



UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI MILANO
FACOLTÀ DI SCIENZE MATEMATICHE,
FISICHE E NATURALI

Corso di Laurea Magistrale in Scienze Chimiche

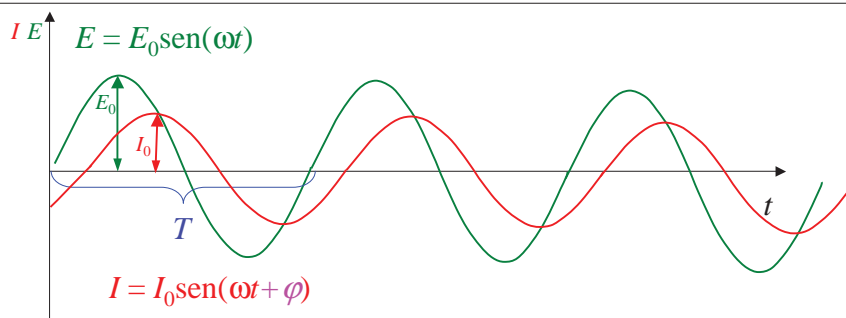
Chimica Electroanalitica Avanzata Modulo A

Spettroscopia di impedenza elettrochimica
Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS)

Prof. Patrizia R. Mussini

Dipartimento di Chimica Fisica ed Elettrochimica
Via Golgi 19, 20133 Milano
patrizia.mussini@unimi.it

Tensione e corrente alternate



E_0 = **modulo** del potenziale

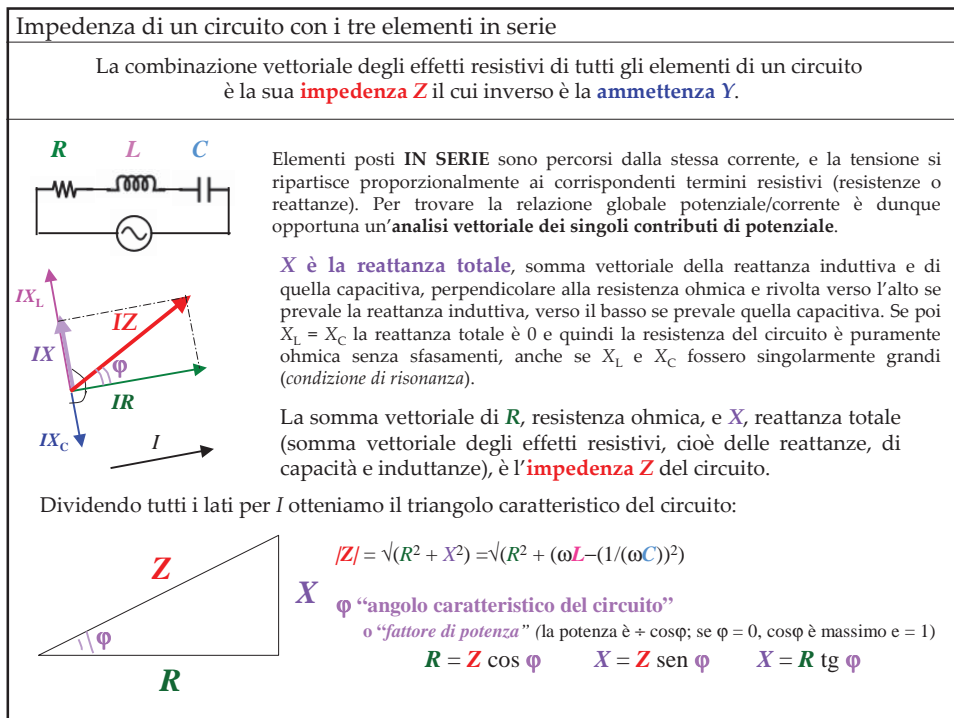
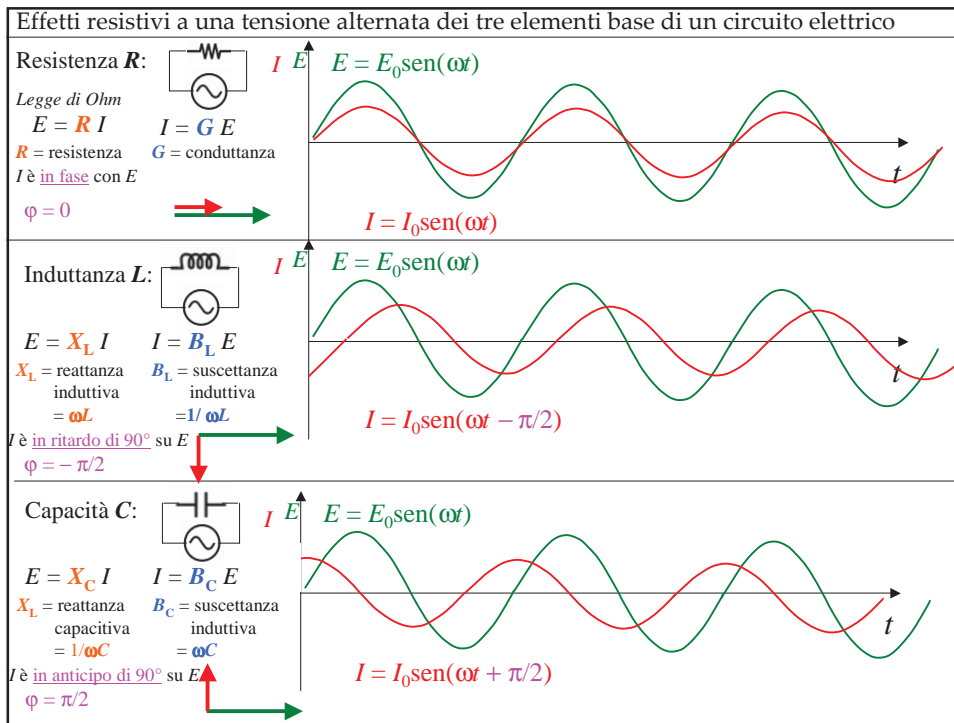
I_0 = **modulo** della corrente

