

Einführung in die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)

Dr. Norbert Wagner

**Das Deutsche Zentrum für Luft- und Raumfahrt
Institut für Technische Thermodynamik – Stuttgart**



DLR Standort Stuttgart

Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter : 560
Grundstücksfläche: 25.860 m²

Forschungsinstitute:

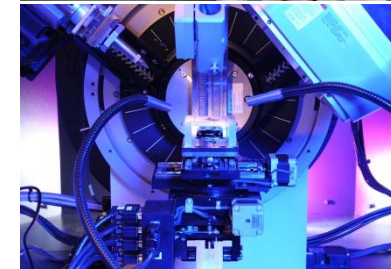
- Institut für Bauweisen- und Konstruktionsforschung
- Institut für Fahrzeugkonzepte
- Institut für Technische Physik
- **Institut für Technische Thermodynamik**
- Institut für Verbrennungstechnik



Elektrochemische Energietechnik

Personal

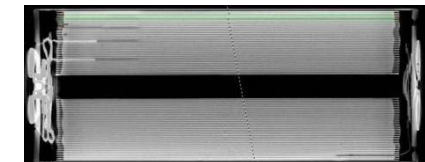
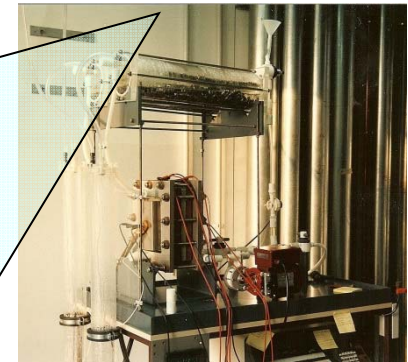
- Ca. 101 Mitarbeiter (inkl. Studenten)
- 4 Forschungsbereiche
 - Hochtemperatur-Elektrochemie – *Günter Schiller*
 - Polymerorientierte Elektrochemie – *Erich Gülzow*
 - Batterietechnik – *Norbert Wagner*
 - Elektrochemische Systeme – *Josef Kallo*



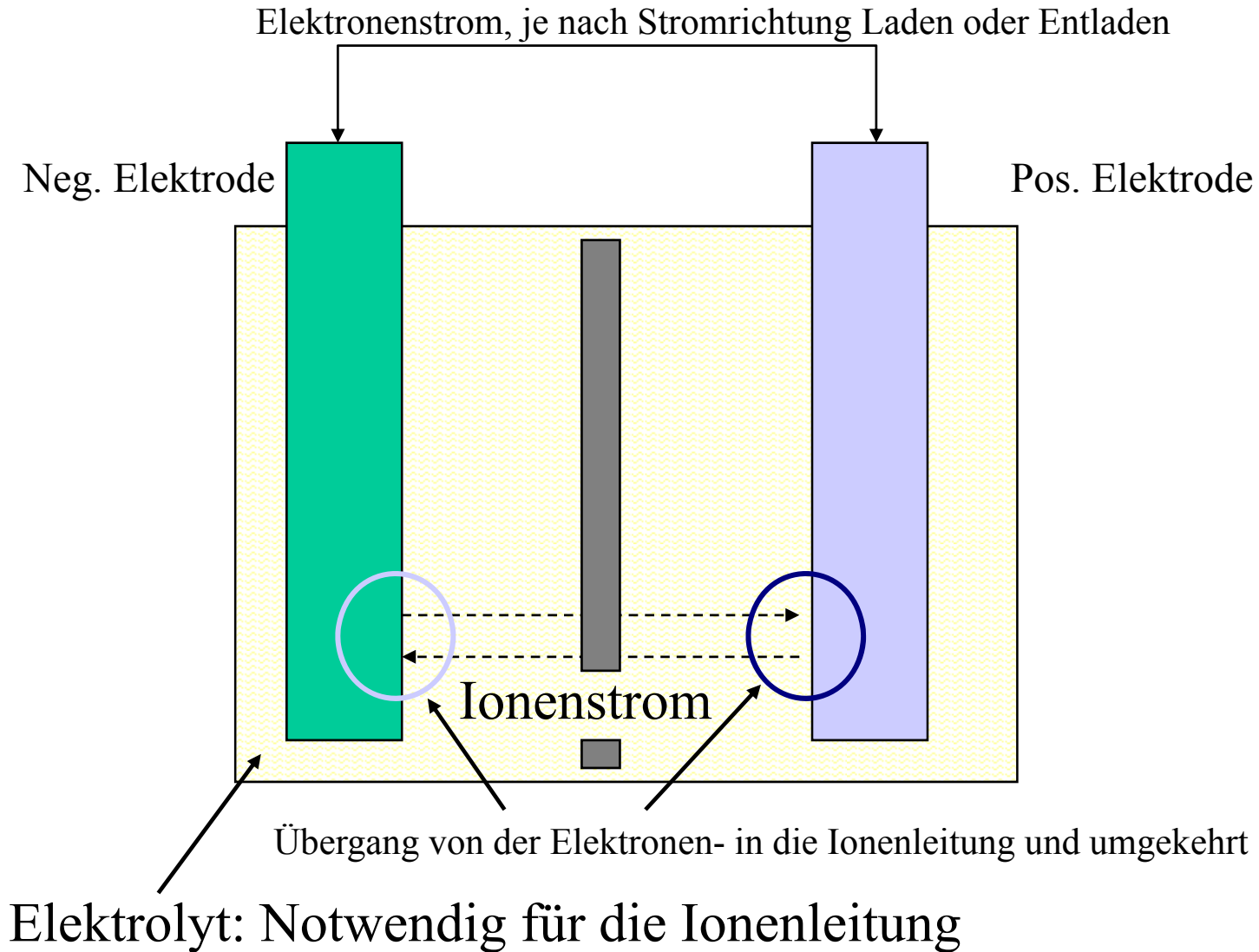
Expertise der DLR-Abteilung “Elektrochemische Energietechnik”

