



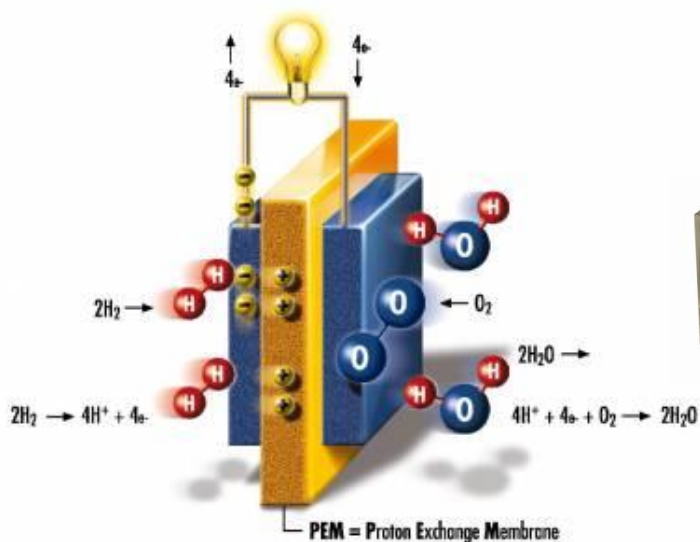
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije
Sveučilište u Zagrebu

Diplomski studij

■ ELEKTROKEMIJSKA IMPEDANCIJSKA SPEKTROSKOPIJA

Ante Jukić

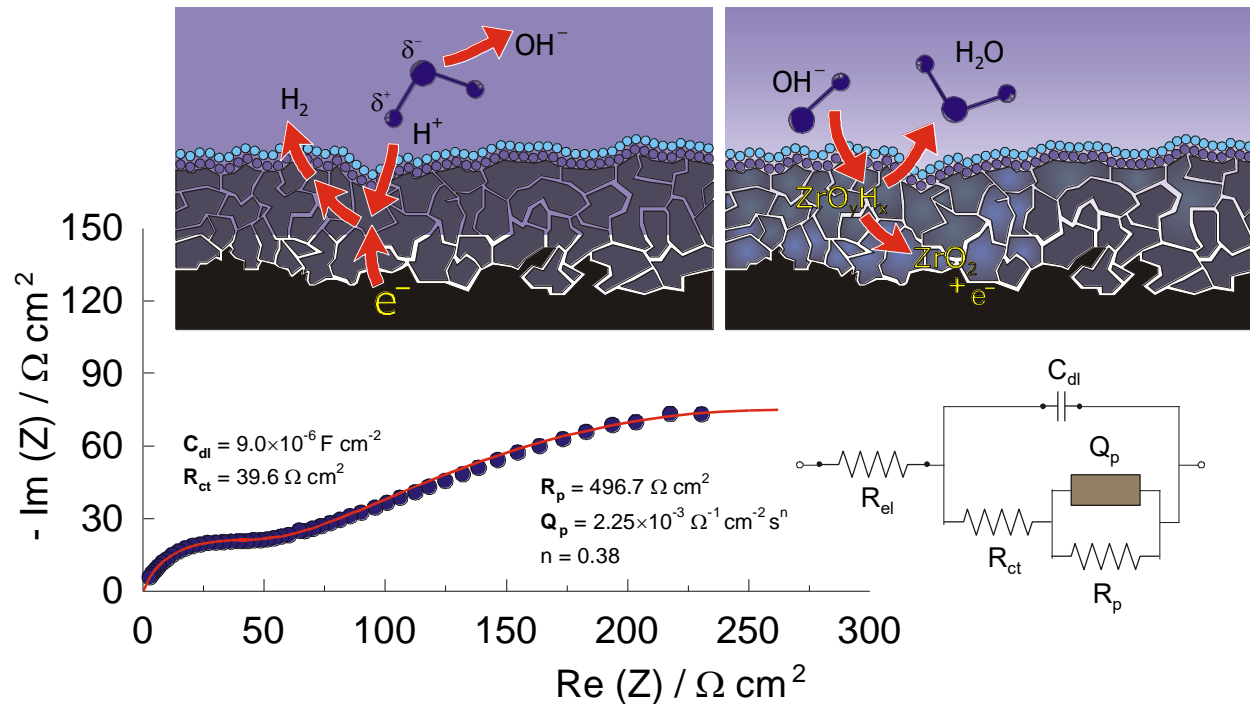
Zavod za tehnologiju nafte i petrokemiju / Savska cesta 16 / ajukic@fkit.hr



Elektrokemijska impedancijska spektroskopija (EIS)

- kinetički i mehanistički opisi elektrokemijskih reakcija i pojava:

korozija, poluvodiči, baterije, elektrokataliza, elektroplatiranje i elektro-organske sinteze...



Područje istraživanja

Primjena

Korozija

- Određivanje brzine
- Inhibitori i prevlake
- Istraživanja pasivnih slojeva

Prevlake

- Dielektrična mjerenja
- Zaštita od korozije

Baterije

- Kapacitet baterije
- Odabir materijala
- Dizajn elektrode

Elektrodepozicija

- Sastav kupke
- Mehanizmi depozicije
- Karakteristike depozita

Elektrokataliza

- Adsorpcija / Desorpcija
- Brzina reakcije i kinetički parametri
- Mehanizmi reakcije
- Hrapavost površine

Elektroorganska sinteza

- Adsorpcija / Desorpcija
- Mehanizmi reakcije

Poluvodiči

- Fotoefekti
- Raspodjela dopirajućih vrsta

Prednosti EIS nad *dc* tehnikama:

Mala amplituda

EIS tehnike koriste vrlo male pobudne amplitude, često u rasponu od 5 do 10 mV od vrha do vrha vala. Pobudni val takve amplitude uzrokuje minimalno narušavanje ispitivanog elektrokemijskog sustava, umanjujući pogreške uzrokovane mjernom tehnikom.

Proučavanje mehanizma

Budući da elektrokemijsko-impedancijski eksperimenti pribavljaju podatke i o elektrodnom kapacitetu i o kinetici prijelaza/prijenosa naboja, EIS tehnike mogu omogućiti dobivanje dragocjenih mehanističkih informacija.

Preciznost mjerenja

Zbog toga jer metoda ne uključuje linearnu promjenu potencijala, mjerenja se mogu izvoditi u slabo vodljivim otopinama (male električne provodnosti), za razliku od *dc* tehnika gdje se javljaju ozbiljne greške pri kontroli potencijala. Odnosno, EIS se može koristiti za određivanje nekompensiranog otpora elektrokemijske ćelije.

Osnovna teorijska prednost EIS

- omogućava korištenje čistog elektroničkog modela za predočavanje nekog elektrokemijskog sustava.

Međufazna granica elektroda / elektrolit na kojoj se odvija elektrokemijska reakcija, tipičan je analog električnom krugu koji se sastoji od kombinacije otpornika i kondenzatora.

Prednost te analogije može se iskoristiti upotrebom teorije ac kruga za karakteriziranje elektrokemijskog sustava u smislu njegova ekvivalentnog električnog kruga.

Nedostaci – intuitivni pristup analizi

U primjeni, impedancijski spektar dobiven za određeni elektrokemijski sustav može se povezati s jednim ili više ekvivalentnih krugova.

Ta informacija može se upotrijebiti za potvrdu mehanističkog modela sustava, ili, barem, za odbacivanje netočnih modela.

Jednom kada se izabere određeni model, može se povezati (staviti u odnos) fizikalna i/ili kemijska svojstva sustava s elementima kruga i izvući numeričke vrijednosti usklađivanjem izmjerenih podataka s modelom kruga.

