

# SPEKTROSKOPIA IMPEDANCYJNA

dr inż. Leszek Niedzicki

Spektroskopia impedancyjna (EIS – Electrochemical Impedance Spectroscopy) jest powszechnie stosowaną metodą do badań elektrochemicznych i korozyjnych. Umożliwia charakteryzowanie takich układów nawet przy dużym stopniu skomplikowania [3]. EIS jest techniką opierającą się na prostym pomysłu i w prosty sposób dającą się stosować do niemal każdego układu. Jednocześnie daje ona bogactwo informacji. Jediną wadą są nierzadkie problemy z interpretacją jej wyników [4].

Podstawową zaletą techniki impedancyjnej stosowanej do ogniw jest możliwość rozdzielenia reakcji elektrodowej od procesów dyfuzyjnych i wpływu elektrolitu. Inną korzyścią jest możliwość badania oddzielnych elementów układu elektrochemicznego, takich jak: reakcji przeniesienia ładunku, dyfuzji, oporu elektrolitu, oporu warstwy pasywnej, pojemności warstwy podwójnej lub też geometrycznej pojemności próbki. Możliwe jest również zbadanie np. kinetyki reakcji elektrodowych (przy pomiarze układu w różnych temperaturach), powierzchni próbki (porowatości, powierzchni właściwej), przewodności (znając stałą naczynia), itd.

Po naruszeniu równowagi układu elektrochemicznego przez zmiennoprądowy sygnał o danym potencjale i częstotliwości, odpowiedź układu następuje w formie prądowej o amplitudzie pomniejszonej o opór próbki i przesuniętej fazy względem sygnału wzbudzającego. Na podstawie przesunięcia fazowego między tymi sygnałami oraz modułu impedancji  $Z$  wynikającego z różnic między sygnałami, można ustalić punkt na płaszczyźnie  $\text{Re}(Z)$ - $\text{Im}(Z)$  (rzeczywista i urojona część impedancji, które wyliczamy ze wzoru geometrycznego liczb urojonych, mając moduł i kąt). Ponieważ różne procesy (proces przeniesienia ładunku, przejście jonu przez warstwę pasywną na elektrodzie, dyfuzja w elektrolicie, dyfuzja w porach, w warstwie solnej przy korozji, itd.) mają różną stałą czasową (czyli jak szybko zachodzą i w związku z tym jak szybko wracają do równowagi po jej naruszeniu), odpowiedź układu będzie zależna od częstotliwości sygnału. W ten sposób można rozdzielić większość procesów w stopniu wystarczającym do ich identyfikacji i analizy. Oczywiście obowiązującym jest założenie, że stan próbki (procesy mogące zachodzić pod wpływem zaburzenia sygnałem elektrycznym) nie ulega dającej się zauważyć zmianie w czasie pomiaru. Pomiar przy danej częstotliwości trwa tyle, ile jeden okres – np. dla 1 Hz trwa sekundę, dla 1 kHz 0,001 s a dla 1 MHz ponad 16 minut.

Tak więc, jeśli przykładamy zmiennoprądowy sygnał napięciowy o małej amplitudzie (w celu możliwie małego zaburzenia próbki):

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (1)$$

gdzie:  $E(t)$  – potencjał w czasie  $t$  [V];  $t$  – czas [s];  $E_0$  – amplituda sygnału [V];

$\omega$  – częstotliwość kołowa ( $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  – częstotliwość) [Hz];

Odpowiedzią układu na taki sygnał jest odpowiedź prądowa:

$$I(t) = I_0 \cos(\omega t + \varphi) \quad (2)$$

gdzie :  $I(t)$  – natężenie prądu w czasie  $t$  [A];  $t$  – czas [s];  $I_0$  – amplituda sygnału [A];

$\omega$  – częstotliwość kołowa ( $\omega = 2\pi f$ ,  $f$  – częstotliwość) [Hz];  $\varphi$  – przesunięcie fazowe;

Tak więc impedancja wyraża się wzorem:

$$Z = \frac{E(t)}{I(t)} = Z_0 \frac{\cos(\omega t)}{\cos(\omega t + \varphi)} \quad (3)$$

gdzie:  $Z$  – impedancja;  $Z_0$  – moduł impedancji;  $\varphi$  – kąt przesunięcia fazowego;

