

Vježba 4.

ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA (EIS)

1. Uvod

Pri proučavanju elektrokemijskih sustava elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS) daje točne informacije o kinetici i mehanizmu mnogih procesa pa se koristi u istraživanju korozije, baterija, poluvodiča, elektroplatanja te elektro-organskih sinteza.

EIS tehnike koriste vrlo male amplitude pobude, često u području 5 – 10 mV, koje uzrokuju minimalne smetnje ispitivanog elektrokemijskog sustava, smanjujući pogreške nastale mjernom tehnikom.

Glavna prednost EIS-a je predodžba elektrokemijske ćelije elektroničkim modelom. Međufazna granica elektroda/elektrolit, na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, je analogna električkom krugu koji se sastoji od kombinacije otpora i kapaciteta. Prednost spomenute analogije je u karakteriziranju elektrokemijskog sustava pomoću ekvivalentnog kruga. Jednom kada se odabere odgovarajući ekvivalentni krug, numeričke vrijednosti elemenata kruga dobivaju se matematičkim usklađivanjem eksperimentalnih podataka s izabranim elementima ekvivalentnog kruga.

2. Teorijske osnove EIS-a

Teorija elektrokemijske impedancije je grana teorije izmjenične struje (*ac*), koja opisuje odziv strujnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije.

U teoriji *istosmjerne struje* (*dc*, poseban slučaj *ac* teorije gdje je frekvencija jednaka nuli) otpor je definiran **Ohmovim zakonom**:

$$E = I \times R \quad (1)$$

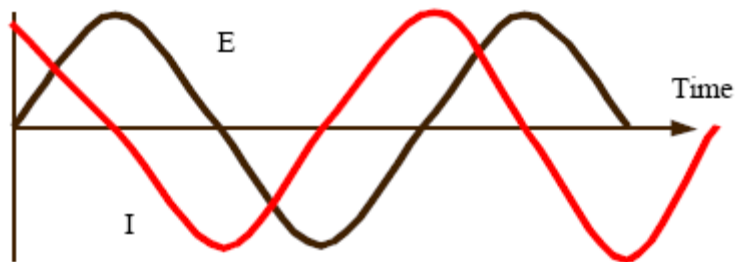
U krugu istosmjerne struje, otpornik je jedini element koji ometa tok elektrona.

U teoriji *izmjenične struje* (*ac*) frekvencija nije jednaka nuli i vrijedi analogna relacija:

$$E = I \times Z \quad (2)$$

Z je definiran kao **impedancija**, koja je *ac* ekvivalent otporu, R te se također mjeri u Ω . U *ac* krugu osim otpora, induktivitet i kapacitet ometaju tok elektrona.

Slika 1. prikazuje sinusoidalnu krivulju potencijala, E kroz strujni krug i rezultirajući *ac* strujni val, I . Važno je istaknuti, da se navedene dvije krivulje ne razlikuju samo po amplitudi, već su pomaknute u vremenu, t ; one su izvan faze. U slučaju prolaska izmjenične struje kroz otpornik, valovi će biti u fazi, a amplitude će im biti različite.



Slika 1. AC val za narinuti potencijal, E i rezultirajuću struju, I .

Sinusoidalni val struje i potencijala može se opisati relacijama:

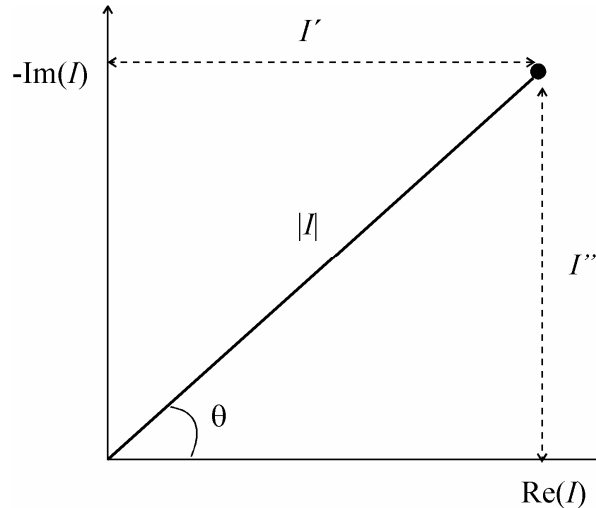
$$I(t) = A_I \sin(\omega t + \theta) \quad (3)$$

$$E(t) = A_E \sin \omega t \quad (4)$$

2.1. Vektorska analiza

Primjer na slici 2. prikazuje vektorsku analizu za rezultirajuću krivulju struje sa slike

