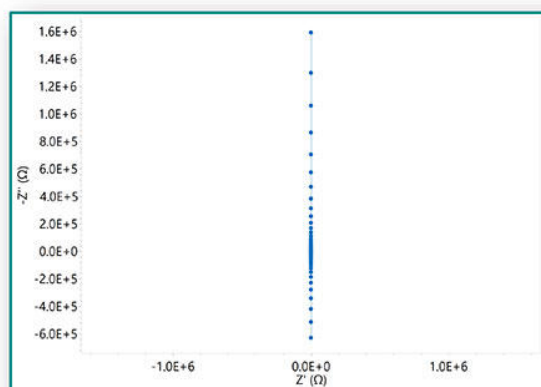
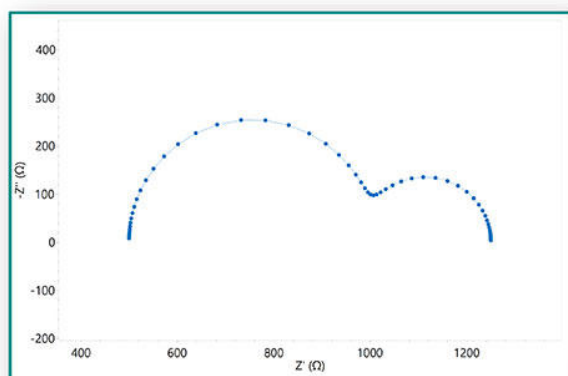
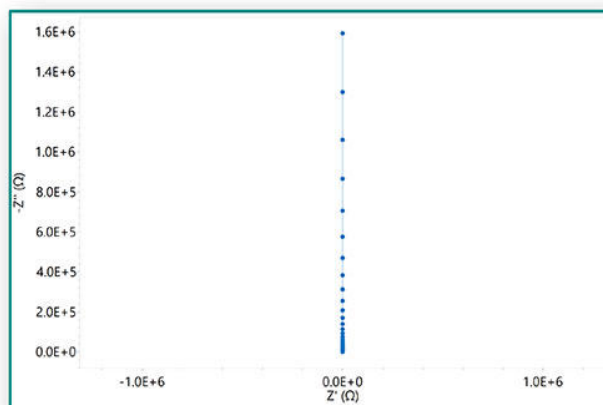
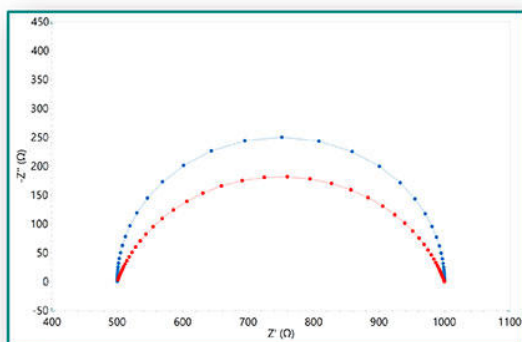




## Application Note AN-EIS-003

# Elektrochemische Impedanzspektroskopie

## Teil 3 – Datenanalyse

Die Charakterisierung elektrochemischer Systeme mit Hilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) erfordert geeignete Modelle, die bei der Interpretation der Daten helfen. Diese Modelle können in zwei große Kategorien unterteilt werden: Ersatzschaltbild-Modelle und Prozess-Modelle. Die Modelle werden auf die experimentellen Daten zurückgeführt, um Parameter zu schätzen, die sowohl die experimentellen Daten angemessen beschreiben als auch zur Vorhersage des Verhaltens des Systems unter verschiedenen Bedingungen verwendet werden

können.

Diese siebenteilige Serie stellt das Konzept und die Grundlagen von EIS vor, zusammen mit Versuchsaufbauten, gängigen Ersatzschaltbildern für den Fit der Messdaten und Tipps zur Verbesserung der Qualität der Messdaten sowie des Fits. Diese Application Note (Teil 3) stellt die gängigsten elektrischen Bauelemente vor, die in verschiedenen Konfigurationen zusammengesetzt werden können, um Ersatzschaltbilder für die Datenanalyse zu erstellen.

## ERSATZSCHALTBILDER

Es ist möglich, komplette elektrochemische Zellen sowie einzelne physikalische und chemische Prozesse als eine Sammlung von elektrischen Bauelementen wie bspw. Widerständen oder Kondensatoren darzustellen. Solche Bauelemente können dann in Reihe und/oder parallel kombiniert werden, um ein sogenanntes Ersatzschaltbild zu erstellen.

Wie jedes einzelne elektrische Bauelement hat auch jeder Prozess in der elektrochemischen Zelle einen anderen Frequenzgang (Frequenzantwort) und damit

eine andere Impedanz. Diese Modelle stellen die gebräuchlichste Methode dar zur Interpretation der Impedanzdaten, die während einer typischen EIS-Messung erfasst werden.

In den folgenden Abschnitten wird jedes Bauelement, das üblicherweise zum Aufbau eines Ersatzschaltbildes verwendet wird, zusammen mit Beispielen für sein reales (elektrochemisches) Äquivalent beschrieben.

