

Application Note AN-EIS-004

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Teil 4 – Ersatzschaltbild-Modelle

Die in Application Note AN-EIS-003 beschriebenen elektrischen Bauelemente können in Reihe und parallel kombiniert werden, um äquivalente Ersatzschaltbilder zu erstellen, mit denen dann die verschiedenen Phänomene modelliert werden können, die an der elektrochemischen Schnittstelle (Grenzfläche) auftreten.

Diese siebenteilige Serie bietet eine Einführung in die EIS und behandelt die Grundlagentheorie, Versuchsaufbauten, übliche Ersatzschaltbilder für den

Fit der Messdaten sowie Tipps zur Verbesserung der Qualität der Messdaten und des Fits. Diese Application Note (Teil 4) bietet Beispiele für Ersatzschaltbild-Modelle, die aus den in Teil 3 besprochenen elektrischen Bauelementen erstellt wurden und zu den in der elektrochemischen Forschung am häufigsten verwendeten Modellen gehören. Das zugehörige Nyquist-Diagramm wird ebenfalls für jedes besprochene Modell gezeigt.

MODELL 1 – EIN WIDERSTAND UND EIN KONDENSATOR IN REIHE

Modell 1 (Abbildung 1) kann beispielsweise verwendet werden, um ein Metall mit einer unbeschädigten hochohmigen Beschichtung zu modellieren. Es kann auch verwendet werden, um die Doppelschichtkapazität eines Systems zu bestimmen, sofern bei dem gemessenen Gleichspannungspotential keine Faradaysche Reaktion abläuft. Dabei gibt der Wert von R den Widerstand des Elektrolyten und der Wert von C die Beschichtungskapazität an.

In Abbildung 2 ist das resultierende Nyquist-Diagramm dargestellt. Es besteht aus einer geraden (Kondensator-) Linie mit einem Wert auf der x-Achse, der dem Wert des Widerstands in der RC-Schaltung entspricht.

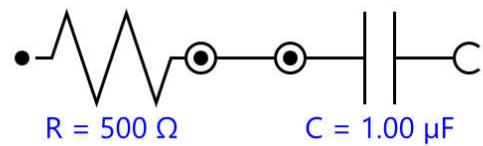


Abbildung 1. Ersatzschaltbild für ein RC-Schaltbild (Widerstand-Kondensator) in Reihe.