TEORIJSKE OSNOVE

Elektrokemijska impedancijska teorija - grana *ac* teorije koja opisuje odziv električnog kruga na izmjeničnu struju ili napon kao funkciju frekvencije.

U *dc* teoriji (poseban slučaj *ac* teorije gdje je frekvencija jednaka 0 Hz) otpor je definiran Ohmovim zakonom:

$$E = I \times R$$

E - potencijal, V; *I* - struja, A; *R* – otpor

Dakle, u *dc* električnom krugu **otpornik je jedini element koji zaustavlja, to jest sprječava protjecanje elektrona.**

U *ac* teoriji, gdje je frekvencija različita od nule, analogna jednadžba je:

$$E = I \times Z$$

Z (Ω) - impedancija koja je *ac* ekvivalent otporu, *R*.

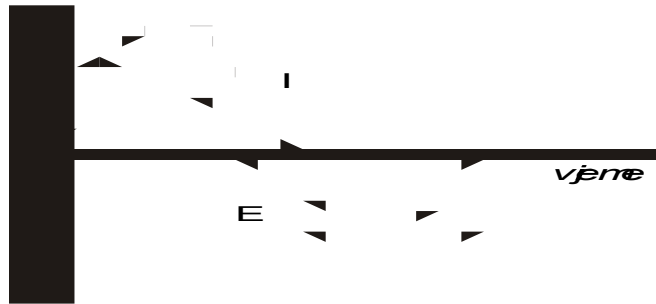
U *ac* električnom krugu, osim otpornika, **zavojnice i kondenzatori sprječavaju prolaz elektrona.**

U nekom elektrokemijskom sustavu, tok elektrona mogu zapriječavati spora elektrodna kinetika, sporo odvijajuće kemijske reakcije i difuzija, koji se mogu razmatrati analogno otpornicima, kondenzatorima i zavojnicama koji pružaju otpor protjecanju elektrona u *ac* krugu.

AC val za narinuti potencijal i rezultirajuću struju.

Tipičan prikaz sinusoidalnog vala potencijala (E) primijenjenog kroz neki krug i rezultirajući *ac* strujni val (I).

Primjetljivo je da su te dvije krivulje različite ne samo u amplitudi, već su također i pomaknute u vremenu jedna prema drugoj – odnosno, one su *van faze*. U slučaju mreže čistih otpornika, ta dva vala ne bi bili pomaknuti, to jest bili bi točno *u fazi*, razlikujući se samo po amplitudi.



Strujni sinusoidalni val može se opisati jednađžbom:

$$I(t) = A \sin (\omega t + \theta)$$

$I(t)$ - trenutačna struja, A;

A - maksimalna amplituda;

ω - frekvencija u rad / s = $2 \pi f$ (f = frekvencija u Hz);

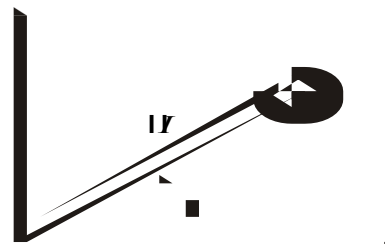
t - vrijeme, s;

θ - fazni pomak u radijanima

Vektorska analiza

Vektorska analiza pruža prikladnu metodu karakterizacije *ac* krivulja - opisuje val u smislu njegove amplitude i faznih karakteristika.

Slike prikazuju vektorske analize rezultirajućeg strujnog vala - krivulje sa slike 1.



Vektor opisan pomoću x i y koordinata

Vektor opisan faznim kutom, θ , i apsolutnom vrijednosti struje, I / I

- kraj vektora opisan kao (x, y) uređeni par sastavljen od *u fazi* (x) i *van faze* (y) komponente
- vektor je definiran faznim kutom, θ , i veličinom struje I

Vektorska analiza



Vektor opisan realnim, I' i imaginarnim, I'' koordinatama

- način uobičajen za numeričku analizu - osi su definirane kao realna (I') i imaginarna (I'').

Uobičajeno je prikazivati vektore kompleksnim brojevima. U tom slučaju, komponenta vektora s x -osi predstavljena je realnim brojem, a komponenta vektora s y -osi množi se imaginarnom jedinicom, j .

U analizi strujnih krugova, uvriježilo se pravilo da se strujna komponenta vektora nanosi na x -os, a naponska na y -os, iako se fazni pomak mjeri u odnosu na napon.

Ako se upotrijebi kompleksno označavanje, u složenijim jednadžbama realna i imaginarna komponenta mogu se predstaviti kao jedan broj. Tako se, uzimajući u obzir kompleksno označavanje, ac strujni vektor može definirati kao zbroj njegove realne i imaginarne komponente:

$$I_{uk} = I' + I''j, \quad \text{gdje je} \quad j = \sqrt{-1}$$

Realna i imaginarna komponenta potencijalnog ili strujnog vala definira se s obzirom na neki referentni val. Realna komponenta je u fazi s referentnim valom, a imaginarna komponenta je 90 stupnjeva van faze. Referentni val dozvoljava da se strujni ili potencijalni val izrazi kao vektor s obzirom na iste koordinatne osi, što olakšava matematičko računanje s vektorima.

Time je omogućena upotreba jednadžbe (2) za izračunavanje impedancijskog vektora kao kvocijenta potencijalnog i strujnog vektora:

$$Z_{uk} = \frac{E' + E'' j}{I' + I'' j}$$

$$Z_{uk} = \frac{E_{uk}}{I_{uk}}$$

odakle slijedi:

$$Z_{uk} = Z' + Z'' j$$

Analogno slikama, apsolutna vrijednost impedancije (dužina vektora) jednaka je:

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

fazni kut može se definirati kao:

$$\tan \theta = \frac{Z''}{Z'}$$

Elementi ekvivalentnog kruga

1. Impedancija otpornika uopće nema imaginarne komponente.

Fazni pomak je 0 stupnjeva - struja je u fazi s potencijalom. I struja i impedancija neovisni su o frekvenciji.

2. Impedancija kondenzatora nema realne komponente.

Njegova imaginarna komponenta funkcija je i kapaciteta i frekvencije.

Struja kroz kondenzator uvijek je 90 stupnjeva van faze u odnosu na potencijal kroz njega - struja prethodi potencijalu.

Zbog toga što se impedancija kondenzatora mijenja obrnuto proporcionalno s frekvencijom, na visokim se frekvencijama kondenzator ponaša kao kratki (zatvoreni) krug - njegova impedancija teži ka nuli.


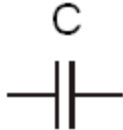

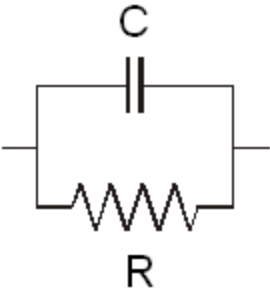
Na niskim frekvencijama (blizu dc), kondenzator se ponaša kao otvoreni krug i impedancija mu tada teži ka neizmjerljivoj vrijednosti.

3. Treći jednostavni električni element je **zavojnica**.

Kao i u kondenzatoru, struja kroz zavojnicu uvijek je 90 stupnjeva van faze s padom napona kroz nju. Ipak, fazni pomak je suprotnog smjera - struja zaostaje za potencijalom.

Kako frekvencija raste, impedancija zavojnice raste, to jest na niskim frekvencijama ponaša se kao zatvoreni krug, dok na visokim frekvencijama postiže visoke vrijednosti impedancije.

Impedancijske jednađbe za elemente ekvivalentnog električnog kruga

Element kruga	Impedancijska jednađba
	$Z = R + 0j$
	$Z = 0 - j/\omega C$
	$Z = 0 + j\omega L$
	$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 C^2 R^2} - \frac{j\omega CR^2}{1 + \omega^2 C^2 R^2}$

Da bi se odredila ukupna impedancija kombinacije ovih jednostavnih elemenata, treba kombinirati impedancijske vrijednosti pojedinih elemenata prema jednostavnim pravilima.