T = **periodo**

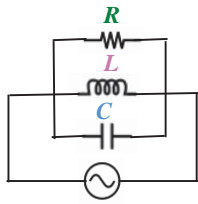
ν = **frequenza** = $1/T$

ω = **pulsazione** = $2\pi\nu$

φ = **sfasamento** (angolo di fase) della corrente

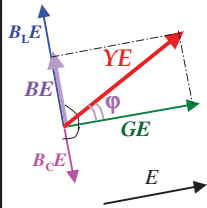


Impedenza di un circuito con i tre elementi in parallelo



Elementi posti **IN PARALLELO** hanno ai capi la stessa differenza di potenziale, mentre la tensione si ripartisce in modo proporzionale ai corrispondenti termini conduttivi (conduttanze o suscettanze). Per trovare la relazione globale potenziale/corrente è dunque opportuna un'analisi vettoriale dei singoli contributi di corrente.

Il ragionamento è analogo al precedente effettuando la triangolazione sulle I (anziché sui potenziali E) e quindi sulle suscettanze (anziché induttanze). Si prende stavolta come riferimento il vettore potenziale.



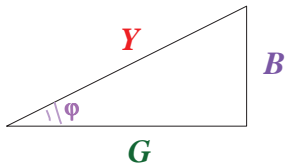
B è la **suscettanza totale**, somma vettoriale della suscettanza induttiva e di quella capacitiva, perpendicolare alla resistenza ohmica e rivolta verso l'alto se prevale la suscettanza capacitiva, verso il basso se prevale quella induttiva.

