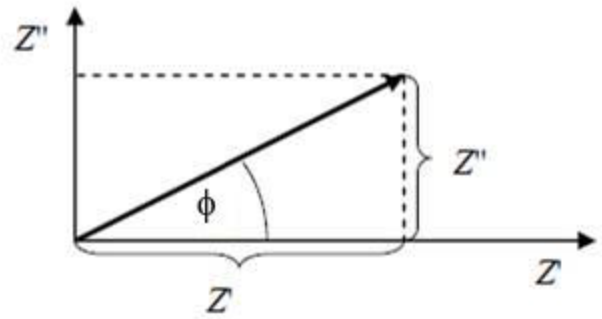
- Jednostavno je odrediti vrijednosti otpora elektrolita i otpora prijenosu naboja.
- Format prikaza omogućuje da se jednostavno vidi efekt ohmskog otpora.
- Kada se mijenja ohmski otpor ne mijenja se oblik polukruga, pa je tako moguće uspoređivati rezultate dva odvojena eksperimenta, koji se razlikuju samo u poziciji referentne elektrode
-Ovakav prikaz naglašava komponente kruga koje su spojene u seriju.

Nedostaci Nyquistovog prikaza su:

-Vrijednosti frekvencije ne vide se iz prikaza.
-Krivulja izgleda isto za bilo koju vrijednost kapaciteta, odnosno on se može izračunati samo ako su dostupni podaci o frekvencijama.

4.1.2.2. Bodeov prikaz

Primjenom Pitagorinog poučka na prikaz impedancije dolazi se do sljedećih jednadžbi

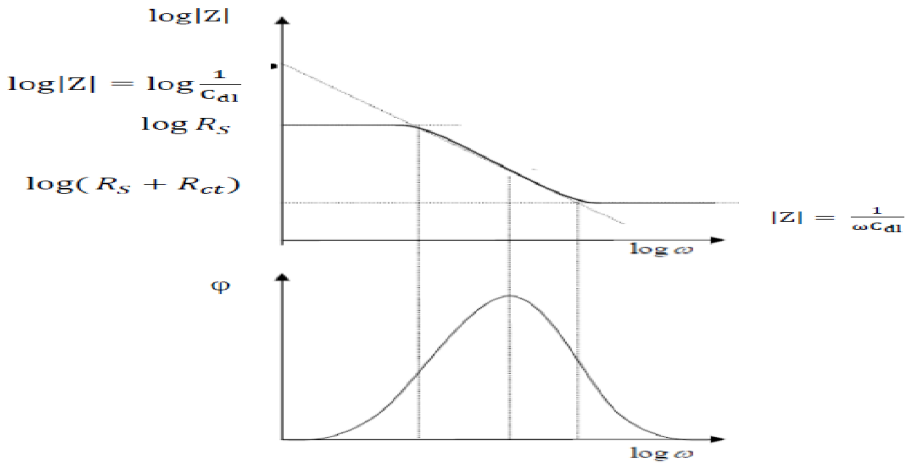


$$Z^2 = Z'^2 + Z''^2$$

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2}$$

$$\tan\varphi = \frac{z''}{z'} \rightarrow \varphi = \tan^{-1}\frac{z''}{z'}$$

Bodeov prikaz predstavlja odnos $\log|Z|$ i log ω:



Slika 4. Dijagram Bodeovog prikaza

Kod najviših frekvencija otpor elektrolita je dominantna komponenta i log R_S može se očitati iz visokog frekvencijskog platoa. Pri najnižim frekvencijama dominira polarizacijski otpor i može se očitati iz niskog frekvencijskog platoa kao log(R_S + R_{ct}). Pri srednjim frekvencijama krivulja bi trebala biti pravac s nagibom k = -1. Ekstrapolacijom ovog pravca na os log|Z| kod ω=1, odnosno logω=0, f = 0,16 Hz, dolazi se do vrijednosti kapaciteta dvosloja jer u sjecištu vrijedi $\log|Z| = log\frac{1}{C_{dl}}$

Iz ovog prikaza mogu se izračunati vrijednosti Rs i Rct. Bodeov prikaz također povezuje fazni kut ω, s frekvencijom f. Pri visokim i niskim frekvencijama fazni kut se povećava kao i imaginarna komponenta impedancije (Nyquistov dijagram). U ovom slučaju fazni kut prema logω daje maksimum pri:

$$\boldsymbol{\omega_\theta = \max = \sqrt{\frac{1}{C_{dl}R_{ct}}\left(1+\frac{R_{ct}}{R_S}\right)}} \quad (4.1.2.2.1)$$

Važno je napomenuti da ove frekvencije maksimuma nisu iste frekvencije maksimuma kao i u Nyquistovom prikazu.

Prednosti Bodeovog prikaza:

-Lako se određuju vrijednosti R_s, R_{ct} i C_{dl}.

-Ovisnost impedancije o frekvenciji je vidljiva.

-Osi su u logaritamskom obliku da bi se mogli obuhvatiti široki rasponi frekvencija i impedancija, što ima prednosti kad impedancija jako ovisi o frekvenciji, kao što je slučaj sa kapacitetom.

Nedostaci Bodeovog prikaza:
-Veličina krivulje mijenja se ako se mijenjaju vrijednosti ekvivalentnog kruga.[4]

4.2. Modeliranje IS-a

Eksperimentalno izmjereni IS, unatoče velikoj važnosti koju ima za analizu, ipak nije dovoljan za točnu i preciznu analizu. Na temelju grafičkih podataka moguće je dobiti tek grubu procjenu pojedinih parametara. Za detaljnu analizu neophodno je koristiti model i matematičke tehnike prilagođavanja modela na eksperimentalne rezultate. Da bi se dobio odgovor na pitanje koji od modela nabolje aproksimira ponašanje mjernog sustava, moraju biti zadovoljeni sljedeći uvjeti:

- Model mora biti što jednostavniji tj. sadržavati što je moguće manji broj elemenata
- Istim modelom mora biti moguće opisati što veći broj spektara snimljenih pri različitim eksperimentalnim uvjetima
- Rezultati dobiveni primjenom izabranog modela moraju biti interpretabilno smisleni.

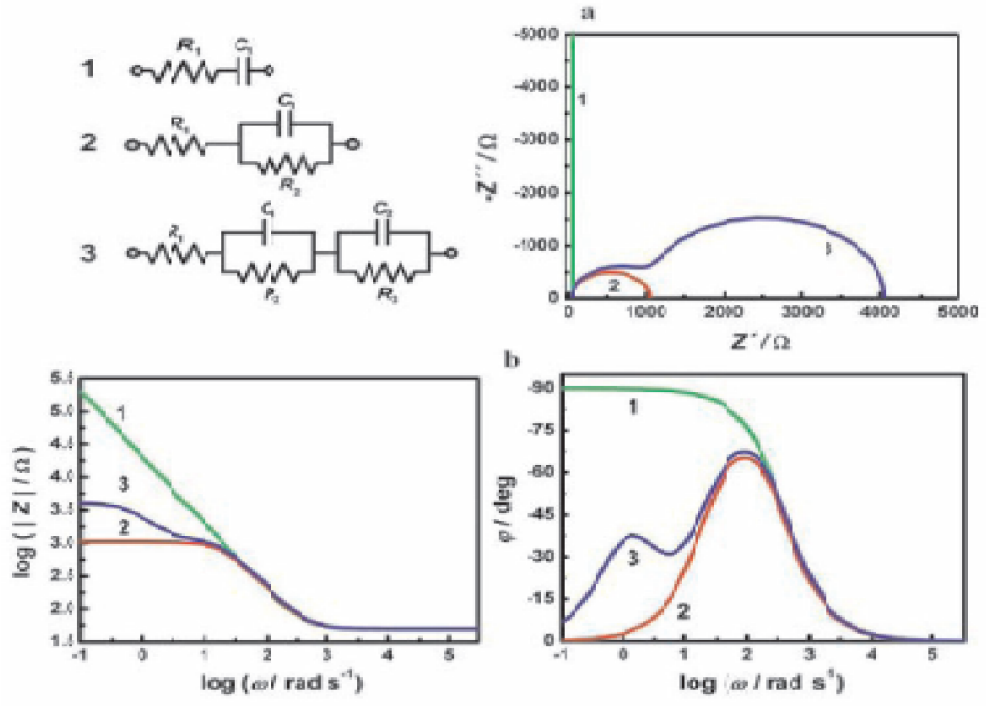
Općenito, postoje dva načina modeliranja: procesno modeliranje i modeliranje putem električnih ekvivalentinh strujnih krugova, EEC-a. Procesni modeli opisuju mehanizme procesa u terminima egzaktnih fizičko-elektokemijskih koncepata i zbog nužno prisutnih diferencijalnih jednadžbi puno su složeniji što često uzrokuje pojednostavljenje realnog modela. Drugi je načina putem EEC-a , što zahtijeva puno manje *a priori* pretpostavki, a postupak je jednostavniji i puno češće se koristi. Cilj je dobiti što bolje slaganje teorijskih i eksperimentalnih rezultata, neovisno o tome koji se model koristi.

