

Uloga elektrokemijske impedancijske spektroskopije u karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije

KUI – 8/2013
Prispjelo 20. srpnja, 2012.
Prihvaćeno 4. listopada, 2012.

K. Magdić* i V. Horvat-Radošević

Zavod za istraživanje mora i okoliša, Institut Ruđer Bošković,
Bijenička cesta 54, 10 000 Zagreb, Hrvatska

U ovom su članku opisani osnovni principi elektrokemijske impedancijske spektroskopije, EIS, i mogućnosti njezine primjene u karakterizaciji elektroda i elektrokemijskih uređaja za pretvorbu i skladištenje energije. Objasnen je koncept impedancije, opisani nužni stupnjevi analize mjerenih impedancijskih spektara i dane osnovne relacije za impedanciju pojedinih elektrokemijskih procesa u sustavu. Prikazani su električni ekvivalentni krugovi kao impedancijski analozi jediničnih članka elektrokemijskog (super)kondenzatora, galvanskog članka (baterije) i gorivnog članka, opisane pojedine komponente i parametri koji definiraju sustav. Navedene su prednosti i problemi pri primjeni ove tehnike u procjeni stanja i pogrešaka pri radu ovih elektrokemijskih uređaja.

Ključne riječi: *Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, električni ekvivalentni krugovi, elektrokemijski (super)kondenzatori, galvanski članci (baterije), gorivni članci, jedinični članci*

EIS: osnovni principi

Elektrokemijska impedancijska spektroskopija, EIS, je moćna i nedestruktivna, tehnika *in situ*, koja se primjenjuje za karakterizaciju različitih elektrokemijskih sustava.^{1–5} Ispitivanja korozije i pasivizacije metala i legura, ionskih i elektronskih vodljivosti materijala, zatim karakterizacija materijala uključivši kemijski modificirane materijale za elektrode u različitim elektrokemijskim uređajima (kao što su galvanski i gorivni članci, elektrokemijski kondenzatori, kemijski senzori, biosenzori, itd.) kao i kontrola njihova rada, samo su neka područja u kojima se primjenjuje EIS. Cilj ovog članka je približiti ovu tehniku, principe i mogućnosti njezine primjene pri karakterizaciji elektroda i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije, ne samo stručnjacima iz srodnih područja nego i širem čitateljstvu s mogućim interesom za ovu temu.

EIS se temelji na konceptu *prijenosne funkcije*, koja je omjer vremenske funkcije "odgovora" i vremenske funkcije "pobude" nekog *linearnog, vremenski nepromjenjivog, determinističkog* sustava (jednadžba 1).

$$H(s) = \frac{L(u(t))}{L(x(t))} = \frac{U(s)}{X(s)} \quad (1)$$

U slučaju "pobude" sinusnim strujnim signalom male amplitude i kutne frekvencije $\omega = 2\pi f$, "odgovor" sustava je sinusna strujna funkcija s manjom amplitudom i faznim pomakom φ . U ovom slučaju, *prijenosna funkcija* je impedancija, $Z(i\omega)$, dok je u slučaju "pobude" sinusnim napon-

skim signalom *prijenosna funkcija* admitancija, $Y(i\omega)$ (jednadžba 2):

$$Z(i\omega) = \frac{1}{Y(i\omega)} = |Z| \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} = |Z| \exp(i\varphi) \quad (2)$$

Impedancija je vektorska veličina koja se uspoređuje i analizira u terminima Kartezijevih (Z' , Z'') ili polarnih koordinata ($|Z|$, φ) (jednadžbe 3a i 3b, slika 1).

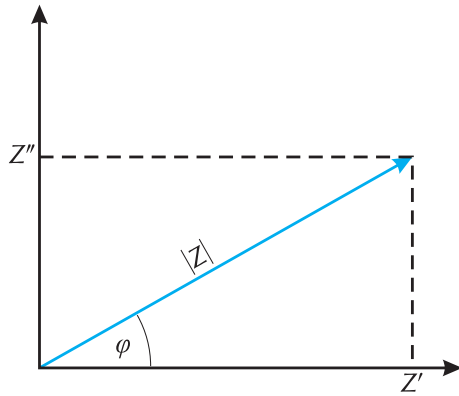
$$Z' = |Z| \cos(\varphi); Z'' = |Z| \sin(\varphi) \quad (3a)$$

$$|Z|^2 = |Z'|^2 + |Z''|^2; \varphi = \tan^{-1}\left(\frac{Z''}{Z'}\right) \quad (3b)$$

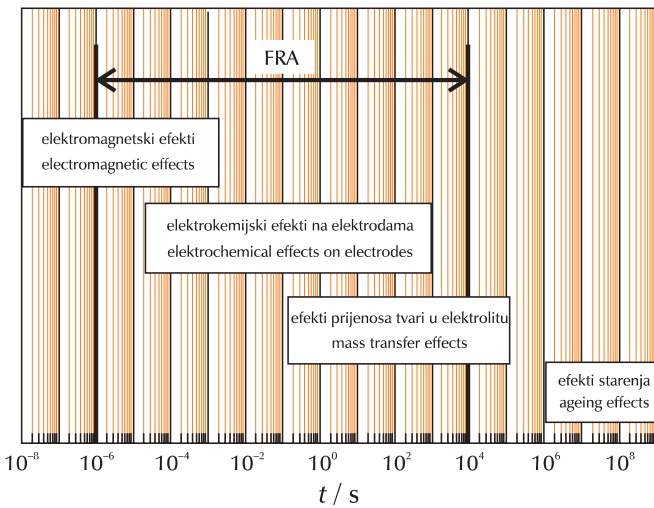
Skup vrijednosti impedancija izmjerenih kod različitih $\omega = \omega_1 \dots \omega_n$, čini impedancijski spektar, IS. Današnji analizatori frekvencija, FRA, omogućuju mjerenja impedancije u rasponu frekvencija i do 10 dekada, što znači da mjereni IS-i sadrže golemu količinu informacija o procesima koji se različitim brzinama odvijaju u sustavu. Područja vremena tj. frekvencija zanimljivih u elektrokemijskim istraživanjima poklapaju se s područjima koja pokriva FRA i prikazana su na slici 2.

Blok-shema na slici 3 pokazuje da u primjeni EIS-a postoje četiri stupnja: 1) mjerenje, 2) modeliranje, 3) matematičko prilagođavanje i 4) ekstrakcija parametara. Izmjereni IS-i analiziraju se kao modeli koji mogu biti procesni ili analogni.^{5,6} Procesni modeli opisuju mehanizme procesa kao egzaktno fizičko-elektrokemijske koncepte, dok analogni modeli reproduciraju dobivene IS-e i to najčešće u obliku električnih ekvivalentnih krugova, EEC-a. EEC je kombinacija izvjesnog broja različitih električnih elemenata (otpornika, kondenzatora, zavojnica i nekih specifičnih elektro-

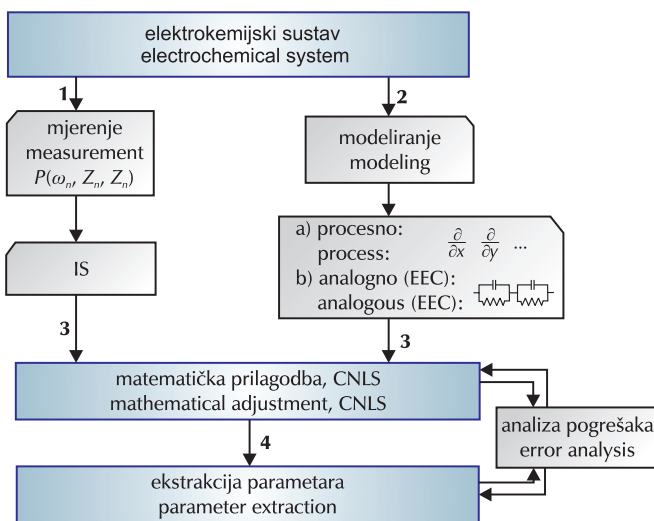
* Autor za dopisivanje: Katja Magdić, dipl. inž. kemije,
e-pošta: kmagdic@irb.hr



Slika 1 – Impedancija kao vektor i kompleksna veličina
Fig. 1 – Impedance as a vector and complex quantity



Slika 2 – Vremenska područja zanimljiva u elektrokemiji
Fig. 2 – Time ranges of interest in electrochemistry



Slika 3 – Blok-shema EIS-a
Fig. 3 – Block diagram of EIS

kemijskih elemenata) koja aproksimira mjereni IS i gdje se pretpostavlja da svaki pojedini element ima fizičko značenje (npr. opisuje proces prijenosa naboja ili prijenosa tvari, nabijanje/izbijanje električnog dvostrukog sloja, otpor elektrolita, itd).¹⁻⁶ Modeliranje EEC-om zahtijeva manje pretpostavki *a priori* i stoga se češće primjenjuje u analizi IS-a. Nakon matematičkog prilagođavanja modela na izmjereni IS, i to najčešće kompleksnom nelinearnom metodom najmanjih kvadrata, CNLS,² dolazi se do matematički prilagođenog IS-a i ekstrahiraju se vrijednosti pojedinačnih, frekvencijski neovisnih parametara koji opisuju sustav (parametrizacija sustava). Analiza pogrešaka prilagodbe kao i pogrešaka u vrijednostima ekstrahiranih parametara, sastavni su dio analize impedancijskih spektara.^{6,7}