System

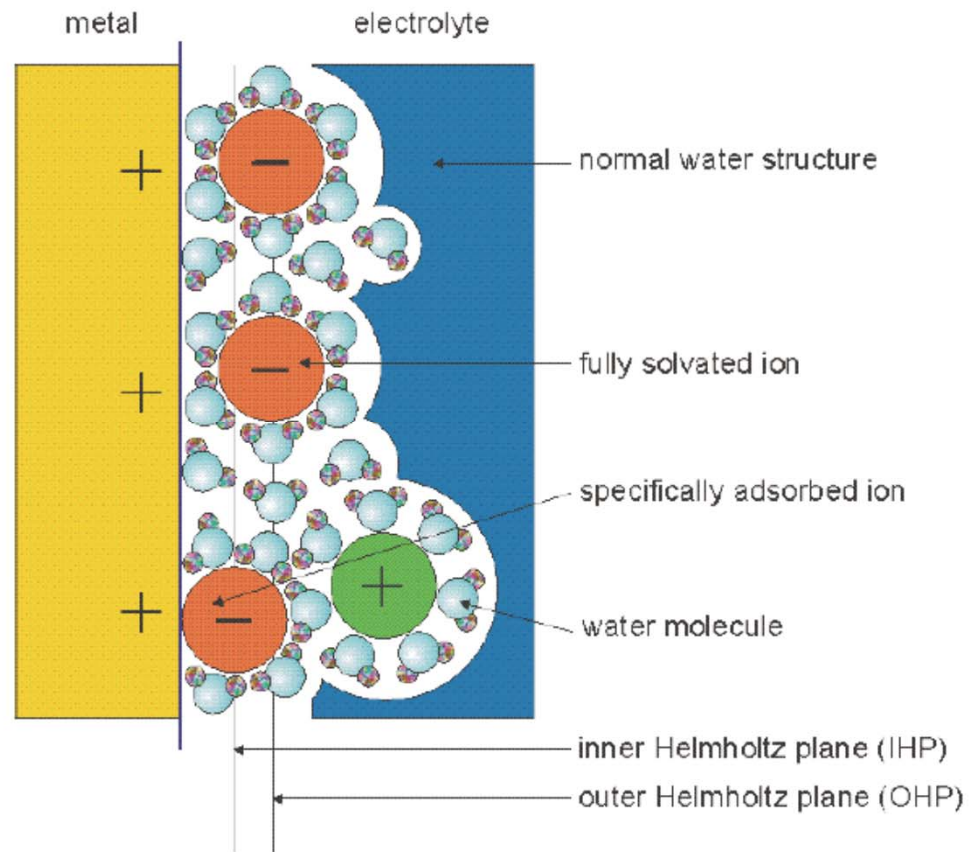
- Elektrochemische Energietechnik:
 - Elektrolyse (Alkalische, Polymer- und Hochtemperatur-Elektrolyse NaCl-Elektrolyse)
- Brennstoffzellen (PEFC, SOFC, DMFC, AFC)
- Batterietechnologie (Li-Ionen und Li-Metall)