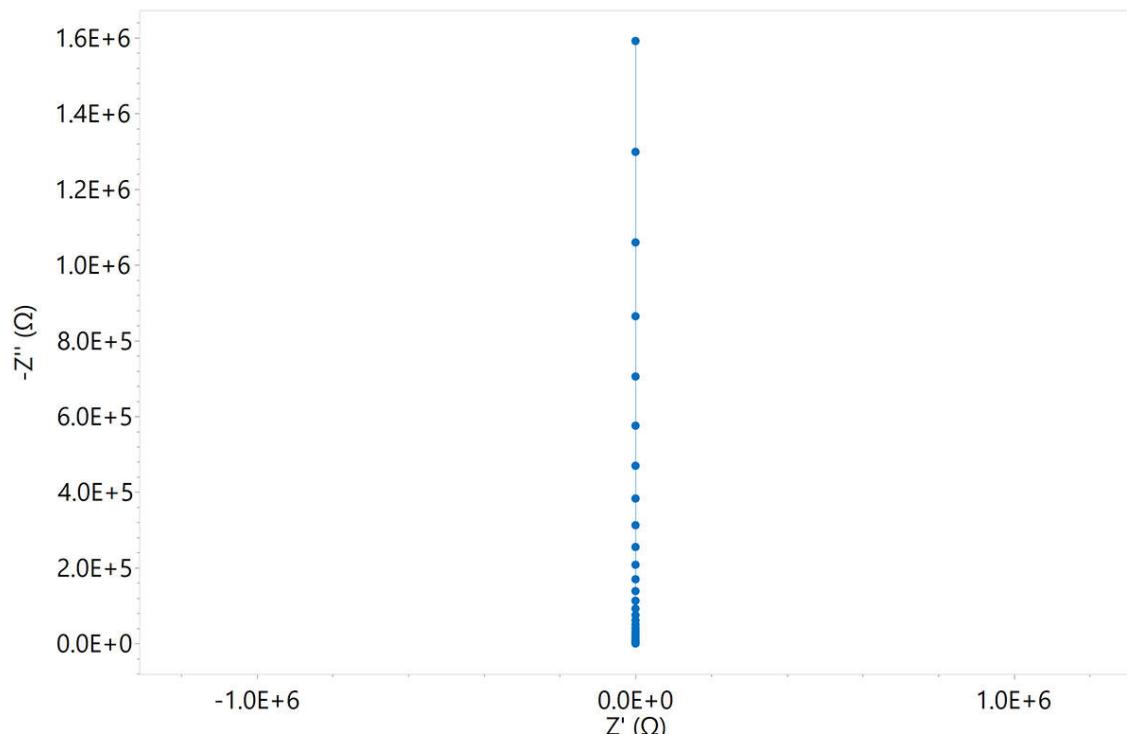


Abbildung 2. Nyquist-Diagramm eines typischen RC-Schaltbildes.

MODELL 2 – EIN WIDERSTAND, EIN KONDENSATOR UND EINE INDUKTIONSSPULE IN REIHE

Modell 2 (Abbildung 3) kann verwendet werden, um die Reaktion eines Superkondensators zu modellieren. Dabei gibt der Wert von R den Innenwiderstand des Superkondensators an, der Wert von C entspricht dem Kapazitätswert des Superkondensators, während L der Induktivität des Kabels zugeschrieben werden kann.

In Abbildung 4 ist das resultierende Nyquist-Diagramm dargestellt. Wie bereits in der vorangegangenen Application Note ([AN-EIS-003](#)) erläutert, führt diese Art der Induktion zu negativen Werten für die imaginäre Impedanz im Hochfrequenzbereich des Diagramms.

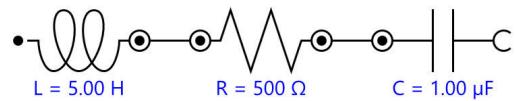


Abbildung 3. Ersatzschaltbild für ein RCL-Schaltbild.