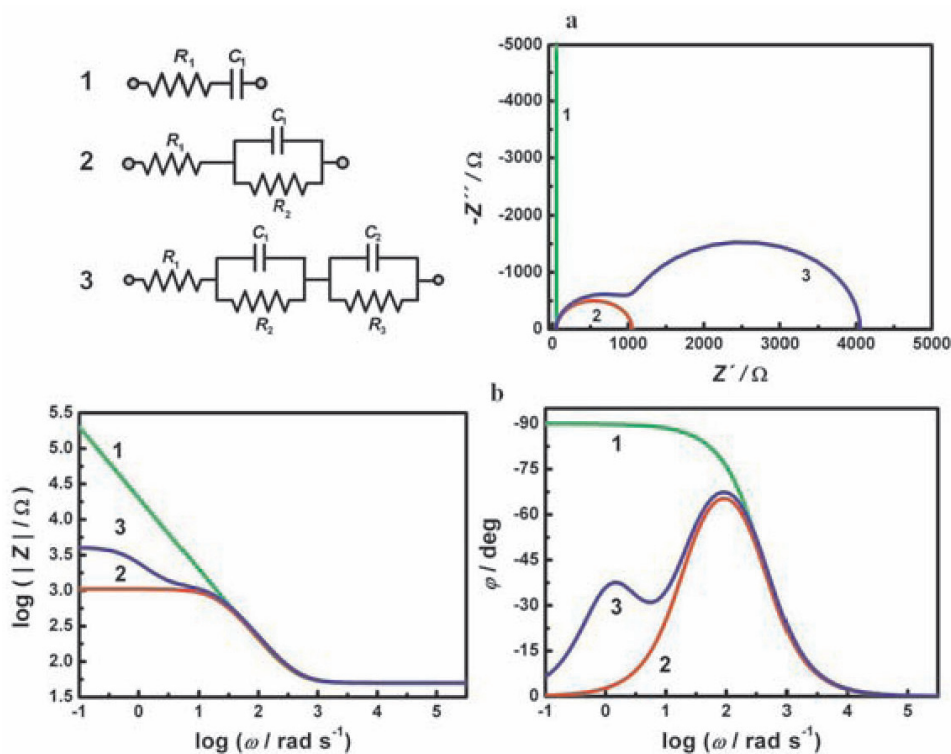
Jednadžbe 3a i 3b čine temelj grafičkog prikazivanja IS-a u dvije uobičajene forme: 1) Z'' vs. Z' (tzv. kompleksna ravnina impedancije, Nyquistov ili Argandov prikaz) i 2) $\log |Z|$ i φ vs. $\log \omega$ (tzv. Bodeov prikaz).¹⁻⁵ Primjeri IS-a u kompleksnoj ravnini impedancije i Bodeovu prikazu, simuliranih na temelju danih EEC-a i vrijednosti pojedinih parametara, prikazani su na slici 4.

Na slici 4 IS-1 prikazuje jednostavan slučaj impedancije otpornika otpora R_1 i kondenzatora kapaciteta C_1 u serijskom spoju. IS-2 prikazuje sustav s jednom vremenskom konstantom, $\tau_1 = R_2C_1$, a IS-3 prikazuje sustav s dvije vremenske konstante, $\tau_1 = R_2C_1$ i $\tau_2 = R_3C_2$. Pojava većeg broja vremenskih konstanti u IS-ima širine $\omega_i \dots \omega_n$ temelj je za odjeljivanje i karakterizaciju pojedinih procesa tehnikom EIS-a.¹⁻⁵

EIS za karakterizaciju elektrodnih materijala i uređaja za pretvorbu i skladištenje energije

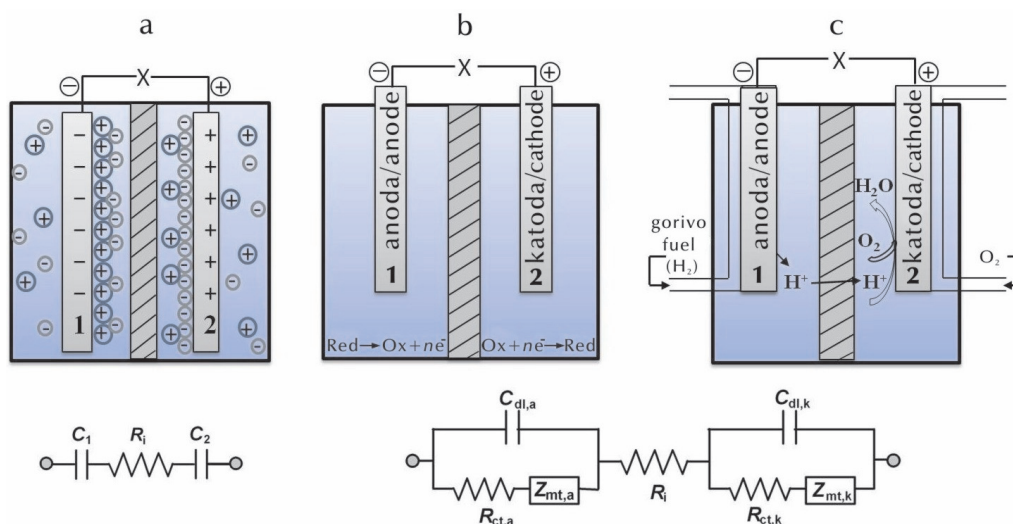
Jedan od najvećih izazova danas u znanosti i tehnologiji predstavljaju uređaji za pretvorbu i skladištenje "čiste" energije. U tu se svrhu razvijaju i upotrebljavaju elektrokemijski kondenzatori, superkondenzatori, galvanški članci (baterije) i gorivni članci.⁸ Elektrokemijski (super)kondenzatori uređaji su velike specifične snage i male specifične energije, dok su galvanški i gorivni članci uređaji manje snage, ali veće energije. Kako bi se poboljšala njihova učinkovitost, naglasak se stavlja na pripremu novih materijala koji imaju sposobnost pretvorbe i skladištenja velike količine "čiste" energije. U tom aspektu, dvije su glavne grupe istraživanja putem EIS-a: (i) *karakterizacija materijala* u formi individualnih elektroda u različitim elektrolitima i (ii) *karakterizacija elektrokemijskih uređaja (ili dijelova uređaja)* s obzirom na njihov rad, odnosno funkcionalnost. Elektrokemijski uređaji su obično sastavljeni od više jediničnih članaka, a u svakom pojedinom obje elektrode doprinose impedanciji članka. Sheme jediničnih članaka elektrokemijskog kondenzatora, galvanškog članka (baterije) i gorivnog članka i odgovarajući EEC-i prikazani su na slici 5.

Sva tri jedinična članka prikazana na slici 5 sastoje se od dviju elektronski vodljivih elektroda u čvrstom ili tekućem (anorganskom ili organskom) elektrolitu dobre ionske vodljivosti.⁸ Elektrode su odijeljene poroznim separatorom ili membranom. Impedancija svakog jediničnog članka, $Z_{cl}(\omega)$, definirana je impedancijama pojedinih elektroda,



Slika 4 – Grafički prikaz simuliranih IS-a za dane EEC-e u: a) kompleksnoj ravni impedancije i b) Bodeovu prikazu. Vrijednosti parametara su: $R_1 = 50 \Omega$, $C_1 = 5 \times 10^{-5} F$, $R_2 = 1000 \Omega$, $C_2 = 5 \times 10^{-4} F$, $R_3 = 3000 \Omega$.

Fig. 4 – Graphical presentation of simulated IS for given EECs in: a) complex plane impedance presentation; b) Bode presentation. Values of parameters are: $R_1 = 50 \Omega$, $C_1 = 5 \times 10^{-5} F$, $R_2 = 1000 \Omega$, $C_2 = 5 \times 10^{-4} F$, $R_3 = 3000 \Omega$.