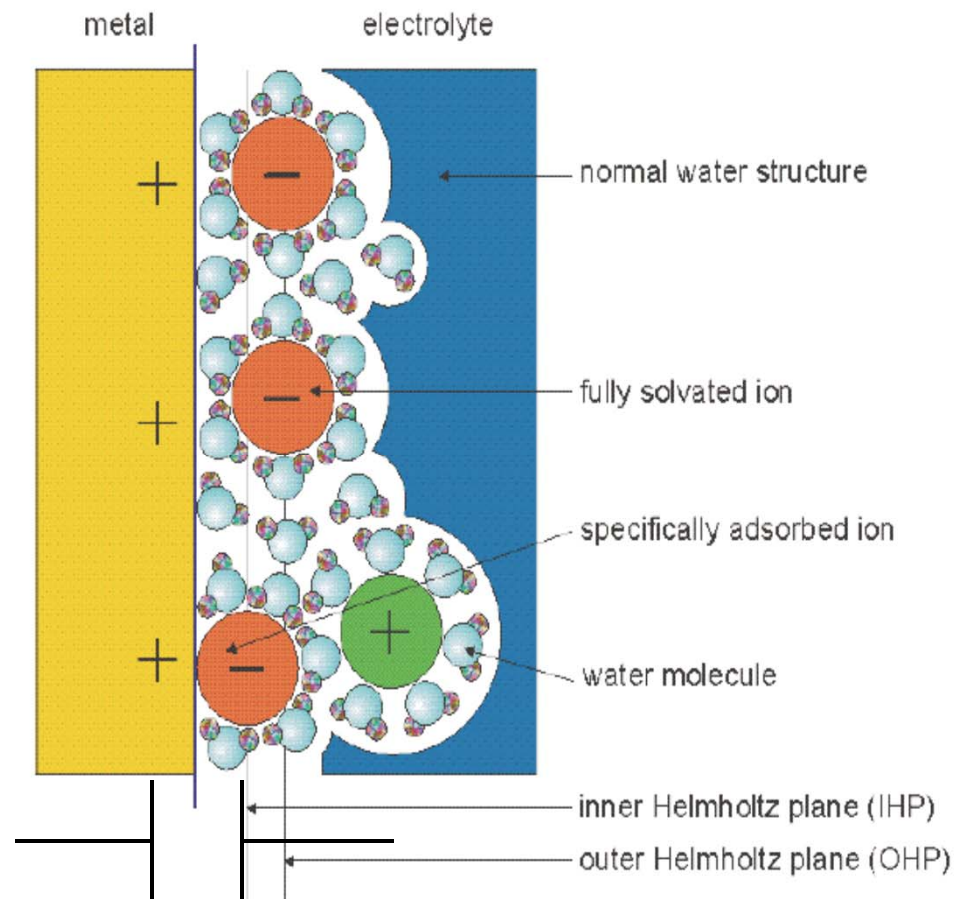
Prinzip einer elektrochemischen Zelle



Die Metall-Elektrolytgrenzfläche



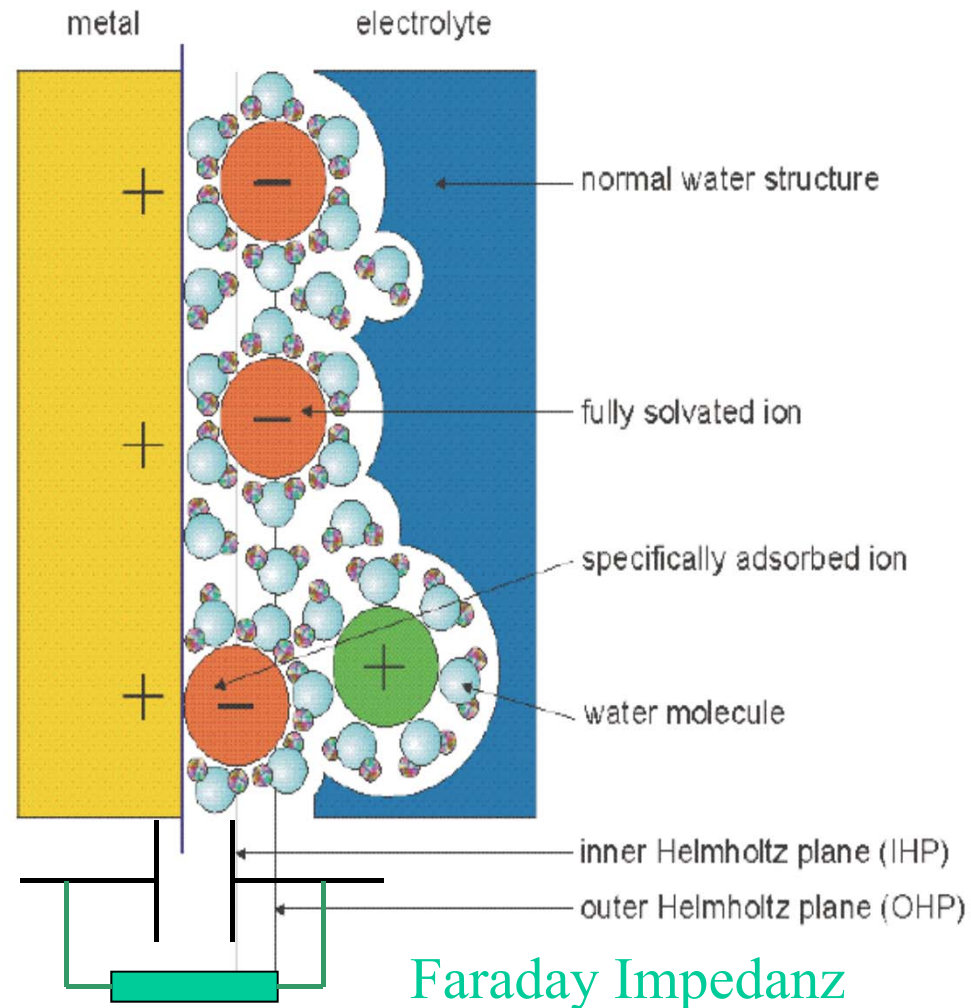
Die Metall-Elektrolytgrenzfläche



Elektrochemische Doppelschicht



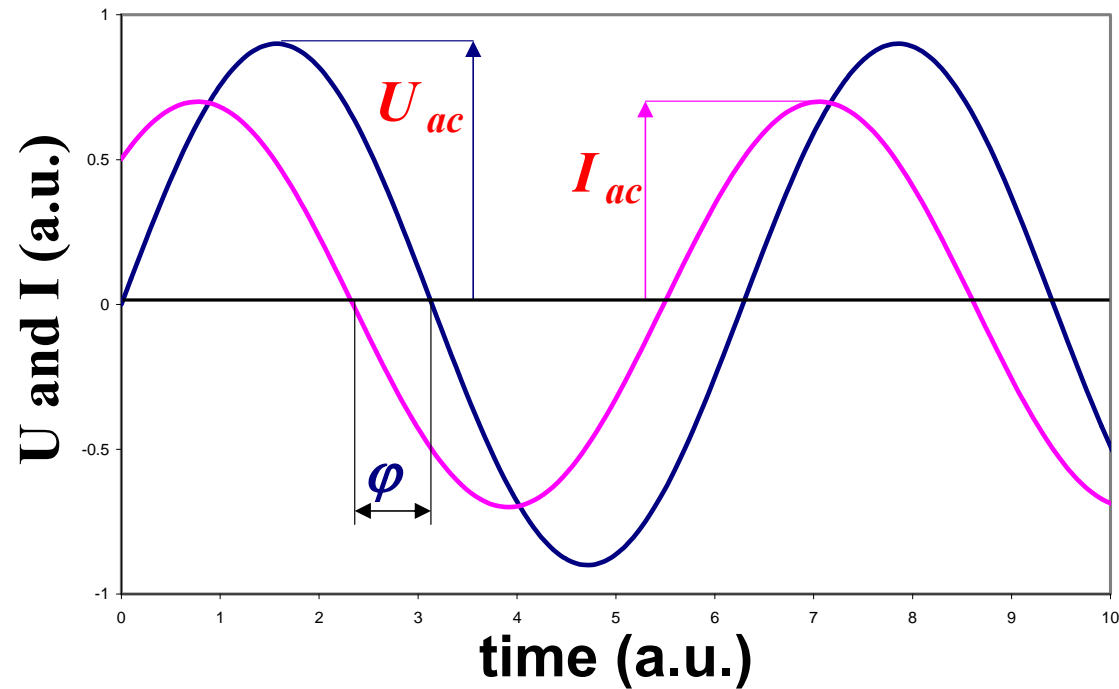
Die Metall-Elektrolytgrenzfläche



Begriffserklärung Impedanz (Wechselstromwiderstand)

Anregungssignal: $U(t) = U_{ac} \cdot \sin(\omega t)$

Antwortsignal: $I(t) = I_{ac} \cdot \sin(\omega t + \varphi)$



Impedanz wird definiert als $Z \equiv (U_{ac}/I_{ac} \text{ und } \varphi)$



Impedanz (bei einer Frequenz):

Wird definiert als $Z \equiv (U_{ac}/I_{ac} \text{ und } \varphi)$,

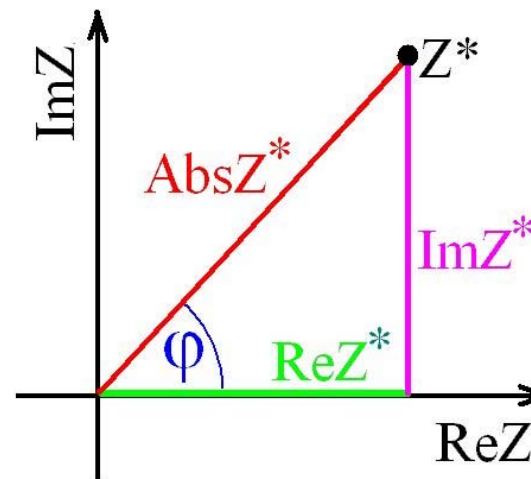
$$Z \equiv U_{ac}/I_{ac} \cdot e^{i\varphi} = |Z| \cos(\varphi) + i \cdot |Z| \sin(\varphi)$$

Komplexe Zahl

Eulersche Formel

$$\text{mit } |Z| = Z_{abs} \equiv U_{ac}/I_{ac} \text{ und } i \equiv \sqrt{-1}$$