4.2.1. Modeliranje IS-a putem EEC-a

EEC predstavlja kombinaciju različitih električnih elemenata čija je uloga aproksimacija svojstava ispitivanog sustava, tj. u slučaju EIS-a, aproksimacija ponašanja elektrokemijskog članka. Budući da je elektrokemijski članak vrlo složen sustav, u smislu prisustva elektroda, elektrolita i minimalno dvije međufaze, koje se međusobno razlikuju po svojstvima, ukupna impedancija bit će zbroj niza pojedinih impedancija. U tom slučaju najveći izazov predstavlja

[4] *Lasia A. , Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications, Département de chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke Québec, 1999.*

upravo izolacija pojedinih impedancija što se jednostavno aproksimira jednostavnim i/ili složenim električnim elementima, koji se slažu u određenu kombinaciju koja ima ista električna svojstva kao i isipitivani elektrokemijski članak. Primjeri IS-a u kompleksnoj ravnini impedancije i Bodeovu prikazu,simuliranih na temelju danih EEC-a i vrijednosti pojedinih parametara, prikazani su na slici 5.



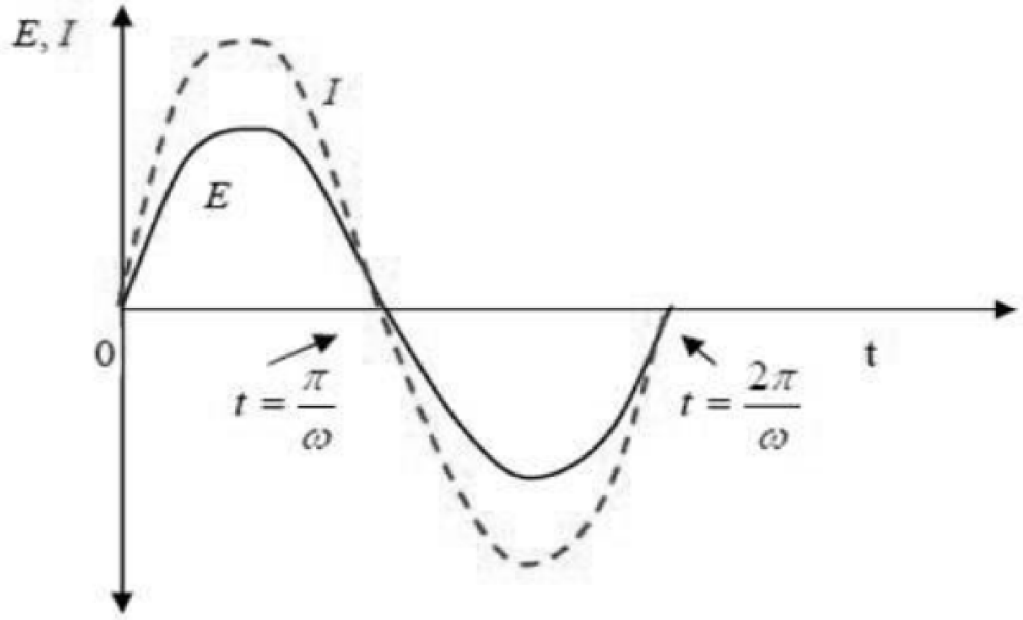
Slika 5. *Grafički prikaz simuliranih IS-a za dane EEC-e u: a) kompleksnoj ravnini impedancije i b) Bodeovu prikazu. Vrijednosti parametara su:* $R_1 = 50\ \Omega$, $C_1 = 5 * 10^{-5}$ F, $R_2 = 1000\ \Omega$, $C_2 = 5 * 10^{-4}$ F, $R_3 = 3000\ .\Omega$

4.2.1.1. Elementi ekvivalentih strujnih krugova

4.2.1.1.1. Krug s otpornikom

Ako se sinusna potencijalna pobuda narine na sustav koji ima samo otpornik otpora R, rezultirajuća struja će biti:

$$\mathbf{I\ (t) = \frac{E\ (t)}{R} = \frac{E}{R}\ sin\ \omega t} \quad (4.2.1.1.1.1)$$

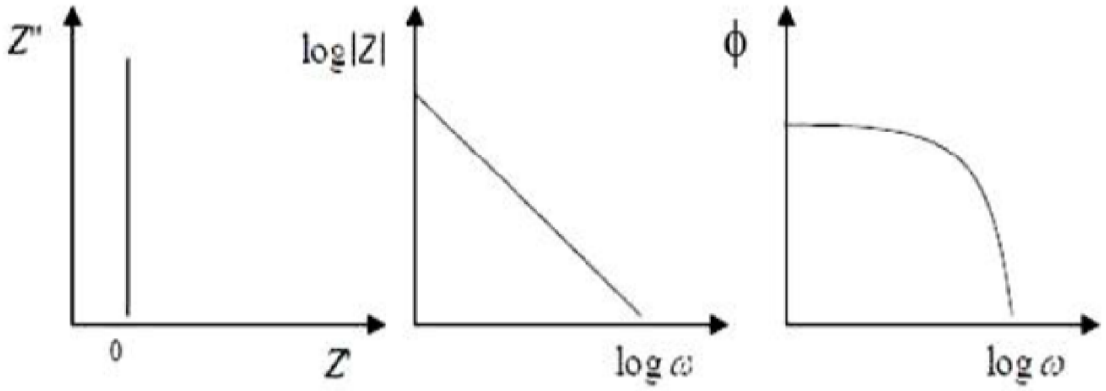


Slika 6 .*Rezultirajuća struja kod kruga s otpornikom*

Potencijal i struja osciliraju istom frekvencijom, ali u ovom slučaju su van faze za 90^o te je vidljivo da protok elektrona kroz strujni krug ovisi o ω i C *:*

$$\mathbf{Z = \frac{|E|}{|I|} = -\frac{i}{\omega C}} \quad (4.2.1.1.2)$$

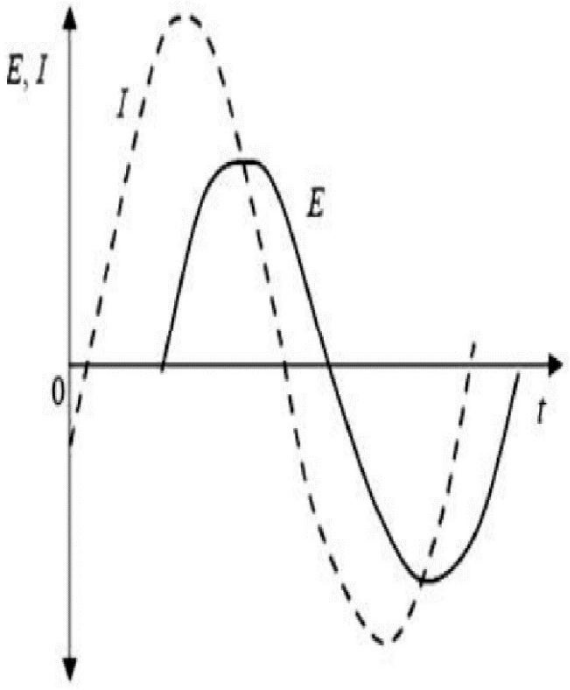
Dakle, kod kruga samo s kondenzatorom impedancija je $\mathbf{Z = 0 - \frac{i}{\omega C}}$



Slika 7. *Prikazi impedancije kod kruga s kondenzatorom.*

4.2.1.1.2. Krug s induktorom

Induktivno ponašanje se javlja kod baterija i korozijskih sistema. Struja je u induktoru 90º van faze sa padom napona kroz njega, kao i kod kondenzatora, ali je pomak u suprotnom smjeru – struja leži iza potencijala. Kako frekvencija raste, impedancija induktiviteta raste. Ponaša se kao zatvoren krug na niskim frekvencijama, a na visokim postiže visoke vrijednosti impedancije.

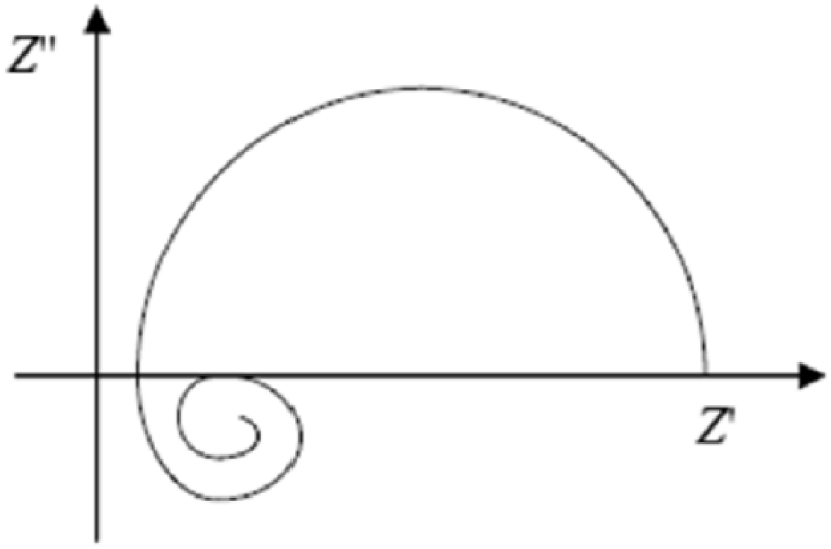


Kod kruga s induktorom impedancija je:

$$Z = 0 + i\omega L$$

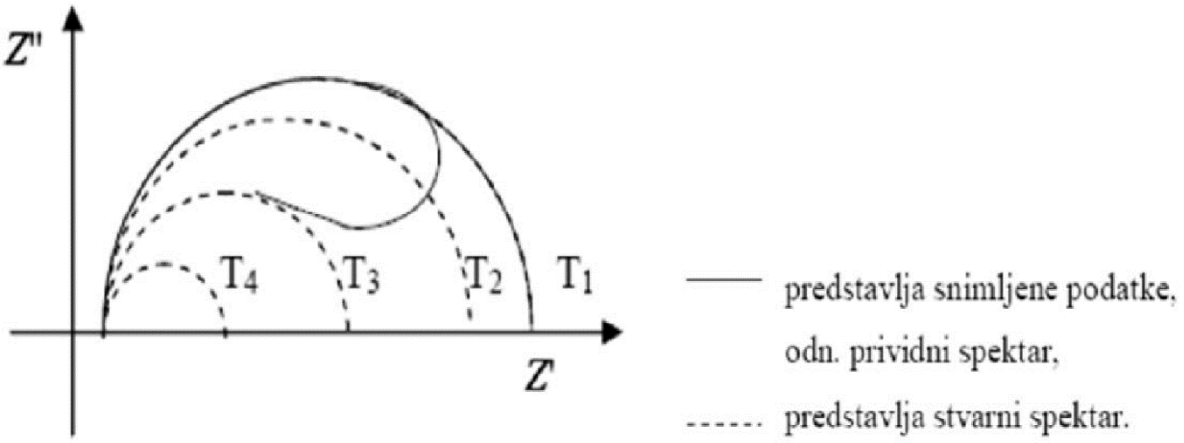
Slika 8.*Rezultirajuća struja kod kruga s induktorom*