Slika 5 – Shematski prikazi i EEC-i jediničnih članaka za: a) elektrokemijski kondenzator, b) galvanski članak (bateriju), c) gorivni članak

Fig. 5 – Schematic presentations of the single-cell units for: a) electrochemical capacitor, b) battery, c) fuel cell

$Z_{1,2}(i\omega)$, i tzv. unutarnjim otporom, R_i . R_i je zbroj otpora elektrolita između dvije elektrode, separatora ili membrane, aktivne mase elektroda i strujnih kablova (jednadžba 4).

$$Z_{ci}(i\omega) = R_i + Z_1(i\omega) + Z_2(i\omega) \quad (4)$$

EIS za karakterizaciju elektrokemijskih kondenzatora i superkondenzatora

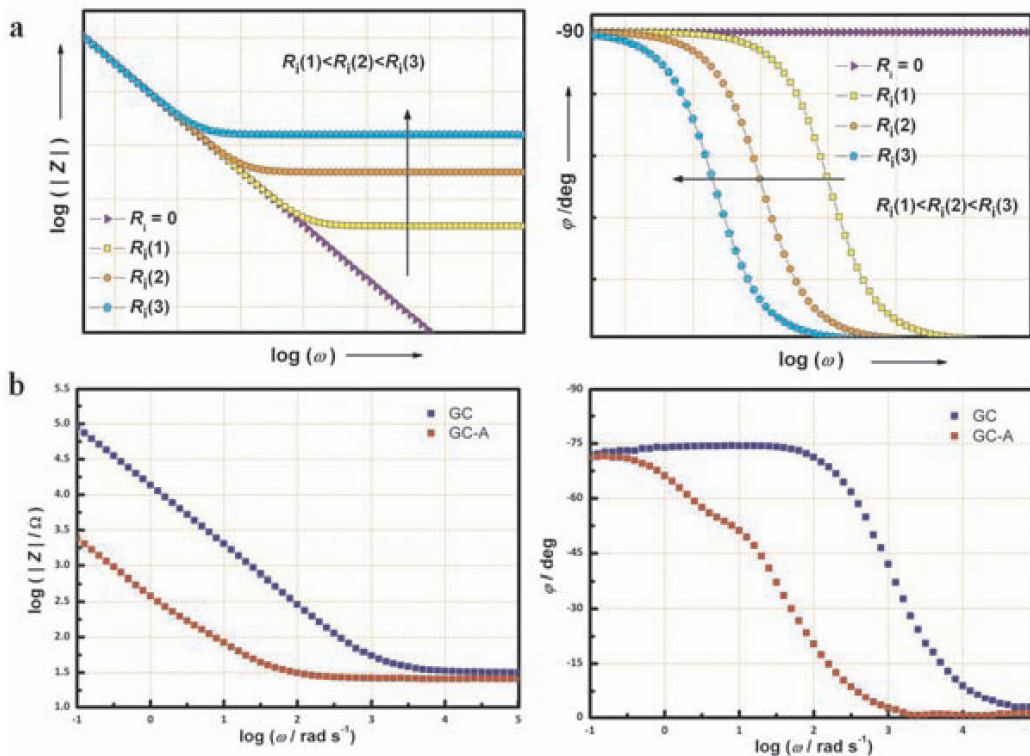
Rad elektrokemijskih kondenzatora (slika 5a) temelji se na pojavi tzv. dvostrukog sloja formiranog na kontaktu između elektroda i elektrolita i njegovu kapacitetu.⁸⁻¹⁰ Kapacitet, C , svake elektrode je u izravnoj vezi s njezinom površinom, odnosno poroznošću, a ključno svojstvo elektroda za ovu primjenu je specifični kapacitet, obično izraženi u faradima po gramu, $F\ g^{-1}$, "aktivnog" materijala. Najčešće upotrebljavani "aktivni" materijali za elektrode su ponajprije ugljik,^{11,12} a zatim još i vodljivi polimeri, nitridi, hidratizirani oksidi prijelaznih metala (Mn, Ir, Ru, Ti...) i njihovi različiti kompoziti.^{9,10,12} Neki od ovih materijala (kao npr. hidratizirani rutenijev oksid) pokazuju tzv. pseudokapacitet, tj. znatno povećan kapacitet zbog odvijanja brze redoks-reakcije, pa se uređaji s takvim elektrodama zovu superkondenzatori.¹² Posljednjih se godina razvijaju i tzv. hibridni elektrokemijski kondenzatori s asimetričnom konfiguracijom, tj. s dvjema različitim elektrodama u jediničnom članku, koji pokazuju nešto veću specifičnu energiju od kondenzatora sa simetričnom konfiguracijom.¹⁰ EEC na slici 5a predviđa jednostavne, kapacitivne IS-e, kao što je prikaza-

no na slici 4.1, jer jednadžba 4 u slučaju elektrokemijskih (super)kondenzatora prelazi u jednadžbu 5.

$$Z_{ci(EC)}(i\omega) = R_i + \frac{1}{i\omega} \left(\frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} \right) \quad (5)$$

Jednadžba 5 pokazuje da je ukupni kapacitet članka definiran zbrojem recipročnih vrijednosti kapaciteta pojedinačnih elektroda. Stoga je u slučaju jednakih elektroda ukupni kapacitet manji od kapaciteta pojedinačnih elektroda, dok je u slučaju različitih elektroda ukupni kapacitet određen elektrodom manjeg kapaciteta. Za dobar elektrokemijski kondenzator traži se što veći ukupni kapacitet članka i što manji R_i .⁸⁻¹³ Na slici 6a prikazan je (negativan) utjecaj povećanja R_i na simulirane IS-e idealnog kondenzatora što je vidljivo kroz pomak kapacitivnog odgovora ($\varphi = -90^\circ$) sustava prema sve nižim frekvencijama (dužim vremenima). Na slici 6b, prikazani su eksperimentalni IS-i staklaste ugljikove elektrode, GC, mjereni prije i poslije površinske "aktivacije" u H_2SO_4 koncentracije $0,5\ mol\ dm^{-3}$.¹⁴ Odstupanje od idealnog kapacitivnog odgovora vidljivo je za neaktiviranu GC elektrodu jer je $\varphi < -90^\circ$, dok je u IS-u aktivirane, GC-A elektrode vidljiv efekt poroznosti elektrodne površine, i to kroz dodatno odstupanje od -90° i općenito drugačiju frekvencijsku ovisnost impedancije.^{14,15}

U svim slučajevima odstupanja φ od -90° impedancije idealnog kondenzatora, $Z_c(i\omega)$, treba zamijeniti jednadžbom za impedanciju tzv. konstantnog faznog elementa,



Slika 6 – (a) Utjecaj povećanja R_i na simulirane IS-e (Bodeov prikaz) idealnog kondenzatora, (b) eksperimentalni IS-i (Bodeov prikaz) neaktivirane, GC, i aktivirane GC-A, staklaste ugljikove elektrode u $0,5\ mol\ dm^{-3}\ H_2SO_4$.¹⁴

Fig. 6 – (a) Impact of increased R_i on simulated IS (Bode presentation) of an ideal capacitor (b) IS (Bode presentation) of nonactivated, GC, and activated GC-A, glass-like carbon electrodes in $0.5\ mol\ dm^{-3}\ H_2SO_4$.¹⁴

CPE, $Z_{CPE}(i\omega)$, odnosno jednadžbom za impedanciju tzv. transmisijske linije, TL, $Z_{TL}(i\omega)$, (jednadžbe 6a – 6c).

$$Z_C(i\omega) = \frac{1}{i\omega C} \quad (6a)$$

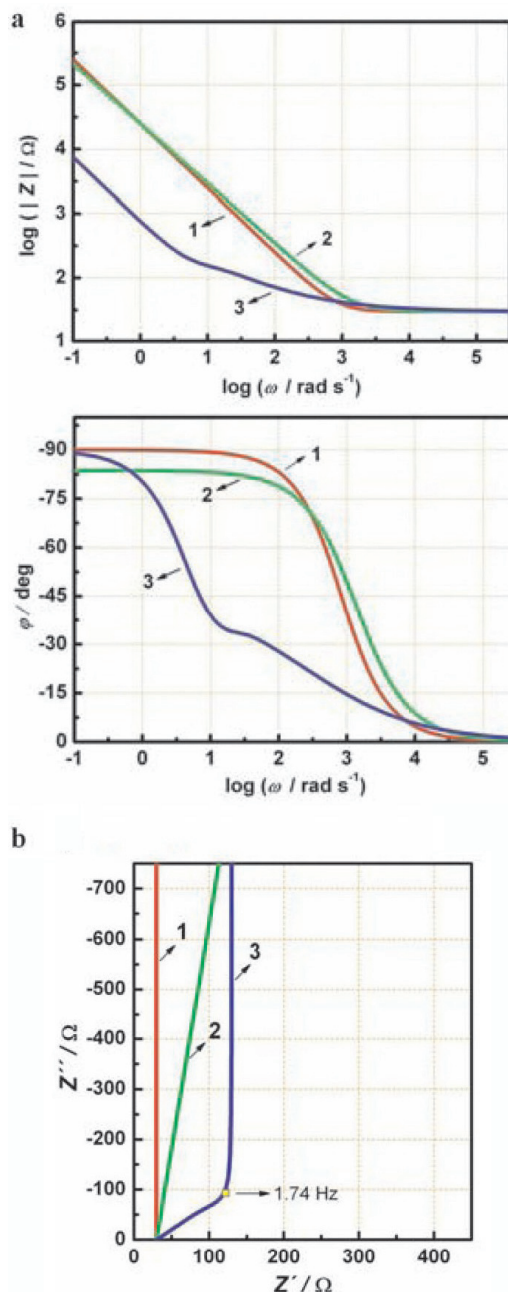
$$Z_{CPE}(i\omega) = \frac{1}{Q(i\omega)^\alpha} \quad (6b)$$

$$Z_{TL}(i\omega) = \frac{R_0}{(i\omega\tau)^{0,5}} \coth(i\omega\tau)^{0,5} \quad (6c)$$