## WIDERSTAND, R

Ein Widerstand R hat eine Impedanz  $Z_R$  von:

$$Z_R (\Omega) = R$$

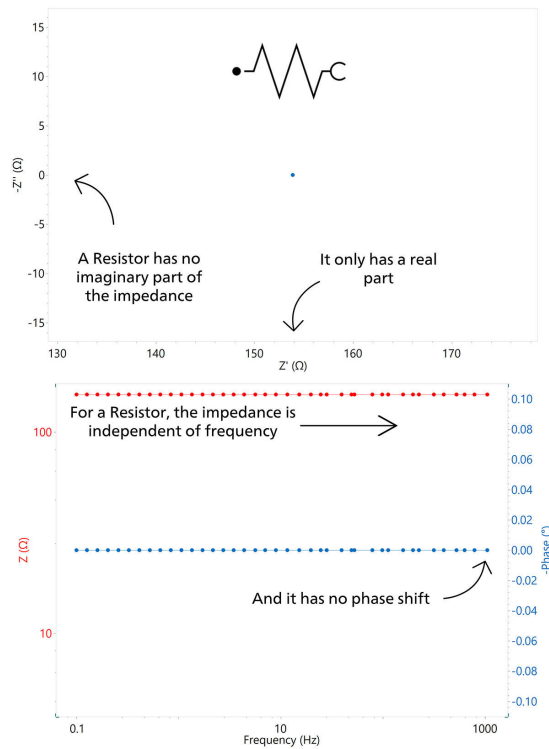
$$|Z_R| (\Omega) = R$$

$$\theta_R (^\circ) = 0$$

---

Die Impedanz ist unabhängig von der Frequenz und hat keinen Imaginärteil. Der Strom durch einen Widerstand ist immer in Phase mit der Spannung, daher gibt es keine Phasenverschiebung. In NOVA wird das R-Element durch das Symbol in **Abbildung 1** (obere Mitte) dargestellt.

Beispiele für die Verwendung eines Widerstandes zur Beschreibung elektrochemischer Phänomene sind der ohmsche Widerstand und der Polarisationswiderstand. Diese werden in den nächsten Abschnitten ausführlicher beschrieben.



**Abbildung 1.** Nyquist- (oben) und Bode-Diagramme (unten) für das Widerstandselement (R) und das zugehörige Symbol in NOVA (dargestellt oben in der Mitte).

### Ohmscher Widerstand, $R_{\Omega}$

Der Potentialabfall zwischen der Referenzelektrode und der Arbeitselektrode entspricht dem ohmschen Widerstand (auch als unkompensierter Widerstand bekannt) und kann mit R modelliert werden. Der

ohmsche Widerstand hängt von der Leitfähigkeit des Elektrolyten und der Geometrie der Elektrode ab. Für eine rotierende Scheibenelektrode ist der ohmsche Widerstand durch die folgende Gleichung gegeben:

$$R_{\Omega} = \frac{1}{4\kappa r}$$

## WIDERSTAND, R

wobei  $\kappa$  ( $\text{S cm}^{-1}$ ) die spezifische Leitfähigkeit des Elektrolyten und  $r$  (cm) der Radius der Elektrodenscheibe ist.

Bei komplexeren Geometrien wird der ohmsche Widerstand experimentell ermittelt und kann mittels EIS geschätzt werden. In einem Nyquist-Diagramm ergibt der Schnittpunkt der Impedanzdaten mit dem Realteil der Achse am Hochfrequenzende den ohmschen Widerstand.

### Polarisationswiderstand, $R_p$

Eine Elektrode ist polarisiert, wenn ihr ein Potential aufgezwungen wird, das von ihrem Wert bei offenem Stromkreis abweicht. Die Polarisation einer Elektrode führt dazu, dass aufgrund elektrochemischer Reaktionen an der Elektrodenoberfläche ein Strom fließt. Die Höhe des Stroms wird gesteuert durch die

Reaktionskinetik und die Diffusion der Reaktanten sowohl zur Elektrode hin als auch von ihr weg.

Wenn beispielsweise eine Elektrode bei offenem Stromkreis einer gleichmäßigen (uniformen) Korrosion unterliegt, wird die Leerlaufspannung (OCP, Open Circuit Potential) durch das Gleichgewicht zwischen den anodischen und kathodischen Reaktionen gesteuert, die zu anodischen und kathodischen Strömen führt. Das OCP ist das Potential, bei dem diese beiden Ströme gleich groß sind. Der Wert des Stroms wird für jede der beiden Reaktionen als Korrosionsstrom bezeichnet. Wenn die beiden Reaktionen unter kinetischer Kontrolle stehen, kann das Potential der Zelle mit dem Strom in Beziehung gesetzt werden mit Hilfe der Butler-Volmer-Gleichung:

$$i = i_0 \left( e^{2.303 \frac{\eta}{\beta_a}} - e^{-2.303 \frac{\eta}{\beta_c}} \right)$$

Dabei ist  $i$  (A) der gemessene Zellstrom,  $i_0$  (A) der Austauschstrom, 2,303 die Umrechnung zwischen  $\log_e$  und  $\log_{10}$ ,  $\eta$  (V) die Überspannung (definiert als die Differenz zwischen dem angelegten Potential  $E$  und dem Korrosionspotential  $E_{\text{corr}}$ ) und  $\beta_a$  (V)/ $\beta_c$  (V)

die jeweilige Tafel-Steigung des anodischen bzw. kathodischen Asts.

Für die Überspannung  $\eta$ , lässt sich die obige Formel umwandeln in:

$$i_0 \approx \frac{1}{R_p} \left[ \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \right]$$

Der Polarisationswiderstand  $R_p$  verhält sich wie ein Widerstand. Wenn die Tafelsteigungen bekannt sind, kann  $i_0$  aus  $R_p$  berechnet werden. Der Austauschstrom

$i_0$  kann dann zur Berechnung der Korrosionsrate verwendet werden (siehe [AN-COR-002](#)).