Za dva serijski spojena elementa kruga, ukupna je impedancija vektorski zbroj pojedinačnih vrijednosti impedancije:

$$Z_S = Z_1 + Z_2$$

Ili, u kompleksnom načinu prikazivanja:

$$Z_S' + jZ_S'' = (Z_1' + Z_2') + j(Z_1'' + Z_2'')$$

Na primjer, ako su u nekom krugu otpornik i kondenzator serijski vezani, impedancija će biti zbroj impedancije otpornika (koji ima samo realni dio) i impedancije kondenzatora (koji ima samo imaginarni dio).

Za složeniju mrežu, gdje su R i C vezani paralelno, impedancijski je izraz dosta kompliciraniji.

Za paralelno vezane elemente kruga, zbrajaju se vrijednosti *admittancije* (inverzna impedancija).

Tako je, za dvije vrijednosti impedancije vezane paralelno:

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

Analiza impedancijskih spektara

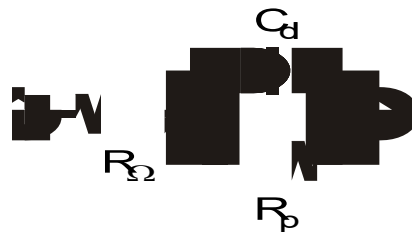
Ekvivalentni električni krug može se izučavati izvođenjem njegove **impedancijske jednačbe**.

Ipak, jednostavnije je prvo napraviti mjerenje na ispitivanom krugu, a zatim analizirati rezultirajući prikaz. Kao rezultat mjerenja dobivaju se komponente realne i imaginarne impedancije, te faznog pomaka kao funkcije frekvencije.

Randlesova ćelija (vidi sliku) jedan je od modela elektrokemijske impedancije na granici faza i predstavlja mnoge jednostavne elektrokemijske sustave.

Komponente kruga u Randlesovoj ćeliji lako se mogu povezati s poznatim fizikalnim pojavama kao što su adsorpcija ili formiranje filma.

U prikazanom modelu, R je *omski* ili *nekompensirani otpor* otopine između radne i referentne elektrode, R_p je *polarizacijski otpor* ili *otpor prijenosu naboja* na granici faza elektroda/elektrolit, a CDL je *kapacitet dvosloja* na toj granici faza.



Električni ekvivalentni krug jednostavne elektrokemijske ćelije.

Ako je polarizacijski ili otpor prijenosu naboja poznat, može se izračunati brzina odvijanja elektrokemijske reakcije. Mjerenje kapaciteta dvosloja daje informacije o pojavama adsorpcije ili desorpcije.

U nekim sustavima, CDL ne predstavlja kapacitet dvosloja, već može predstavljati stupanj formiranja filma ili prekrivenost elektrodne površine organskim prevlakama.

S porastom frekvencije, impedancija kondenzatora se smanjuje (vidi tablicu), dok je impedancija otpornika konstantna. Tako, iznad određene frekvencije impedancija kondenzatora CDL postaje mnogo manja od impedancije otpornika R_0 .

Ako je CDL paralelno vezan s R_p (slika), kondenzator djeluje kao kratki i efektivno uklanja otpornik iz kruga. Na najvišim frekvencijama impedancija kondenzatora također postaje mnogo manja nego R_Ω .

Prema tome, ponašanje Randlesovog kruga na visokim frekvencijama uglavnom je kontrolirano s R_Ω .

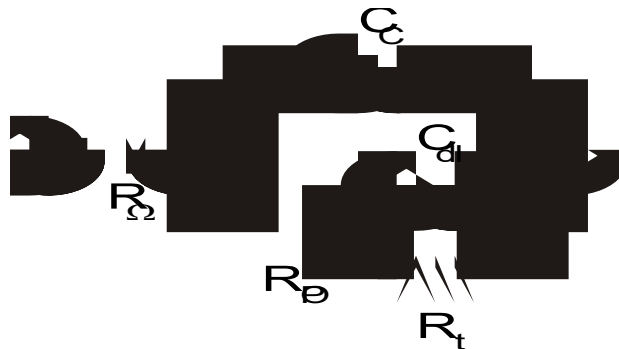
Na najnižim frekvencijama kondenzator se ponaša kao otvoreni krug i efektivno se uklanja iz kruga.

Tada je impedancija Randlesove ćelije kombinacija dvaju otpora, R_p i R .

Tako se Randlesova ćelija na donjoj i gornjoj granici frekvencija ponaša kao otpornik.

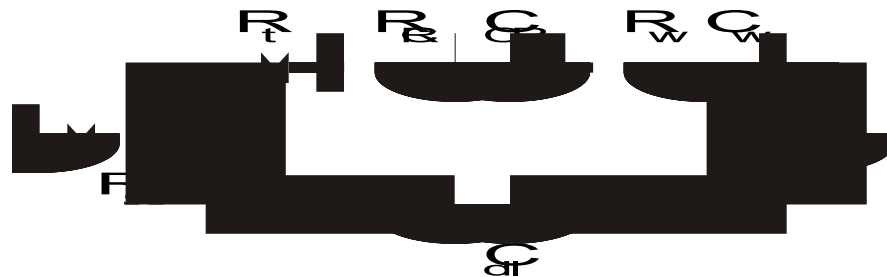
Imaginarna komponenta je veoma mala, fazni kut je blizu 0 stupnjeva i impedancija se ne mijenja s frekvencijom. Na srednjim frekvencijama kondenzatora počinje utjecati na impedanciju i ćelija postaje kapacitivnija. Imaginarna komponenta postaje značajna i fazni kut se počinje približavati 90 stupnjeva, čime impedancija ćelije postaje ovisna o frekvenciji.

Slika prikazuje ekvivalentni krug predložen za korodirajući metal prekriven poroznim, nevodljivim filmom. Dodatni elementi kruga su kapacitet prevlake (C_L) i otpor u porama (R_{po}).



Ekvivalentni krug za metal prekriven poroznim nevodljivim filmom.

Krug ne slici predstavlja elektrokemijsku reakciju koja se odvija istodobno s kemijskom reakcijom. Ovdje, R_{CR} i C_{CR} predstavljaju otporne i kapacitivne efekte kemijske reakcije. Iscrtano označen pod-krug pojednostavljeni je opis efekta difuzije. Uokvireni otpornik (R_w) i kondenzator (C_w) predstavljaju grubu aproksimaciju *Warburgove impedancije*, to jest vrijednosti uzete za izračunavanje granice prijenosa mase zbog difuzijskih procesa u blizini elektrodne površine.



Ekvivalentni krug za elektrokemijsku i susljednu kemijsku reakciju.

Da bi se odredilo koji ekvivalentni električni krug najbolje opisuje ponašanje nekog elektrokemijskog sustava, impedancija se mora mjeriti preko šireg područja frekvencija.

Standardna je tehnika da se *ac* napon ili struja primijeni preko širokog područja frekvencija i mjeri strujni ili naponski odziv elektrokemijskog sustava.

Tada se može izračunati impedancija sustava analizom signala odziva na svakoj frekvenciji.

Da bi se ponašanje elektrokemijskog sustava opisalo u potpunosti, moraju se znati vrijednosti i fazne i van-fazne impedancijske komponente na frekvencijama na kojima se sustav želi ispitivati.

Ove vrijednosti mogu se izračunati upotrebom jednadžbe za realnu i imaginarnu komponentu pobudnog i odzivnog vala.