Odziv induktivnog izgleda može biti uzrokovan lošom izvedbom ćelije.



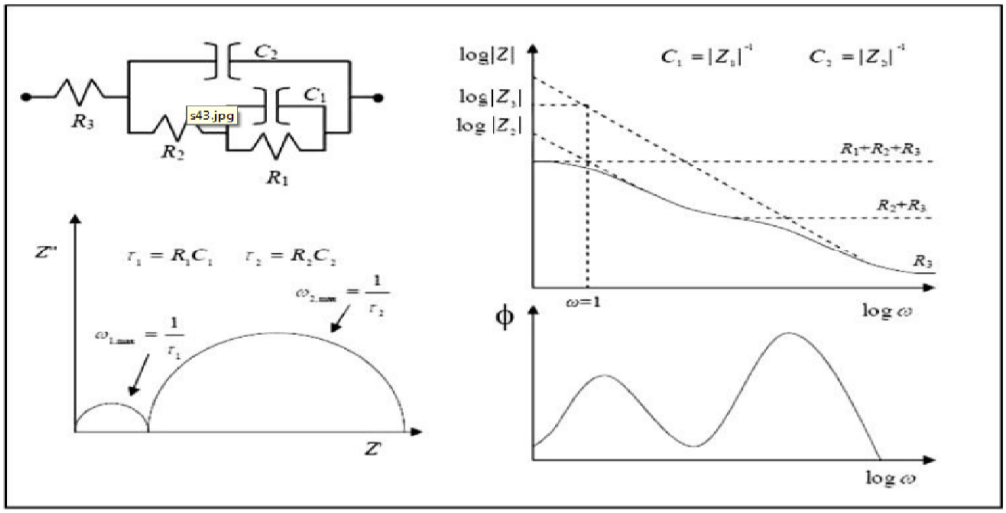
Slika 9. *Nyquistov prikaz impedancije pri lošoj izvedbi ćelije.*

Ovakav visoko frekvencijski induktivitet može biti uzrokovan otpornom referentnom elektrodom, poput komercijalne SCE elektrode s keramičkom fritom. Odziv induktivnog izgleda također može biti rezultat neuravnoteženog sustava (Slika 10.). U slučaju da se mjeri neuravnoteženi sustav sa elektrodom prekrivenom otpornim filmom koji se otapa s vremenom, izgled dijagrama je sljedeći:



Slika 10 .*Prikaz impedancije pri neuravnoteženom sustavu.*

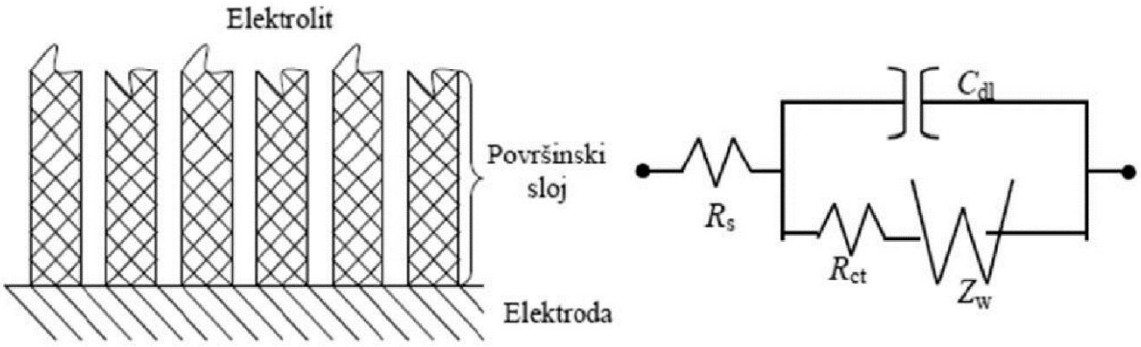
4.2.1.1.3. Krug sa dvije vremenske konstante



Slika 11. *Ekvivalentni krug i impedancijski prikazi za krug s dvije vremenske konstante*

4.2.1.1.4. Krug sustava procesa pod utjecajem difuzije

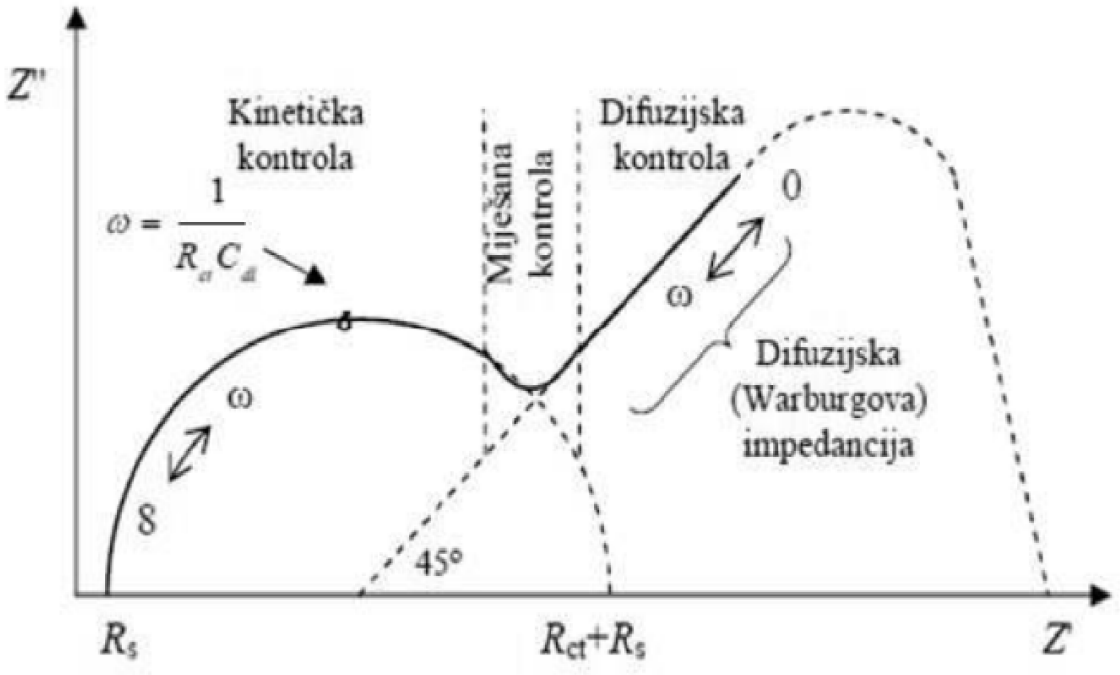
Difuzija se javlja kod poroznih elektroda kada se reakcija odvija duboko u porama (Slika 12.). Difuzija u najjednostavnijem slučaju može tvoriti tzv. *Warburgovu impedanciju*, *Z*w, što je slučaj difuzije za sustav gdje koncentracija difundirajuće tvari ovisi samo o udaljenosti od elektrode.



Slika 12. *Prikaz i ekvivalentni krug sustava procesa pod utjecajem difuzije.*

Pri visokim frekvencijama amplituda sinusnog vala potencijala je velika, pa je put koji reaktanti prelaze malen, tako da dolaze samo do vanjske površine poroznog sloja, pa

Warburgova impedancija nije uočljiva. Pri nižim frekvencijama reaktanti difundiraju sve više u porozni sloj, pa je stoga Warburgova impedancija sve veća



Slika 13. *Warburgova impedancija*

Warburgova impedancija je primjer konstantno-faznog elementa jer je fazni kut konstantan i iznosi 45º. To znaci da za svaku frekvenciju vrijedi *Zw' = Zw''* . Iznos Warburgove impedancije, te iznos realne i imaginarne komponente obrnuto su proporcionalni korijenu frekvencije:

$$\mathbf{Z}_{w} = \mathbf{Zw' = Zw''} = \frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} - \mathbf{I}\frac{\sigma}{\sqrt{\omega}} \quad (4.2.1.1.4.1)$$

$$|\mathbf{Z}| = \sqrt{2\frac{\sigma}{\omega}} \quad (4.2.1.1.4.2)$$

gdje je σ Warburgova konstanta koja u sebi sadrži informaciju o koncentracijama u masi otopine oksidirane i reducirane vrste i njihovim difuzijskim konstantama D_O i D_R.[5]

[5] Radošević J. , *Elektrokemija*, Skripta, KTF, Split, 2007.