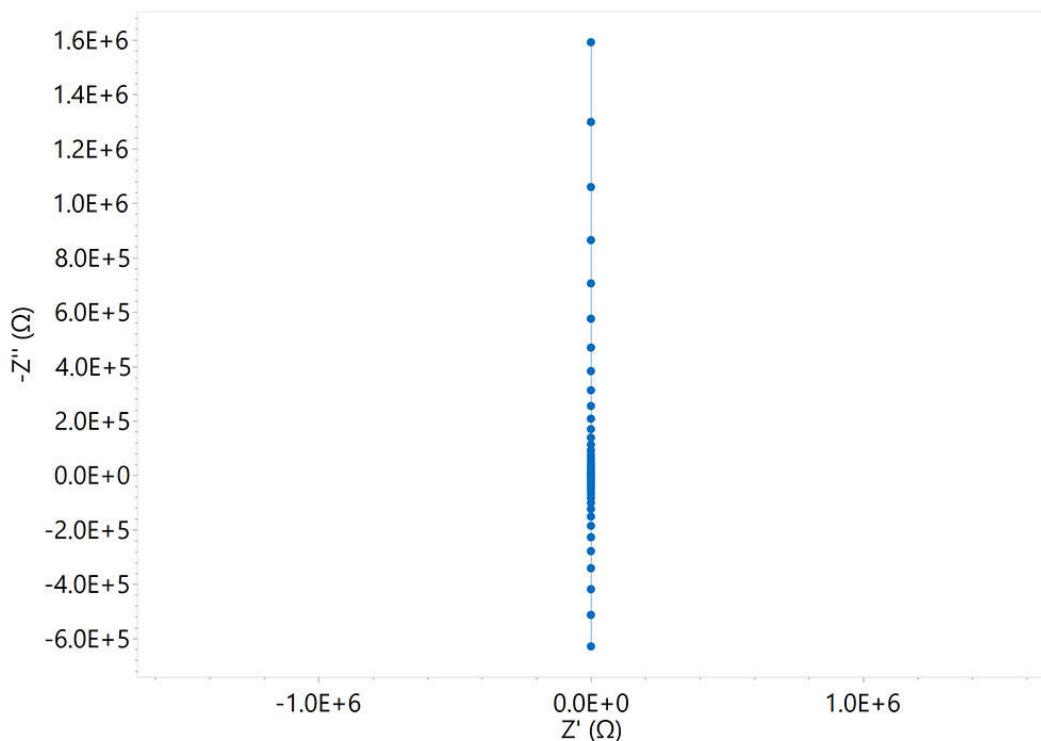


Abbildung 4. Nyquist-Diagramm eines typischen Widerstand-Kondensator-Induktionsspule-Schaltbilds (RCL).

MODELL 3 – EIN WIDERSTAND UND EIN KONDENSATOR IN PARALLELSCHALTUNG (EINFACHSTES BEISPIEL FÜR EINE RANDLES-SCHALTUNG)

Die Randles-Schaltung (Abbildung 5) ist eines der einfachsten und gebräuchlichsten Modelle für eine Drei-Elektroden-Zelle. Sie umfasst einen Lösungswiderstand (R_Ω), entweder einen Doppelschichtkondensator C oder ein Constant Phase-Element (CPE) und ein generisches Element für die Faradaysche Impedanz bedingt durch die elektrochemischen Prozesse. Im einfachsten Fall der Randles-Schaltung ist die Faradaysche Impedanz lediglich der Ladungstransferwiderstand R_{ct} . Die Randles-Schaltung ist oft der Ausgangspunkt für andere, komplexere Modelle.

In Abbildung 6 ist ein typisches Nyquist-Diagramm aus dem Ersatzschaltbild von Modell 3 dargestellt. Die blauen Punkte stellen den Nyquist-Plot des Ersatzschaltbildes unter Verwendung eines Kondensators dar, während die roten Punkte den Nyquist-Plot des Ersatzschaltbilds mit einem CPE ($n = 0,8$) darstellen. In der Regel wird empfohlen, einen CPE zu verwenden, um etwaige Unregelmäßigkeiten in der Kapazität des Systems zu berücksichtigen. Natürlich gibt es auch hier Ausnahmen. Es ist wichtig, daran zu denken, das Ersatzschaltbild zu verwenden, das in der Realität am meisten Sinn ergibt und nicht dasjenige, das zum besten mathematischen Fit führt (weitere Informationen finden Sie in [AN-EIS-005](#)).

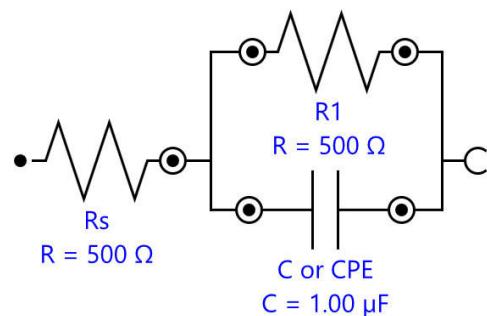


Abbildung 5. Ersatzschaltbild für eine RC-Parallelschaltung.