1. Osi su definirane kao *realna* (I') i *imaginarna* (I'') os.



Slika 2. Vektor, I opisan realnom, I' i imaginarnom, I'' koordinatom.

ac strujni vektor može se definirati kao suma njegove imaginarne i realne komponente:

$$I_{\text{uk}} = I' + I''j \quad (5)$$

gdje je $j = \sqrt{-1}$

Realna i imaginarna komponenta strujnog ili naponskog vala su definirane u odnosu na neki referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, a imaginarna komponenta je točno 90° izvan faze. Referentni val nam dozvoljava da strujni ili naponski val izrazimo kao vektore s obzirom na iste koordinatne osi, što znatno olakšava matematičko računanje s vektorima i omogućava primjenu relacije (2) da se izračuna impedancijski vektor kao omjer vektora potencijala i struje:

$$Z_{\text{ukupna}} = \frac{E' + E''j}{I' + I''j} \quad (6)$$

gdje se ac vektor potencijala, E može također izraziti kompleksnim brojem:

$$E_{\text{ukupno}} = E' + E''j \quad (7)$$

Rezultirajući vektor za *ac* impedanciju glasi:

$$Z_{\text{ukupno}} = Z' + Z''j \quad (8)$$

Analogno sa slikom 2., apsolutna vrijednost impedancije (duljina vektora) je:

$$|Z| = \sqrt{Z'^2 + Z''^2} \quad (9)$$

i fazni kut:


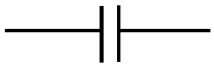
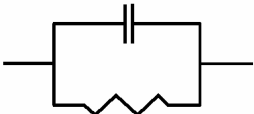
$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'} \quad (10).$$

3. Analiza impedancijskih odziva

3.1 Električki ekvivalentni krug

Svaka elektrokemijska ćelija može se predočiti električkim ekvivalentnim krugom sastavljenim od otpornika, *R* i kondenzatora, *C* (prikazani u tablici 1 uz impedancijske relacije).

Tablica 1. Elementi ekvivalentnog kruga i pripadajuće impedancijske relacije

	Elementi kruga	Impedancijske relacije
a)		$Z = R + 0j$ $j = \sqrt{-1}$
b)		$Z = 0 - \frac{j}{\omega C}$ $\omega = 2\pi f$
c)		$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Da se odredi koji električki ekvivalentni krug najbolje opisuje ponašanje elektrokemijskog sustava, potrebno je provesti mjerenja u širokom rasponu frekvencija. Standardna mjerna tehnika zasniva se na pobudi *ac* napona ili struje u širokom području frekvencija, a mjeri se strujni ili potencijalni odziv elektrokemijskog sustava. Analizom odziva signala na svakoj frekvenciji, može se izračunati impedancija mjernog sustava. Većina elektrokemijskih sustava se može dobro opisati u području frekvencija od 1 mHz do 10 kHz.

3.2. Impedancijski prikazi

Postoje različiti načini prikazivanja impedancijskih podataka.

Najčešći prikazi su:

- **Nyquistov dijagram:**

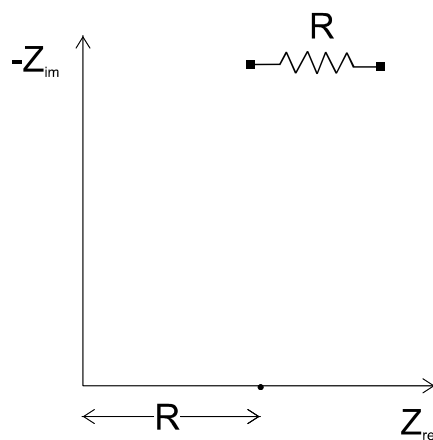
Z'' prema Z'