La somma vettoriale di G , conduttanza, e B , suscettanza totale (somma vettoriale delle suscettanze capacitive e induttive) è l'**ammettenza Y** del circuito, che è l'inverso dell'impedenza Z .

$$|Y| = \sqrt{(G^2 + B^2)} = \sqrt{(1/R^2 + (\omega C - 1/(\omega L))^2)}$$

$$\text{tg } \varphi = B/G = R \cdot (\omega C - 1/(\omega L))$$

Dividendo tutti i lati per E :



Per un parallelo RC

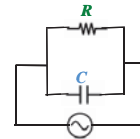
(il caso più importante in elettrochimica)

$$|Y| = \sqrt{(G^2 + B^2)} = \sqrt{(1/R^2 + (\omega C)^2)}$$

$$= 1/R \cdot \sqrt{(1 + \omega RC)^2}$$

$$|Z| = R / \sqrt{(1 + \omega RC)^2}$$

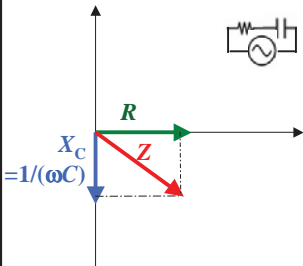
$$\text{e } \text{tg } \varphi = B/G = \omega RC$$



Notazioni a confronto

Vettore

Per una serie RC



Numero complesso

(parte reale componente ohmica, parte immaginaria componente non ohmica)

$$Z = Z' + iZ''$$

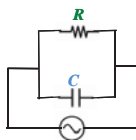
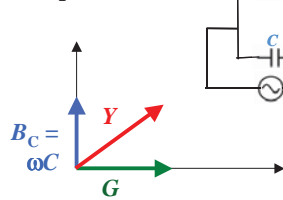
in particolare, qui

$$Z = R - i/\omega C = R + i1/\omega C$$

Esponenziale

$$Z = |Z| e^{i\varphi} = |Z| (\cos \varphi + i \sin \varphi)$$

Per un parallelo RC



$$Y = Y' + iY''$$

in particolare, qui

$$Y = G + i\omega C = 1/R + i\omega C$$

Il principio delle misure di impedenza elettrochimica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS*)

Anche un sistema elettrochimico esercita una serie di ostacoli al passaggio di una corrente, come

- la resistenza al trasporto di carica in soluzione;
 - il problema della diffusione all'elettrodo della specie che deve reagire;
 - la reattanza capacitiva del doppio strato all'interfase tra elettrodo e soluzione
 - la sovratensione per il trasferimento elettronico tra molecola ed elettrodo.
- e molti altri ancora, a seconda del caso esaminato.

Ciascuno di questi stadi/ostacoli può essere modellizzato come elemento o combinazione di elementi di un circuito elettrico.

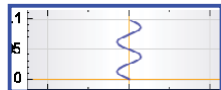
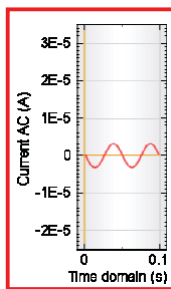
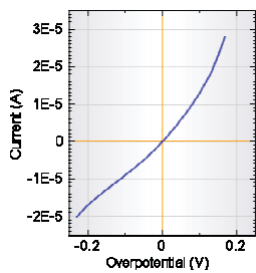
Dunque analizzando l'impedenza del sistema elettrochimico si possono ricavare preziose informazioni su ciascuno degli stadi/ostacoli sopra menzionati.

Il problema è **discriminare all'interno dell'impedenza globale ciascun contributo** e assegnarlo allo stadio giusto, ovvero **individuare un modello di circuito che corrisponda al sistema elettrochimico** e che **fornisca uno spettro simulato d'impedenza che riproduca fedelmente i dati sperimentali**

Sotto questo aspetto una fondamentale risorsa è la possibilità di **ripetere la misura di impedenza variando la frequenza della tensione alternata**; infatti ad eccezione delle resistenze ohmiche le reattanze (ovvero suscettanze) di un circuito dipendono dalla frequenza; ad esempio, le reattanze capacitive si annullano a frequenze elevate.