Impedancija $Z_C(i\omega)$ definirana jednadžbom 6a opisuje impedanciju idealnog kondenzatora, a $Z_{CPE}(i\omega)$ definirana jednadžbom 6b i parametrima Q i α je empirijska relacija uvedena za frekvijsku ovisnost kapacitivne impedancije hrapavih i nehomogenih elektrodnih površina.^{5,6} $Z_{TL}(i\omega)$ definirana jednadžbom 6c i parametrima R_0 i τ , uvedena je za opis frekvijske disperzije impedancije poroznih elektroda.^{9,15,16} Parametar R_0 u jednadžbi 6c ovisi o specifičnoj vodljivosti elektrolita i geometriji pora, a opisuje otpor prijenosu iona elektrolita u poroznom sloju uz zanemariv elektronski otpor čvrste faze.¹⁶ Vremenska konstanta $\tau = R_0 C_{LF}$, gdje je C_{LF} tzv. niskofrekvencijski kapacitet, odnosno kapacitet poroznog sloja. Na slici 7, prikazane su razlike u IS-ima u slučaju impedancije definirane jednadžbom 5 i kapacitivnom impedancijom definiranom jednadžbama 6a – 6c. Prema jednadžbama 5 i 6a – 6c, impedancija elektrokemijskog članka opisana je s dva ili tri parametra, što je relativno jednostavan slučaj za njihovu ekstrakciju putem matematičkog prilagođavanja IS-a metodom CNLS-a. Prema jednadžbi 6, ukupni kapaciteti dobiju se kao veličina C u prvom, veličina $Q = C$ za $\alpha = 1$ u drugom, odnosno $C_{LF} = C$, u trećem slučaju. Često se ukupni kapacitet određuje izravno, preko imaginarnog dijela impedancije mjerene samo kod jedne (niske) frekvencije kao $C = (\omega Z)^{-1}$. Ovaj postupak, međutim, pretpostavlja idealan kondenzator, gdje je $Z_C(i\omega)$ definiran jednadžbom 6a, što je rijedak slučaj u realnim sustavima s čvrstim elektrodama. Mnogo je vjerojatnije da je impedancija kondenzatora definirana jednadžbom 6b, što znači da tako dobivene veličine ukupnog kapaciteta ovise o frekvenciji mjerenja i mogu biti podcijenjene ($\omega < 1$) ili precijenjene ($\omega > 1$) (slika 7). Inače u literaturi o EIS-u vodi se diskusija o tome može li se parametar Q uopće smatrati kapacitetom i je li i pod kojim uvjetima uspoređivanje ovih veličina moguće.¹⁷ Tehnika EIS se često primjenjuje za procjenu stanja komercijalnih elektrokemijskih kondenzatora nakon izvjesnog broja ciklusa izbijanja/nabijanja, što zapravo simulira upotrebu ovih uređaja. Pokazano je da se postupkom izbijanja/nabijanja ukupni kapacitet smanjuje, dok je istodobno porast R_i zanemariv. Promjene ukupnog kapaciteta međutim su, čak i na povišenim temperaturama, tako male da je "životni vijek" ovih uređaja procijenjen na više od 100 godina.¹³

EIS za karakterizaciju galvanskih članaka (baterija)

Galvanski članak (baterija) zatvoreni je sustav u kojem se na istom mjestu energija skladišti i pretvara u električnu.⁸ Rad baterije (slika 5b) temelji se na odvijanju elektrokemijskih reakcija iona na elektrodama (anodi i katodi) i njihovom prijenosu kroz elektrolit.^{8,18–20} Anoda (negativna elektroda) treba biti dobar donor elektrona (grafit, Li, Zn, Cd, Pb...), a katoda (pozitivna elektroda) treba biti dobar



Slika 7 – Simulirani IS-i u (a) Bodeovu prikazu i (b) kompleksnoj ravnini impedancije, definirani jednadžbom 5, $R_i = 30 \Omega$ i: 1) jednadžbom 6a, $C = 4 \times 10^{-5} \text{ F}$; 2) jednadžbom 6b, $Q = 4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ s}^\alpha$, $\alpha = 0,93$; 3) jednadžbom 6c, $R_0 = 300 \Omega$, $\tau = 0,4 \text{ s}$

Fig. 7 – Simulated IS in (a) Bode presentation and (b) complex plane impedance presentation generated using equation 5, $R_i = 30 \Omega$ and: 1) equation 6a, $C = 4 \times 10^{-5} \text{ F}$; 2) equation 6b, $Q = 4 \times 10^{-5} \Omega^{-1} \text{ s}^\alpha$, $\alpha = 0,93$; 3) equation 6c, $R_0 = 300 \Omega$, $\tau = 0,4 \text{ s}$

akceptor elektrona (npr. oksidi litija, mangana, nikla, olova, njihovi kompoziti...). Razvijene su različite primarne (neobnovljive) (Zn-Mn, Mg-Mn...) i sekundarne (obnovljive) (Pb/PbO₂, Ni-Cd...) baterije.^{8,20} Za dobru se bateriju traži sigurnost, dugotrajnost, velik kapacitet izražen u amper-satima, Ah, i niska cijena. Zbog veće specifične energije, duljeg vijeka trajanja i zahtijeva zaštite okoliša, tijekom posljednjih nekoliko desetljeća uglavnom se radi na ra-

zvoju tzv. Ni-metal-hidridnih (Ni-MH) i Li-ionskih obnovljivih baterija.

U skladu s EEC-om na slici 5b, impedancija svake elektrode u jediničnom baterijskom članku sadrži, uz kapacitivnu impedanciju dvostrukog sloja (jednadžbe 6a – 6c), još i dodatnu, paralelnu impedanciju, tzv. faradejsku impedanciju, $Z_f(i\omega)$, koja aproksimira elektrokemijsku reakciju.¹⁻⁵ Jednadžba 4 se u slučaju baterijskog članka transformira u jednadžbu 7:

$$Z_{cl(Bat)}(i\omega) = R_i + \left(i\omega C_{dl,a} + \frac{1}{Z_{f,a}(i\omega)} \right)^{-1} + \left(i\omega C_{dl,k} + \frac{1}{Z_{f,k}(i\omega)} \right)^{-1} \quad (7)$$

Za obje elektrode C_{dl} je kapacitet dvostrukog sloja, a $Z_f(i\omega)$ je zbroj otpora prijenosa naboja, R_{ct} , i impedancije prijenosa tvari, odnosno difuzije iona reaktanata do i od površine elektrode, $Z_{mt}(i\omega)$ (jednadžba 8a).¹⁻⁵

$$Z_f(i\omega) = R_{ct} + Z_{mt}(i\omega) \quad (8a)$$

$$Z_{mt}(i\omega) = \sigma \omega^{-0,5}(1-i) \quad (8b)$$

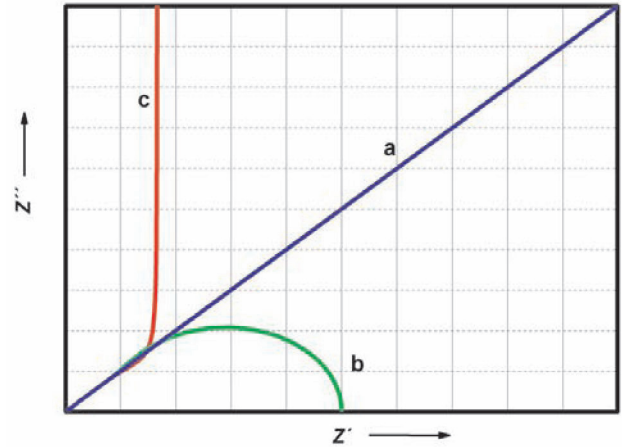
Jednadžba 8b opisuje difuzijsku impedanciju, tzv. Warburgovu impedanciju u slučaju idealno ravnih i homogenih elektroda.¹ Realna i imaginarna komponenta Warburgove impedancije su jednake, $Z'_{mt} = Z''_{mt}$, $\varphi = -45^\circ$, a veličina impedancije je određena Warburgovim koeficijentom, σ , koji je u vezi s koncentracijom reaktanata i difuzijskim koeficijentom iona, D .¹⁻⁵ U slučaju tzv. ograničene difuzije, kao na primjer difuzije koja se odvija u katalitičkom poroznom sloju elektrode, $Z_{mt}(i\omega)$ se mijenja u dvije moguće forme, karakteristične za tzv. difuziju u konačnom sloju, uz povećanu (jednadžba 9a) ili sniženu (jednadžba 9b) koncentraciju iona reaktanata.^{2,3,18}

$$Z_{mt}(i\omega) = \frac{R_d}{(i\omega\tau_d)^{0,5}} \tanh(i\omega\tau_d)^{0,5} \quad (9a)$$

$$Z_{mt}(i\omega) = \frac{R_d}{(i\omega\tau_d)^{0,5}} \coth(i\omega\tau_d)^{0,5} \quad (9b)$$

Parametar R_d u jednadžbi 9a i 9b otpor je difuziji iona u sloju, koji je ovisan o koncentraciji iona, D i debljini difuzijskog sloja, L , a $\tau_d = L^2/D$ je vremenska konstanta. Slično jednadžbi 6c, $Z_{mt}(i\omega)$ definirana jednadžbom 9 pokazuje $Z'_{mt} = Z''_{mt}$ i $\varphi = -45^\circ$ za $\omega > \tau^{-1}$. Za $\omega < \tau^{-1}$ ovisnost dviju funkcija je različita. Slika 8 prikazuje IS-e impedancija prijenosa tvari definiranih jednadžbama 8b, 9a i 9b.