- **Bodeov dijagram:**

$\log|Z|$ prema $\log f$ i

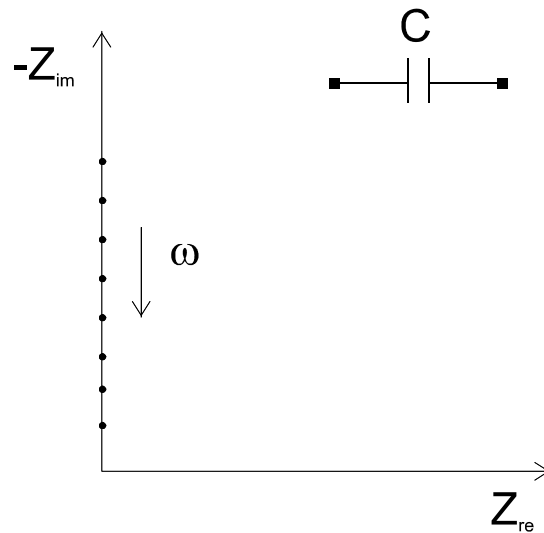
θ prema $\log f$.

Na slikama 3-5 prikazani su Nyquistovi prikazi i pripadajući ekvivalentni krugovi za različite jednostavne kombinacije osnovnih elemenata električkog kruga.



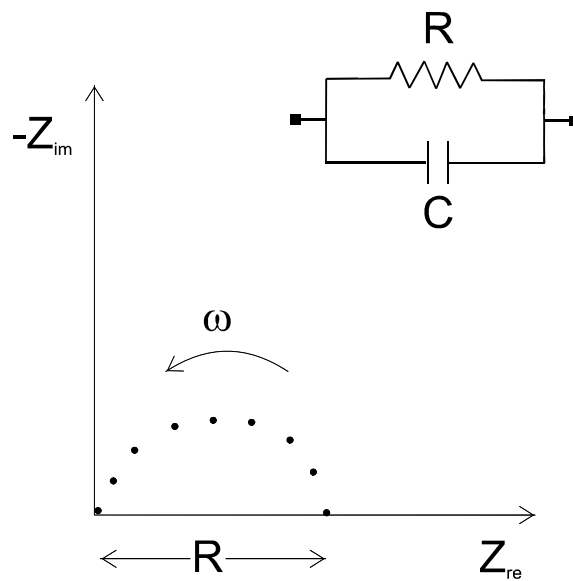
Slika 3. Nyquistov prikaz ekvivalentnog kruga sastavljenog od otpornika.

Za slučaj kada je ac potencijal (± 5 mV) primijenjen na otpornik, R (R predstavlja otpor elektrolita ili otpor Faradayske reakcije), ukupna impedancija, $Z = R$. Imaginarna komponenta ne postoji, a fazni pomak je 0 stupnjeva – struja je u fazi s potencijalom (vidi tablicu 1 i sliku 3).



Slika 4. Nyquistov prikaz ekvivalentnog kruga sastavljenog od kondenzatora.

Za slučaj kada je ac potencijal primijenjen na kondenzator, C (C predstavlja kapacitet idealno polarizibilne elektrode), ukupna impedancija je sada ovisna o frekvenciji. Realna komponenta ne postoji, a imaginarna komponenta je funkcija kapaciteta i frekvencije (vidi tablicu 1 i sliku 4).