Il principio delle misure di impedenza elettrochimica (*Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS*)

Sistema elettrochimico, con una certa relazione tra potenziale e corrente (cfr. voltammetria)



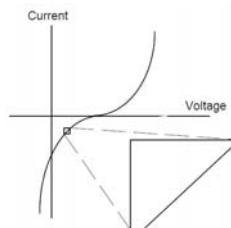
Si analizzano modulo e sfasamento della corrente alternata risultante

La determinazione si ripete in un ampio intervallo di frequenze, dalle più alte (MHz) alle più basse (mHz) (tipicamente 100 kHz - 0.1 Hz).

(Il tempo necessario ad effettuare la misura dell'impedenza aumenta al diminuire della frequenza di misura)

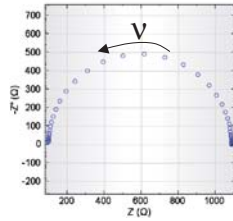


Si pone il sistema al potenziale prescelto e vi si sovrappone un potenziale in corrente alternata (sinusoidale) con modulo opportuno (piccolo, normalmente entro i 10 mV, perché aumentare il modulo aumenta la sensibilità, ma si rischia di non rispettare più la condizione richiesta dal metodo che nell'intervallo di potenziale considerato si possa considerare lineare la relazione tra I e E).





Spettri d'impedenza, in varie modalità di visualizzazione

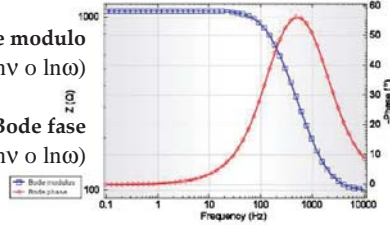


1. Diagramma di Nyquist ($-Z''$ vs Z')

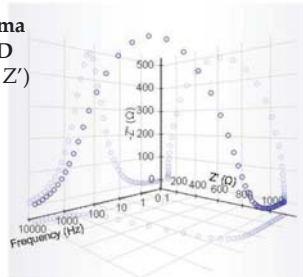
Ciascun punto rappresenta l'impedenza per una delle frequenze esplorate, come numero immaginario (parte reale Z' su asse x e parte immaginaria Z'' [cambiata di segno perché in genere di origini capacitive e dunque negativa] La frequenza aumenta andando da destra verso s.

2. Diagramma di Bode modulo ($\ln|Z|$ vs $\ln v$ o $\ln \omega$)

3. Diagramma di Bode fase ($-\phi$ vs $\ln v$ o $\ln \omega$)



4. Diagramma completo 3D ($-Z''$ vs v vs Z')

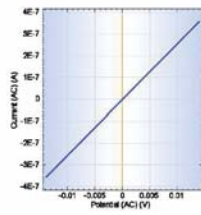


5. In diretta attimo per attimo: figure di Lissajous

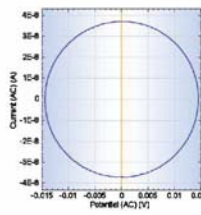


prodotte visualizzando la corrente alternata in funzione del potenziale alternato. Permettono di visualizzare in diretta lo sfasamento della corrente rispetto al potenziale

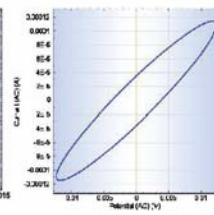
R pura



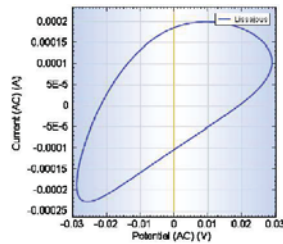
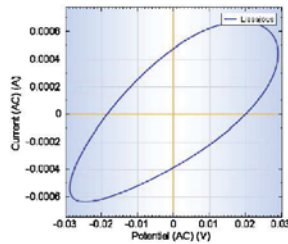
C pura