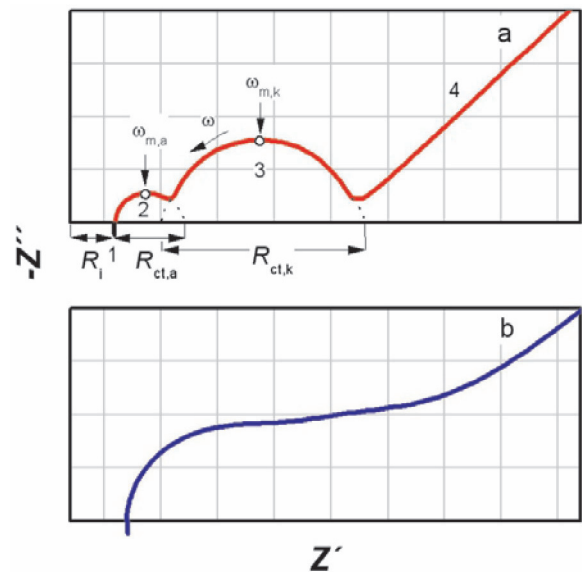
I u najjednostavnijem slučaju kad jednadžba 7 uključuje jednadžbe 6a i 8a – 8b, impedancija baterije opisana je s čak sedam parametara ($R_i, C_{dl,a}, R_{ct,a}, \sigma_a, C_{dl,k}, R_{ct,k}, \sigma_k$), što je posljedica činjenice da impedancije dviju elektroda u baterijskom članku nisu jednake. Ako pak vrijedi jednadžba 9 i/ili impedancije dvostrukog sloja nisu idealne nego su opisane jednadžbama 6b ili 6c, broj parametara se dodatno povećava. Isti je slučaj ako su impedancije pojedinih elektroda složenije nego je predviđeno jednadžbama 6 – 9, što je često pokazano analizama IS-a individualnih elektroda.^{19,21,22} Sve ovo može stvoriti velike probleme pri para-



Slika 8 – Kompleksna ravnina impedancije prijenosa tvari definirane: a) jednadžbom 8b, b) jednadžbom 9a, c) jednadžbom 9b

Fig. 8 – Complex plane impedance presentation of mass transport impedances defined by: (a) equation 8b, (b) equation 9a, (c) equation 9b

metrizaciji IS-a, posebno ako prisutne impedancije nisu dobro odijeljene. Razlog je vezan uz pogreške pri procjeni inicijalnih vrijednosti velikog broja parametara i dosizanju lokalnog, a ne globalnog minimuma pri primjeni CNLS-metode matematičkog prilagođavanja. Primjer je pokazan na slici 9, gdje su prikazani tipični IS-i galvanskog članka s dobro odijeljenim impedancijama (slika 9a) i članka koji pokazuje veliku mjeru “prekrivanja” prisutnih impedancija (slika 9b). Kao što je pokazano na slici 9a, IS baterije obično pokazuje četiri segmenta.^{8,18-26} U segmentu 1, kod najvećih frekvencija, javlja se gotovo uvijek “parazitska” impedancija zavojnice (induktivna impedancija) i to zbog efekta kabela, geometrije članaka, mjerne instrumentacije i/ili samih elektroda vrlo malih impedancija. Ova induktiv-



Slika 9 – Tipični IS-i galvanskog članka (baterije) prikazani u kompleksnoj ravnini impedancije za sljedeće slučajeve: a) $\omega_{m,a}(\tau_a) \neq \omega_{m,k}(\tau_k)$, b) $\omega_{m,a}(\tau_a) \cong \omega_{m,k}(\tau_k)$

Fig. 9 – Typical IS of a battery in the complex plane presentation for the following cases: a) $\omega_{m,a}(\tau_a) \neq \omega_{m,k}(\tau_k)$, b) $\omega_{m,a}(\tau_a) \cong \omega_{m,k}(\tau_k)$

na impedancija ne predstavlja nikakav proces, može biti predviđena EEC-om i mora se uzeti u obzir pri parametrizaciji metodom matematičkog prilagođavanja CNLS-om. Nakon visokofrekvencijskog otpora R_i , u segmentu 2 mjeri se manja impedancija (obično) anode, zatim se u segmentu 3 mjeri veća impedancija (obično) katode koju u segmentu 4, kod najnižih frekvencija, slijedi impedancija prijenosa tvari (obično difuzije).^{8,18–20,26}

Kao i na slici 4, frekvencija na vrhu svakog polukruga, ω_m , definira vremensku konstantu anode i katode, $\tau_{a,k} = (\omega_{m(a,k)})^{-1} = (R_{ct,a,k}(C_{dl})_{a,k})^{-1}$. U slučaju dovoljno velike razlike u ovim veličinama, odnosno za $\tau_a \neq \tau_k$, moguće je, u principu, za svaku elektrodu metodom matematičkog prilagođavanja odrediti pojedine parametre katode i anode ($R_{ct,k}$, $C_{dl,k}$, $R_{ct,a}$, $C_{dl,a}$), dok se zbog preklapanja u području nižih frekvencija parametri prijenosa tvari (σ_a i σ_k) ne mogu odrediti odvojeno. Ako pak impedancija dviju elektroda nejednako rastu tijekom izbijanja/nabijanja ili starenja baterije, IS-i ne pokazuju više dobro odijeljene impedancije (slika 9b), pa parametrizacija upotrebom EEC-a na slici 5b postaje otežana i rezultira velikim pogreškama u veličinama parametara. Znatno veći porast impedancije katode od impedancije anode uz dodatno formiranje različitih filmova na površinama obje elektrode, a posebno katode, potvrđen je analizom IS-a individualnih elektroda Li-ionskih baterija s anodom ugljik(Li) i katodom LiCoO₂ u elektrolitu LiPF₆.^{27,28} Zbog činjenice postojanja ovih filmova EEC za Li-ionsku bateriju postaje složeniji nego što je to općeniti EEC baterijskog članka na slici 5b. Na slici 10a prikazan je EEC za Li-ionsku bateriju s dodanom impedancijom pasivnog filma u formi paralelne kombinacije R-CPE.²² Činjenica da IS Li-ionske baterije, kao i IS-i većine ostalih baterija, pokazuju četiri karakteristična segmenta prikazanih na slici 9a, doprinijela je redukciji EEC-a u formu uobičajenu za Li-ionske baterije^{23,24} (slika 10b).

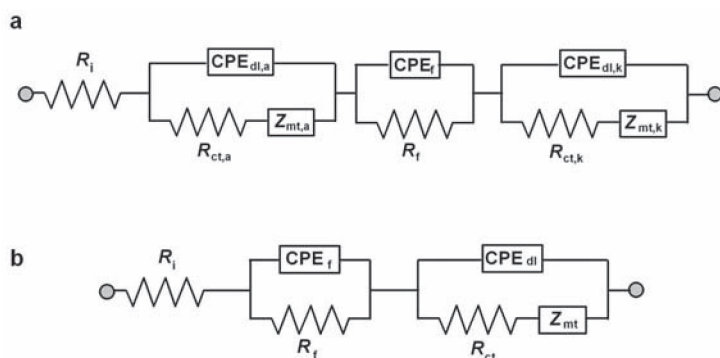
Promjena se, međutim, dogodila u interpretaciji impedancija dominantnih u segmentima 2 i 3, pa se polukružna ovisnost kod viših frekvencija (segment 2) tumači impedancijom pasivnog filma, a ona kod nižih frekvencija (segment 3) impedancijom elektroda (anode i katode).^{23–25} Ideja da se tehnika EIS primjenjuje za karakterizaciju baterija u vezi je s kontrolom stanja naboja, SoC, i stanja zdravlja baterije, SoH.^{18–20,22,25} SoC je omjer raspoloživog i maksimalnog kapaciteta baterije,^{19,20} a SoH se manifestira smanjenjem

kapaciteta s brojem ciklusa nabijanja/izbijanja baterije i/ili starenjem baterije koje je u vezi s gubitkom aktivnog materijala, korozijom i sl.^{19,23,29} SoC i SoH utječu na impedanciju baterije preko promjene veličina parametara, pa promjene IS-a mogu poslužiti kao njihova indikacija.^{18,19,25,26,29} Iako promjena pojedinih parametara ovisi o tipu baterije, veličine R_{ct} , $Z_{mt}(\omega)$ i $\tau_{a,k}$ se općenito povećavaju tijekom izbijanja baterije pa se promjene ovih veličina mogu smatrati indikacijom SoC-a baterije.^{19,20,25} Zbog poteškoća u ekstrakciji parametara matematičkim prilagođavanjem, posebno u slučaju prekrivanja različitih impedancija kao na slici 9b, a i zbog činjenice da su za mnoge tipove baterija promjene parametara impedancije statistički lošija indikacija SoC-a nego promjene mjerenih IS-a,¹⁹ predložen je jednostavniji postupak. Postupak se svodi na uspoređivanje vrijednosti mjerenih impedancija (Z'_{mt} , Z''_{mt} ili $|Z|$, φ) kod nekoliko karakterističnih frekvencija.^{19,20,25}