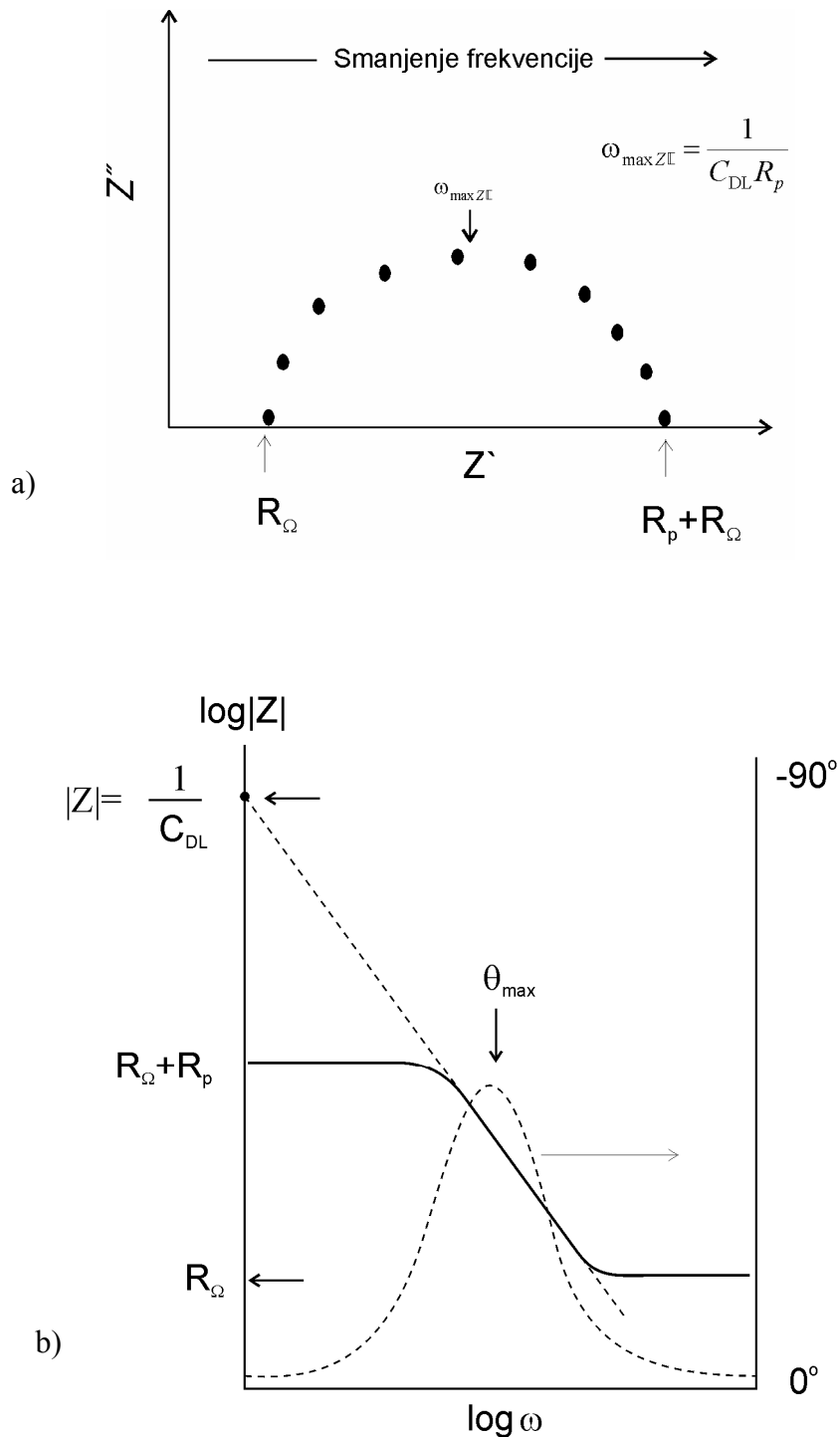
Slika 5. Nyquistov prikaz ekvivalentnog kruga sastavljenog od paralelne kombinacije otpornika i kondenzatora.

Za slučaj kada je *ac* potencijal primijenjen kroz paralelnu kombinaciju kondenzatora, *C* i otpornika, *R*, ukupna impedancija je vektorska suma pojedinačnih vrijednosti impedancije otpornika i kondenzatora (tablica 1 i slika 5):

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_C} + \frac{1}{Z_R} \quad (11).$$

4. Impedancija međufazne granice elektroda/elektrolit

Impedancijski odzivi, za Faradaysku reakciju pod kontrolom prijenosa naboja (spori stupanj u reakciji je izmjena naboja) na međufaznoj granici elektroda/elektrolit, prikazani su u Nyquistovom i Bodeovom prikazu (slika 6a i 6b).



Slika 6. Nyquistov (a) i Bodeov (b) dijagram za reakciju pod kontrolom prijenosa naboja.

Kod najviših vrijednosti frekvencija polukrug siječe x-os (slika 6a), impedancija je neovisna o frekvenciji (slika 6b) i određena je omskim otporom, R_{Ω} . Vrijednost faznog kuta je nula (slika 6b).

Kod najnižih vrijednosti frekvencija polukrug siječe x-os (slika 6a), impedancija je također neovisna o frekvenciji (slika 6b) te se može aproksimirati otporom, koji ima vrijednost $R_{\Omega}+R_p$. Vrijednost faznog kuta je nula (slika 6b).

Na srednjim vrijednostima frekvencija, impedancija postaje ovisna o frekvenciji (slika 6b) te je određena kapacitetom. Imaginarna komponenta je značajna i fazni kut se približava maksimalnoj vrijednosti od 90° (slika 6b).