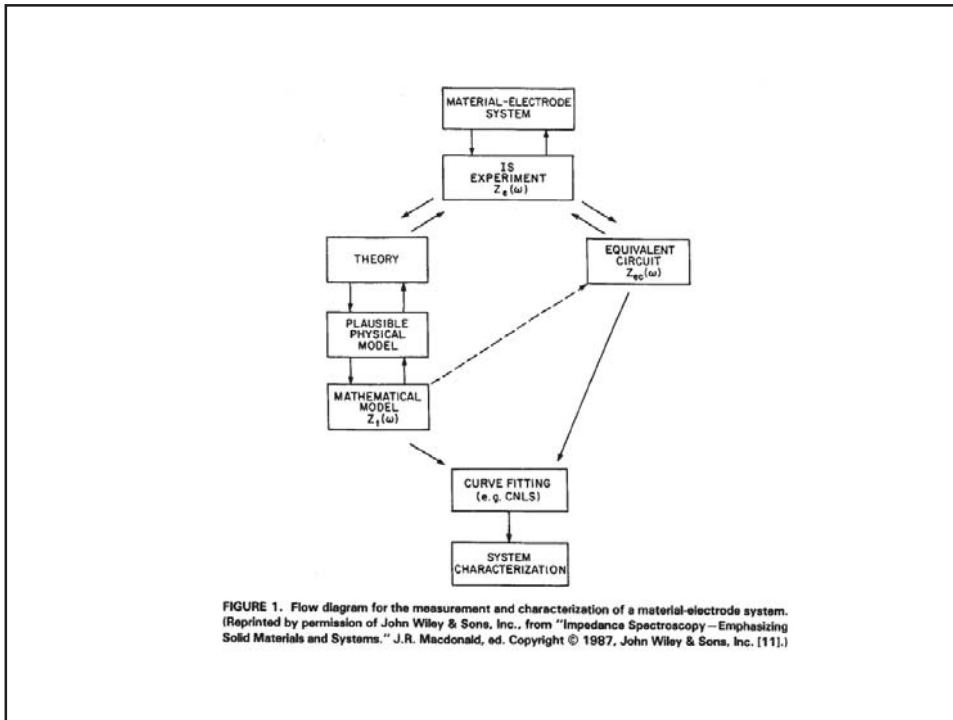


Cella reale generica



Le figure di Lissajous permettono tra l'altro di accorgersi di anomalie dovute a non sufficiente linearità





Serie RC

Corrisponde ad un **elettrodo idealmente polarizzabile** (cioè di cui si possa variare il potenziale indefinitamente senza che avvengano reazioni faradiche)

Serie → sommo i termini resistivi (reale quello ohmico, immaginario e negativo quello capacitivo)

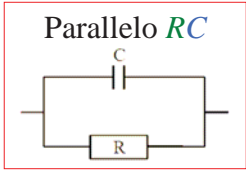
Negli esempi sotto, con $R = 100 \Omega$, $C = 20 \mu\text{F}$

$Z = R - i/(\omega C) = R + 1/(i\omega C)$

Nyquist:
 $v \rightarrow 0 \quad Z \rightarrow \infty$
 $v \rightarrow \infty \quad Z \rightarrow R$

Bode modulo:
 $|Z| = \sqrt{R^2 + 1/(\omega C)^2}$
 $v \rightarrow 0 \quad |Z| \sim 1/(\omega C) \rightarrow \ln|Z| / \ln(\omega) \sim -1$
 $v \rightarrow \infty \quad \ln|Z| \sim \ln R$

Bode fase:
 $\text{tg} \varphi = 1/(\omega RC)$
 $v \rightarrow 0 \quad \varphi \rightarrow 90^\circ$
 $v \rightarrow \infty \quad \varphi \rightarrow 0^\circ$