Impedanz in der
komplexen
Zahlenebene:



$$Z^*(\text{Re}Z^*, \text{Im}Z^*)$$

$$Z^* = \text{Re}Z^* + i \cdot \text{Im}Z^*$$

$$Z^*(\text{Abs}Z^*, \varphi)$$

$$\text{Re}Z^* = \text{Abs}Z^* \cdot \cos(\varphi)$$

$$\text{Im}Z^* = \text{Abs}Z^* \cdot \sin(\varphi)$$



Impedanzspektrum (bei verschiedenen Frequenzen, ($\omega=2\pi f$)):

Spektrum: typischer Frequenzbereich $10^{-3}/s < \omega < 10^{+7}/s$

Spektrendarstellungen:

$$Z \cdot e^{i\varphi} \equiv Z \cdot (\cos(\varphi) + i \cdot \sin(\varphi)) = \operatorname{Re}(Z) + i \cdot \operatorname{Im}(Z);$$

Nyquist Darstellung: $\operatorname{Im}(Z)$ vs. $\operatorname{Re}(Z)$

$$\ln(Z \cdot e^{i\varphi}) \equiv \ln(Z) + i \cdot \varphi$$

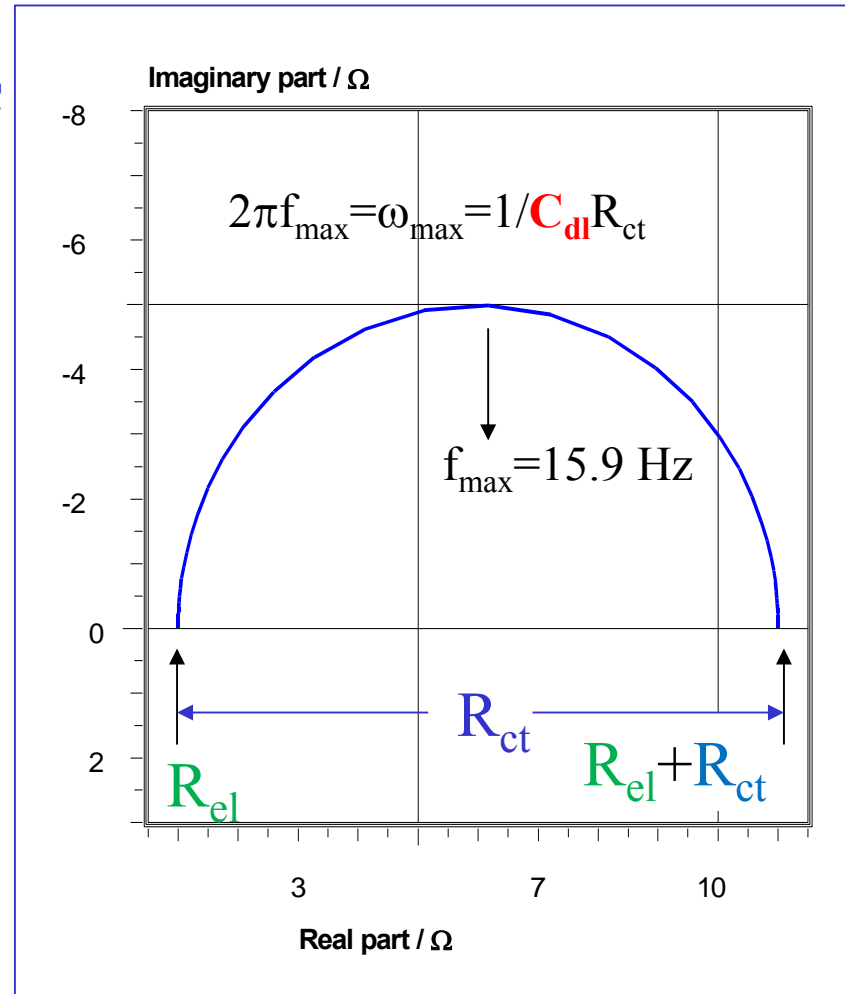
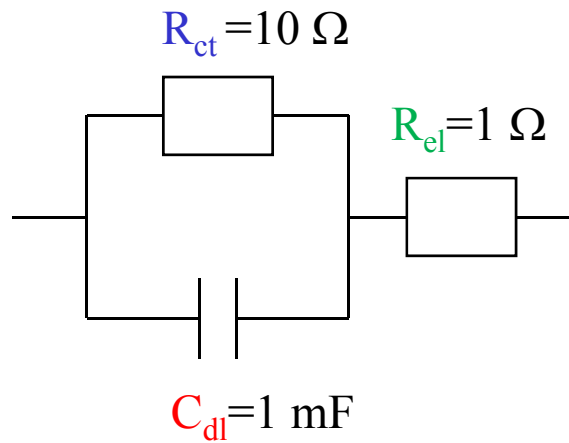
Bode Darstellung: $\lg(Z_{abs})$ vs. $\lg(f)$
und φ vs. $\lg(f)$