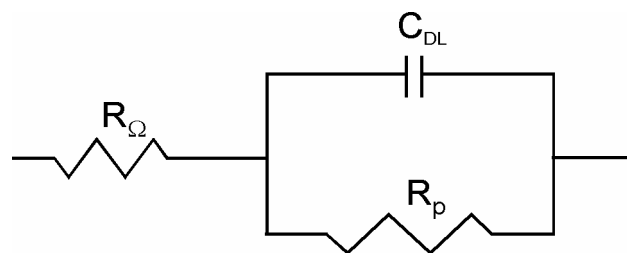
Kapacitet se može izračunati pomoću frekvencije koja odgovara vrhu kruga, $\omega(\theta = \max)$, ako je poznat R_p (slika 6a) prema relaciji:

$$\omega_{\max Z''} = \frac{1}{C_{DL} R_p} \quad (12)$$

ili ekstrapolacijom linearnog dijela ovisnosti $\log|Z|$ prema $\log f$ na os $\log|Z|$ (slika 6b) prema relaciji:

$$C_{DL} = \frac{1}{|Z|} \quad (13).$$

Električki ekvivalentni krug, kojim se mogu aproksimirati impedancijski odzivi sa slike 6, prikazan je na slici 7.



- R_{Ω} - omski otpor ili otpor elektrolita
- R_p - polarizacijski otpor
- C_{DL} - kapacitet dvosloja

Slika 7. Ekvivalentni krug za jednostavan elektrokemijski sustav.

R_{Ω} je *omski otpor*, otpor elektrolita između radne i referentne elektrode. R_p je *polarizacijski otpor* ili *otpor prijenosu naboja* na međufaznoj granici elektroda/elektrolit. C_{DL} je *kapacitet dvosloja* međufazne granice elektroda/elektrolit.

5. Popis korištenih simbola u relacijama 1-14

A_I	- maksimalna amplituda struje
A_E	- maksimalna amplituda potencijala
E	- potencijal, V
F	- Faradayeva konstanta, $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$
f	- frekvencija, Hz
I	- struja, A
$I(t)$	- trenutna struja, A
R	- otpor, Ω
R	- opća plinska konstanta, $R = 8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
T	- temperatura, K
t	- vrijeme, s
Z	- impedancija, Ω
Z'	- realna komponenta impedancije, Ω
Z''	- imaginarna komponenta impedancije, Ω
$ Z $	- apsolutna vrijednost impedancije, Ω
Z	- broj izmijenjenih elektrona
ω	- frekvencija u rad s^{-1} ($\omega = 2\pi f$)
θ	- fazni pomak, rad

Zadatak:

1. U računalnom programu „ZView“ simulirati odzive elektrokemijske ćelije pri različitim vrijednostima elemenata ekvivalentnog kruga prikazanog na slici 7:

a) $R_{\Omega} = 2 \Omega$
 $C_{DL} = 20 \mu\text{F cm}^{-2}$
 $R_p = 10 \Omega$

b) $R_{\Omega} = 2 \Omega$
 $C_{DL} = 20 \mu\text{F cm}^{-2}$
 $R_p = 50 \Omega$

c) $R_{\Omega} = 2 \Omega$
 $C_{DL} = 20 \mu\text{F cm}^{-2}$
 $R_p = 100 \Omega$

Simulirane odzive, za vrijednosti elemenata kruga zadane u zadatku 1a), 1b) i 1c), prikazati grafički te izračunati vrijednosti kapaciteta dvosloja elektrode, C_{DL} prema relaciji (12) i (13) te provjeriti podudarnost s početno zadanim vrijednostima kapaciteta dvosloja.

2. Kinetika reakcije razvijanja vodika (RRV) istraživat će se na polikristaliničnoj Ni elektrodi u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini H_2SO_4 metodom elektrokemijske impedancijske spektroskopije. Kinetika i mehanizam RRV detaljno su opisani u skripti „Praktikum iz elektrokemije“ pod vježbom 5.

Potrebno je:

a) Snimiti impedancijske spektre RRV na Ni elektrodi u $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopini H_2SO_4 u širokom području frekvencija od 10^5 Hz do 10^{-1} Hz uz naponsku amplitudu pobude $\pm 5 \text{ mV}$ na zadanim vrijednostima potencijala.

b) Snimljene spektre prikazati u Nyquistovom i Bodeovom prikazu.