Većina elektrokemijskih sustava može se sasvim dobro karakterizirati u frekvencijskom području od 10 mHz do 50 kHz.

GRAFIČKI IMPEDANCIJSKI PRIKAZI

Nakon završetka eksperimenta, sirovi podaci na svakoj mjerenoj frekvenciji sastoje se od sljedećih komponenti:

- realne komponente potencijala (E')
- imaginarne komponente potencijala (E'')
- realne komponente struje (I')
- imaginarne komponente struje (I'')

Iz ovih podataka može se izračunati fazni kut, i ukupna impedancija, Z za svaku primijenjenu frekvenciju, kao i mnoge druge impedancijske ovisnosti.

Za grafičko prikazivanje dobivenih podataka mogu se koristiti različiti oblici.

Svaki oblik prikaza ima specifičnih prednosti za otkrivanje određenih karakteristika danog sustava.

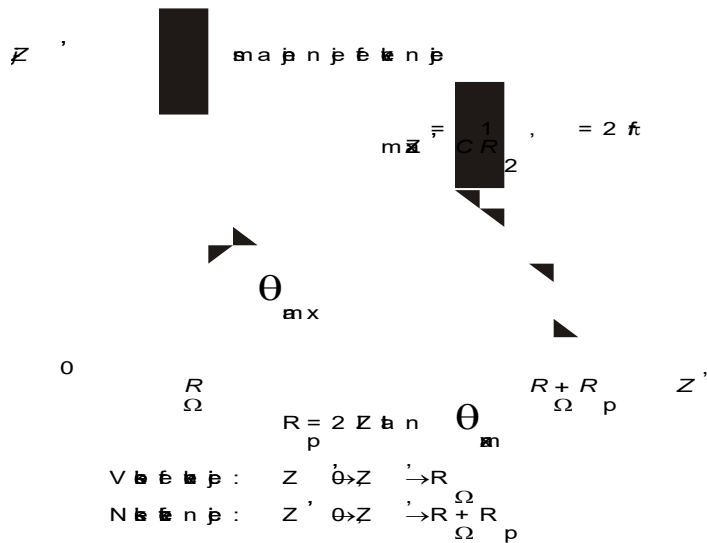
Ponašanje stvarnog elektrokemijskog sustava može se otkriti samo sagledavanjem svih raspoloživih grafičkih oblika prikaza.

Nyquistov grafički prikaz

Slika prikazuje jedan od popularnijih grafičkih prikaza za izračunavanje elektrokemijskih impedancijskih podataka, *Nyquistov prikaz*, poznat i kao *Cole-Cole*, ili *kompleksni impedancijski prikaz u ravnini*.

Nyquistov prikaz predstavlja ovisnost imaginarne komponente, Z'' naspram realne komponente, Z' za svaku izmjerenu frekvenciju.

Na slici je predstavljen impedancijski prikaz prethodno prikazanog EEK jednostavne elektrokemijske ćelije.



Nyquistov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav.

Nyquistov prikaz ima nekoliko prednosti:

- oblik prikaza omogućuje da se lako vidi efekt omskog otpora.
- naglašava komponente kruga koje su spojene serijski, kao što je omski otpor elektrolita.

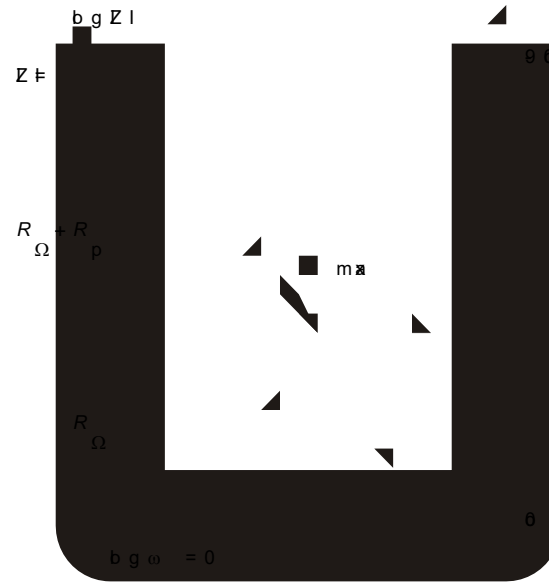
Nyquistov prikaz također ima i nekoliko nedostataka:

- frekvencija nije istaknuta dovoljno jasno.
- koliko god se omski i polarizacijski otpor lako očitavaju izravno iz prikaza, kapacitet se može izračunati samo ako su poznati frekvencijski podaci. Frekvencija koja odgovara vrhu polukruga, (=max), može se uzeti za izračunavanje kapaciteta, ako je R_p poznat.

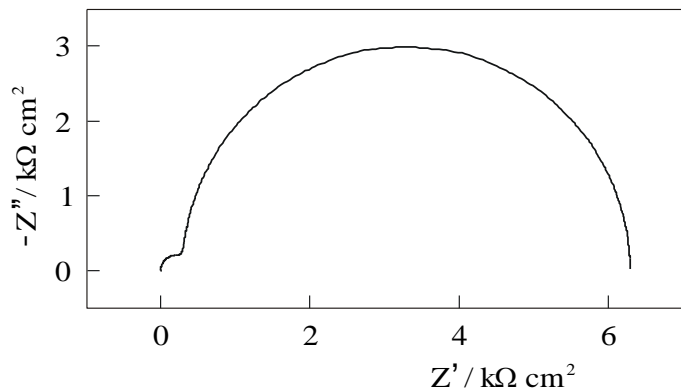
Premda Nyquistov prikaz ističe elemente kruga koji su u seriji, ako su u seriji nisko- i visoko-impedancijska mreža, vjerojatno se neće vidjeti krug niske impedancije, budući da veća impedancija kontrolira veličinu prikaza.

Bodeov grafički prikaz

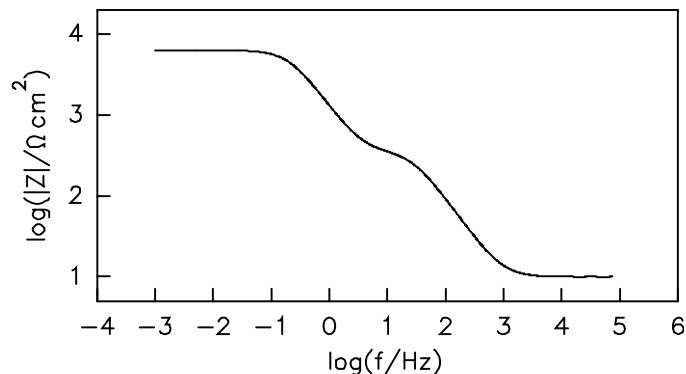
Slika prikazuje *Bodeov grafički prikaz* za podatke jednake onima predloženima na Nyquistovom prikazu. Bodeov prikaz omogućuje određivanje apsolutne vrijednosti impedancije, $|Z|$, i faznoga pomaka impedancije, kao funkcija frekvencije.



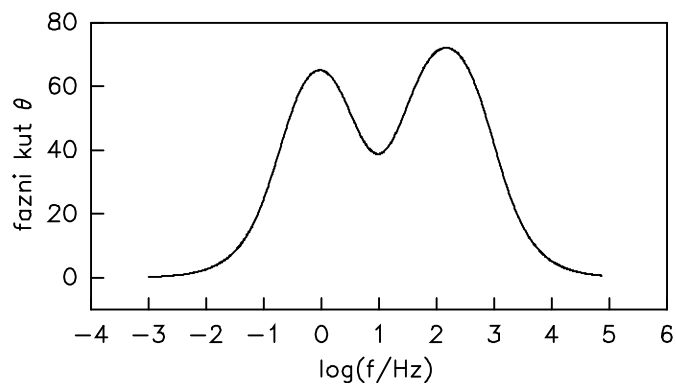
Bodeov prikaz za jednostavni elektrokemijski sustav.