EIS za karakterizaciju gorivnih članaka

Kao što se vidi iz sheme na slici 5c, gorivni članci, jednako baterijama, pretvaraju kemijsku energiju u električnu putem elektrokemijskih reakcija na elektrodama. Za razliku od baterija, "gorivo" se u formi H₂ ili različitih spojeva (CO, CH₃OH...) nalazi izvan članka i kontinuirano dovodi na anodu. Osnovne reakcije u gorivnim člancima su oksidacija H₂ na anodi i redukcija O₂ uz stvaranje H₂O na katodi, pa se ovako dobivena energija smatra izuzetno "čistom".^{4,8} Obje su elektrode najčešće od poroznog ugljika s Pt ili Pt-Ru kao katalizatorom, dok je separator obično u formi ion-vodljive membrane, PEM, od polimernog materijala kao što je to na primjer perfluorsumporna kiselina poznata kao Nafion. Gorivni članci se klasificiraju prema tipu elektrolita i/ili goriva u alkalni članak (*Alkaline Fuel Cell*, AFC), izravni metanolni članak (*Direct Methanol Fuel Cell*, DMFC), članak s fosforom kiselinom (*Phosphoric Acid Fuel Cell*, PAFC), rastaljeni karbonatni članak (*Molten Carbonate*, MCFC), članak s PEM-om kao elektrolitom (*Proton Exchange Membrane Fuel Cell*, PEMFC), čvrsti oksidni članak (*Solid Oxide Fuel Cell*, SOFC), itd.⁸ Od navedenih tipova članaka AFC, DMFC i PEMFC rade na povišenim temperaturama (do 90 °C), a ostali na visokim temperaturama (SOFC i do 900 °C). U posljednjih desetak godina razvijeni su još i biogorivni članci (*bio-fuel cells*), gdje enzimi ili mikroorganizmi kataliziraju elektrodne reakcije na sobnoj temperaturi, a gorivo može biti različitog anorganskog ili organskog porijekla uključivši čak i otpadne vode.^{30,31}

Osim za karakterizaciju komponenata, tj. individualnih elektroda^{32–34} i membrana,^{35,36} tehnika EIS uvedena je za dijagnostiku stanja gorivnih članaka *in situ*^{37–45} i to usprkos činjenici da postoje značajni problemi i ograničenja u njezinoj primjeni. Ograničenja su djelomično u poteškoćama pri mjerenju i interpretaciji vrlo malih impedancija, a djelomično zbog činjenice da je gorivni članak zapravo nelinearan i nestacionaran sustav, što znači da jednadžbe 1 i 2 kojima se definira impedancija nisu ispunjene.^{39,46} Za ovaj se složeni sustav stoga obično primjenjuje niz pojednostavljenja i pretpostavki, uključivši i primjenu osnovno jednakog EEC-a kao i za baterije (slika 5c). Usprkos činjenici da se najvećim problemom pri primjeni ove tehnike smatraju teškoće u odjeljivanju doprinosa katode i anode članka, ipak se može reći da se, kao i kod baterija, kod viših



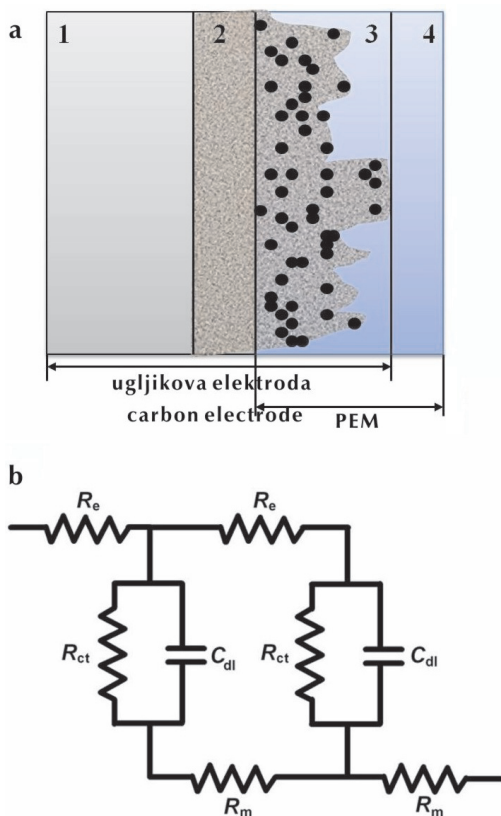
Slika 10 – EEC-i za Li-ionski galvanski članak (bateriju) s pasivnim filmom: a) puna forma,²² b) reducirana forma^{23,24}

Fig. 10 – EECs for Li-ion battery with passive film: a) full form,²² b) reduced form^{23,24}

frekvencija najprije mjeri parazitna induktivna impedancija, zatim omski otpor članka R_e , pa impedancije anode i katode i, na kraju kod niskih frekvencija, efekti prijenosa tvari. Veličine pojedinih impedancija značajno ovise o vrsti gorivnog članka i radnim uvjetima (temperatura, stanje hidratiziranosti membrane, tlak i sastav goriva, radni napon članka, itd.). Općenito je pokazano da za DMFC⁴⁷⁻⁴⁹ i biogorivne članke⁵⁰ u IS-ima dominiraju elektrodne reakcije, dok je za MCFC,⁵¹ PEMFC^{37,40-43,52,53} i SOFC^{44,45,54} pri normalnim radnim uvjetima to obično prijenos tvari (difuzijom i/ili migracijom) u čvrstom elektrolitu/membrani ili njihovu kompozitu s katalizatorom. Razlog je u složenijoj strukturi članaka i međufaznih područja stvorenih između elektroda i čvrstih elektrolita (membrane) u gorivnim člancima MCFC, PEMFC i SOFC. Slika 11a prikazuje tipičnu konfiguraciju elektroda/elektrolit (membrana) u simetričnom članku PEMFC.

Kao što je označeno na slici 11a, ugljikova elektroda čini s polimernom membranom, PEM, karakteristični spoj u kojem je definirano nekoliko slojeva: 1) podloga elektrode (metal, ugljik), 2) porozni sloj koji čine čestice ugljikova praha, 3) porozni sloj koji čini ugljikov prah pomiješan s česticama katalizatora i PEM-om i 4) područje PEM-a. Sre-

dišnji dio u kojem se događa reakcija prijenosa naboja je sloj 3, tzv. aktivni ili katalitički sloj. U ostalim slojevima odvijaju se različiti procesi prijenosa tvari, i to plina (H_2 , O_2) u slojevima 1 i 2, protona u sloju 4, itd. Mjerenjem IS-a individualnih PMFC-elektroda pokazano je da je impedancija katode uvijek veća od impedancije anode,^{33,37,40} a da doprinosi pojedinih procesa ovise o sastavu slojeva na katodi (količini i vrsti materijala, posebno katalizatora)^{32,33} i ostalim radnim uvjetima. Tipični EEC predložen za aproksimaciju impedancije elektrode na kojoj se u poroznom sloju odvija elektrokemijska reakcija⁵² prikazan je na slici 11b. Slično jednadžbi 6c za impedanciju transmisijske linije, $Z_{TL}(i\omega)$, koja opisuje distribuciju kapacitivne impedancije u poroznom sloju, ovdje je impedancija paralelne kombinacije $C_{dl}R_{ct}$ raspoređena u svakom elementu sloja. Katalitički sloj elektrode opisan je kao mreža otpornika i kondenzatora, gdje je impedancija sloja određena ne samo kinetikom procesa prijenosa naboja nego i elektronskim, R_e i ionskim R_m otporom komponenata sloja u kojem se reakcija odvija. Očito je tako da će promjene u bilo kojem dijelu međufaznog područja elektroda/elektrolit uzrokovati promjene u IS-ima jediničnog članka ili pak cijelog uređaja, što može biti indicacija za neoptimalne radne uvjete ili pak degradaciju slojeva, smanjenje količine aktivnih komponenata, itd.³⁷⁻⁴⁵



Slika 11 – a) Tipična konfiguracija kontaktnog područja između ugljikove elektrode i PEM-a u PEMFC-u: 1 – elektrodna podloga, 2 – čestice ugljikova praha, 3 – smjesa čestica ugljikovog praha, katalizatora i PEM-a, 4 – PEM, b) EEC za aproksimaciju elektrodne impedancije

Fig. 11 – a) Typical configuration of the contact area between carbon electrode and PEM in PEMFC: 1 – electrode support, 2 – carbon powder particles, 3 – composite of carbon powder particles, catalyst and PEM, 4 – PEM, b) EEC for approximation of the electrode impedance

Zaključna razmatranja

Tehnika EIS može se uspješno primjenjivati pri karakterizaciji komponenata (elektroda, elektrolita), jediničnih članaka i cijelih uređaja za pretvorbu i skladištenje energije (elektrokemijskih super(kondenzatora), galvanskih članaka (baterija) i gorivnih članaka).