## KONDENSATOR, C

Ein Kondensator C hat eine Impedanz von:

$$Z_c (\Omega) = -\frac{1}{j\omega C}$$

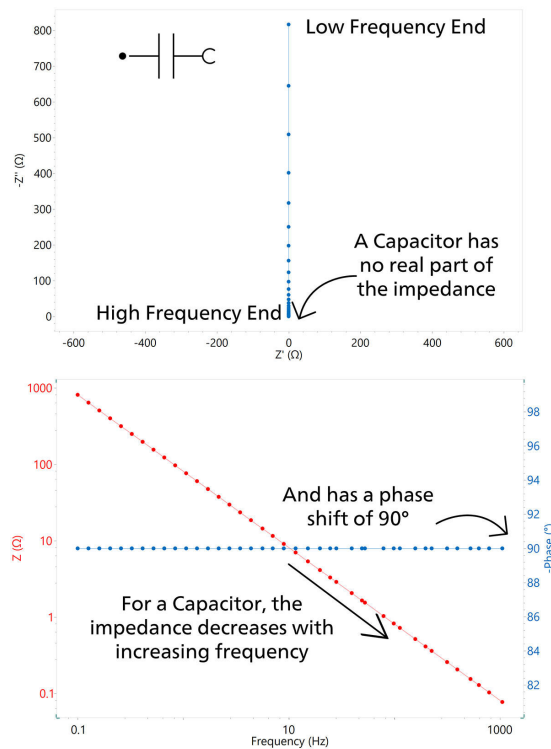
$$|Z_c| (\Omega) = \frac{1}{\omega C}$$

$$\theta_c (^\circ) = 90$$

Dabei ist:  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega$  (Kreis- oder Winkelfrequenz) =  $2\pi F$  und  $C$  (F) die Kapazität.

Die Impedanz von Kondensatoren ist eine Funktion der Frequenz und hat nur einen Imaginärteil. Die Impedanz eines Kondensators verringert sich mit

zunehmender Frequenz. Der Strom durch einen Kondensator ist dabei gegenüber der Spannung um  $90^\circ$  phasenverschoben. In NOVA wird das C-Element durch das in **Abbildung 2** (links oben) gezeigte Symbol dargestellt.



**Abbildung 2.** Nyquist- (oben) und Bode-Diagramme (unten) für einen Kondensator (C) und das zugehörige Symbol in NOVA (dargestellt in der oberen linken Ecke).

## KONDENSATOR, C

Nachfolgend werden einige Beispiele für die Verwendung des Kondensators zur Beschreibung elektrochemischer Phänomene aufgeführt.

### Doppelschichtkapazität, $C_{DL}$

An der Grenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt befindet sich eine elektrische Doppelschicht. Diese Doppelschicht entsteht, wenn sich Ionen aus der Lösung der Elektrodenoberfläche nähern. Die Ladungen in der Elektrode sind von den Ladungen dieser Ionen getrennt, wobei der Abstand in einer Größenordnung von Angström liegt.

Der Wert der Doppelschichtkapazität hängt von

vielen Variablen ab, bspw. Elektrodenpotential, Temperatur, Ionenkonzentrationen, Art der Ionen, Oxidschichten, Rauheit der Elektrode, oder Adsorption von Verunreinigungen, um nur einige zu nennen. Für Metallelektroden liegen die typischen Werte für die Doppelschichtkapazität zwischen 10–20  $\mu F cm^{-2}$ .

### Beschichtungskapazität, $C_C$

Bei polymerbeschichteten Substraten ist die Beschichtungskapazität  $C_C$  durch folgende Gleichung gegeben:

$$C_c = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{A}{d}$$


---

Dabei ist  $\varepsilon_0$  ( $8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F m}^{-1}$ ) die Vakuumpermittivität,  $\varepsilon$  die relative Permittivität der Beschichtung,  $A$  ( $\text{m}^2$ ) die Fläche der Beschichtung und  $d$  (m) die Dicke der Beschichtung.

Typische Werte der relativen Permittivität von Beschichtungen liegen zwischen 3 und 4, während die relative Permittivität von Wasser bei etwa 80 liegt.

Wenn Wasser in die Beschichtung eindringt, erhöht sich ihre Dielektrizitätskonstante, was zu einer erhöhten Beschichtungskapazität führt.  $C_c$  kann daher verwendet werden, um die von der Beschichtung aufgenommene Wassermenge zu messen. Somit ist EIS eine nützliche Technik zur Überwachung von Änderungen in Beschichtungen.

## INDUKTIVITÄT, L

Die Impedanz einer Induktivität L ergibt sich aus der

folgenden Gleichung:

$$Z_L (\Omega) = j\omega L$$

$$|Z_L| (\Omega) = \omega L$$

$$\theta_L (^\circ) = -90$$


---

Dabei ist  $j = \sqrt{-1}$ , die Kreis- oder Winkelfrequenz  $\omega = 2\pi f$  und  $L$  (H) ist die Induktivität.

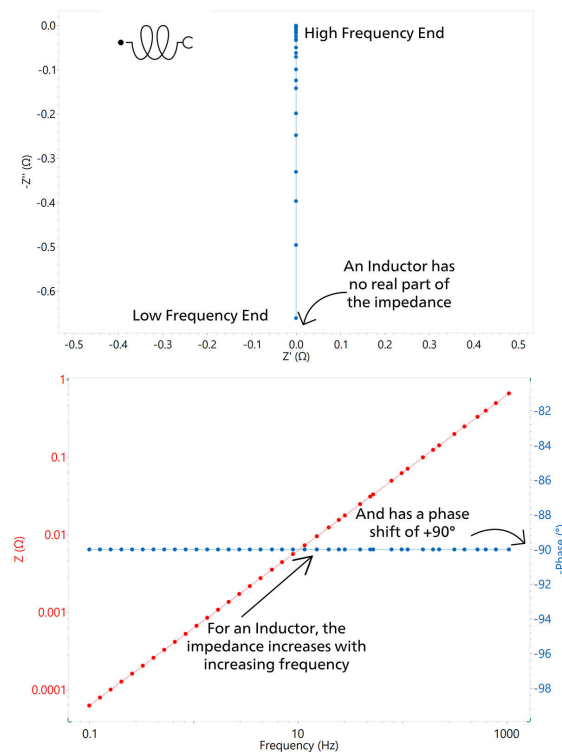
Die Impedanz einer Induktivität erhöht sich mit steigender Frequenz. Wie Kondensatoren haben

Induktivitäten ebenso nur eine imaginäre Impedanzkomponente. Der Strom durch eine Induktivität ist jedoch im Verhältnis zur Spannung um  $-90^\circ$  phasenverschoben.