A. Nyquistov prikaz za ćeliju s dvije vremenske konstante.



B. Bodeov prikaz za ćeliju s dvije vremenske konstante (impedancija vs. frekvencija).



C. Bodeov prikaz za ćeliju s dvije vremenske konstante (fazni kut vs. frekvencija).

U nekim elektrokemijskim procesima može postojati više sporih stupnjeva reakcije. Svaki stupanj predstavlja komponentu impedancije sustava i pridonosi ukupnoj konstanti brzine reakcije.

Elektrokemijski impedancijski eksperiment često može razlučiti ove stupnjeve i dati informaciju o njihovim relativnim brzinama i/ili *relaksacijskim vremenima*.

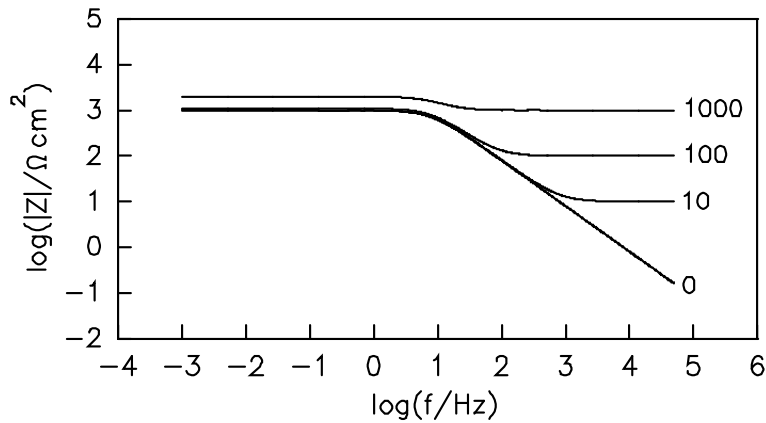
Slika A. tipični je Nyquistov dijagram za procese koji se odvijaju u dva ili više stupnjeva i koji rezultiraju višestrukim vremenskim konstantama. Uočavaju se dva polukruga, jedan mnogo manji od drugog, što otežava prepoznavanje višestrukih vremenskih konstanti.

Slike B. i C. prikazuju Bodeov dijagram za iste podatke prikazane i na slici A. Bodeov prikaz pruža jednostavno i lako prepoznavanje prijelomnih frekvencijskih točaka povezanih s pojedinim sporim stupnjem.

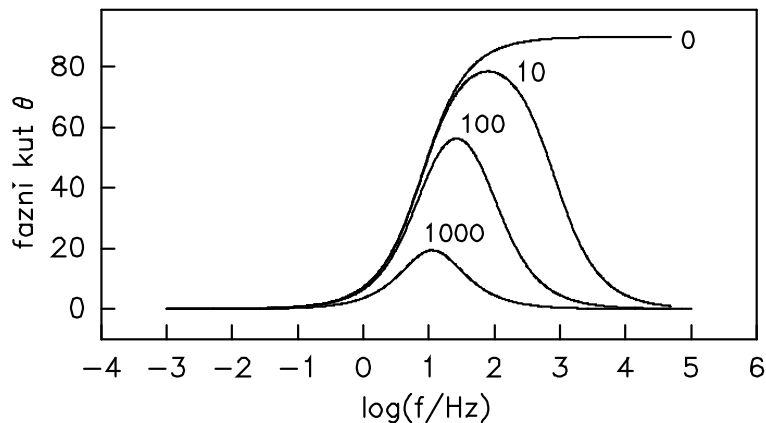
I Bodeov grafički prikaz pokazuje određene nedostatke.

Najveći je da se oblik krivulje mijenja ako se mijenjaju vrijednosti elemenata kruga.

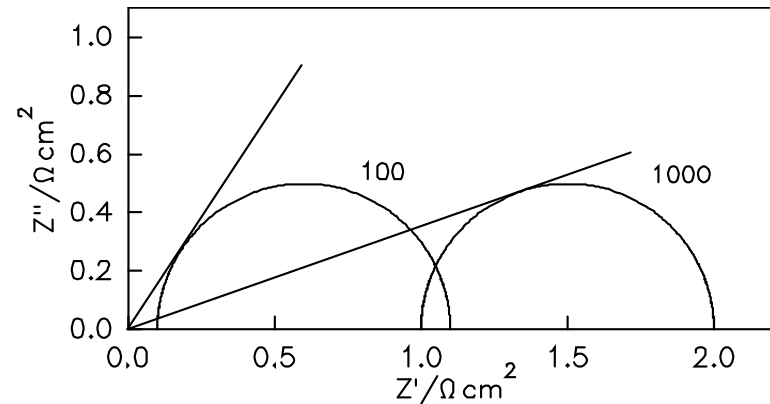
Slike D. i E. prikazuju Bodeove dijagrame za isti krug, a različite samo za vrijednosti nekompensiranog otpora, R . Vidljivo je da su položaj max i visina faznog maksimuma ovisni o vrijednosti R . Također se uočava da se nagib središnjeg dijela log Z krivulje mijenja s promjenom R . Prema tome, vrijednost R može znatno utjecati na vrijednosti kapaciteta. Odgovarajući Nyquistovi prikazi zadržavaju veličinu i oblik polukruga (slika F).



D. Bodeov prikaz za odabrane vrijednosti R .
(impedancija vs. frekvencija).



E. Bodeov prikaz za odabrane vrijednosti R .
(fazni kut vs. frekvencija).



F. Nyquistov prikaz za različite vrijednosti R

Randlesov grafički prikaz

Randlesov grafički prikaz koristan je u određivanju Warburgove impedancije ako je ona značajna komponenta modela ekvivalentnog kruga. Prepoznavanje prisutnosti Warburgove impedancije može pomoći pri opisu reakcijskog mehanizma. Nagib od $-\frac{1}{2}$ ili $-\frac{1}{4}$ u linearnom dijelu Bodeovog prikaza jasno označava difuzijsku kontrolu.

Slika G. pokazuje idealizirani Randlesov prikaz Z' prema $\omega^{1/2}$ za difuzijom kontrolirani sustav.

U ovom slučaju Z' i Z'' su jednaki i linearna su funkcija od $\omega^{1/2}$. Za potpuno reverzibilni sustav pod čisto difuzijskom kontrolom, impedancija prijenosa mase (Warburgova), Z_w , dana je s:

$$Z_w = \frac{s\sqrt{2}}{\sqrt{\omega}}$$

gdje je s Warburgov koeficijent iz kojega se može izračunati difuzijski koeficijent.

Prema tome, linearnost Randlesovog prikaza može se upotrijebiti kao test difuzijske kontrole.