Do prezentacji wyników impedancyjnych (sygnału wyjściowego, czyli odpowiedzi prądowej) najczęściej używa się wykresów Nyquista lub Bode'ego. Wykres Nyquista to krzywa w układzie  $Re(Z)$  -  $-Im(Z)$ , natomiast Bode'ego to dwie krzywe w układzie  $\log(f)$  -  $\log(Z)$  (jedna krzywa) i  $\log(f)$  -  $\log(\varphi)$  (druga krzywa na tym samym wykresie). Odwrócenie osi części urojonej wynika z konwencji przedstawiania wyników elektrochemicznych w pierwszej ćwiartce układu współrzędnych. Wykres Nyquista łatwo interpretować jeśli chodzi o naturę procesów, natomiast z wykresu Bode'ego łatwo ustalić ilość elementów i zakres częstotliwości przy których zachodzą.

Zależność między układem Nyquista i Bode'ego to:

$$Re(Z) = |Z| \cdot \cos\varphi \quad (4a)$$

$$-Im(Z) = -|Z| \cdot \sin\varphi \quad (4b)$$

Aby pomiary nie trwały nieskończenie długo (czas jest wielkością ciągłą), przyrząd pomiarowy (FRA – Frequency Response Analyzer – analizator odpowiedzi częstotliwościowej) wybiera na skali częstotliwości pojedyncze punkty i ze zmierzonych odpowiedzi prądowych przy tych częstotliwościach tworzy widmo impedancyjne.

Większość procesów elektrochemicznych, bądź fizycznych, daje się interpretować w spektroskopii impedancyjnej jako elementy elektryczne obwodów o odpowiednich stałych czasowych. Najpopularniejszym przykładem jest warstwa podwójna na elektrodzie,

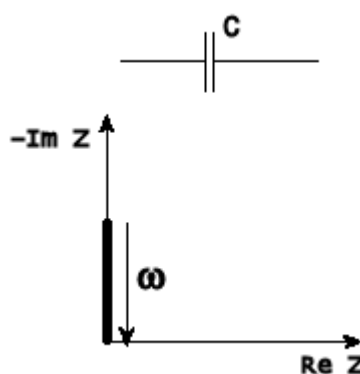
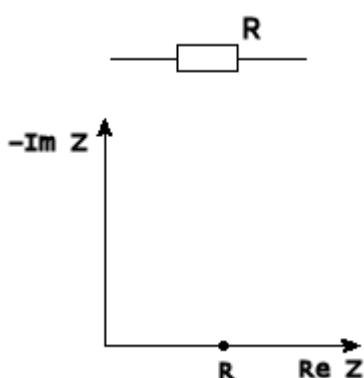
która składając się z powierzchni elektrody o jednym ładunku i powierzchni tworzonej przez pokrywającą ją jony przeciwnego ładunku może być przybliżona jako kondensator. Stąd narodziła się idea reprezentacji widm impedancyjnych jako tak zwanych obwodów zastępczych. Polega to na przyporządkowaniu każdemu procesowi chemicznemu (elektrochemicznemu) odpowiedniego elementu typu RLC (lub mu zbliżonego) o odpowiednim parametrze charakteryzującym i tworząc z takich elementów obwód elektryczny. Czyli np. warstwie podwójnej - kondensatora, a warstwie pasywnej – opornika.

Procesy ściśle powiązane ze sobą łączy się równolegle, natomiast niezależne od siebie łączy się szeregowo.

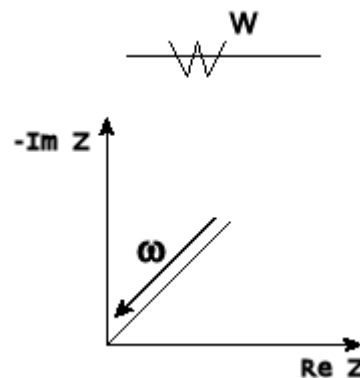
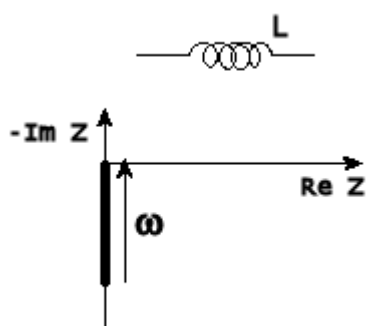
Na widmie impedancyjnym (wykres Nyquista) elementy RLC mają następującą reprezentację ( $i = \sqrt{-1}$ ):

opór (opornik) –  $Z = R$  ( $R$  – opór) – rys. 1:

pojemność (kondensator) –  $Z = -1/i\omega C$  ( $C$  – pojemność) – rys. 2:



Rys. 1. Wykres Nyquista dla opornika Rys. 2. Wykres Nyquista dla kondensatora



Rys. 3. Wykres Nyquista dla cewki

Rys. 4. Wykres Nyquista dla elementu dyfuzyjnego Warburga

indukcyjność (cewka) –  $Z = i\omega L$  ( $L$  – indukcyjność) – rys. 3:

Na potrzeby elektrochemii stworzono dodatkowo kilka elementów, z których najważniejsze to:

element stałofazowy (oznaczany  $Q$ ) –  $Z = 1/(Z_0(i\omega)^n)$  ( $n$  – współczynnik niedoskonałości elementu);

impedancja Warburga (oznaczana  $W$ ) –  $Z = 1/(Z_0(i\omega)^{1/2})$  – rys. 4:

Impedancja Warburga, inaczej element dyfuzyjny Warburga, wynika z ograniczeń dyfuzyjnych układu elektrochemicznego, a konkretnie przybliżenia przypadku nieskończonego problemu dyfuzji.

Element stałofazowy (CPE – Constant Phase Element) to element związany z dyfuzją i niedoskonałością powierzchni, innymi słowy reprezentujący niedoskonałość elementu standardowego (RLC), gdzie  $n$  zawiera się w przedziale  $(-1,1)$ . Przy tym gdy  $n \rightarrow 1$ , to element przypomina coraz bardziej idealny kondensator ( $n = 1$ ), gdy  $n \rightarrow 0$ , to element przyjmuje cechy idealnego opornika ( $n = 0$ ),  $n \rightarrow -1$  element staje się podobny do idealnej cewki ( $n = -1$ ), a dla  $n = 0,5$ , CPE reprezentuje impedancję Warburga [5]. W rzeczywistości wiele procesów przybliża się elementem CPE, gdyż elementy możliwe do przybliżenia elementem idealnym w praktyce stanowią mniejszość. Dotyczy to zwłaszcza procesów przybliżanych w układzie zastępczym elementem kondensatora.

Elementy można łączyć szeregowo lub równolegle. Gdy są one łączone szeregowo, impedancja sumuje się. Oznacza to, że opory dodają się, ale na przykład pojemności zmniejszają się (gdyż leżą w mianowniku):

$$Z_{szereg} = Z_1 + Z_2 + Z_3 = R_1 + R_2 + R_3 \quad (5)$$

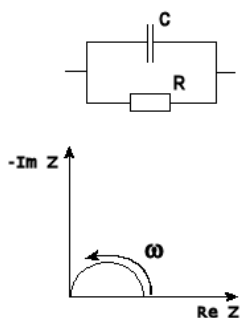
$$Z_{szereg} = Z_1 + Z_2 + Z_3 = \frac{1}{j\omega C_1} + \frac{1}{j\omega C_2} + \frac{1}{j\omega C_3} \quad (6)$$

Gdy elementy łączone są równolegle, sytuacja jest odwrotna:

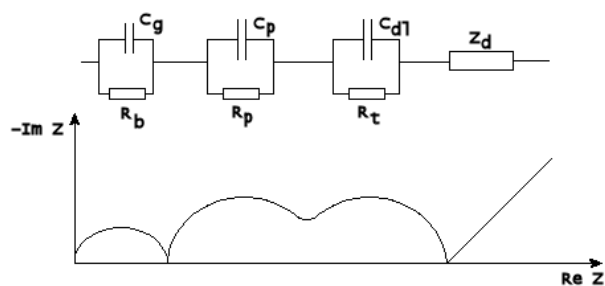
$$\frac{1}{Z_{równoleg}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3} \quad (7)$$

$$\frac{1}{Z_{równoleg}} = \frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} + \frac{1}{Z_3} = j\omega C_1 + j\omega C_2 + j\omega C_3 \quad (8)$$

I tak, przykładowo, układ zastępczy równolegle połączonych elementów  $R$  i  $C$  przedstawiony jest na widmie impedancyjnym tak jak na rys. 5. Układ taki może przedstawiać na przykład przybliżenie pojemności warstwy podwójnej jako kondensatora ( $C$ ) i oporu przeniesienia ładunku na elektrodzie ( $R$ ).