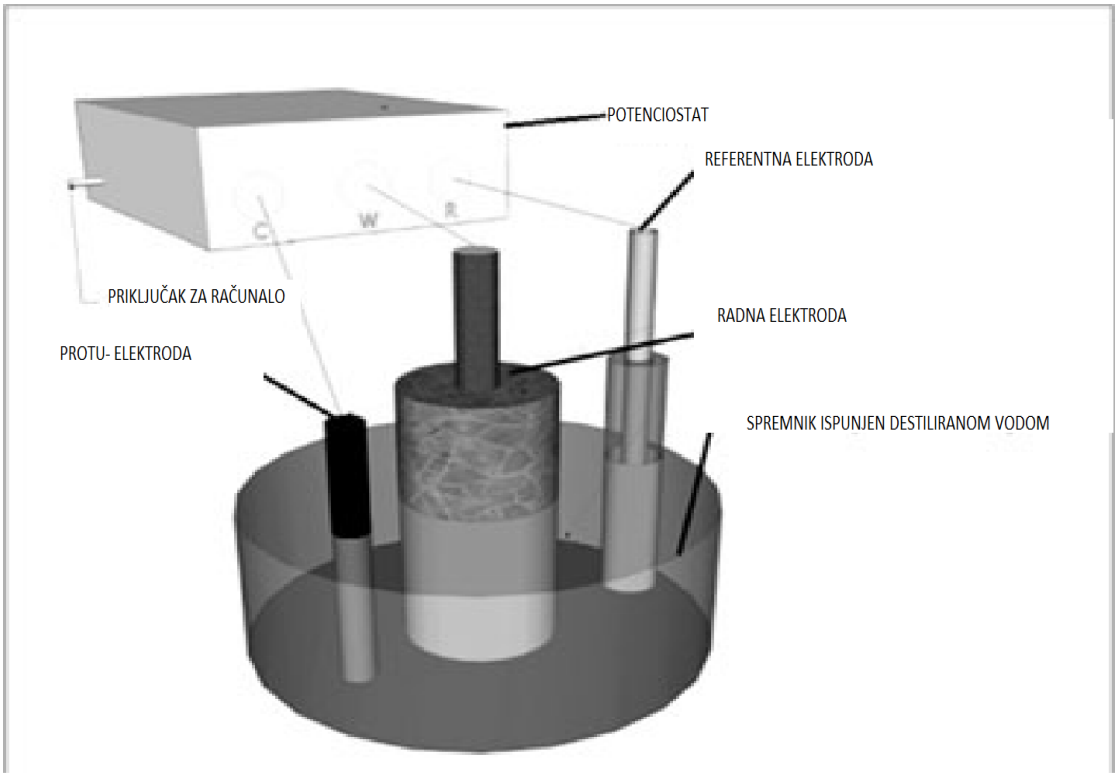
4.3. Matematičko prilagođavanje

Matematičko prilagođavanje može se izvesti različitim metodama, no najčešće se koristi kompleksno nelinearna metoda najmanjih kvadrata, CNLS. Ova metoda minimizira sumu kvadratnih odstupanja između modelne funkcije s vrijednostima odgovarajućih parametara i eksperimentalnih točaka. Modelna funkcija , početne vrijednosti parametara i težinski faktor su stvar izbora. Iterativnom procedurom postiže se globalni minimum kvadratnih odstupanja, a parametri postižu svoje najbolje vrijednosti. CNLS metoda koristi deterministički algoritam i vrlo je važno da početni parametri budu "realni" jer u protivnome, iako je dobro slaganje eksperimentalnih i izračunatih vrijednosti moguće, rezultati mogu biti pogrešni za veliki broj parametara. Struktura modela, nelinearnost i nivo šuma pri mjerenjima također mogu značajno utjecati na kvalitetu dobivenih rezultata. Kvaliteta rezultata matematičkog prilagođavanja određuje se pomoću statističkih veličina, čije su vrijednosti pokazatelji koliko dobro odabrani model aproksimira ponašanje mjerenog sustava.[6]

[6] Magdić K., *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija u karakterizaciji nemodificiranih i elektrokemijski modificiranih ugljikovih elektroda*, doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014. , 12 - 41.

5. PRINCIP METODE ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE

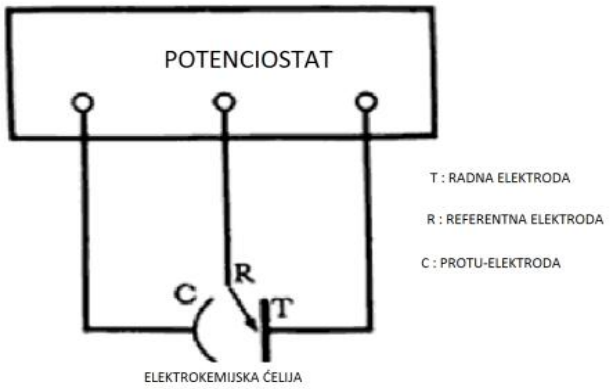
Osnovni princip metode je da se u troelektrodnom sustavu[7] nameće naponska pobuda sinusoidnog oblika između referentne i radne elektrode, a prati se strujni odziv sustava, odnosno struja između radne i protuelektrode (Slika 14). Ulazna harmonička perturbacija potencijala je promijenjive frekvencije, najčešće od 1 mHz do 10 kHz. Kako su korozijski procesi inherentno nelinearni, a teorija izmjeničnih struja je razvijena za linearne sustave, amplituda sinusoidnog signala ΔE mora biti veoma mala (ΔE<10 mV), tako da je odziv ispitivanog sustava linearan. Tijekom mjerenja, elektroda može biti na korozijskom potencijalu ili polarizirana.



Slika 14. *Troelektrodna elektrokemijska ćelija.*

[7] elektrokemijski sustav koji se sastoji od radne elektrode, referencijske elektrode i protuelektrode

Potenciostat je uređaj za održavanje i kontrolu potencijala radne elektrode u elektrokemijskom članku u odnosu na referentnu elektrodu (Slika 15). Pomoću referentne elektrode mjeri se i održava potencijal radne elektrode. Struja prolazi između radne i protuelektrode.[8]



Slika 15. *Potenciostat.*

[8]*Radošević J., Elektrokemija, Skripta, KTF, Split, 2007. ; Marušić K., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija i njezina primjena kod ispitivanja zaštite na patiniranoj bronci, Seminarski rad, FKIT, Zagreb, 2008.*

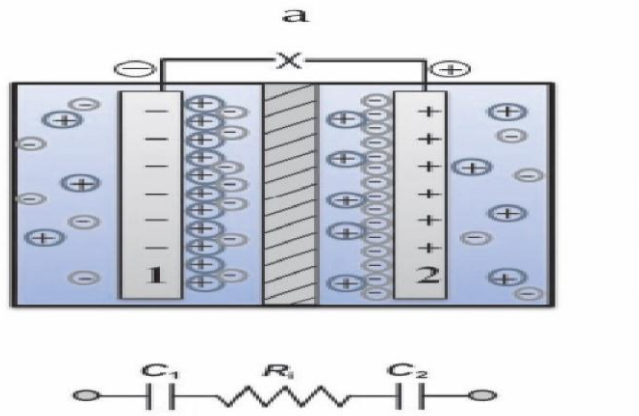
6. PRIMJENA ELEKTROKEMIJSKE IMPEDANCIJSKE SPEKTROSKOPIJE

Od samog otkrića elektrokemijske impedancijske spektroskopije do danas, zahvaljujući razvoju elektronike i instrumentacije, EIS je postala nezaobilazna tehnika u karakterizaciji brojnih procesa, uređaja, materijala. Ispitivanje korozije pokazalo se nezamislivim bez primjene ove tehnike: od dobivanja podataka o otpornosti samog materijala prema otapanju, preko pretpostavke samog mehanizma korozije, pa sve do karakterizacije materijala u svrhu njihove primjene kao inhibitora tog procesa. Sve aktualnija postaju i istraživanja koja se bave karakterizacijom materijala s njihovom potencijalnom primjenom u medicinske svrhe. Simulacijom uvjeta prisutnih u organizmu, *in vitro* EIS mjerenjima dobivaju se podaci koji vrlo vjerno oslikavaju ponašanje materijala nakon njihove ugradnje u organizam. Nezaobilazna je i primjena EIS-a u analitičke svrhe gdje se u kontekstu elektrokemijskih senzora može koristiti za karakterizaciju samih senzora, ali i za određivanje koncentracije ispitivanog analita. Veliki napredak napravljen je primjenom EIS-a u biosenzorske svrhe gdje je elektrodu moguće modificirati na način da selektivno reagira s točno određenim analitom kojeg je, zahvaljujući izuzetnoj osjetljivosti EIS-a potom moguće detektirati već pri vrlo niskim koncentracijama. Danas jedan od najvećih izazova u znanosti i tehnologiji predstavljaju uređaji za skladištenje i proizvodnju "čiste" energije. Elektrokemijski (super) kondenzatori su uređaji velike specifične snage i male specifične energije dok su baterije i gorivni članci uređaji manje snage, ali veće energije. Kako bi se poboljšala njihova učinkovitiost naglasak se stavlja na pripremu novih materijala koji imaju sposobnost skladištenja i/ili pretvorbe velike količine "čiste" energije. U tom aspektu, dvije su glavne grupe istraživanja putem EIS-a : karakterizacija uređaja ili djelova uređaja s obzirom na njegov rad , odnosno funkcionalnost i karakterizacija materijala u formi individualnih elektroda u različitim elektrolitima. Elektrokemijski uređaji su obično sastavljeni od više jediničnih članaka, a u svakom pojedinom obje elektrode doprinose impedanciji članka. Sva tri jedinična članka sastoje se od dvaju elektronski vodljivih elektroda u čvrstom ili tekućem (anorganskom ili organskom) elektrolitu dobre ionske vodljivosti. Elektrode su odijeljene poroznim separatorom ili membranom. Impedancija svakog jediničnog članka, $Z_{čl}(i\omega)$, definirana je impedancijama pojedinih elektroda, $Z_{1,2}(i\omega)$, i tzv. unutarnjim otporom, R_i. R_i je zbroj otpora elektrolita između dvije elektrode, separatora ili membrane, aktivne mase elektroda i strujnih kablova :