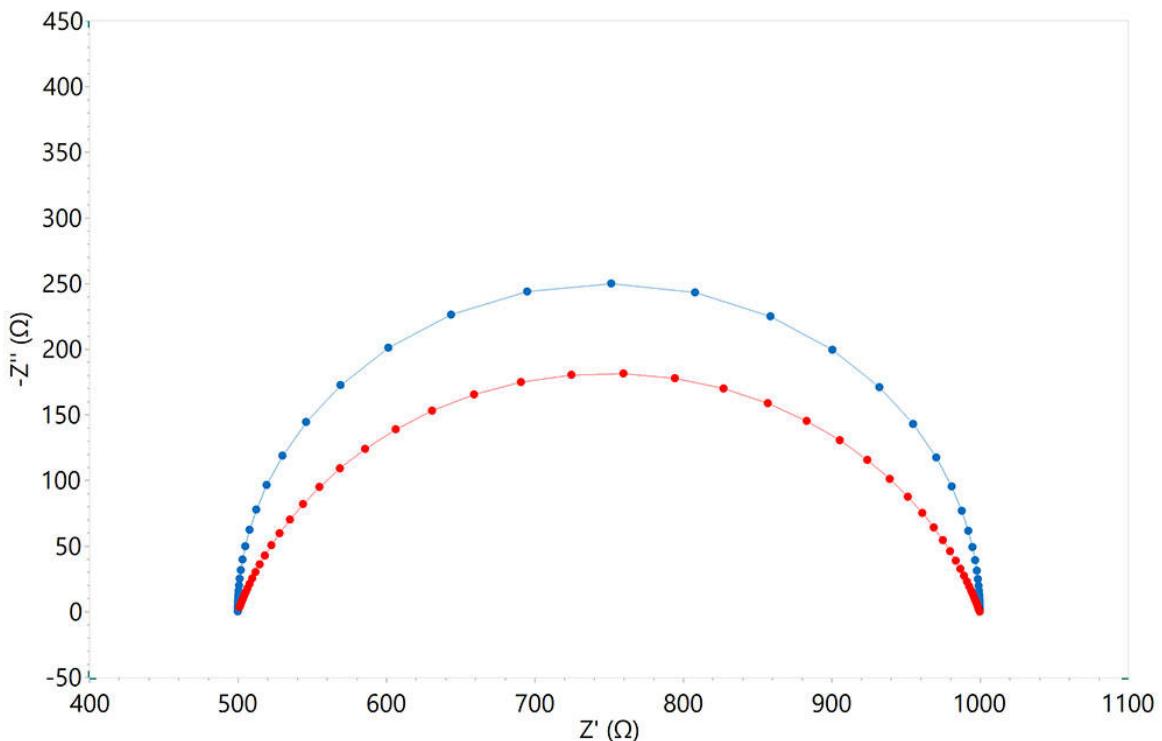


Abbildung 6. Nyquist-Diagramm, das sich aus dem Ersatzschaltbild von Modell 3 ergibt. Die blauen Punkte stellen die Ergebnisse mit dem Kondensator dar, die roten Punkte die Ergebnisse mit einem CPE ($n = 0,8$).

MODELL 4 – MISCHUNG AUS KINETISCHER KONTROLLE UND DIFFUSIONSKONTROLLE

Der Randles-Schaltkreis kann leicht modifiziert werden, um auch Elektrodenprozesse zu beschreiben, bei denen sowohl die Kinetik als auch die Diffusion eine Rolle spielen (Abbildung 7). Modell 4 beinhaltet einen Lösungswiderstand (R_Ω), einen Doppelschichtkondensator C (oder CPE), den Ladungstransferwiderstand und ein Warburg-Element, Z_{WAR} , das Informationen über den Diffusionskoeffizienten für eine Spezies enthält, die einer semi-infiniten Diffusion unterliegt. Weitere Informationen über das Warburg-Element finden Sie in der Application Note [AN-EIS-003](#).

In Abbildung 8 ist ein typisches Nyquist-Diagramm dargestellt, das sich aus dem Ersatzschaltbild von Modell 4 ergibt.

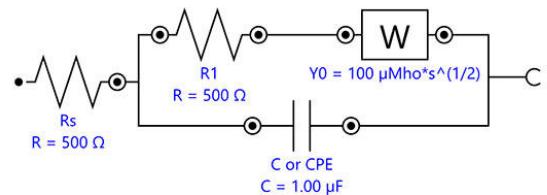


Abbildung 7. Ersatzschaltbild zur Beschreibung eines Systems, das einer Mischung aus kinetischer Kontrolle und Diffusionskontrolle unterliegt.