Die Impedanz einer elektrochemischen Zelle kann aufgrund der Adsorption von Reaktanten an der Oberfläche manchmal induktiv erscheinen und kann mithilfe der Induktivität modelliert werden (normalerweise bei niedrigen Frequenzen).

Induktives Verhalten kann auch durch eine ungleichmäßige Stromverteilung, die Induktivität von Zellkabeln, dem langsamen Ansprechen von

Referenzelektroden und nicht idealen Potentiostaten resultieren. In diesen Fällen kann das Auftreten einer Induktivität bei hohen Frequenzen auf ein Artefakt, einen Fehler oder eine Unregelmäßigkeit bei der EIS-Messung hinweisen. In NOVA wird das L-Element durch das in **Abbildung 3** gezeigte Symbol (links oben) dargestellt.



**Abbildung 3.** Nyquist-Diagramm (oben) und Bode-Diagramm (unten) für eine Induktivität (L) und das zugehörige Symbol in NOVA (dargestellt in der oberen linken Ecke).

## CONSTANT PHASE ELEMENT, Q (ODER CPE)

Die Modellierung eines elektrochemischen Phänomens mit einem idealen Kondensator setzt voraus, dass die untersuchte Oberfläche homogen ist. Dies ist jedoch normalerweise nicht der Fall.

Dieser Mangel an Homogenität wird mit einem Q-Element modelliert, welches das Constant Phase Element (CPE) darstellt:

$$Z_Q(\Omega) = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$$

$$|Z_Q|(\Omega) = \frac{1}{Y_0\omega^n}$$

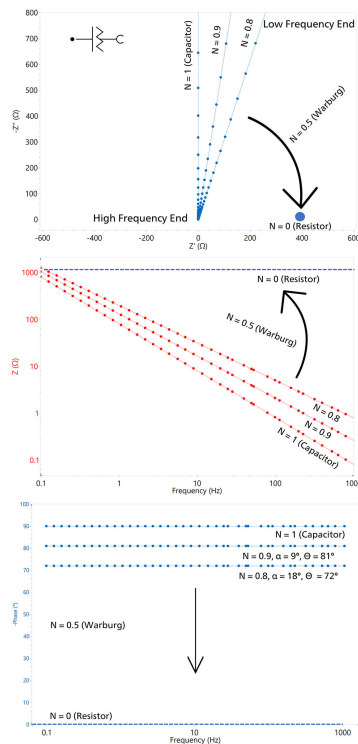
$$\theta_Q(^{\circ}) = 90 - \alpha$$

Dabei ist  $Y_0$  ( $S \cdot s^N$ ) der Parameter, der die Kapazitätsinformation enthält,  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega$  (die Kreis- oder Winkelfrequenz) ist gleich  $2\pi F$ ,  $n$  eine empirische Konstante im Bereich von 0 bis 1, die sich auf die Abweichung der geraden kapazitiven Linie von  $90^{\circ}$  bezieht und  $\alpha$  ist der Winkel der Abweichung, definiert als  $\alpha = 90^{\circ}(1 - n)$ .

Es ist erwähnenswert, dass sich das CPE bei  $n = 1$  wie

ein reiner Kondensator verhält, während es sich bei  $n = 0$  wie ein reiner Widerstand verhält. Bei  $n = 0,5$  entspricht das CPE dem Äquivalent des sogenannten Warburg-Elements, das in den folgenden Abschnitten beschrieben wird.

In NOVA wird das Q-Element durch das in **Abbildung 4** gezeigte Symbol (links oben) dargestellt.



**Abbildung 4.** Nyquist-Diagramm (oben) und Bode-Diagramm (unten) für ein Constant Phase Element (CPE) und das zugehörige Symbol in NOVA (dargestellt in der oberen linken Ecke).

**Notiz:** In diesen Gleichungen (und in NOVA) wird die Impedanz in Bezug auf die Admittanz definiert. Während die Impedanz eines Materials ein Maß dafür ist, wie stark der Wechselstrom in einem Stromkreis behindert wird, ist die Admittanz ein Maß dafür, wie viel Strom zugelassen wird. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass die Admittanz der

Kehrwert (invers) der Impedanz ist. In NOVA werden die Einheiten von  $Y_0$  als  $\text{Mho} \cdot \text{s}^N$  angegeben. Dies ist gleichbedeutend mit der Angabe  $(S \cdot \text{s}^N)$  als  $S$  (Siemens) = Mho.

Die im vorherigen Abschnitt beschriebene Doppelschichtkapazität und Beschichtungskapazität werden normalerweise mit einem CPE modelliert.

In der Elektrochemie ist die Diffusionsschicht der Bereich nahe der Elektrodenoberfläche, in dem sich die Konzentration elektroaktiver Materialien ändert, aufgrund der Diffusion dieser Materialien zur Elektrodenoberfläche hin oder von der Elektrodenoberfläche weg. Die Diffusionsschicht spielt bei fast allen elektrochemischen Prozess eine Rolle. Daher werden häufig „traditionellere“ elektrochemische Techniken wie die zyklische Voltammetrie und die Chronoamperometrie eingesetzt, um die Kinetik von Reaktionen zu untersuchen und wie sich die Eigenschaften der Diffusionsschicht auf diese auswirken. Um ein genaues Modell der elektrochemischen Grenzfläche zu erstellen, ist es daher wichtig, den stattfindenden Diffusionsprozess unabhängig zu modellieren. Zu

diesem Zweck wurden eine Reihe von Bauelementen entwickelt, darunter Warburg (W), Warburg mit Short Circuit-Terminus (O), Warburg mit Open Circuit-Terminus (T) und Transmission Line (auch bekannt als Bisquert, B2). Die Umstände, unter denen ein Element dem anderen vorgezogen werden sollte, werden in den nächsten Abschnitten erläutert.