$$\mathbf{Z_{čl}\ (i\omega) = R_i + Z_1\ (i\omega) + Z_2(i\omega)} \quad (6.1)$$

6.1. EIS za karakterizaciju elektrokemijskih kondenzatora i superkondenzatora

Rad elektrokemijskih kondenzatora (slika 16) temelji se na pojavi tzv. dvostrukog sloja formiranog na kontaktu između elektroda i elektrolita i njegovu kapacitetu. Kapacitet, *C*, svake elektrode je u izravnoj vezi s njezinom površinom, odnosno poroznošću, a ključno svojstvo elektroda za ovu primjenu je specifični kapacitet, obično izražen u faradima po gramu, F g^{-1}, "aktivnog" materijala. Najčešće upotrebljavani "aktivni" materijali za elektrode su ponajprije ugljik, a zatim još i vodljivi polimeri, nitridi, hidratizirani oksidi prijelaznih metala (Mn, Ir, Ru, Ti...) i njihovi različiti kompoziti. Neki od ovih materijala (kao npr. hidratizirani rutenijev oksid) pokazuju tzv. pseudokapacitet, tj. znatno povećan kapacitet zbog odvijanja brze redoks-reakcije, pa se uređaji s takvim elektrodama zovu superkondenzatori. Posljednjih se godina razvijaju i tzv. hibridni elektrokemijski kondenzatori s asimetričnom konfiguracijom, tj. sa dvjema različitim elektrodama u jediničnom članku, koji pokazuju nešto veću specifičnu energiju od kondenzatora sa simetričnom konfiguracijom. EEC na slici 16. predviđa jednostavne, kapacitivne IS-e.

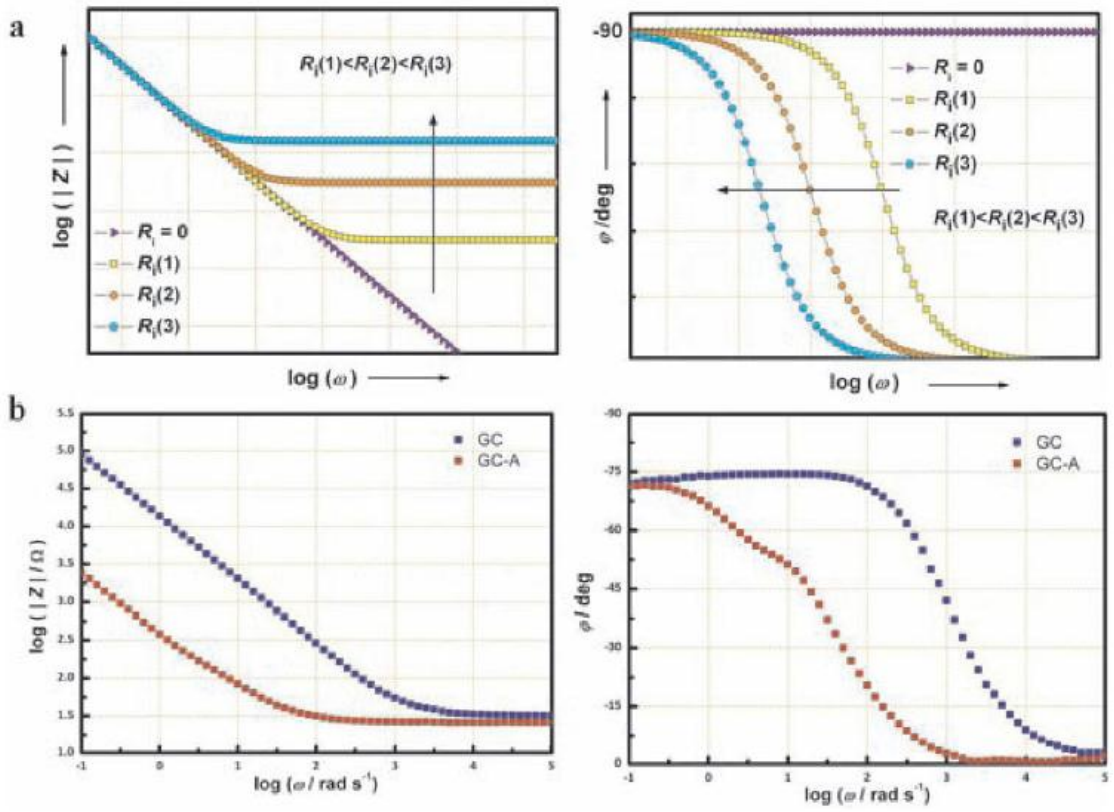


Slika 16 .*Shematski prikaz i EEC- jediničnog članka za elektrokemijski kondenzator.*

$$\boldsymbol{Z_{čl(EC)} = R_i + \frac{1}{i\omega}\left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}\right)} \qquad (6.1.1)$$

Jednadžba 6.1 pokazuje da je ukupni kapacitet članka definiran zbrojem recipročnih vrijednosti kapaciteta pojedinačnih elektroda. Stoga je u slučaju jednakih elektroda ukupni kapacitet manji od kapaciteta pojedinačnih elektroda, dok je u slučaju različitih elektroda ukupni kapacitet određen elektrodom manjeg kapaciteta. Za dobar elektrokemijski

kondenzator traži se što veći ukupni kapacitet članka i što manji *R*i.



Slika 17. *(a) Utjecaj povećanja Ri na simulirane IS-e (Bodeov prikaz) idealnog kondenzatora, (b) eksperimentalni IS-i (Bodeov prikaz) neaktivirane, GC, i aktivirane GC-A, staklaste ugljikove elektrode u 0,5 mol dm^{-3} H_2SO_4.*

Na slici 17 prikazan je (negativan) utjecaj povećanja *R*i na simulirane IS-e idealnog kondenzatora što je vidljivo kroz pomak kapacitivnog odgovora(φ = –90°) sustava prema sve nižim frekvencijama (dužim vremenima). Na slici 6b, prikazani su eksperimentalni IS-i staklaste ugljikove elektrode, GC, mjereni prije i poslije površinske "aktivacije" u H_2SO_4 koncentracije 0,5 mol dm^{-3}. Odstupanje od idealnog kapacitivnog odgovora vidljivo je za neaktiviranu GC elektrodu jer je φ< –90°, dok je u IS-u aktivirane, GC-A elektrode vidljiv efekt poroznosti elektrodne površine, i to kroz dodatno odstupanje od –90° i općenito drugačiju frekvencijsku ovisnost impedancije. U svim slučajevima odstupanja φ od –90° impedancije idealnog kondenzatora, ZC(iω), treba zamijeniti jednadžbom za impedanciju tzv. konstantnog faznog elementa, CPE, Z_{CPE}(iω), odnosno jednadžbom za impedanciju tzv. transmisijske linije, TL, Z_{TL}(iω) :

$$\boldsymbol{Z_C\,(i\omega) = \frac{1}{i\omega C}} \quad (6.1.2a)$$

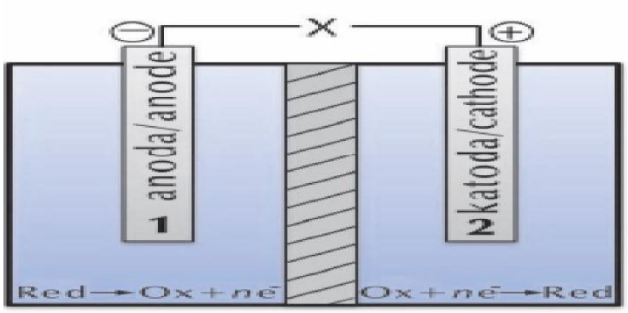
$$\boldsymbol{Z_{CPE}(i\omega) = \frac{1}{Q(i\omega)^{a}}} \quad (6.1.2b)$$

$$\boldsymbol{Z_{TL}\,(i\omega) = \frac{R_0}{(i\omega\tau)^{0.5}}\coth(i\omega\tau)^{0,5}} \quad (6.1.2c)$$