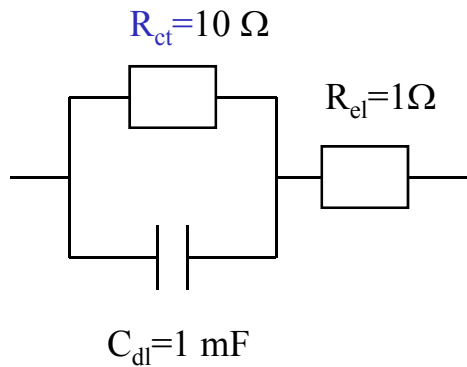
Impedanzspektrum eines einfachen elektrochemischen Systems: Nyquist Darstellung

Charakteristische Frequenz $\omega_{\max} \equiv \omega_0 = R \cdot C$

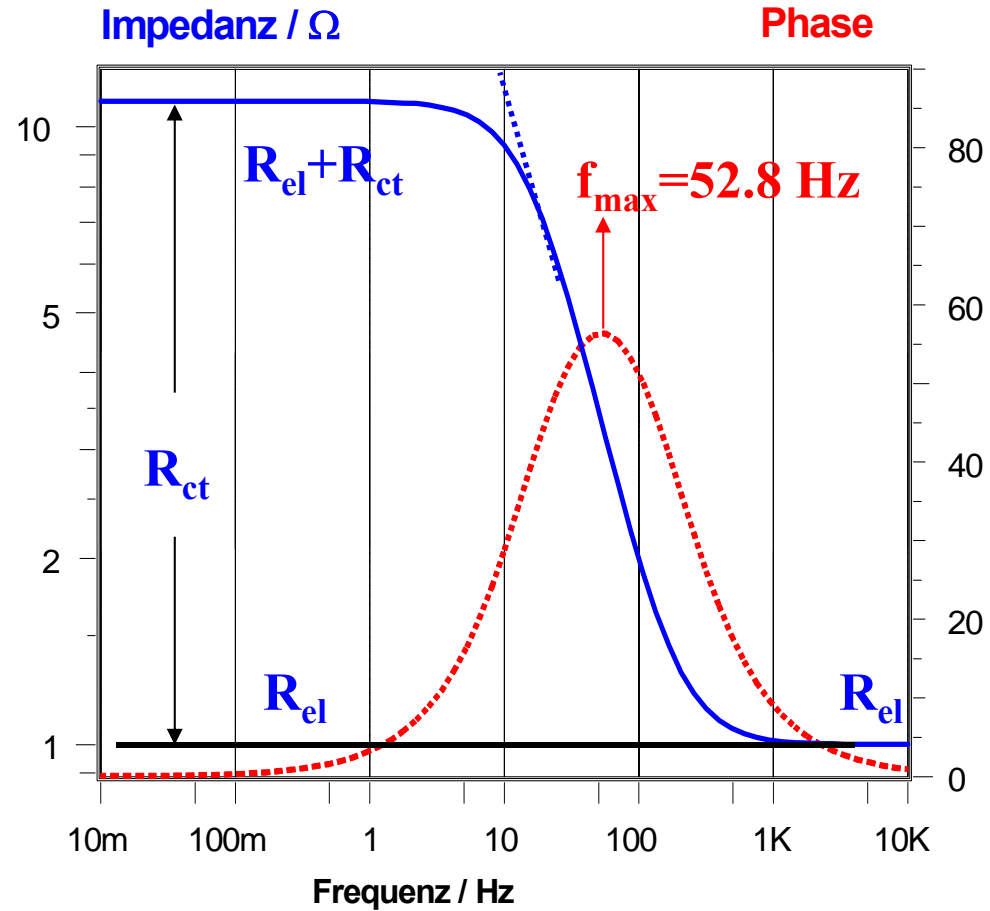
Zeitkonstante $\tau_0 = 1/\omega_0 = R \cdot C$