Rys. 5. Wykres Nyquista dla równoległego układu R-C



Rys. 6. Wykres Nyquista dla typowego układu litowego

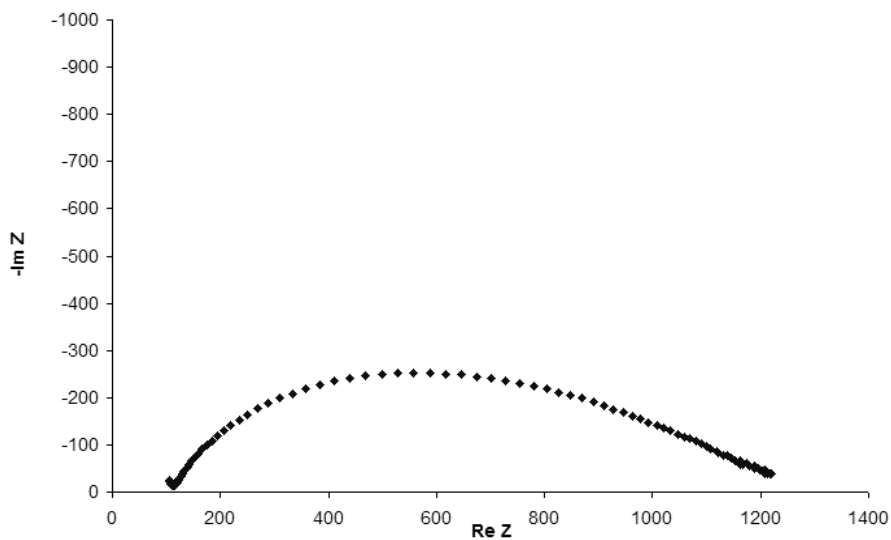
$R_b$  – opór elektrolitu;  $C_g$  – pojemność geometryczna próbki;  
 $R_p$  – opór warstwy pasywnej;  $C_p$  – pojemność powiązana z warstwą pasywną;  
 $R_t$  – opór procesu przeniesienia ładunku;  $C_{dl}$  – pojemność warstwy podwójnej;  
 $Z_d$  – impedancja Warburga;

Typowym przypadkiem w analizie układów litowych (Li | elektrolit | Li) jest układ zastępczy, przedstawiony na rys. 6. W układzie tym, jak widać, dwie pętle zachodzą na siebie częściowo. Wynika to z podobnych stałych czasowych procesów, z których wynikają te pętle impedancyjne. Między innymi na tym polega problem przy interpretacji widm impedancyjnych, że często trzeba dopasowywać (na przykład metodą nieliniową najmniejszych kwadratów) układy zastępcze do widm. W praktyce rzadko udaje się dopasować dokładnie (wynika to z nieidealności procesów), aczkolwiek najczęściej przy użyciu odpowiednich algorytmów daje się osiągnąć zadowalające rezultaty [4, 5].

Innym częstym problemem przy interpretacji widm jest dopasowanie odpowiedniego układu zastępczego, gdyż to samo widmo może być reprezentowane przez co najmniej kilka układów zastępczych [3, 4]. Ważne jest więc, aby poznać uprzednio na tyle dobrze układ, by móc przewidzieć zachodzące wewnątrz procesy, a także ich kolejność i umiejscowienie.