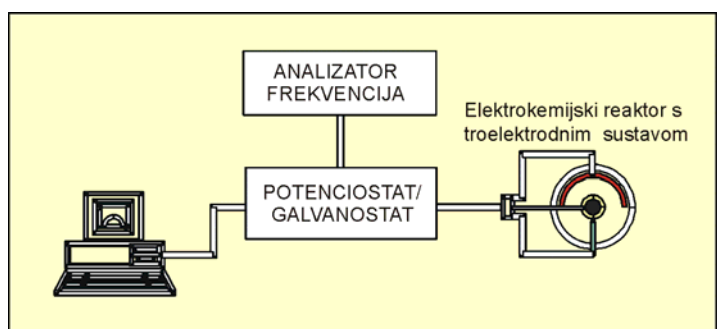
- c) Odabrati električki ekvivalentni krug, provesti matematičku analizu (vidi slike 6a i 6b) i odrediti numeričke vrijednosti elemenata kruga.
- d) Iz vrijednosti polarizacijskog otpora, R_p izračunati gustoću struje izmjene, j_0 za RRV prema sljedećoj relaciji:

$$R_p = \frac{RT}{zFj_0} \quad (14)$$

- e) Na temelju dobivenih vrijednosti polarizacijskog otpora i gustoća struje izmjene prokomentirati brzinu RRV na Ni elektrodi.

Izvedba mjerenja

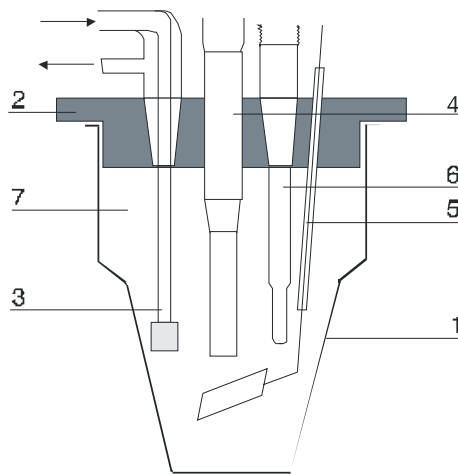
Impedancijska mjerenja izvode se pri sobnoj temperaturi na računalno upravljanoj aparaturi koja se sastoji od potencioštata/galvanostata Solartron model 1287 u sklopu kojeg se nalazi analizator frekvencija FRA 1260 (slika 8).



Slika 8. Izgled i shematski prikaz aparature za impedancijska mjerenja.

Elektrokemijski reaktor, prikazan na slici 9, sastoji se od:

- radne elektrode izrađene od spektrografski čistog polikristaliničnog nikla, geometrijske površine, $A = 0,3197 \text{ cm}^2$,
- protu elektrode - platinski lim, te
- referentne elektrode – Ag/AgCl u zas. KCl, čiji je potencijal za 0,197 V pozitivniji od potencijala standardne vodikove elektrode (SVE).



Slika 9. Elektrokemijski reaktor.

- | | |
|---|---|
| 1. elektrokemijski reaktor | 2. poklopac reaktora |
| 3. uvodnik inertnog plina, N ₂ | 4. radna elektroda |
| 5. protu elektroda | 6. referentna elektroda (Ag/AgCl/zas.KCl) |
| 7. elektrolit | |

Prije mjerenja Ni elektrodu potrebno je obraditi sljedećim postupcima:

- mehanički:
 - brušenjem silicij karbid (SiC) brusnim papirom gradacije 1200,
- kemijski:
 - odmašćivanjem u ultrazvučnoj kupelji etanolom i redestiliranom vodom,

c) elektrokemijski:

- elektrodu držati 5 minuta na $I = 0,031$ A kako bi se elektroda aktivirala za daljnja mjerenja.

U elektrokemijski reaktor uliti $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ otopinu H_2SO_4 koju je potrebno prije i za vrijeme mjerenja deaerirati strujom inertnog plina dušika, N_2 kroz 15 minuta. Spojiti elektrode na aparaturu te započeti s mjerenjima.

Nakon završetka mjerenja, reaktor pažljivo odspojiti od mjernog sustava, isprazniti elektrolit i isprati reaktor u redestiliranoj vodi kao i elektrode.