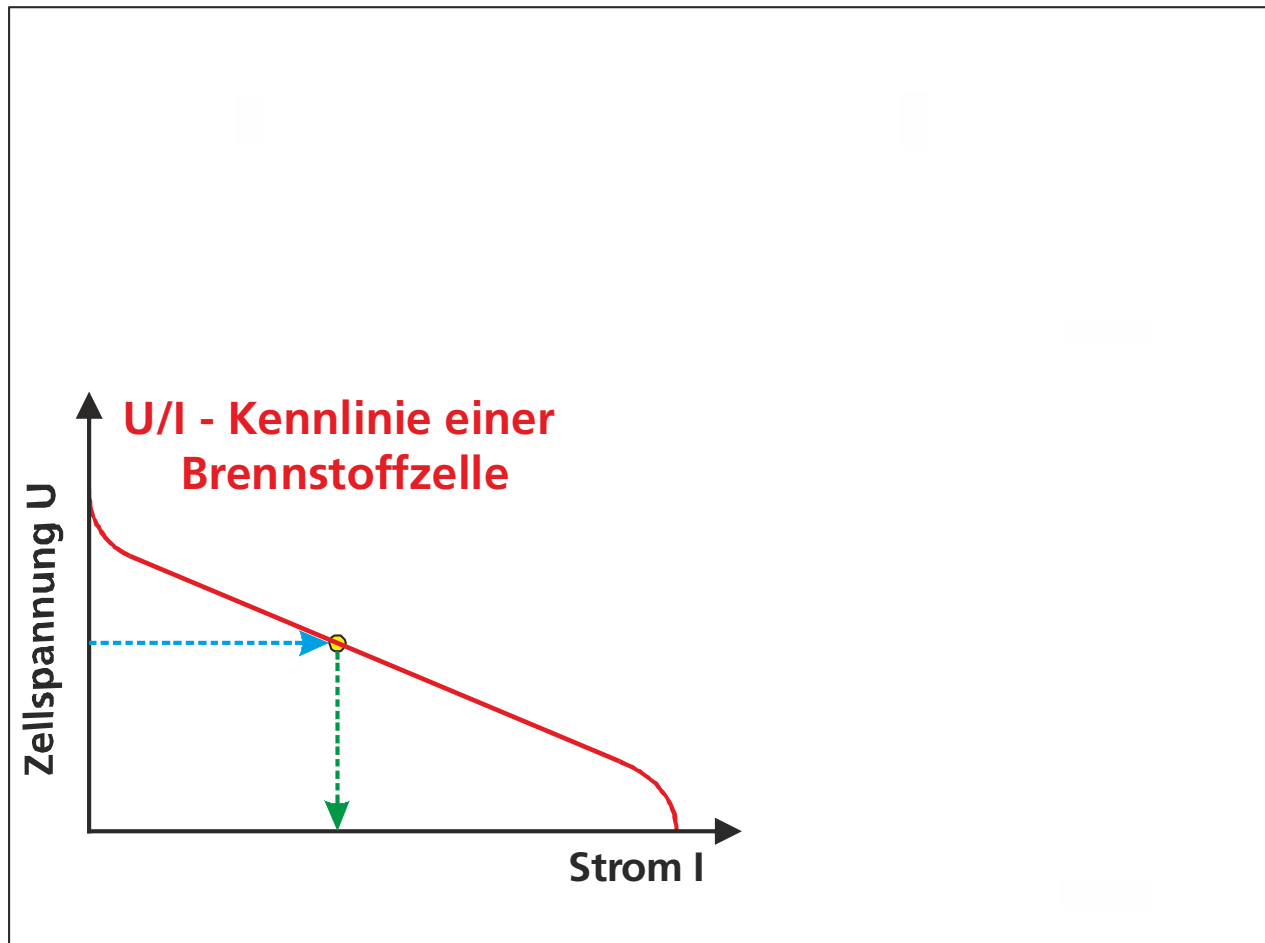
Impedanzspektrum eines einfachen elektrochemischen Systems: Bode Darstellung