Impedancija $ZC(i\omega)$ definirana jednadžbom 6.1.2a opisuje impedanciju idealnog kondenzatora, a ZCPE(iω) definirana jednadžbom 6.1.2b i parametrima Q i α je empirijska relacija uvedena za frekvencijsku ovisnost kapacitivne impedancije hrapavih i nehomogenih elektrodnih površina. ZTL(iω) definirana jednadžbom 6.1.2c i parametrima R_0 i τ, uvedena je za opis frekvencijske disperzije impedancije poroznih elektroda. Parametar R_0 u jednadžbi 6.1.2 c ovisi o specifičnoj vodljivosti elektrolita i geometriji pora, a opisuje otpor prijenosu iona elektrolita u poroznom sloju uz zanemariv elektronski otpor čvrste faze. Vremenska konstanta $\tau = R_0C_{LF}$, gdje je C_{LF} tzv. niskofrekvencijski kapacitet, odnosno kapacitet poroznog sloja. Prema jednadžbama 6.1.1 i 6.1.2 a –c, impedancija elektrokemijskog članka opisana je s dva ili tri parametra, što je relativno jednostavan slučaj za njihovu ekstrakciju putem matematičkog prilagođavanja IS-a metodom CNLS-a. Prema jednadžbama 6.1.2 a,b i c, ukupni kapaciteti dobiju se kao veličina C u prvom, veličina $Q = C$ za $\alpha = 1$ u drugom,odnosno $C_{LF} = C$, u trećem slučaju. često se ukupni kapacitet određuje izravno, preko imaginarnog dijela impedancije mjerene samo kod jedne (niske) frekvencije kao $C = (\omega Z)^{-1}$. Ovaj postupak, međutim, pretpostavlja idealan kondenzator, gdje je ZC(iω) definiran jednadžbom 6.2 a, što je rijedak slučaj u realnim sustavima s čvrstim elektrodama. Mnogo je vjerojatnije da je impedancija kondenzatora definirana jednadžbom 6.2b, što znači da tako dobivene veličine ukupnog kapaciteta ovise o frekvenciji mjerenja i mogu biti podcijenjene ($\omega < 1$) ili precijenjene ($\omega > 1$). Inače u literaturi o EIS-u vodi se diskusija o tome može li se parametar Q uopće smatrati kapacitetom i je li i pod kojim uvjetima uspoređivanje ovih veličina moguće. Tehnika EIS se često primjenjuje za procjenu stanja komercijalnih elektrokemijskih kondenzatora nakon izvjesnog broja ciklusa izbijanja/nabijanja, što zapravo simulira upotrebu ovih uređaja. Pokazano je da se postupkom izbijanja/nabijanja ukupan kapacitet smanjuje, dok je istodobno porast R_i zanemariv. Promjene ukupnog kapaciteta međutim su, čak i na povišenim temperaturama, tako male da je "životni vijek" ovih uređaja procijenjen na više od 100 godina.

6.2. EIS za karakterizaciju galvanskih članaka (baterija)

Galvanski članak (baterija) zatvoreni je sustav u kojem se na istom mjestu energija skladišti i pretvara u električnu. Rad baterije (slika 5) temelji se na odvijanju elektrokemijskih reakcija iona na elektrodama (anodi i katodi) i njihovom prijenosu kroz elektrolit.



Slika 18. *Shematski prikaz jediničnog članka za galvanski članak.*

Anoda (negativna elektroda) treba biti dobar donor elektrona (grafit, Li, Zn, Cd, Pb...), a katoda (pozitivna elektroda) treba biti dobar akceptor elektrona (npr. oksidi litija, mangana, nikla, olova, njihovi kompoziti...). Razvijene su različite primarne (neobnovljive) (Zn-Mn, Mg-Mn...) i sekundarne (obnovljive)(Pb/PbO2, Ni-Cd...) baterije. Za dobru se bateriju traži sigurnost, dugotrajnost, velik kapacitet izražen u ampersatima, Ah, i niska cijena. Zbog veće specifične energije, duljeg vijeka trajanja i zahtijeva zaštite okoliša, tijekom posljednjih nekoliko desetljeća uglavnom se radi na razvoju tzv. Ni-metal-hidridnih (Ni-MH) i Li-ionskih obnovljivih baterija.

U skladu s EEC-om na na slici 18. , impedancija svake elektrode u jediničnom baterijskom članku sadrži, uz kapacitivnu impedanciju dvostrukog sloja (jednadžbe a – c), još i dodatnu, paralelnu impedanciju, tzv. faradejsku impedanciju, *Zf*(*iω*), koja aproksimira elektrokemijsku reakciju. Jednadžba 6. se u slučaju baterijskog članka transformira u
jednadžbu 6.2.1 :

$$\boldsymbol{Z_{\check{c}l(Bat)} = R_i + \left(iwC_{dl,a} + \frac{1}{Z_{f,a(i\omega)}}\right)^{-1} + \left(iwC_{dl,k} + \frac{1}{Z_{f,k(i\omega)}}\right)^{-1}} \quad (6.2.1)$$

Za obje elektrode C_{dl} je kapacitet dvostrukog sloja, a Zf(*iω*) je zbroj otpora prijenosa naboja, R_{ct}, i impedancije prijenosa tvari, odnosno difuzije iona reaktanata do i od površine elektrode, $Z_{mt}(i\omega)$ (jednadžba 6.2.2a).

$$\boldsymbol{Z_f(i\omega) = R_{ct} + Z_{mt}(i\omega)} \quad (6.2.2a)$$

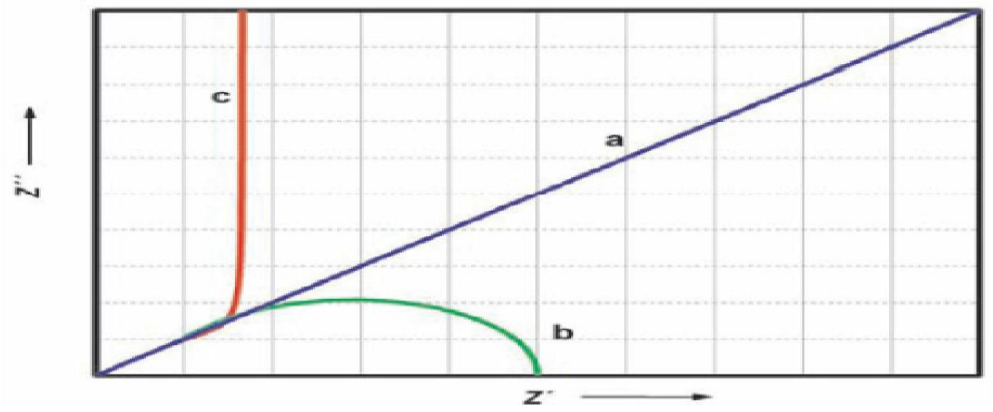
$$\boldsymbol{Z_{mt}(iw)= \sigma\omega^{-0,5}\,(1\text{-}i)} \quad (6.2.2b)$$

Jednadžba 6.2.2 b opisuje difuzijsku impedanciju, tzv. Warburgovu impedanciju u slučaju idealno ravnih i homogenih elektroda.1 Realna i imaginarna komponenta Warburgove impedancije su jednake, $Z'_{mt} = Z''_{mt}$, $\varphi = -45°$, a veličina impedancije je određena Warburgovim koeficijentom, σ,koji je u vezi s koncentracijom reaktanata i difuzijskim koeficijentom iona, D. U slučaju tzv. ograničene difuzije, kao na primjer difuzije koja se odvija u katalitičkom poroznom sloju elektrode, $Zmt(i\omega)$ se mijenja u dvije moguće forme, karakteristiène za tzv. difuziju u konačnom sloju, uz povećanu (jednadžba 6.2.3a) ili sniženu (jednadžba 6.2.3b) koncentraciju iona reaktanata.

$$\boldsymbol{Z_{mt}(i\omega)=\frac{R_d}{(i\omega\tau_d)^{0,5}}\,tanh(i\omega\tau_d)^{0,5}} \quad (6.2.3a)$$

$$\boldsymbol{Z_{mt}(i\omega)=\frac{R_d}{(i\omega\tau_d)^{0,5}}\,cothh(i\omega\tau_d)^{0,5}} \quad (6.2.3b)$$

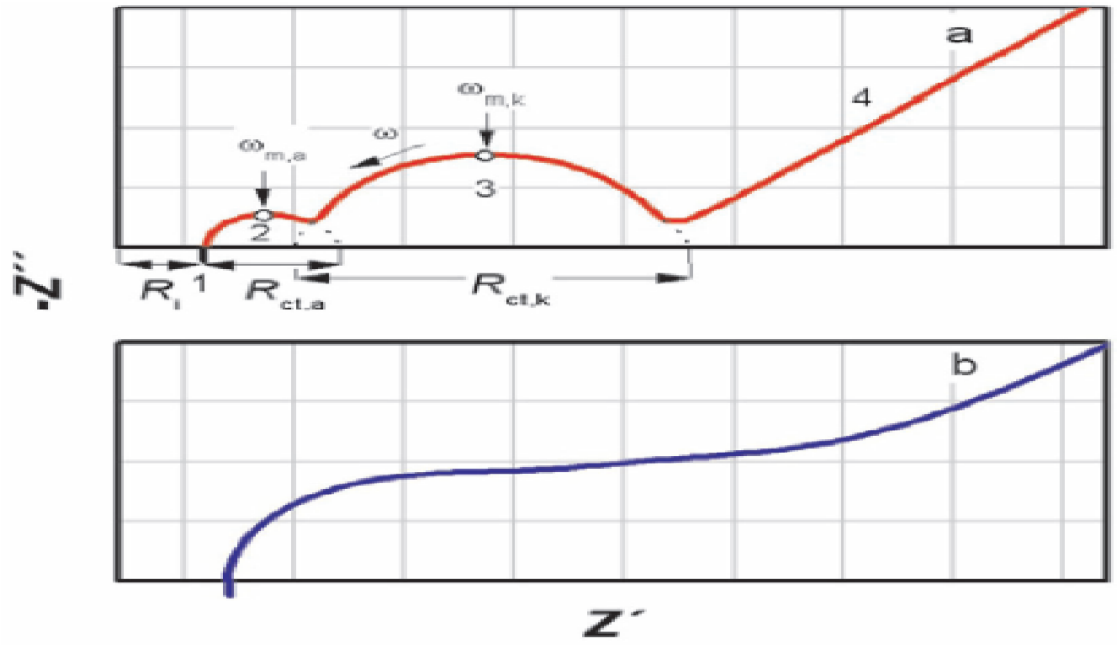
Parametar R_d u jednadžbi 6.2.3a i 6.2.3 b otpor je difuziji iona u sloju, koji je ovisan o koncentraciji iona, D i debljini difuzijskog sloja, L, a $\tau_d = L_2/D$ je vremenska konstanta. Slično jednadžbi 6.1.2c, $Z_{mt}(i\omega)$ definirana jednadžbom 6.2.1 pokazuje $Z'_{mt} = Z''_{mt}$ i $\varphi = -45°$ za $\omega > \tau^{-1}$. Za τ^{-1} ovisnost dviju funkcija je različita.