#### **Warburg, W: Semi-infinite Diffusion**

Das einfachste (und am häufigsten verwendete) Element zur Modellierung des Diffusionsverhaltens, das Warburg-Element, beschreibt, was passiert, wenn eine lineare Diffusion zu einer großen planaren Elektrode stattfindet (z. B. in einer herkömmlichen Drei-Elektroden-Zelle). Unter dieser Annahme einer semi-infiniten linearen Diffusionsschicht ist die Impedanz definiert als:

$$Z_w (\Omega) = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} = \frac{\sqrt{2}}{Y_0 \sqrt{\omega}} - j \frac{\sqrt{2}}{Y_0 \sqrt{\omega}}$$

$$|Z_w| (\Omega) = \frac{2}{Y_0 \sqrt{\omega}}$$

$$\theta_w (^\circ) = 45$$

Dabei gilt:  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega$  (die Kreis- oder Winkelfrequenz) ist gleich  $2\pi F$  und  $Y_0$  ( $F s^{-1/2}$ ) ist ein Parameter, der Informationen über die Diffusion enthält. Der Kehrwert dieses Parameters wird als Warburg-Koeffizient bezeichnet und in der wissenschaftlichen Literatur üblicherweise mit dem Symbol  $\sigma$  angegeben.

Wenn es sich um ein quasi-reversibles Redoxsystem handelt, bei dem sowohl oxidierte als auch reduzierte Formen in der Lösung löslich sind, wird der Warburg-Koeffizient mit der Diffusion der gelösten Formen durch folgende Gleichung in Beziehung gesetzt:

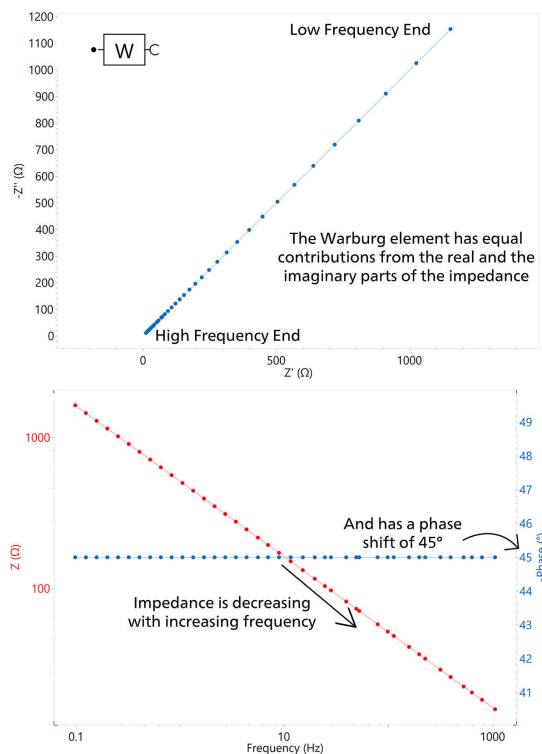
$$\sigma = \frac{1}{Y_0} = \frac{RT}{AF^2 n^2 \sqrt{2}} \left( \frac{1}{C_O^b \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_R^b \sqrt{D_R}} \right)$$

$$= \frac{RT}{AF^2 n^2 \Theta C^b \sqrt{2D}}$$

Dabei entsprechen  $R$ ,  $T$  und  $F$  den üblichen Definitionen,  $n$  ist die Anzahl der ausgetauschten Elektronen,  $D$  der Diffusionskoeffizient der Spezies (wobei die Indizes  $O$  und  $R$  für die oxidierte bzw. reduzierte Spezies stehen),  $C^b$  ist die Konzentration der  $O$ - und  $R$ -Spezies in der Lösung,  $A$  die Oberfläche und  $\Theta$  bezeichnet den Anteil der vorhandenen  $O$ - und

$R$ -Spezies.

Eine Warburg-Impedanz zeichnet sich dadurch aus, dass Real- und Imaginärteil identisch sind, was zu einem Phasenwinkel von  $45^\circ$  führt. In NOVA wird das Warburg-Element durch das Symbol in **Abbildung 5** (links oben) dargestellt.



**Abbildung 5.** Nyquist- (oben) und Bode-Diagramme (unten) für ein Warburg-Element (W) sowie das zugehörige Symbol in NOVA (dargestellt in der oberen linken Ecke).

**Warburg – Short Circuit-Terminus, O: endliche**

**Diffusion**

Das Warburg-Element mit Short Circuit-Terminus (einfach als «Warburg Short» bezeichnet) wird in NOVA auch als Cotangent Hyperbolic bezeichnet. In der wissenschaftlichen Literatur ist es zudem als FLW (Finite Length Warburg) oder als Transmissive Finite Diffusion-Element bekannt.

Dieses Element wird am ehesten mit der Diffusion

durch eine Schicht endlicher Dicke in Verbindung gebracht, die an einer transmissiven (durchlässigen) Grenze endet. Unter der Annahme einer endlichen Diffusionsschichtdicke (Nernst-Hypothese) mit einem Short Circuit-Terminus wird die Diffusionsimpedanz folgendermaßen modelliert:

$$Z_0 (\Omega) = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \coth(B \sqrt{j\omega})$$

Dabei gilt  $Y_0$  ( $S \sqrt{s}$ ) ist der Parameter, der Informationen über die Diffusion enthält,  $j = \sqrt{-1}$ ,  $\omega$

(Winkel- oder Kreisfrequenz) ist gleich  $2\pi f$ , und  $B$  ( $\sqrt{s}$ ) ist gegeben durch die Gleichung:

$$B = \frac{\delta}{\sqrt{D}}$$

Wobei  $\delta$  (cm) die Dicke der Diffusionsschicht und  $D$  ( $cm^2 s^{-1}$ ) der Diffusionskoeffizient ist. Es sei darauf hingewiesen, dass  $Z_0$  auf  $Z_W$  reduziert wird, wenn  $B$  einen großen Wert annimmt.