Z' / Ω

R_{Ω}

1 2 1 2 1 2

G. Idealizirani Randlesov prikaz, Z' vs. $\omega^{1/2}$.

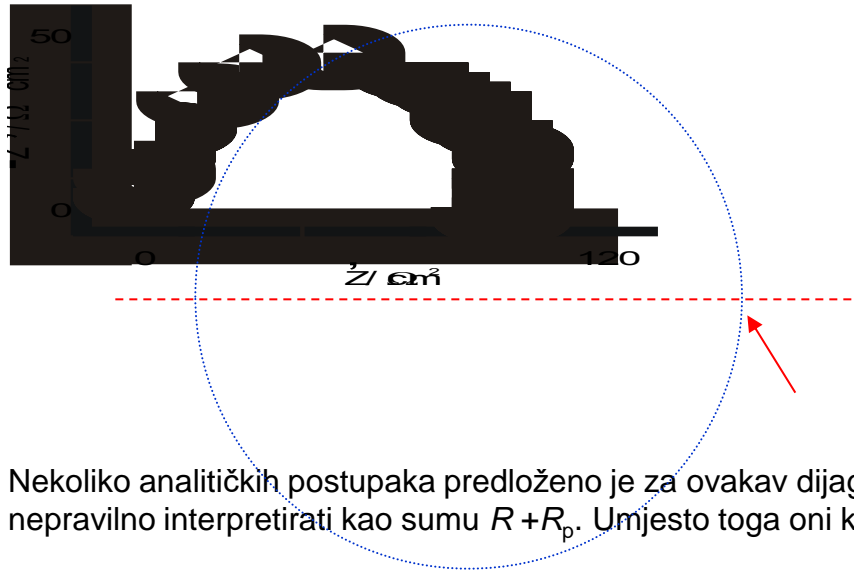
Drugi oblici prikazivanja optimiziraju prikaz podataka za specifične eksperimentalne sustave.

Interpretacija podataka

Premda jednostavni eksperimenti s ekvivalentnim krugom daju relativno jednostavne, jasne rezultate, tipične elektrokemijske analize daju mnogo složenije ovisnosti. Te se složenosti javljaju zato što jednostavni ekvivalentni krugovi ne opisuju u potpunosti fizikalne pojave nekog elektrokemijskog sustava.

Ipak, modeli jednostavnih ekvivalentnih krugova često su vrlo dobra aproksimacija realnih sustava, i često se podaci mogu usklađivati s približno zadovoljavajućom točnošću.

Nekoliko je računalnih programa napisano za usklađivanje izmjerenih eksperimentalnih podataka s jednostavnim modelima ekvivalentnih krugova. Zbog složenosti ovog problema, svi ti programi zahtijevaju početno pretpostavljanje vrijednosti elemenata kruga.



H. Nyquistov prikaz za željezo u deaeriranoj 0,5 M otopini H_2SO_4 nakon 4 sata stabilizacije.

Primijetljivo je da krivulja nije pravilan polukrug i da ima dodatnu petlju na niskim frekvencijama.

Ovo iskrivljenje je pripisano **induktivnom ponašanju** elektrokemijskog sistema.

Nekoliko analitičkih postupaka predloženo je za ovakav dijagram. Mnogi istraživači vjeruju da je sjecište krivulje s osi Z' , nepravilno interpretirati kao sumu $R + R_p$. Umjesto toga oni koriste razne postupke usklađivanja krivulje da bi dobili ove vrijednosti.

Nyquistov prikaz sa slike H. pokazuje još jednu složenost. Na toj slici centar kruga ne leži na x-osi već ispod nje.

Da bi ovo objasnili, neki istraživači uzimaju modele koji pretpostavljaju da je površina elektrode nehomogena.

Upotrebom takvog modela mogu se karakterizirati različita područja površine s različitim vremenskim konstantama.

U tom slučaju, ukupna impedancija površine bit će paralelna kombinacija impedancija tih površina.

Za opis impedancije može se upotrijebiti nekoliko paralelno vezanih, pomoćnih RC krugova.

PRIMJENA IMPEDANCIJSKIH MJERENJA U PRAĆENJU I UPRAVLJANJU GORIVNIM ČLANCIMA S POLIMERNOM, PROTONSKI VODLJIVOM MEMBRANOM

Mjerenje impedancije članka, uz korištenje nadomjesnih modela, omogućuje:

- (1) detaljan uvid u stanje fizikalnih procesa koji se odvijaju u članku,
- (2) praćenje teško mjerljivih veličina i, posljedično,
- (3) ispravno vođenje sustava s gorivnim člancima.

Gorivni članci izuzetno su osjetljivi na stanje procesnih parametara, poput vlage, temperature, tlaka i protoka reaktanata, temperature, koncentracije vlage u membrani gorivnog članka, itd.

Da bi se osiguralo ispravno upravljanje gorivnim člankom, nužno je pratiti stanje članka (**SOH, *state of health***).

Time se osigurava zaštita članka i maksimiziranje korisnosti pretvorbe kemijske energije u električnu.

Najraširenija metoda karakterizacije elektrokemijskih uređaja = mjerenje **strujno – naponske karakteristike** (*polarizacijska krivulja*).

Lako je mjerljiva, ali ne daje uvid u pojedine fizikalne procese koji se odvijaju unutar članka.

Mjerenjem impedancije i promjene impedancije dobiva se znatno **detaljniji uvid u procese koji se odvijaju u članku** (podrazumijevaju i metode koje kao mjerni rezultat dobivaju samo realni dio impedancije tj. otpor članka).

Postoji nekoliko metoda mjerenja impedancije gorivnog članka:

- metode mjerenja prekidanjem struje (*CI, current interrupt*)
- metode mjerenja izmjeničnog otpora (*ACR, AC resistance*)
- metode mjerenja visokofrekvencijskog otpora (*HFR, high frequency resistance*)
- elektrokemijska impedancijska spektroskopija (*EIS, electrochemical impedance spectroscopy*).

Zajednička načela:

- sve metode nameću gorivnom članku promjenu električkog stanja
- sve metode mjere struju i/ili napon koji je uzrokovan prethodnom promjenom
- sve metode zahtijevaju precizna naponska mjerenja izravno na priključnicama gorivnog članka korištenjem četiri stezaljke (*four – terminal method*).

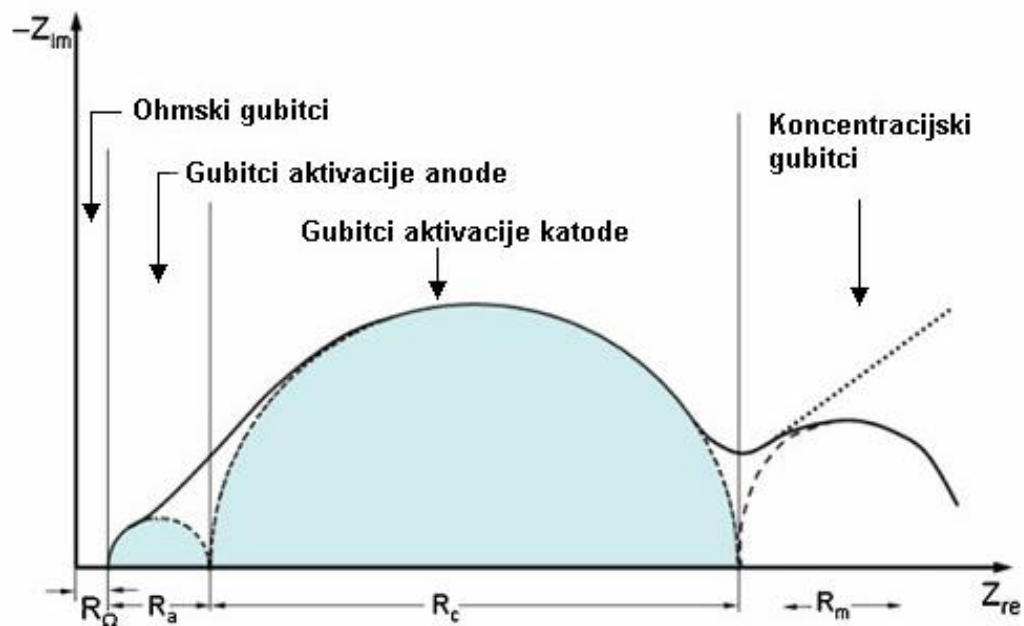
Metoda elektrokemijske impedancijske spektroskopije

EIS je najraširenija metoda mjerenja impedancije gorivnih članaka.