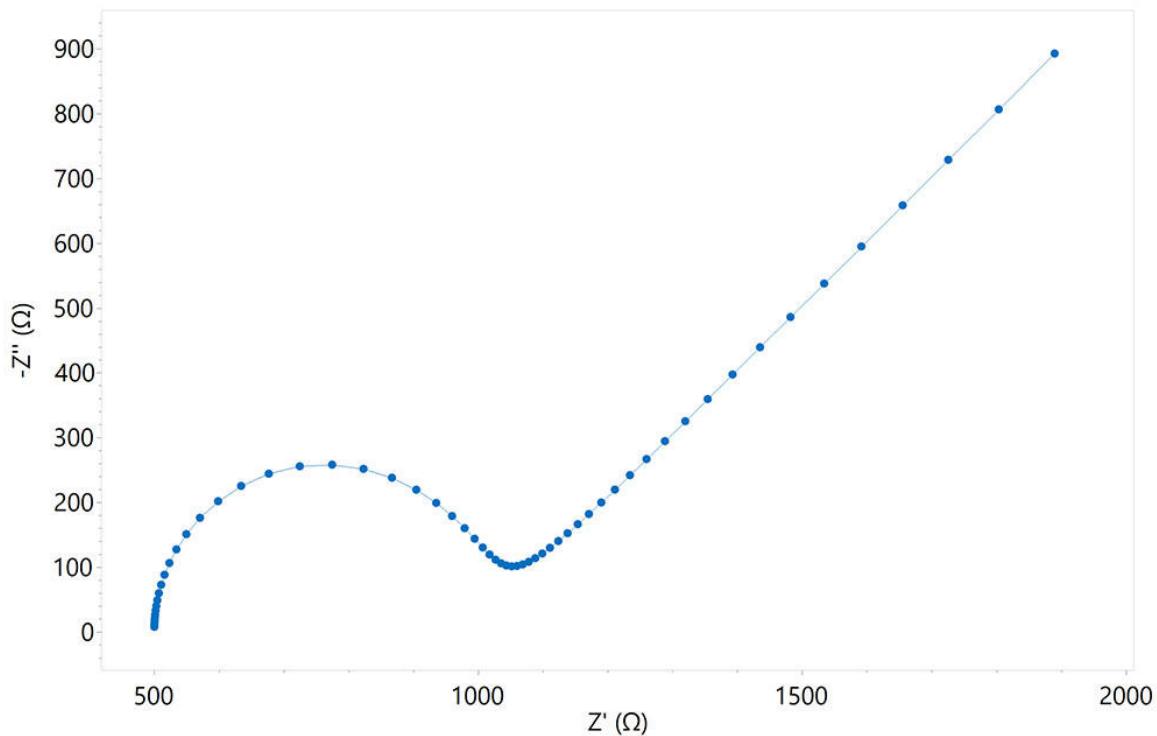


Abbildung 8. Nyquist-Diagramm eines Systems das einer Mischung aus kinetischer Kontrolle und Diffusionskontrolle unterliegt.

MODELL 5 – ZWEI RANDLES-SCHALTUNGEN IN REIHE

Modell 5 kann beispielsweise zur Modellierung von Prozessen in Batterien (**Abbildung 9**) oder von EC-Reaktionen mit adsorbierten Spezies verwendet werden (in diesem Fall wird C2 oder CPE2 als Adsorptionskapazität bezeichnet). Hier kann jedes parallel geschaltete R und C (oder CPE) eine Elektrode der Batterie darstellen.

In **Abbildung 10** ist ein typisches Nyquist-Diagramm dargestellt, das sich aus dem Ersatzschaltbild von Modell 5 ergibt.

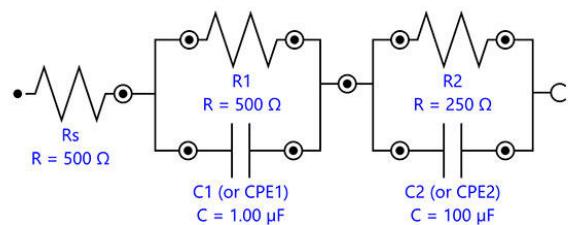


Abbildung 9. Ersatzschaltbild für zwei Randles-Schaltungen in Reihe.