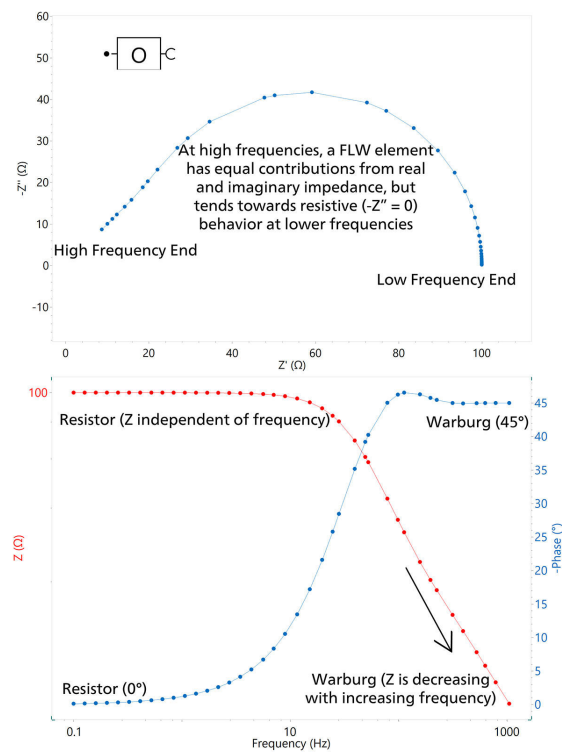
Ein klassisches praktisches Beispiel für die

Verwendung des Warburg Short-Elements ist die Beschreibung der Diffusion an einer rotierenden Scheibenelektrode, bei der die Diffusionsschicht durch die erzwungene Konvektion eine endliche Dicke hat und gegeben ist durch:

$$\delta = \frac{1.61 \cdot D^{1/3} \nu^{1/6}}{\sqrt{\omega_{RDE}}}$$

Wobei  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) der Diffusionskoeffizient,  $\nu$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) die kinematische Viskosität der Lösung und  $\omega_{RDE}$  ( $\text{rad s}^{-1}$ ) die Kreisfrequenz der rotierenden

Scheibenelektrode ist. In NOVA wird das Warburg-Element mit Short Circuit-Terminus durch das Symbol in **Abbildung 6** (oben links) dargestellt.



**Abbildung 6.** Nyquist- (oben) und Bode-Diagramme (unten) für ein Warburg-Element bei endlicher Länge (O) und das zugehörige Symbol in NOVA (dargestellt in der oberen linken Ecke).

Wie im Nyquist-Diagramm in Abbildung 6 hervorgeht, verhält sich das Warburg Short-Element bei hohen Frequenzen wie ein typisches Warburg-Element mit einem Phasenwinkel von  $45^\circ$ . Bei niedrigeren Frequenzen verhält es sich eher wie ein Widerstand mit einer Impedanz, die Richtung Z'-Achse tendiert und im Niederfrequenzbereich einen Halbkreis erzeugt. Dies spiegelt sich im Bode-Diagramm wider, das bei niedrigen Frequenzen (um 10 Hz) zeigt, dass die Impedanz unabhängig von der Frequenz wird (typisches Verhalten für einen Widerstand). Bei höheren Frequenzen ähnelt die Impedanz jedoch eher der eines Kondensators, da die Impedanz mit zunehmender Frequenz zu sinken beginnt. Während das Bode-Diagramm zeigt, dass bei niedrigen Frequenzen die Impedanz (die sich hauptsächlich wie ein Widerstand verhält) unabhängig von der Frequenz wird und bei höheren Frequenzen einen eher kapazitiven Charakter annimmt, beginnt die

Impedanz mit zunehmender Frequenz abzunehmen. Der Phasenwinkel beträgt  $0^\circ$  bei niedrigen Frequenzen (R) und  $45^\circ$  bei hohen Frequenzen (W).

#### **Warburg – Open Circuit-Terminus, T: endliche Diffusion**

Das Warburg-Element mit Open Circuit-Terminus (einfach als «Warburg Open» bezeichnet) wird in NOVA auch als Tangent Hyperbolic bezeichnet. In der wissenschaftlichen Literatur ist es zudem als FSW (Finite Space Warburg) oder Reflective Finite-Diffusion-Element bekannt.

Dieses Element wird am häufigsten mit der Diffusion durch eine Schicht mit endlicher Dicke in Verbindung gebracht, die an einer reflektierenden (undurchlässigen) Grenze endet. Unter der Annahme einer endlichen Diffusionsschichtdicke (Nernst-Hypothese) mit einem Open Circuit-Terminus wird die Diffusionsimpedanz folgendermaßen modelliert:

$$Z_0 (\Omega) = \frac{1}{Y_0 \sqrt{j\omega}} \tanh(B \sqrt{j\omega})$$

Dabei gilt  $Y_0$  ( $S \cdot \sqrt{s}$ ) ist der Parameter, der Informationen über die Diffusion enthält,  $j = \sqrt{-1}$ , die