Glavna prednost – razlikuje i identificira, u frekvencijskoj domeni, doprinose pojedinih otpora i kapaciteta na sučeljima elektroda i materijala u gorivnom članku.

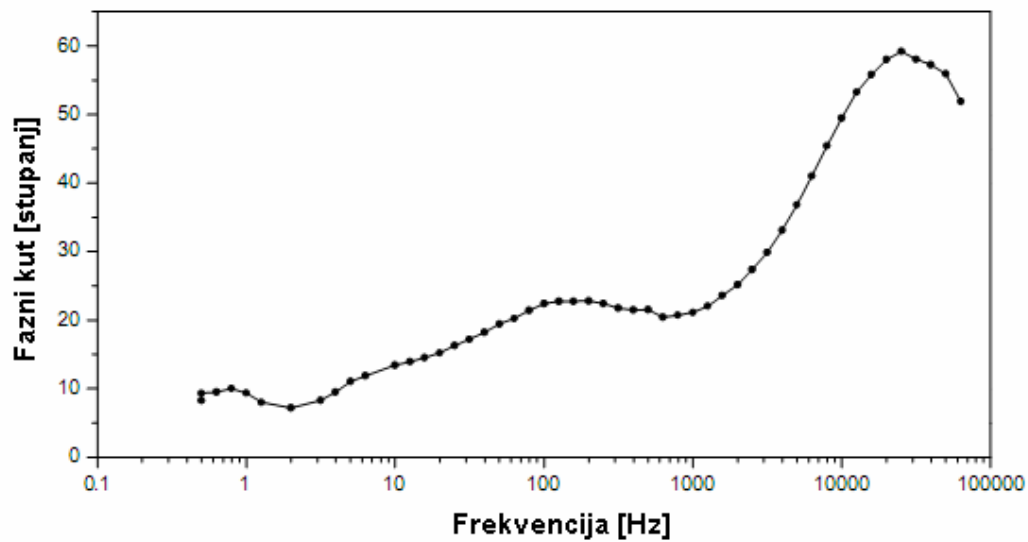
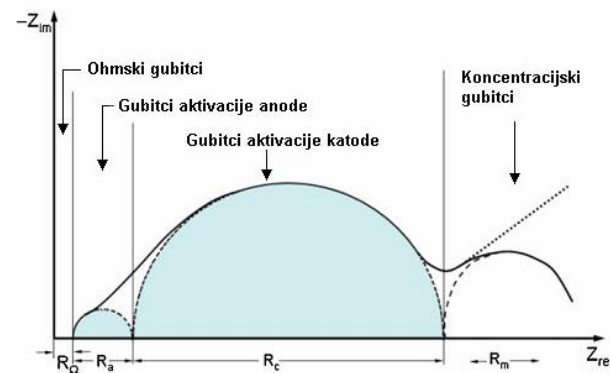
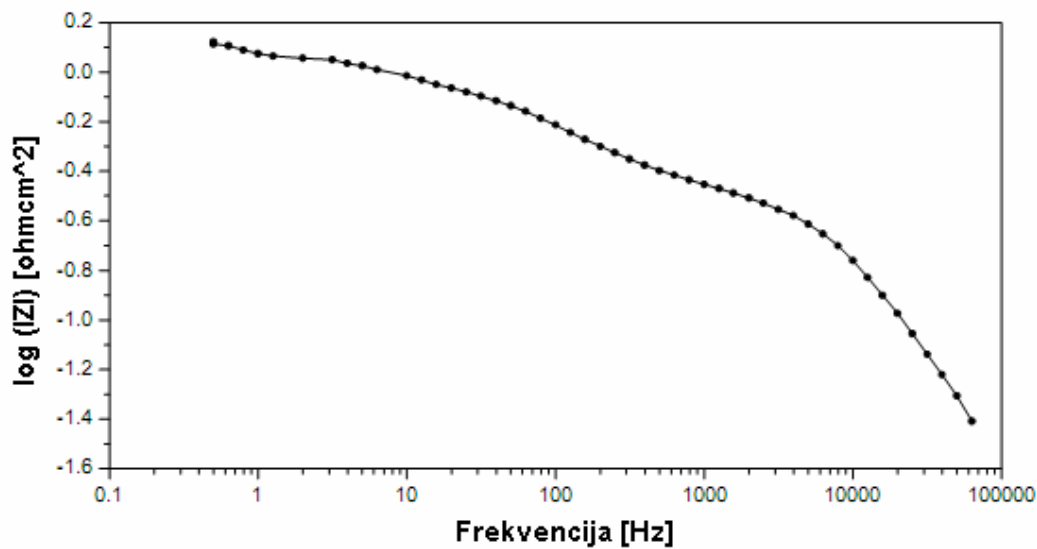
Nedostatak metode – ne daje lokaliziranu informaciju o određenoj pojavi ukoliko se ne koristi nadomjesni model (električni ekvivalentni krug) gorivnog članka koji ima potrebnu razinu složenosti.

Time se uvodi problem mogućeg pogrešnog zaključivanja o stanju članka jer različiti nadomjesni modeli mogu odgovarati istim mjerenim impedancijama.



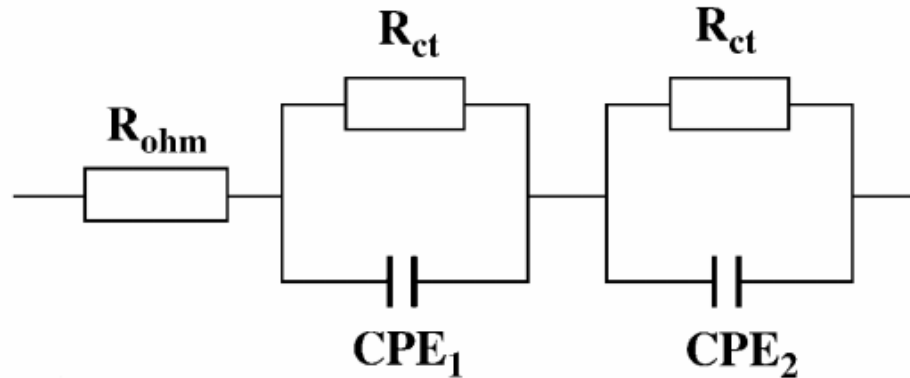
Nyquistov dijagram impedancije gorivnog članka

Kako je vidljivo iz slike, impedancija gorivnog članka se sastoji od nekoliko komponenata. Na najvišim frekvencijama impedancija članka je predstavljena samo ohmskim gubitcima u membrani, elektrodama i sučeljima materijala u članku. Na nižim frekvencijama impedancija članka je definirana otporima (R_{ct} , *charge transfer resistance*) i kapacitetima (C_{dl} , *double layer capacitance*) anode i katode. U pravilu, otpor katode je znatno viši od anode zbog činjenice da brzina kemijske reakcije vodika i sam transport vodika kroz slojeve članka se odvija znatno brže nego reakcije i transport kisika. Na najnižim frekvencijama impedancija gorivnog članka je definirana efektima koje uzrokuje transport mase kroz slojeve članka. Efekti uzrokovani difuzijom simuliraju se Warburgovom impedancijom.



Bodeov dijagram impedancije tipičnog gorivnog članka

Nadomjesni model sastoji se od ohmskog otpora kojemu su u seriju spojena dva RC člana.