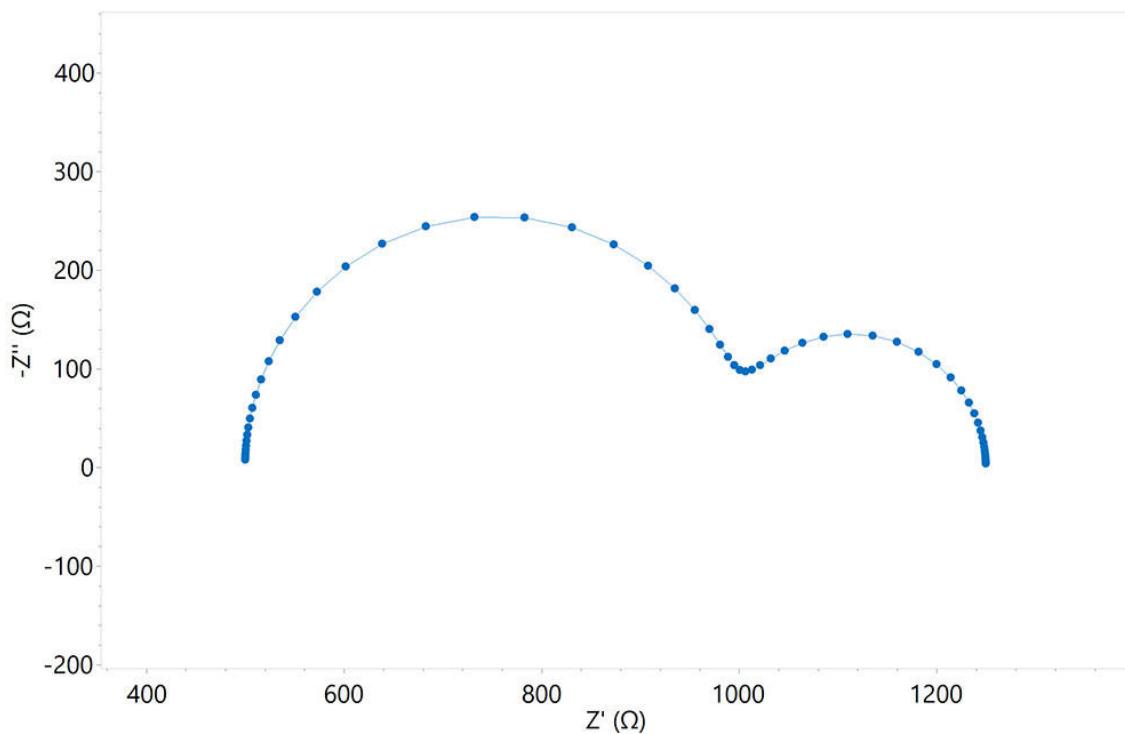


Abbildung 10. Nyquist-Diagramm, erstellt aus dem Ersatzschaltbild von Modell 5.

MODELL 6 – BEISPIEL EINER KOMPLEXEN SCHALTUNG

Modell 6 (Abbildung 11) kann beispielsweise verwendet werden, um die Impedanz einer organischen Beschichtung auf einem Metallsubstrat in Kontakt mit einem Elektrolyten zu beschreiben.

In Abbildung 12 ist ein typisches Nyquist-Diagramm dargestellt, das sich aus dem Ersatzschaltbild von Modell 6 ergibt.

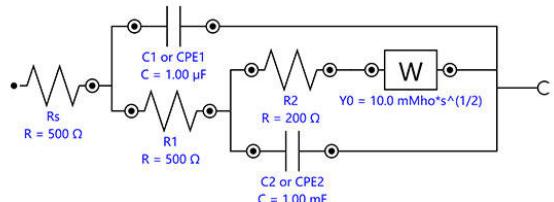


Abbildung 11. Ersatzschaltbild zur Beschreibung einer organischen Beschichtung auf einem Metallsubstrat.