Slika 19. *Kompleksna ravnina impedancije prijenosa tvari definirane: a) jednadžbom 6.2.2b, b) jednadžbom 6.2.3a, c) jednadžbom 6.2.3b*

I u najjednostavnijem slučaju kad jednadžba 6.2.1 uključuje jednadžbe 6.1.2 a i 6.2.2 a i b, impedancija baterije opisana je s čak sedam parametara (R_i, $C_{dl,a}$, $R_{ct,a}$, σ_a, $C_{dl,k}$, $R_{ct,k}$, σ_k),što je posljedica činjenice da impedancije dviju elektroda u baterijskom članku nisu jednake. Ako pak vrijedi jednadžba 6.2.3 a i/ili impedancije dvostrukog sloja nisu idealne nego su opisane

jednadžbama 6.1.2b ili 6.1.2 c, broj parametara se dodatno povećava. Isti je slučaj ako su impedancije pojedinih elektroda složenije nego je predviđeno jednadžbama 6.1 – 6.2.3, što je često pokazano analizama IS-a individualnih elektroda. Sve ovo može stvoriti velike probleme pri parametrizaciji IS-a, posebno ako prisutne impedancije nisu dobro odijeljene. Razlog je vezan uz pogreške pri procjeni inicijalnih vrijednosti velikog broja parametara i dosizanju lokalnog, a ne globalnog minimuma pri primjeni CNLS- metode matematičkog prilagođavanja.

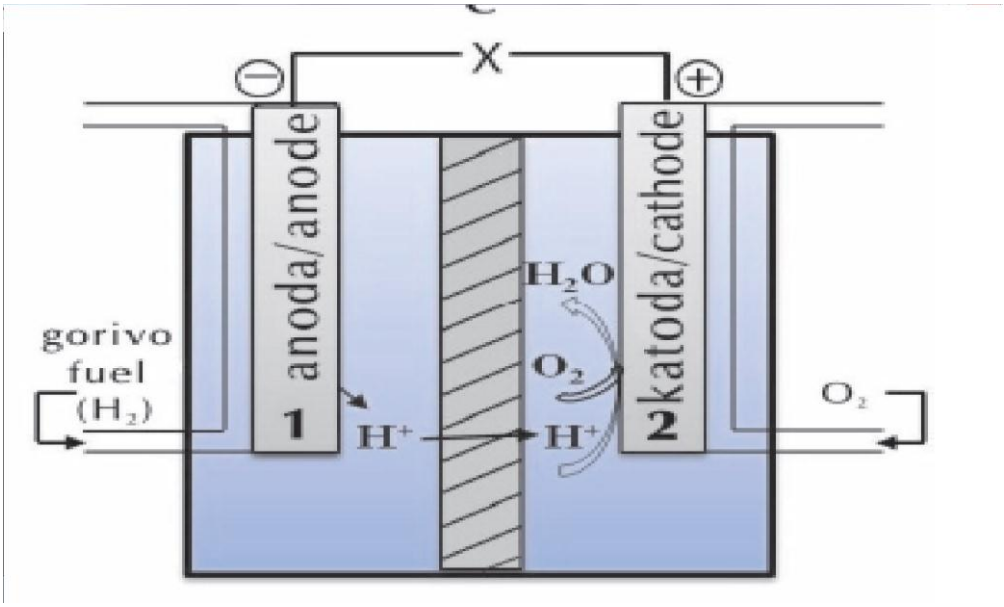


Slika 20. *Tipični IS-i galvanskog članka (baterije) prikazani u kompleksnoj ravnini impedancije za sljedeće slučajeve: a)* $\omega_{m,a}(\tau_a) \neq \omega_{m,k}(\tau_k)$ *i b)* $\omega_{m,a}(\tau_a) \approx (\tau_k)$

Primjer je pokazan na slici 20, gdje su prikazani tipični IS-i galvanskog članka s dobro odijeljenim impedancijama (slika 20a) i članka koji pokazuje veliku mjeru "prekrivanja" prisutnih impedancija (slika 20b). Kao što je pokazano na slici 20 a, IS baterije obično pokazuje četiri segmenta. U segmentu 1, kod najvećih frekvencija, javlja se gotovo uvijek "parazitska" impedancija zavojnice (induktivna impedancija) i to zbog efekta kabela, geometrije članaka, mjerne instrumentacije i/ili samih elektroda vrlo malih impedancija. Ova induktivna impedancija ne predstavlja nikakav proces, može biti predviđena EEC-om i mora se uzeti u obzir pri parametrizaciji metodom matematičkog prilagođavanja CNLS-om. Nakon visokofrekvencijskog otpora R_i, u segmentu 2 mjeri se manja impedancija (obično) anode,

zatim se u segmentu 3 mjeri veća impedancija (obično) katode koju u segmentu 4, kod najnižih frekvencija, slijedi impedancija prijenosa tvari (obično difuzije). Frekvencija na vrhu svakog polukruga, ω_m, definira vremensku konstantu anode i katode, $\tau_{a,k} = (\omega m(a,k))^{-1} = (R_{ct})_{a,k}(C_{dl})_{a,k}$. U slučaju dovoljno velike razlike u ovim veličinama, odnosno za $\tau_a \neq \tau_k$, moguće je, u principu, za svaku elektrodu metodom matematičkog prilagođavanja odrediti pojedine parametre katode i anode ($R_{ct,k}$, $C_{dl,k}$, $R_{ct,a}$, $C_{dl,a}$), dok se zbog preklapanja u području niskih frekvencija parametri prijenosa tvari (σ_a i σ_k) ne mogu odrediti odvojeno.

6.3. EIS za karakterizaciju gorivnih članaka

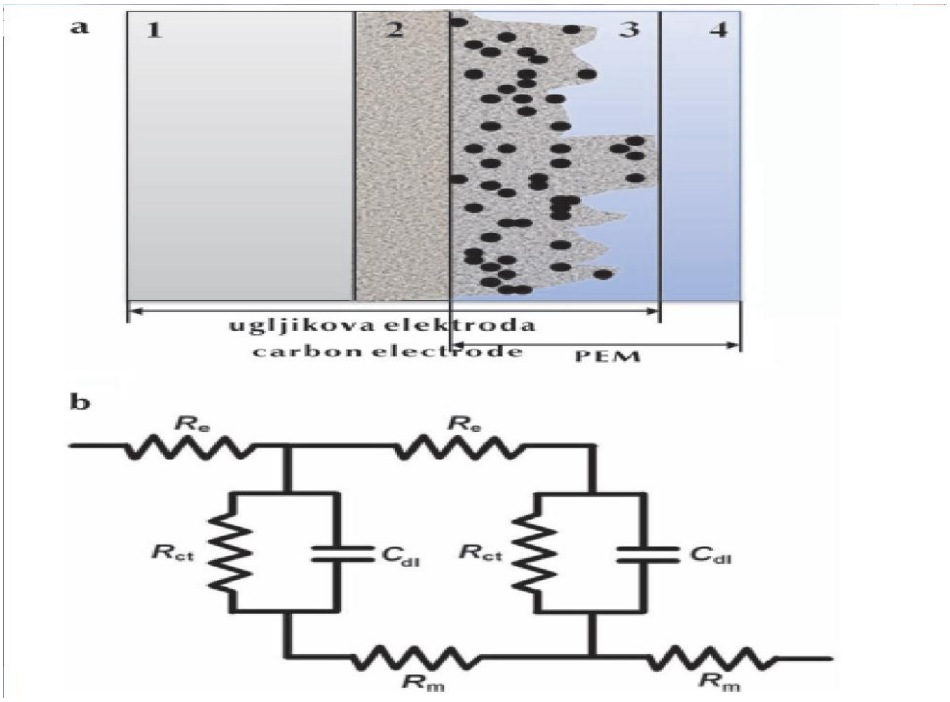


Slika 21. *Shematski prikaz jediničnih članaka za gorivni članak.*

Kao što se vidi iz sheme na slici 21, gorivni članci, jednako baterijama, pretvaraju kemijsku energiju u električnu putem elektrokemijskih reakcija na elektrodama. Za razliku od baterija, "gorivo" se u formi H_2 ili različitih spojeva (CO, CH_3OH...) nalazi izvan članka i kontinuirano dovodi na anodu. Osnovne reakcije u gorivnim člancima su oksidacija H_2 na anodi i redukcija O_2 uz stvaranje H_2O na katodi, pa se ovako dobivena energija smatra izuzetno "čistom".