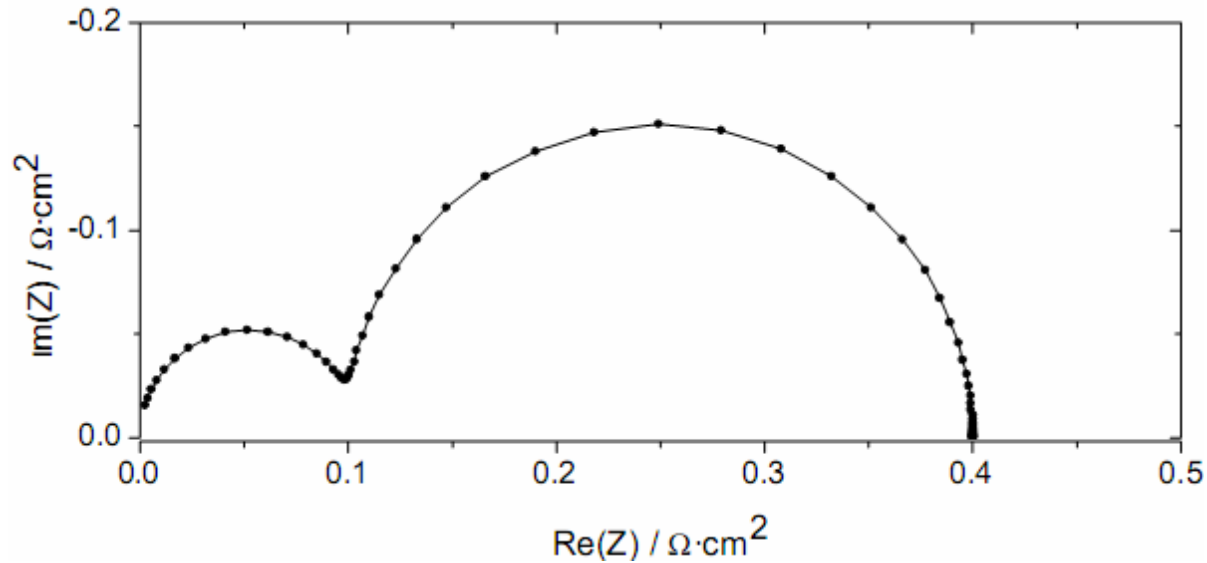
Svaki RC član predstavlja jednu elektrodu gorivnog članka. Na slici su kondenzatori označeni kao CPE (*constant phase element*) i predstavljaju modificirani kapacitivni element. Modifikacija je uvedena zbog poboljšanja reprezentacije impedancije pomoću modela.

Fizikalno, CPE elementi se uvode zbog prostorne raspodijeljenosti (nehomogenosti) kondenzatora u članku. CPE element se definira relacijom:

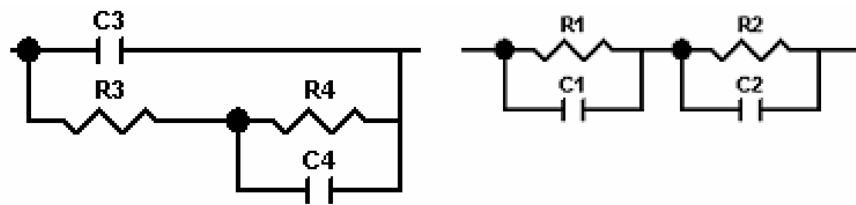
$$Z = 1 / \omega^n$$

gdje n predstavlja svojstva kapacitivnog sloja i kreće se u rasponu 0 do 1.

Problem u razvoju nadomjesnih modela gorivnog članka predstavlja činjenica da veoma različiti nadomjesni modeli imaju identične impedancije:



Primjer impedancije nadomjesnog kruga



$$\begin{aligned} R3 &= 0.519 \Omega \cdot \text{cm}^2 \\ R4 &= 0.281 \Omega \cdot \text{cm}^2 \\ C3 &= 9.81 \cdot 10^{-6} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2} \\ C4 &= 5.45 \cdot 10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} R1 &= 0.100 \Omega \cdot \text{cm}^2 \\ R2 &= 0.300 \Omega \cdot \text{cm}^2 \\ C1 &= 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2} \\ C2 &= 5.00 \cdot 10^{-4} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-2} \end{aligned}$$

Nadomjesni krugovi s istovjetnim impedancijama

Na činjenici promjene impedancije gorivnog članka s promjenom radnih uvjeta i samog stanja članka temelji se identifikacija pojedinih procesa unutar članka i neizravna mjerenja nekih veličina.

Pouzdanim mjerenjem impedancije i ispravnim modeliranjem nadomjesnog električnog kruga moguće je izmjerenu impedanciju gorivnog članka i promjenu te impedancije povezati s fizikalnim procesima koji se odvijaju unutar članka te omogućiti ispravno praćenje i vođenje gorivnog članka.

Pojave unutar gorivnog članka koje se najčešće prate mjerenjem impedancije su:

(1) koncentracija ugljičnog monoksida i (2) stanje vlažnosti membrane.

(1) Ugljični monoksid uzrokuje nepovratnu degradaciju karakteristika PEM gorivnog članka, već u koncentracijama većim od 100 ppm.

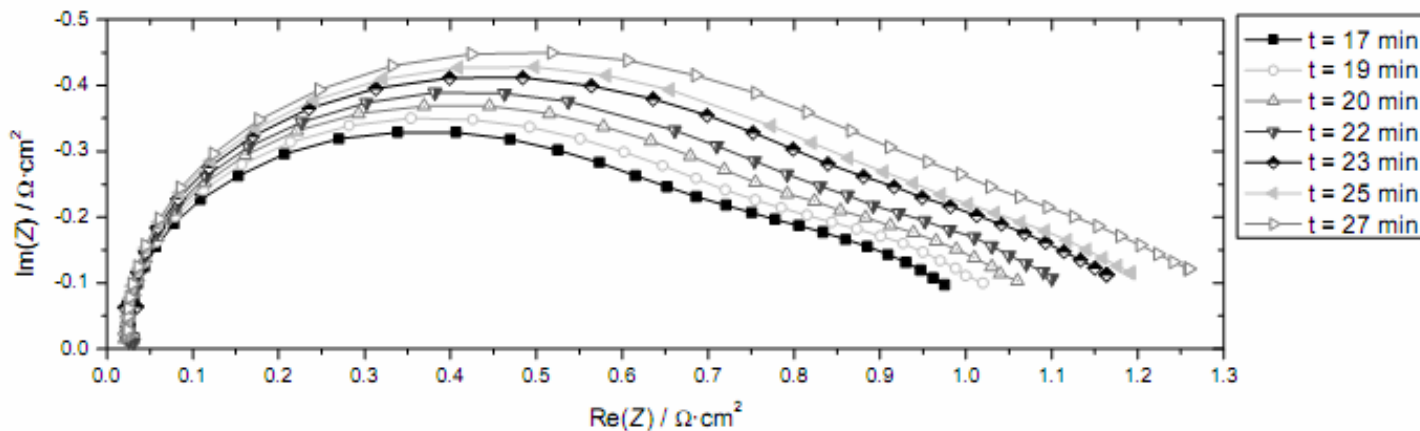
Pojava CO će uzrokovati značajno povećanje impedancije članka.

(2) Koncentracija vlage u membrani PEM gorivnog članka.

Molekule vode omogućavaju prijenos vodikovih iona kroz membranu gorivnog članka. Prevelika koncentracija vode uzrokuje pad napona članka jer voda blokira kanale kojima se odvija prijenos iona. Premala koncentracija vode također uzrokuje pad napona članka jer nemamo optimalan prijenos iona kroz membranu.

Dakle, samo mjerenjem napona članka nije moguće zaključiti događa li se pojava sušenja ili poplavlivanja membrane članka.

Zbog toga se koristi mjerenje impedancije budući da obje pojave uzrokuju povećanje impedancije gorivnog članka, ali s razlikama u frekvenciji i amplitudi impedancije.



Promjena impedancije gorivnog članka u ovisnosti o promjeni relativne vlažnosti membrane tijekom vremena