Corrisponde ad un **trasferimento elettronico all'interfase senza controllo di trasferimento di materia** (esattamente come la equazione di Butler e Volmer)

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{\alpha F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1-\alpha) F \eta}{RT}\right) \right]$$

Parallelo → ragiono sugli inversi dei termini resistivi (ovvero di ammettenza come somma di conduttanza (reale) e suscettanza capacitiva (immaginaria, positiva), e poi inverte per ottenere l'impedenza

Negli esempi sotto, con $R = 100 \Omega$, $C = 20 \mu F$

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + i \omega C \quad \Leftrightarrow \quad Z = \frac{1}{\frac{1}{R} + i \omega C} \quad \text{Moltiplico e divido per } (1/R - i \omega C)$$

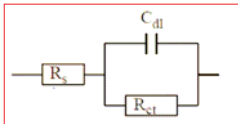
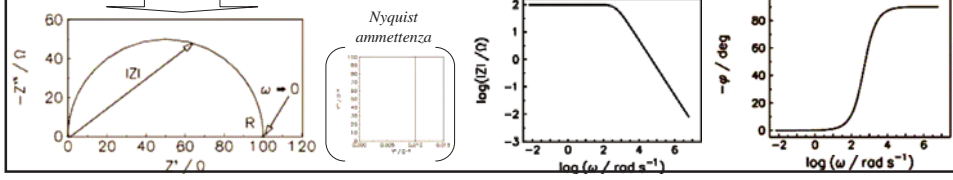
$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - i \frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2}$$

Z' Z''

Nyquist:
 $v \rightarrow \infty \quad Z' \rightarrow 0, Z'' \rightarrow 0$
 $v \rightarrow 0 \quad Z' \rightarrow R, Z'' \rightarrow 0$
 $dZ''/d\omega = 0$ in $\omega = 1/RC$ (massimo)
 In tale punto $Z = R/2$

Bode modulo:
 $v \rightarrow 0 \quad \ln|Z| \sim \ln R$
 $v \rightarrow \infty \quad |Z| \sim 1/(\omega C)$
 $\ln|Z| / \ln(\omega) \sim -1$

Bode fase:
 $\text{tg} \phi = \omega RC$
 $v \rightarrow 0 \quad \phi \rightarrow 0^\circ$
 $v \rightarrow \infty \quad \phi \rightarrow 90^\circ$



Corrisponde ad un **trasferimento elettronico all'interfase senza controllo di trasferimento di materia** (equazione di Butler e Volmer), considerando in aggiunta anche la resistenza della soluzione (in serie al parallelo)

Negli esempi sotto, con $R_s = 10 \Omega$, $R_{ct} = 100 \Omega$, $C_{dl} = 20 \mu F$

$$Z = R_s + \frac{R_{ct}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2} - i \frac{\omega R_{ct}^2 C_{dl}}{1 + \omega^2 R_{ct}^2 C_{dl}^2}$$

Z' Z''

Nyquist:
 $v \rightarrow \infty \quad Z' \rightarrow 0, Z'' \rightarrow 0$
 $v \rightarrow 0 \quad Z' \rightarrow R_s + R_{ct}, Z'' \rightarrow 0$
 $dZ''/d\omega = 0$ in $\omega = 1/R_{ct} C$ (massimo)
 In tale punto $Z = R_s + R_{ct}/2$

Bode modulo:
 $v \rightarrow 0 \quad \ln|Z| \sim \ln(R_s + R_{ct})$
 $v \rightarrow \infty \quad \ln|Z| \sim \ln(R_s)$

Bode fase:
 $\text{tg} \phi = Z'' / Z'$
 $v \rightarrow 0 \quad \phi \rightarrow 0^\circ$
 $v \rightarrow \infty \quad \phi \rightarrow 0^\circ$