Kreis- oder Winkelfrequenz  $\omega = 2\pi f$  und  $B$  ( $\sqrt{s}$ ) ist gegeben durch die Gleichung:

$$B = \frac{\delta}{\sqrt{D}}$$

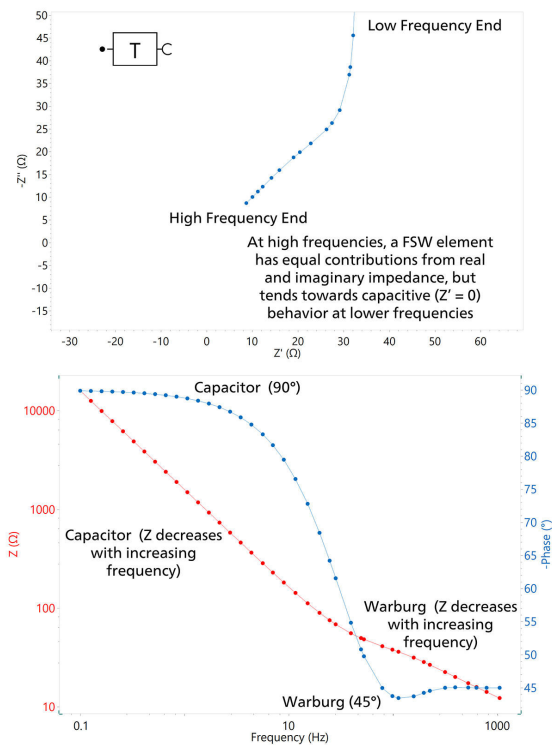
Wobei  $\delta$  (cm) die Dicke der Diffusionsschicht ist und  $D$  ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ) der Diffusionskoeffizient.

In der Praxis sollte das Warburg Open-Element verwendet werden, um die endliche Diffusion von Spezies durch einen dünnen Film (z. B. durch ein leitfähiges Polymer, das auf einer metallischen Oberfläche aufgebracht ist), durch poröse Elektroden (z. B. das Bisquert-Element, B2) oder die Diffusion von Ionen innerhalb einer Speicherelektrode, wie etwa in Lithium-Ionen-Batterien, zu modellieren.

In NOVA wird das Warburg-Element mit Open Circuit-Terminus durch das Symbol in **Abbildung 7** (oben links) dargestellt. Wie das Warburg Short-Element

verhält sich das Warburg Open-Element bei hohen Frequenzen wie ein herkömmliches Warburg-Element mit einem Phasenwinkel von  $45^\circ$ . Bei niedrigeren Frequenzen tendiert das Element zu einem eher kapazitiven Verhalten und weist nur einen imaginären Beitrag (**Abbildung 7**) auf. Das Bode-Diagramm zeigt, dass die Impedanz mit steigender Frequenz abnimmt und der Phasenwinkel bei hohen Frequenzen, bei denen die W-Komponente dominiert,  $45^\circ$  beträgt. Er beginnt anzusteigen, sobald der Niederfrequenzbereich erreicht ist und das kapazitive Verhalten die Oberhand gewinnt.

## MODELLIERUNG DER DIFFUSION IN ELEKTROCHEMISCHEN SYSTEMEN



**Abbildung 7.** Nyquist- (oben) und Bode-Diagramme (unten) für ein Warburg-Element (T) bei endlichem Raum und das zugehörige Symbol in NOVA (dargestellt in der oberen linken Ecke). ).

### Gerischer, G

Wenn der zu untersuchenden elektrochemischen Reaktion eine chemische Reaktion erster Ordnung vorausgeht, kann der sogenannte chemisch-

elektrochemische oder CE-Mechanismus – das Gerischer-Element – verwendet werden.

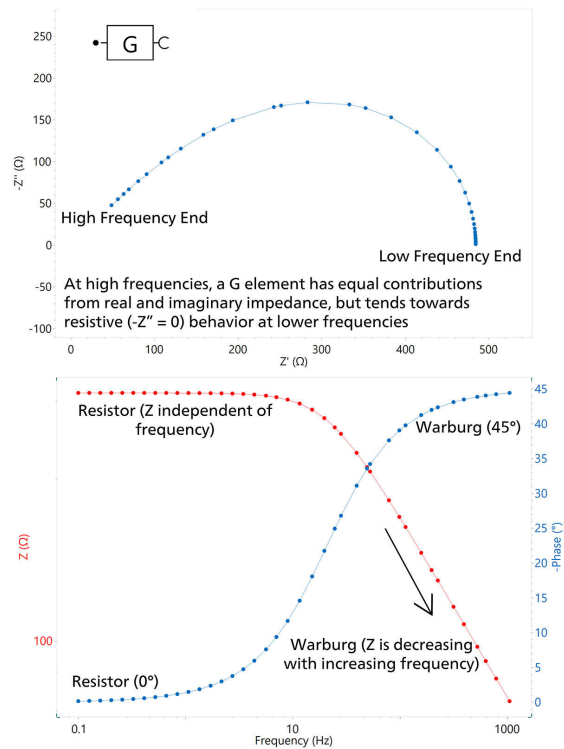
Die Impedanz eines Gerischer-Elements ist gegeben durch:

$$Z_G = \frac{1}{Y_0 \sqrt{K_a + j\omega}}$$

Dabei gilt:  $Y_0$  ( $S \sqrt{s}$ ) ist der Parameter, der Informationen über die Diffusion enthält (und hat die gleiche Definition wie  $Y_0$  im Warburg-Koeffizienten),  $K_a$  ( $s^{-1}$ ) ist die Reaktionsgeschwindigkeit der chemischen Reaktion erster Ordnung,  $j = \sqrt{-1}$  und die Kreis- oder Winkelfrequenz  $\omega = 2\pi f$ . In NOVA wird das Gerischer-Element durch das Symbol in **Abbildung 8** (oben links) dargestellt.

Die Nyquist- und Bode-Diagramme für das Gerischer-Element sehen denen eines FLW-Elements sehr ähnlich (siehe **Abbildung 6**), da sie hinsichtlich ihres Impedanzverhaltens einige gemeinsame Merkmale

aufweisen. Bei hohen Frequenzen verhalten sich die Elemente identisch (und sind daher nicht voneinander zu unterscheiden). Wenn man jedoch beide Elemente in demselben Nyquist-Diagramm darstellt, kann man einige Unterschiede im Niederfrequenz-bereich feststellen – so weist der der Halbkreis bei einem G-Element im Allgemeinen einen kleineren Durchmesser auf als bei einem FLW-Element. Es ist auch möglich, dass bei einem G-Element ein zweiter Halbkreis auftaucht, was bei einem FLW-Element normalerweise nicht der Fall ist.