Często wydaje się, że układ jest dobrany dobrze, a dopasowanie parametrów daje dobry wynik. Mimo tego należy zachować ostrożność, gdyż może się okazać, że dobre dopasowanie niekoniecznie musi odpowiadać parametrom elementów, które przewidziano. Przykładem może być  $n < 0,5$  dla elementu CPE mającego zastępować kondensator. Takie przypadki zdarzają się na przykład w przypadku ogniw litowych. Oznacza to, że nie tylko dwie pętle stałych czasowych zachodzą na siebie, ale jest też trzecia, tylko na przykład o bardzo małej składowej pojemnościowej. Stąd może być ona trudna do zauważenia nawet na wykresie Bode'ego, zwykle używanym do potwierdzenia

istnienia stałej czasowej przy danej częstotliwości. Dalsze pętle mogą oznaczać na przykład jakiś rodzaj dyfuzji przez warstwę pasywną, bądź też nieprzewidzianą reakcję elektrodową. Bardzo często pętle są ze sobą połączone tworząc jedną dużą zniekształconą pętlę (rys. 7). Często też nie pojawia się (lub pojawia się tylko szczątkowo) pętla elektrolitu (stała czasowa przewodnictwa jonowego jest zwykle zbyt wysoka jak na zakres pracy FRA). Również nie zawsze daje się zaobserwować choćby fragment odpowiedzi impedancji Warburga.



Rys. 7. Widmo impedancyjne (reprezentacja Nyquista) dla rzeczywistego układu litowego ze złym rozdzieleniem pętli

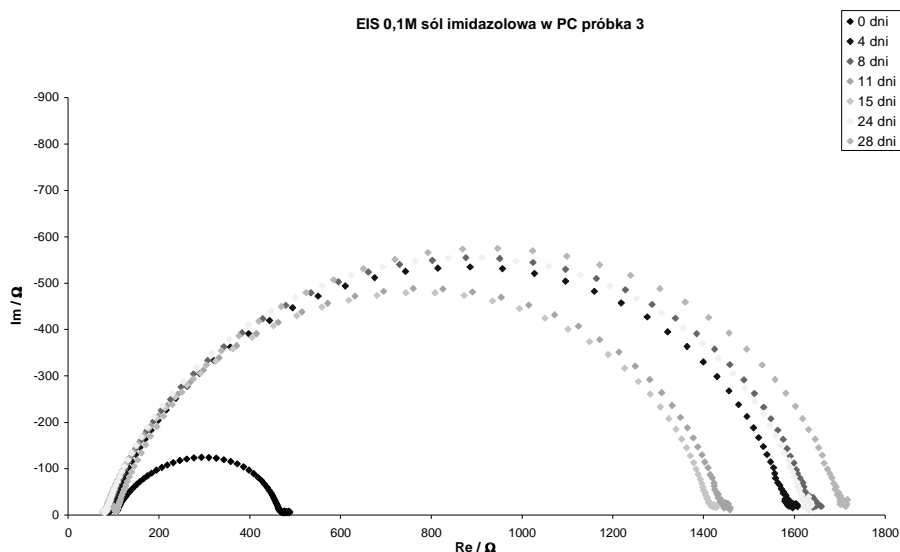
#### **Aparatura:**

Pomiary impedancyjne prowadzone są za pomocą urządzenia VMP3 i jego funkcji FRA (Frequency Response Analyzer). Amplituda sygnału wynosi standardowo 10 mV. Zakres pomiarowy najczęściej ustala się od ok. 1 MHz (500 kHz) do ok. 1 Hz (100 mHz). Ilość punktów pomiarowych zależy od potrzeb, natomiast najczęściej używany rozkład punktów jest logarytmiczny, a więc równy podział punktów pomiędzy dekady częstotliwości (np. 10 na dekadę, w zakresie od 500 kHz do 1 Hz to 57 punktów).

Wyniki spektroskopii impedancyjnej (widma impedancyjne) można analizować bezpośrednio w programie pomiarowym lub za pomocą programu Equivalent-Circuit 4.51 stworzonego przez Bernarda A. Boukampa. Wówczas w celu obliczania parametrów elementów układów zastępczych korzysta się z nieliniowej metody najmniejszych kwadratów. Innym programem do analizy widm jest np. ZPlot.