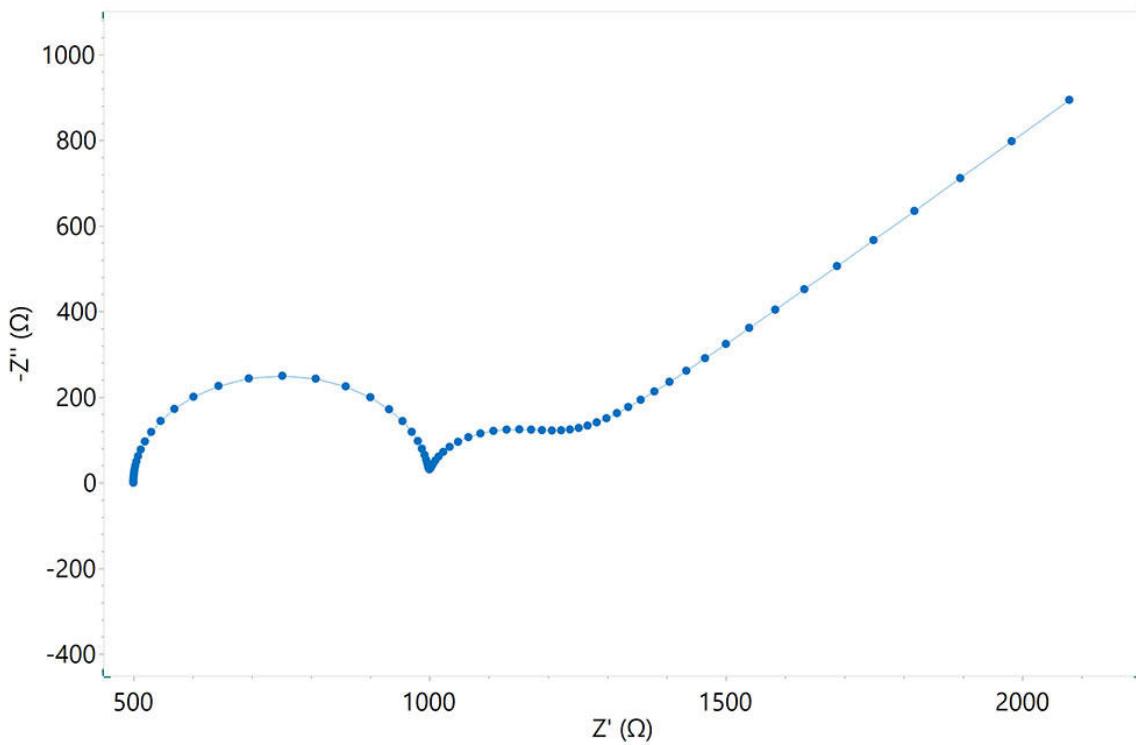


Abbildung 12. Nyquist-Diagramm, erstellt aus dem Ersatzschaltbild von Modell 6.

HINWEIS: NICHTEINDEUTIGKEIT DER MODELLE

Es ist wichtig, sich zu vergegenwärtigen, dass die Modellierung von Ersatzschaltbildern eine Methode ist, deren Ziel darin besteht, ein theoretisches Modell einer elektrochemischen Grenzfläche mit einem experimentellen Datensatz in Übereinstimmung zu bringen. Eine korrekte Zuordnung der elektrischen Bauelemente kann nur erfolgen, wenn ausreichende Informationen über die chemischen und elektrochemischen Phänomene an der Grenzfläche vorliegen. Darüber hinaus ist zu beachten, dass für

einen gegebenen Datensatz mehrere Anordnungen der Bauelemente möglich sind und dass einige Ersatzschaltbilder mathematisch identisch sind. Mit anderen Worten, es ist wichtig, sich nicht ausschließlich auf die EIS zu verlassen, sondern eine Kombination von Techniken anzuwenden, um die elektrochemische Grenzfläche vollständig und genau zu charakterisieren. Diese Einschränkung der EIS wird in der nächsten Application Note dieser Reihe näher erläutert ([AN-EIS-005](#)).

FAZIT

Diese Application Note zeigt, wie elektrische Bauelemente angeordnet werden können, um sowohl einfache als auch komplexere Ersatzschaltbilder zu erstellen, die für den Fit von EIS-

Daten verwendet werden können. Die daraus resultierenden Nyquist-Diagramme für die hier aufgeführten Ersatzschaltbilder wurden ebenfalls gezeigt.

CONTACT

Metrohm Deutschland
In den Birken 3
70794 Filderstadt

info@metrohm.de

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](#)