**Abbildung 8.** Nyquist- (oben) und Bode-Diagramme (unten) für ein Gerischer-Element (G) und das zugehörige Symbol in NOVA (dargestellt in der oberen linken Ecke).

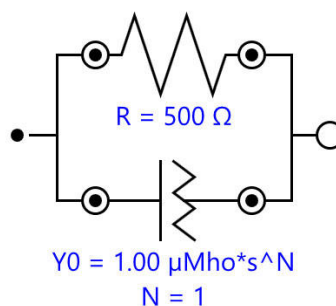
## ANDERE ELEMENTE

### Hinweis: Ermittlung der effektiven Kapazität aus CPE-Werten

Wie bereits gezeigt, liefert das Constant Phase-Element (CPE) nicht den Kapazitätswert, sondern einen Parameter  $Y_0$  ( $S \cdot s^n$ ), der die Kapazitätsinformationen enthält. Um den Kapazitätswert zu extrahieren, werden die folgenden

drei Fälle aufgeführt, die von der Platzierung des CPE in einem Ersatzschaltbild abhängen.

Der erste Fall ist der eines CPE, der parallel zu einem Widerstand  $R_p$  angeordnet ist:  $R_p CPE$  (Abbildung 9). Diese Art von Schaltung wird auch als Voigt-Schaltung bezeichnet.



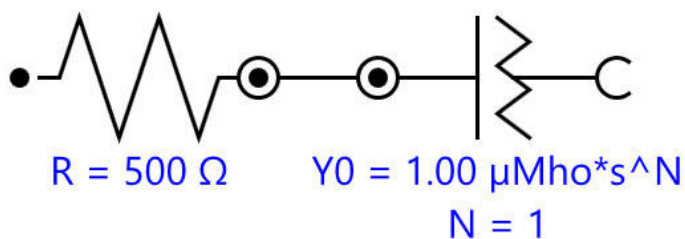
**Abbildung 9.** Ersatzschaltbild mit einem CPE in Parallelschaltung mit einem Widerstand.

In diesem Fall kann die effektive Kapazität anhand der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$C_{eff} (F) = Y_0 \cdot (\omega_{max})^{n-1}$$

Dabei gilt:  $\omega_{max}$  ist die Winkelfrequenz, bei der der Imaginärteil der Impedanz seinen Maximalwert erreicht (d. h. die Spitze des Halbkreises).

Der 2. Fall ist der eines CPE, der in Reihe mit einem Widerstand  $R_s$ , geschaltet ist:  $R_s$ CPE (Abbildung 10).



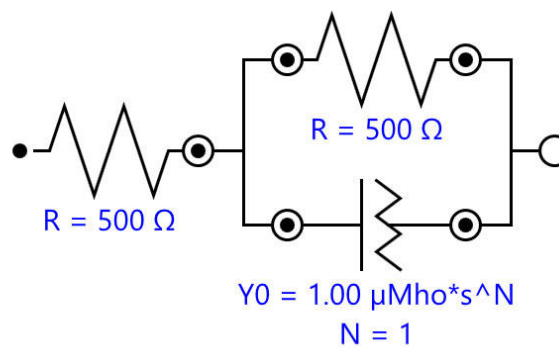
**Abbildung 10.** Ersatzschaltbild mit einem CPE in Reihe mit einem Widerstand.

Dabei lässt sich die effektive Kapazität mit folgender Gleichung berechnen:

$$C_{eff}(F) = Y_0^{\frac{1}{n}} \cdot \left(\frac{1}{R_s}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

Der letzte hier beschriebene Fall wird als Randles-Schaltung bezeichnet, auch bekannt unter der Abkürzung  $R_s(R_pCPE)$ . Die folgende Gleichung sollte verwendet werden, wenn ein CPE parallel zu einem

Widerstand  $R_p$  geschaltet ist und diese ganze Anordnung zudem in Reihe mit einem Widerstand  $R_s$  liegt (siehe **Abbildung 11**).



**Abbildung 11.** Ersatzschaltbild mit einem CPE, parallel angeordnet zu einem Widerstand und diese Anordnung in Reihe mit einem weiteren Widerstand.

In diesem letzten Fall kann die effektive Kapazität  $C_{eff}$

wie folgt berechnet werden:

$$C_{eff}(F) = Y_0^{\frac{1}{n}} \cdot \left(\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_p}\right)^{\frac{n-1}{n}}$$

## FAZIT

In dieser Application Note wird ein Einblick in die verschiedenen elektrischen Bauelemente gegeben, die zum Aufbau von Ersatzschaltbildern verwendet werden. Darüber hinaus werden die Eigenschaften

der Elemente aufgelistet und Beispiele für deren Verwendung gegeben. Abschließend werden Formeln zur Extraktion der effektiven Kapazität aus den CPE-Werten angegeben.

## CONTACT

Metrohm Inula  
Shuttleworthstraße 25  
1210 Wien

office@metrohm.at

## KONFIGURATION



### Moderne Software für die elektrochemische Forschung

NOVA ist das Paket für die Steuerung aller Autolab-Geräte mit USB-Schnittstelle.

Entwickelt von Elektrochemikern für Elektrochemiker auf der Grundlage unserer zwanzigjährigen Erfahrung sowie der neuesten .NET-Software-Technologie, verschafft NOVA Ihrem Autolab-Potentiostat/Galvanostat ein höheres Leistungsvermögen und mehr Flexibilität.

Folgende Merkmale zeichnen die Software aus:

- Leistungsstarker und flexibler Methodeneditor
- Klare Übersicht über relevante Echtzeitdaten
- Leistungsfähige Werkzeuge für Datenanalyse und -darstellung
- Integrierte Steuerung für externe Geräte wie Liquid-Handling-Geräte von Metrohm

[Laden Sie die aktuellste Version von NOVA herunter](#)