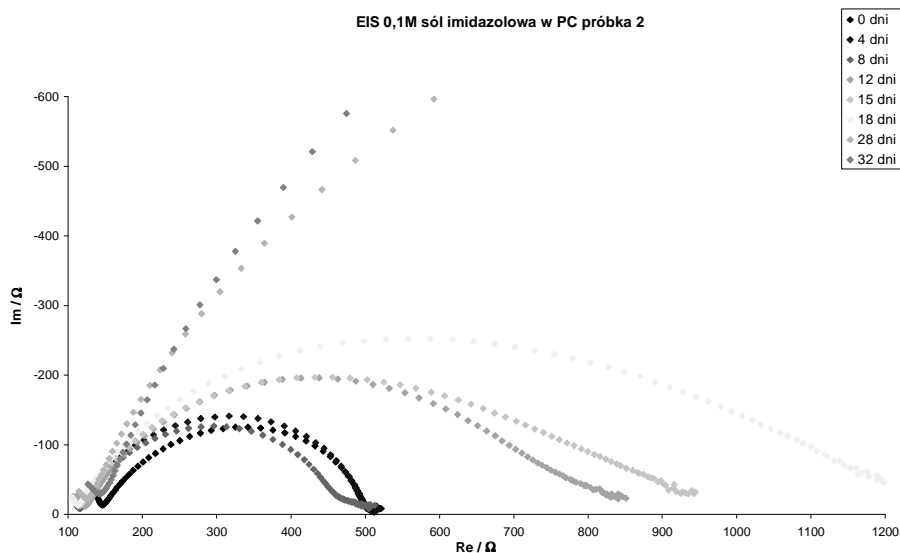
Przykłady pomiarów:

(wszystkie przeprowadzone na celkach Li|elektrolit|Li):



Rys. 8. Widma impedancyjne (reprezentacja Nyquista) elektrolitu 0,1M LiTDI-PC

Na rys. 8. widać, że pierwszy pomiar został przeprowadzony na świeżej próbce o małym oporze powierzchni, natomiast po kilku dniach warstwa na elektrodzie ustabilizowała się i dla następnych dni opór zmienia się bardzo nieznacznie.



Rys 9. Widma impedancyjne (reprezentacja Nyquista) elektrolitu 0,1M LiTDI-PC

Na rys. 2. widać, że poczynając od pierwszego pomiaru na elektrodzie opór procesu rósł, zwiększał się opór warstwy pasywnej jak i procesu przeniesienia ładunku,

prowadząc do zwiększenia się oporu w nieskończoność (w wyniku powstania stabilnej, szczelnej warstwy pasywnej nie przepuszczającej jonów  $\text{Li}^+$ ).

W przypadku obu pomiarów widać, że pętle impedancyjne warstwy pasywnej i oporu reakcji przeniesienia ładunku są połączone w jedną „spłaszczoną” pętlę, ze względu na zbliżone stałe czasowe. Do rozdzielenia tych pętli można użyć specjalnego oprogramowania, do niektórych zastosowań natomiast wystarcza znajomość oporu sumy tych udziałów, stąd często mówi się o tej konkretnej pętli jako o pętli impedancyjnej warstwy międzyfazowej (ze względu na znaczenie praktyczne – sens fizyczny takiej pętli).

### **Literatura:**

- [1] W. Bogusz, F. Krok, *Elektrolyty stałe*, WNT, Warszawa 1995.
- [2] K. Nitsch, Zastosowanie spektroskopii impedancyjnej w badaniach materiałów elektronicznych, OWPWr, 1999.
- [3] C. Gabrielli, Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, Schlumberger Instrumentation Group, Farnborough, 1980.
- [4] A. Królikowski, *Jak unikać błędów przy pomiarach impedancji elektrochemicznej*, Seminarium Naukowe "Metody elektrochemiczne w badaniach korozyjnych", Politechnika Wrocławska, ZETiK, Karpacz, 1991.
- [5] B. Boukamp, Ext Abstr. First International Symposium on Electrochemical Impedance Spectroscopy, Bombannes-Maubuisson, 1989.
- [6] Application Note: Electrochemical Impedance Spectroscopy Theory: A Primer, Gamry Instruments, 1997-2005, <http://www.gamry.com>.
- [7] E. Barsoukov, J.R. MacDonald, eds., *Impedance Spectroscopy; Theory, Experiment, and Applications, 2nd ed.*, Wiley Interscience Publications, 2005.