Obje su elektrode najčešće od poroznog ugljika s Pt iliPt-Ru kao katalizatorom, dok je separator obično u formi ion-vodljive membrane, PEM, od polimernog materijala kao što je to na primjer perfluorsumporna kiselina poznata kao nafion. Gorivni članci se klasificiraju

prema tipu elektrolita i/ili goriva u alkalni članak (AFC),izravni metanolni članak (DMFC), članak s fosfornom kiselinom (PAFC), rastaljeni karbonatni članak (MCFC), članak s PEM-om kao elektrolitom (PEMFC), čvrsti oksidni članak (SOFC), itd. Od navedenih tipova članaka AFC, DMFC i PEMFC rade na povišenim temperaturama (do 90 °C), a ostali na visokim temperaturama (SOFC i do 900 °C). U posljednjih desetak godina razvijeni su još i biogorivni članci , gdje enzimi ili mikroorganizmi kataliziraju elektrodne reakcije na sobnoj temperaturi, a gorivo može biti različitog anorganskog ili organskog porijekla uključivši čak i otpadne vode. Osim za karakterizaciju komponenata, tj. individualnih elektroda i membrana, tehnika EIS uvedena je za dijagnostiku stanja gorivnih članaka *in situ* i to usprkos činjenici da postoje značajni problemi i ograničenja u njezinoj primjeni. Ograničenja su djelomično u poteškoćama pri mjerenju i interpretaciji vrlo malih impedancija, a djelomično zbog činjenice da je gorivni članak zapravo nelinearan i nestacionaran sustav, što znači da jednadžbe kojima se definira impedancija nisu ispunjene. Za ovaj se složeni sustav stoga obično primjenjuje niz pojednostavljenja i pretpostavki, uključivši i primjenu osnovno jednakog EEC-a kao i za baterije (slika 21). Usprkos činjenici da se najvećim problemom pri primjeni ove tehnike smatraju teškoće u odjeljivanju doprinosa katode i anode članka, ipak se može reći da se, kao i kod baterija, kod viših frekvencija najprije mjeri parazitna induktivna impedancija, zatim omski otpor članka *R*i, pa impedancije anode i katode i, na kraju kod niskih frekvencija, efekti prijenosa tvari. Veličine pojedinih impedancija značajno ovise o vrsti gorivnog članka i radnim uvjetima (temperatura, stanje hidratiziranosti membrane, tlak i sastav goriva, radni napon članka. Općenito je pokazano da za DMFC i biogorivne članke u IS-ima dominiraju elektrodne reakcije, dok je za MCFC, PEMFC i SOFC pri normalnim radnim uvjetima to obično prijenos tvari (difuzijom i/ili migracijom) u čvrstom elektrolitu/membrani ili njihovu kompozitu s katalizatorom. Razlog je u složenijoj strukturi članaka i međufaznih područja stvorenih između elektroda i čvrstih elektrolita (membrane) u gorivnim člancima MCFC, PEMFC i SOFC.



Slika 22. *a) Tipična konfiguracija kontaktnog područja između ugljikove elektrode i PEM-a u PEMFC-u: 1 – elektrodna podloga, 2 –čestice ugljikova praha, 3 – smjesa čestica ugljikovog praha, katalizatora i PEM-a, 4 – PEM, b) EEC za aproksimaciju elektrodne impedancije*

Slika 22.a prikazuje tipičnu konfiguraciju elektroda/elektrolit (membrana) u simetričnom članku PEMFC. Kao što je označeno na slici 22. a, ugljikova elektroda čini s polimernom membranom, PEM, karakteristični spoj u kojem je definirano nekoliko slojeva: 1) podloga elektrode (metal, ugljik), 2) porozni sloj koji čine čestice ugljikova praha, 3) porozni sloj koji čini ugljikov prah pomiješan s česticama katalizatora i PEM-om i 4) područje PEM-a. Središnji dio u kojem se događa reakcija prijenosa naboja je sloj 3, tzv. aktivni ili katalitički sloj. U ostalim slojevima odvijaju se različiti procesi prijenosa tvari, i to plina (H_2, O_2) u slojevima 1 i 2, protona u sloju 4, itd. Mjerenjem IS-a individualnih PMFC-elektroda pokazano je da je impedancija katode uvijek veća od impedancije anode, a da doprinosi pojedinih procesa ovise o sastavu slojeva na katodi (količini i vrsti materijala, posebno katalizatora) i ostalim radnim uvjetima. Tipični EEC predložen za aproksimaciju impedancije elektrode na kojoj se u poroznom sloju odvija elektrokemijska reakcija prikazan je na slici 22b. Slično jednadžbi 6.1.2c za impedanciju transmisijske linije, ZTL(iω), koja opisuje distribuciju kapacitivne impedancije u poroznom sloju, ovdje je impedancija paralelne kombinacije $C_{dl}R_{ct}$ raspoređena u svakom elementu sloja. Katalitički sloj elektrode opisan je

kao mreža otpornika i kondenzatora, gdje je impedancija sloja određena ne samo kinetikom procesa prijenosa naboja nego i elektronskim, R_e i ionskim R_m otporom komponenata sloja u kojem se reakcija odvija. Očito je tako da će promjene u bilo kojem dijelu međufaznog područja elektroda/elektrolit uzrokovati promjene u IS-ima jediničnog članka ili pak cijelog uređaja, što može biti indikacija za neoptimalne radne uvjete ili pak degradaciju slojeva, smanjenje količine aktivnih komponenata.[9]

[9] *Magdić K., Horvat-Radošević V., Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije, Kemija u industriji* ***62*** *(2013) , 81-91.*

7. ZAKLJUČAK

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija,je vrlo moćna tehnika koja se koristi u sve većem broju različitih područja. Razlog tome je prvenstveno njezina jednostavna primjena, koja se sastoji od: mjerenja impedancijskog spektra, modeliranja, matematičkog prilagođavanja, te ekstrakcije parametara. EIS, je moćna i nedestruktivna, tehnika *in situ*, koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava. Ispitivanja korozije i pasivizacije metala i legura, ionskih i elektronskih vodljivosti materijala, zatim karakterizacija materijala uključivši kemijski modificirane materijale za elektrode u različitim elektrokemijskim uređajima (kao što su galvanski i gorivni članci, elektrokemijski kondenzatori, kemijski senzori, biosenzori, itd.) kao i kontrola njihova rada, samo su neka područja u kojima se primjenjuje EIS. Mjerenjem impedancijskog spektra i upotrebom odgovarajućih EEC-a mogu se odijeliti doprinosi pojedinih impedancija i time izolirati i u terminima karakterističnih parametara kvantificirati specifični procesi (nabijanje/izbijanje dvostrukog sloja, reakcije prijenosa naboja, proces prijenosa tvari u elektrolitu i/ili membrani, otpor elektrolita, itd.). Podaci dobiveni tehnikom EIS mogu poslužiti za karakterizaciju materijala elektroda kao i dijagnozu stanja i pogrešaka u radu elektrokemijskih uređaja. Primjenom tehnike EIS na elektrokemijske (super)kondenzatore mogu se odrediti ukupni kapacitet i unutarnji otpor uređaja. Primjenom tehnike EIS na galvanske članke (baterije) mogu se u povoljnim uvjetima odijeliti i odrediti karakteristični parametri elektrokemijskih reakcija na anodi i katodi. Istodobno, tehnika EIS može poslužiti za praćenje stanja naboja, SoC(state of charge), i stanja zdravlja baterija, SoH (state of health). Zbog složene strukture elektroda i vrlo niskih mjerenih impedancija primjena tehnike EIS na gorivne članke najčešće se svodi na karakterizaciju prijenosa tvari u sustavu te kontrolu kao i detekciju mogućih problema u radu ovih uređaja. Problemi primjene EIS-a vezani su uz nelinearnost i nestacionarnost sustava, neodređenost i nesigurnost pri izboru EEC-a, kao i uz pojavu "prekrivanja"različitih impedancija u IS-ima. U prvom slučaju mjereni podaci nisu impedancija, drugi slučaj može dovesti do pogrešne interpretacije i kvantifikacije procesa u sustavu, a treći do značajnih pogrešaka pri parametrizaciji sustava.

LITERATURA

1. Macdonald J. R. (ur.), *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*, J. Wiley & Sons, New York, 1987.
2. Barsoukov E. , Macdonald J. R. (ur.), *Impedance Spectroscopy*, J. Wiley & Sons, New York, 2005.
3. Radošević J., *Elektrokemija*, Skripta, KTF, Split, 2007.
4. Orazema M. E., Tribollet B., *An integrated approach to electrochemical impedance spectroscopy*, Electrochimica Acta **53** (2008) 7360–7366.
5. Lasia A. , *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications*, Département de chimie, Université de Sherbrooke, Sherbrooke Québec, 1999.
6. Magdić K., Horvat-Radošević V., *Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije*, Kemija u industriji **62** (2013), 81-91.
7. Magdić K., *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija u karakterizaciji nemodificiranih i elektrokemijski modificiranih ugljikovih elektroda*, doktorski rad, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2014., 12 - 41.
8. Marušić K., Elektrokemijska impedancijska spektroskopija i njezina primjena kod ispitivanja zaštite na patiniranoj bronci, Seminarski rad, FKIT, Zagreb, 2008.