Mjerenjem IS-a i upotrebom odgovarajućih EEC-a mogu se odijeliti doprinosi pojedinih impedancija i time izolirati i u terminima karakterističnih parametara kvantificirati specifični procesi (nabijanje/izbijanje dvostrukog sloja, reakcije prijenosa naboja, proces prijenosa tvari u elektrolitu i/ili membrani, otpor elektrolita, itd.). Podaci dobiveni tehnikom EIS mogu poslužiti za karakterizaciju materijala elektroda kao i dijagnozu stanja i pogrešaka u radu ovih elektrokemijskih uređaja.

Primjenom tehnike EIS na elektrokemijske (super)kondenzatore mogu se odrediti ukupni kapacitet i unutarnji otpor uređaja. Primjenom tehnike EIS na galvanske članke (baterije) mogu se u povoljnim uvjetima odijeliti i odrediti karakteristični parametri elektrokemijskih reakcija na anodi i katodi. Istodobno, tehnika EIS može poslužiti za praćenje stanja naboja, SoC, i stanja zdravlja baterija, SoH. Zbog složene strukture elektroda i vrlo niskih mjerenih impedancija primjena tehnike EIS na gorivne članke najčešće se svodi na karakterizaciju prijenosa tvari u sustavu te kontrolu kao i detekciju mogućih problema u radu ovih uređaja.

Problemi primjene EIS-a u ovim sustavima vezani su uz nelinearnost i nestacionarnost sustava, neodređenost i nesigurnost pri izboru EEC-a, kao i uz pojavu "prekrivanja" različitih impedancija u IS-ima. U prvom slučaju mjereni podaci nisu impedancija, drugi slučaj može dovesti do pogrešne interpretacije i kvantifikacije procesa u sustavu, a treći do značajnih pogrešaka pri parametrizaciji sustava.

ZAHVALA

Autorice zahvaljuju dr. sc. Krešimiru Kvasteku na korisnim sugestijama i komentarima, a Ministarstvu znanosti, obrazovanja i sporta RH na financijskoj potpori putem Projekta 098-0982904-2905.

Popis kratica i simbola

List of symbols and abbreviations

C	– kapacitet, F – capacity, F	Z_f	– faradejska impedancija, Ω – Faraday impedance, Ω
D	– difuzijski koeficijent, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ – diffusion coefficient, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	$ Z $	– modul impedancije, Ω – impedance modulus, Ω
f	– frekvencija, Hz – frequency, Hz	α	– parametar konstantno faznog elementa – constant phase element parameter
H(s)	– prijenosna funkcija – transfer function	σ	– Warburgov koeficijent, $\Omega \text{s}^{-1/2}$ – Warburg coefficient, $\Omega \text{s}^{-1/2}$
i	– imaginarna jedinica – imaginary unit	τ	– vremenska konstanta, s – time constant, s
L	– debljina difuzijskog sloja, m – diffuse layer thickness, m	φ	– fazni kut, rad, °, deg – phase angle, rad, °, deg
$L\{u(t)\}$	– Laplaceova transformacija “odzivne” vremenske funkcije sustava – Laplace transformation of the system response time function	ω	– kutna frekvencija, rad s^{-1} – angular frequency, rad s^{-1}
$L\{x(t)\}$	– Laplaceova transformacija “pobudne” vremenske funkcije sustava – Laplace transformation of the system response time function	a	– anoda – anode
Q	– parametar konstantno faznog elementa, $\Omega^{-1} \text{s}^\alpha$ – constant phase element parameter, $\Omega^{-1} \text{s}^\alpha$	AFC	– alkalni članak – alkaline fuel cell
R	– otpor, Ω – resistance, Ω	C	– kondenzator – capacitor
R_e	– elektronski otpor, Ω – electronic resistance, Ω	CNLS	– kompleksna nelinearna metoda najmanjih kvadrata – complex nonlinear least squares method
R_i	– unutarnji otpor, Ω – internal resistance, Ω	CPE	– konstantno fazni element – constant phase element
R_m	– ionski otpor, Ω – ionic resistance, Ω	ct	– prijenos naboja – charge transfer
s	– Laplaceov operator – Laplace operator	čl	– članak – cell
SoC	– stanje naboja (baterije), %, A h – state-of-charge (of a battery), %, A h	d	– difuzija – diffusion
SoH	– stanje zdravlja (baterije), %, A h – state-of-health (of a battery), %, A h	dl	– dvostruki sloj – double layer
t	– vrijeme, s – time, s	DMFC	– izravni metanolni članak – direct metanol fuel cell
$U(s)$	– transformirani oblik “odzivne” funkcije sustava – transformed form of the system response function	EEC	– električni ekvivalentni krug – electrical equivalent circuit
$X(s)$	– transformirani oblik “pobudne” funkcije sustava – transformed form of the system perturbation function	EIS	– elektrokemijska impedancijska spektroskopija – electrochemical impedance spectroscopy
$Y(i\omega)$	– admitancija, Ω^{-1} – admittance, Ω^{-1}	FRA	– analizator frekvencija – frequency response analyser
Z'	– realni dio impedancije, Ω – real part of impedance, Ω	GC	– staklasti ugljik – glassy carbon
Z''	– imaginarni dio impedancije, Ω – imaginary part of impedance, Ω	IS	– impedancijski spektar – impedance spectrum
$Z(i\omega)$	– impedancija, Ω – impedance, Ω	k	– katoda – cathode
		MCFC	– rastaljeni karbonatni članak – molten carbonate
		mt	– prijenos tvari – mass transfer
		PAFC	– članak s fosfornom kiselinom – phosphoric acid fuel cell
		PEM	– polimerna membrana – polymer membrane
		PEMFC	– članak s PEM-om kao elektrolitom – proton exchange membrane fuel cell
		SOFC	– čvrsti oksidni članak – solid oxide fuel cell
		TL	– transmisijska linija – transmission line