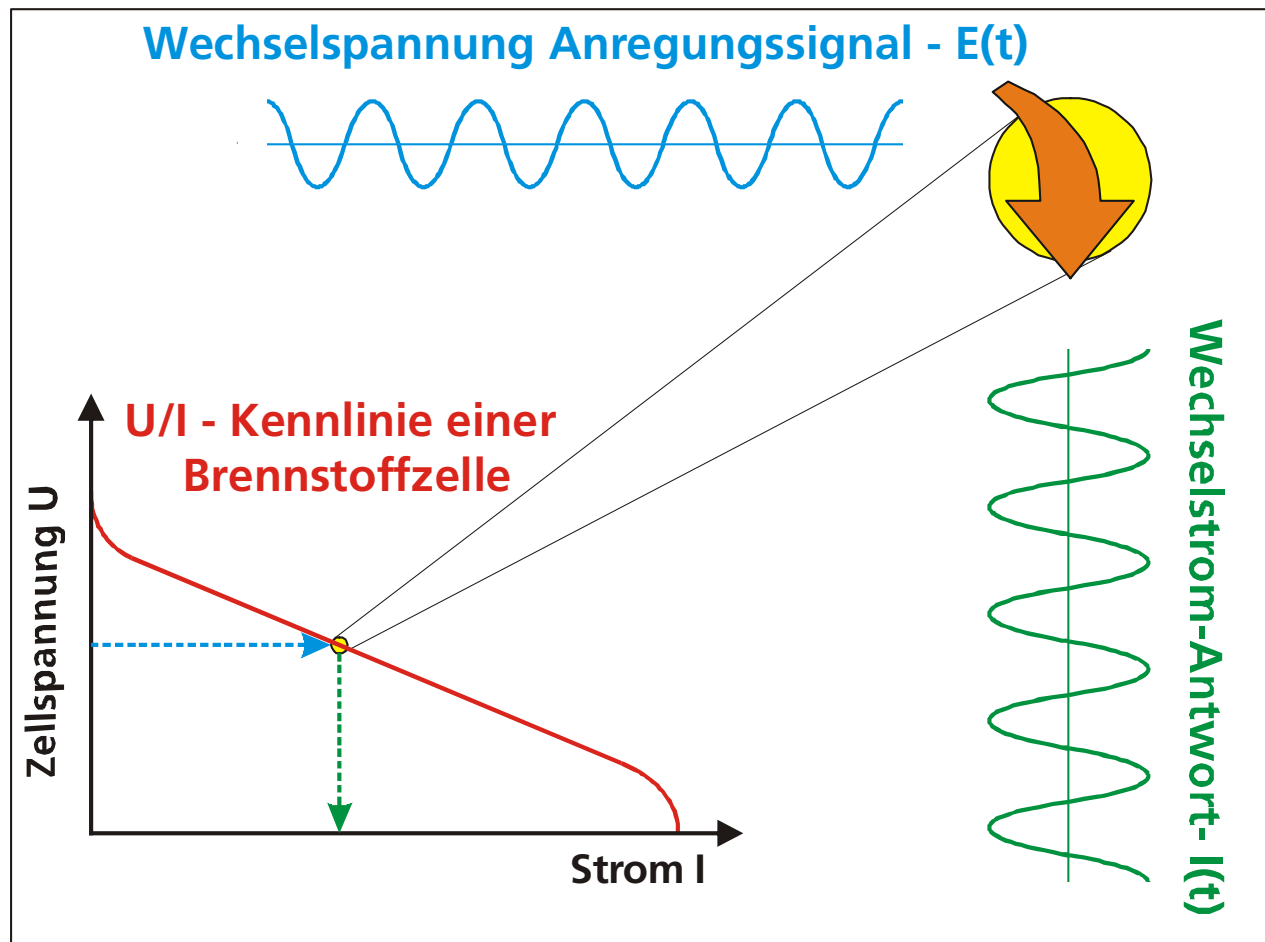
$2\pi f_{\max} = (1/R_{ct} C_{dl})(1 + R_{ct}/R_{el})^{1/2}$
 bei $\omega = 2\pi f = 1$: $Z_C = 1/C_{dl}$ (-----)



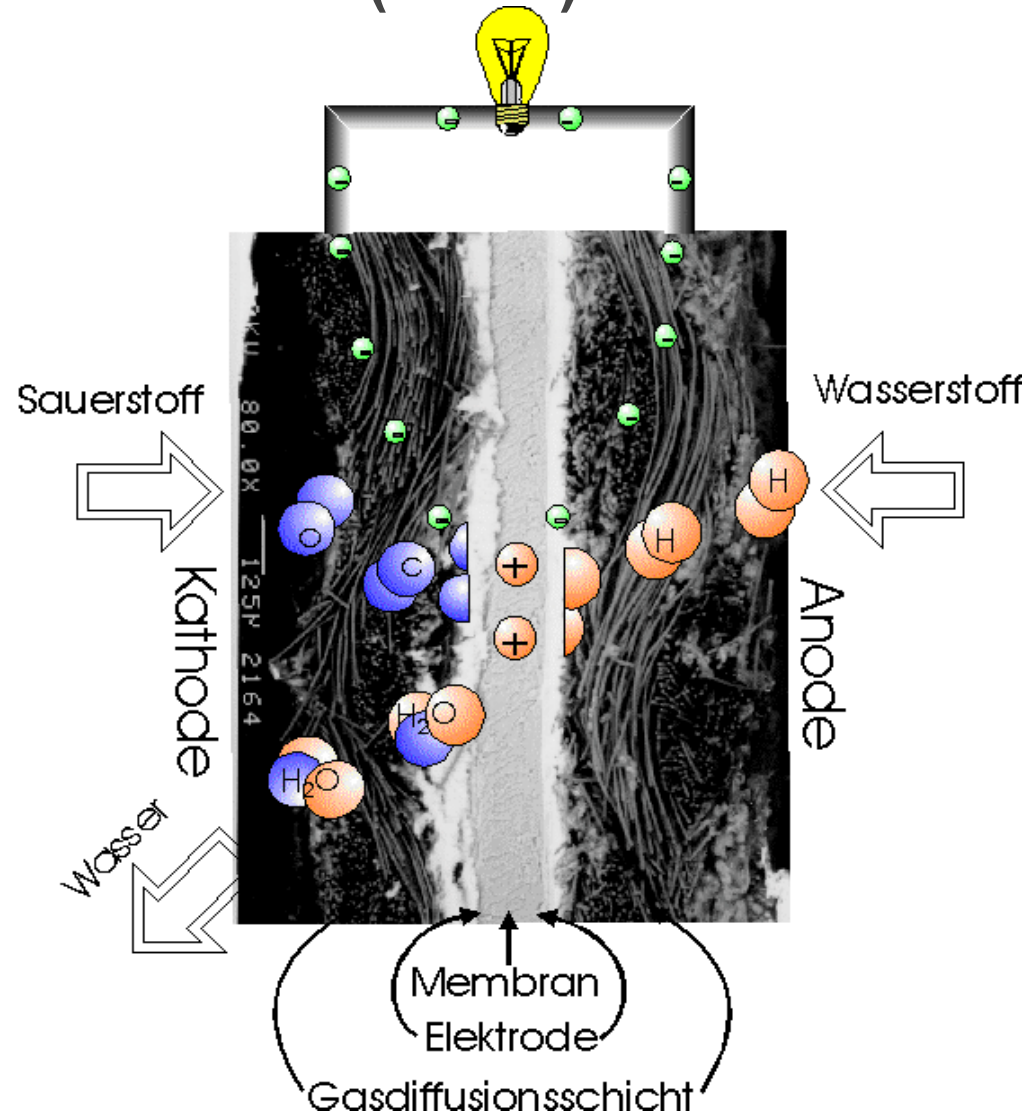
Elektrochemische Impedanzspektroskopie: Anwendung in der Brennstoffzellenforschung