Literatura

References

1. M. Sluyters-Rehbach, J. H. Sluyters, Sine-wave methods in the study of electrode processes u A. J. Bard (ur.), *Electroanalytical Chemistry*, M. Dekker, New York, 1970., str. 1–127.
2. J. R. Macdonald (ur.), *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems*, J. Wiley & Sons, New York, 1987.
3. C. Gabrielli, Identification of electrochemical processes by frequency response analysis, Solartron Analytical, Technical report No. 004/83, 1998.
4. E. Barsoukov, J. R. Macdonald (ur.), *Impedance Spectroscopy*, J. Wiley & Sons, New York, 2005.
5. D. D. Macdonald, Reflections of the history of electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 1376–1388.
6. P. Zoltowski, Non-traditional approach to measurement model for analysis of impedance spectra, *Solid State Ionics* **176** (2005) 1979–1986.
7. M. E. Orazem, B. Tribollet, An integrated approach to electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 7360–7366.
8. M. Winter, R. J. Brodd, What are batteries, fuel cells, and supercapacitors?, *Chem. Rev.* **104** (2004) 4245–4269.
9. R. Kötz, M. Carlen, Principles and applications of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta* **45** (2000) 2483–2498.
10. A. Burke, R&D considerations for the performance and application of electrochemical capacitors, *Electrochim. Acta* **53** (2007) 1083–1091.
11. E. Frackowiak, F. Béguin, Carbon materials for the electrochemical storage of energy in capacitors, *Carbon* **39** (2001) 937–90.
12. B. E. Conway, *Electrochemical Supercapacitors*, Kluwer Acad./Plenum Publ., New York, 1999.
13. R. Kötz, M. Hahn, R. Gally, Temperature behavior and impedance fundamentals of supercapacitors, *J. Power Sources* **154** (2006) 550–555.
14. V. Horvat-Radošević, K. Magdić, K. Kvastek, Parametrization of impedance spectra of GC/H₂SO₄ electrode: trials and errors, *Impedance Contributions Online* **9** (2011) P9–1–12.
15. M. G. Sullivan, R. Kötz, O. Haas, The active layers of electrochemically modified glassy carbon, *Electrochemical Impedance Studies*, *J. Electrochem. Soc.* **147** (1) (2000) 308–317.
16. J. H. Jang, S. M. Oh, Complex capacitance Analysis of Porous Carbon Electrodes for Electric Double-layer Capacitors, *J. Electrochem. Soc.* **151** (4) (2004) A571–A577.
17. P. Córdoba-Torres, T. J. Mesquita, O. Devos, B. Tribollet, V. Roche, R. P. Nogueira, On the intrinsic coupling between constant-phase element parameters α and Q in electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* **72** (2012) 172–178.
18. A. Jossen, Fundamentals of battery dynamics, *J. Power Sources* **154** (2006) 530–538.
19. F. Huet, A review of impedance measurements for determination of the state of the charge and state of the health of secondary batteries, *J. Power Sources* **70** (1998) 59–69.
20. S. Rodrigues, N. Munichandraiah, A. K. Shukla, A review of state-of-charge indication of batteries by means of a.c. impedance measurements, *J. Power Sources* **87** (2000) 12–20.
21. D. Zhang, B. S. Haran, A. Durairajan, R. E. White, Y. Podrazhansky, B. N. Popov, Studies on capacity fade of lithium-ion batteries, *J. Power Sources* **91** (2000) 122–129.
22. T. Osaka, T. Momma, D. Mukoyama, H. Nara, Proposal of novel equivalent circuit for electrochemical impedance analysis of commercially available lithium ion battery, *J. Power Sources* **205** (2012) 483–486.
23. J. Li, E. Murphy, J. Winnick, P. A. Kohl, Studies of the cycle life of commercial lithium ion batteries during rapid charge-discharge cycling, *J. Power Sources* **102** (2001) 294.
24. U. Tröltzsch, O. Kanoun, H. R. Tränkle, Characterizing aging effects of lithium ion batteries by impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* **51** (2006) 1664–1672.
25. D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, Ch. Wimmer, T. Soczka-Guth, D. U. Sauer, Characterization of high-power lithium-ion batteries by electrochemical impedance spectroscopy. I. Experimental investigation, *J. Power Sources* **196** (2011) 5334–5341.
26. S. Seki, N. Kihira, Y. Mita, T. Kobayashi, K. Takei, T. Ikeya, H. Miyashiro, N. Terada, AC impedance study of high-power lithium-ion secondary batteries-effect of battery size, *J. Electrochem. Soc.* **158** (2) (2011) A163–A166.
27. D. Aurbach, Electrode-solution interactions in Li-ion batteries: A short summary and new insights, *J. Power Sources* **119–121** (2003) 497–503.
28. M. Itagaki, N. Kobari, S. Yotsuda, K. Watanabe, S. Kinoshita, M. Ue, LiCoO₂ electrode/electrolyte interface of Li-ion rechargeable batteries investigated by in situ electrochemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources* **148** (2005) 78–84.
29. J. Vetter, P. Novák, M. R. Wagner, C. Veit, K.-C. Möller, J. O. Besenhard, M. Winter, M. Wohlfahrt-Mehrens, C. Vogler, A. Hammouche, Ageing mechanisms in lithium-ion batteries, *J. Power Sources* **147** (2005) 269–281.
30. U. Schröder, Fuel cells–Exploratory Fuel cells|Microbial Fuel Cells, *Encyclopedia of electrochemical power sources*, 2009., str. 206–216.
31. M. H. Osman, A. A. Shah, F. C. Walsh, (Review) Recent progress and continued challenges in bio-fuel cells. Part I. Enzymatic cells, *Biosensors and Bioelectronic* **26** (2011) 3087–3102.
32. E. B. Easton, P. G. Pickup, An electrochemical impedance spectroscopy study of fuel cell electrodes, *Electrochim. Acta* **50** (2005) 2469–2474.
33. N. Wagner, T. Kaz, K. A. Friedrich, Investigations of electrode composition of polymer fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 7475–7482.
34. D. E. Vladikova, Z. B. Stoynov, A. Barbucci, M. Viviani, P. Carpanese, J. A. Kilner, S. J. Skinner, R. Rudkin, Impedance studies of cathode/electrolyte behaviour in SOFC *Electrochim. Acta* **53** (2008) 7491–7499.
35. B. D. Cahan, J. S. Wainright, AC impedance investigations of proton conduction in Nafion™, *J. Electrochem. Soc.* **140** (12) (1993) L185–L186.
36. Z. Xie, S. Holdcroft, Polarization-dependent mass transport parameters for orr in perfluorosulfonic acid ionomer membranes: an EIS study using microelectrodes, *J. Electroanal. Chem.* **568** (2004) 247–260.
37. M. Ciureanu, R. Roberge, Electrochemical impedance study of PEM fuel cells. Experimental diagnostic and modelling of air cathodes, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 3531–3539.
38. N. Wagner, E. Gülzow, Change of electrochemical impedance spectra (EIS) with time during CO-poisoning of the Pt-anode in a membrane fuel cell, *J. Power Sources* **127** (2004) 341–347.
39. W. Mérida, D. A. Harrington, J. M. Le Canut, G. McLean, Characterization of proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) failures via electrochemical impedance spectroscopy, *J. Power Sources* **161** (2006) 264–274.
40. X. Yuan, H. Wang, J. C. Sun, J. Zhang, AC impedance technique in PEM fuel cell diagnosis – A review, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 4365–4380.

41. J. Wu, X. Z. Yuan, H. Wang, M. Blanco, J. J. Martin, J. Zhang, Diagnostic tools in PEM fuel cell research: Part I Electrochemical techniques, *Int. J. Hydrogen Energy* **33** (2008) 1735–1746.
42. C. Brunetto, A. Moshetto, G. Tina, PEM fuel cell testing by electrochemical impedance spectroscopy, *Electric Power System Research* **79** (2009) 17–26.
43. M. Kumagai, S.-T. Myung, T. Ichikawa, H. Yashiro, Evaluation of polymer electrolyte membrane fuel cells by electrochemical impedance spectroscopy under different operation conditions and corrosion, *J. Power Sources* **195** (2010) 5501–5507.
44. Q.-A. Huang, R. Hui, B. Wang, J. Zhang, A Review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 8144–8164.
45. J. I. Gazzari, O. Kesler, Electrochemical AC impedance of a solid oxide fuel cell and its application to diagnosis of multiple degradation modes, *J. Power Sources* **167** (2007) 100–110.
46. D. Vladikova, Z. Stoynov, Advanced Impedance techniques in SOFC studies, *Impedance Contributions Online* **7** (2009) P8–1–12.
47. J. Mueller, P. M. Urban, Characterization of direct methanol fuel cells by ac impedance spectroscopy, *J. Power Sources* **75** (1998) 139–143.
48. C.-M. Lai, J.-C. Lin, K.-L. Hsueh, C.-P. Hwang, K.-C. Tsay, L.-M. Peng, On the electrochemical impedance spectroscopy of direct methanol fuel cell, *Int. J. Hydrogen Energy* **32** (2007) 4381–4388.
49. S. Uhm, S. T. Chung, J. Lee, Characterization of direct formic acid fuel cells by impedance studies: In comparison of direct methanol fuel cell, *J. Power Sources* **178** (2008) 34–43.
50. Z. He, F. Mansfeld, Exploring the use of electrochemical impedance spectroscopy (EIS) in microbial fuel cell studies, *Energy Environ. Sci.* **2** (2009) 215–219.
51. M. Yoshikawa, A. Bodén, M. Sparr, G. Lindbergh, Experimental determination of effective surface area and conductivities in the porous anode of molten carbonate fuel cell, *J. Power Sources* **158** (2006) 94–102.
52. P. M. Gomadam, J. W. Weidner, Analysis of electrochemical impedance spectroscopy in proton exchange membrane fuel cells, *Int. J. Energy Res.* **29** (2005) 1133–1151.
53. N. Wagner, Characterization of membrane electrode assemblies in polymer electrolyte fuel cells using a.c. impedance spectroscopy, *J. Appl. Electrochem.* **32** (2002) 859–863.
54. M. Lang, C. Auer, A. Eismann, P. Szabo, N. Wagner, Investigation of solid oxide fuel cell short stacks for mobile applications by electrochemical impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta* **53** (2008) 7509–7513.

SUMMARY

The Role of Electrochemical Impedance Spectroscopy in the Characterization of Electrodes and Devices for Energy Conversion and Storage

K. Magdić* and V. Horvat-Radošević

This article describes the basic principles of the Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS, technique and its application in the characterization of electrode materials and electrochemical devices for energy conversion and storage. The concept of impedance and the necessary steps of impedance spectra analysis are explained. Basic relations for impedance of particular electrochemical processes occurring in the system(s) are derived. Electrical equivalent circuits as impedance analogues for single-cell units of electrochemical (super)capacitors, galvanic cells (batteries) and fuel cells, as well as separate impedance components and parameters describing the system(s) are presented and discussed. The advantages and problems in application of the EIS technique for evaluation of operating states and possible failures of these electrochemical devices are described.

Division for Marine and Environmental Research,
Ruđer Bošković Institute, Bijenička cesta 54,
10 000 Zagreb, Croatia

Received July 20, 2012
Accepted October 4, 2012