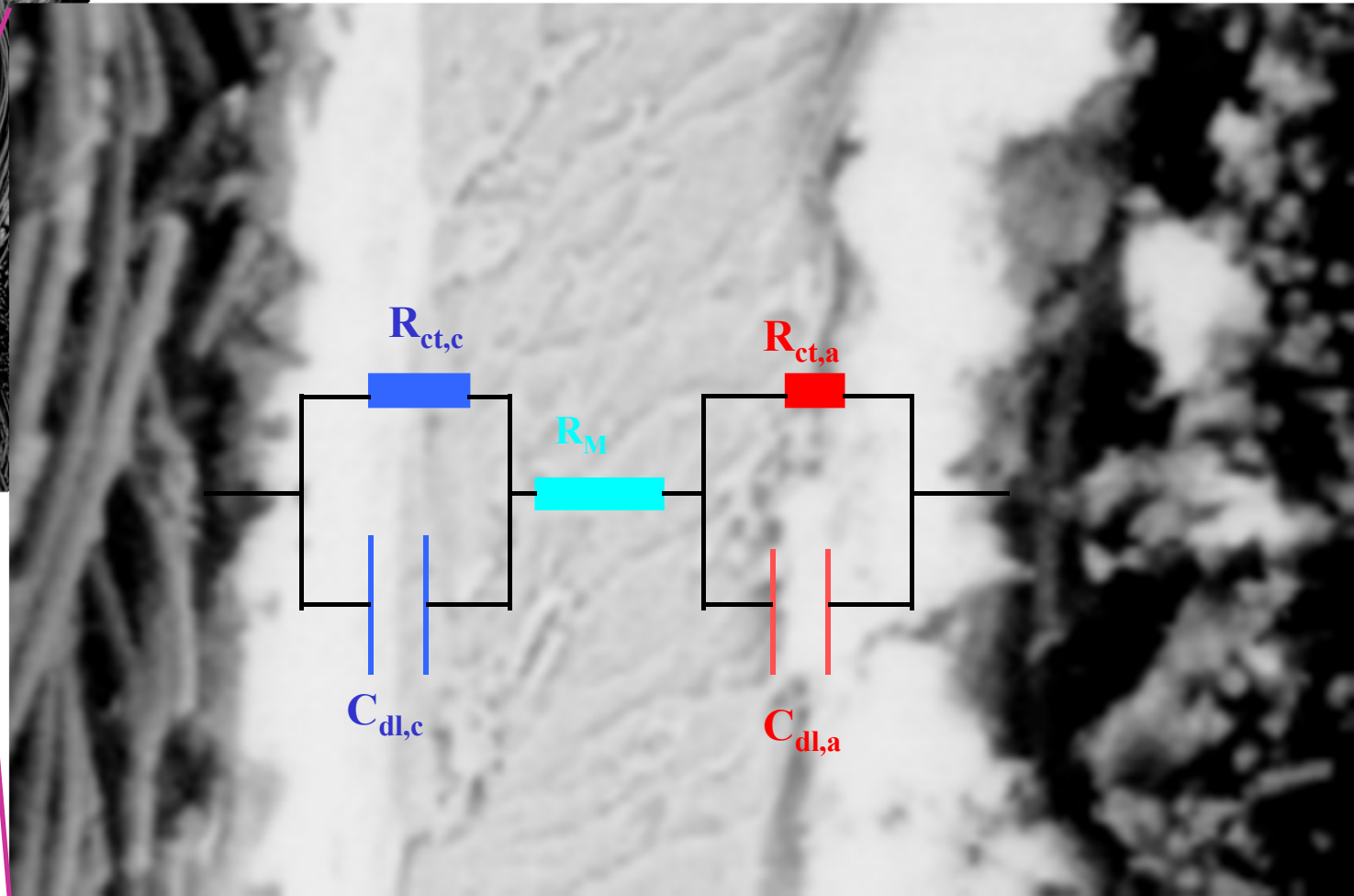
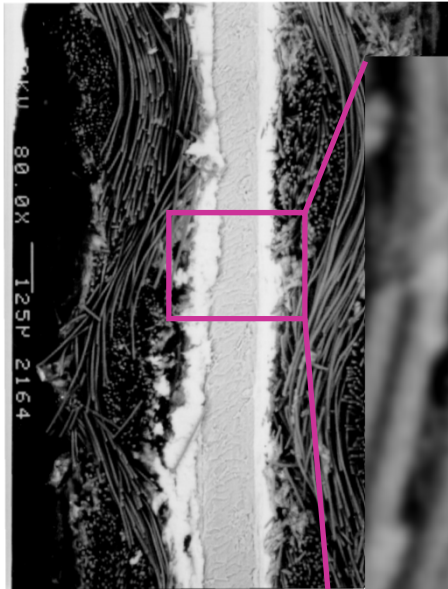
Elektrochemische Impedanzspektroskopie: Anwendung in der Brennstoffzellenforschung



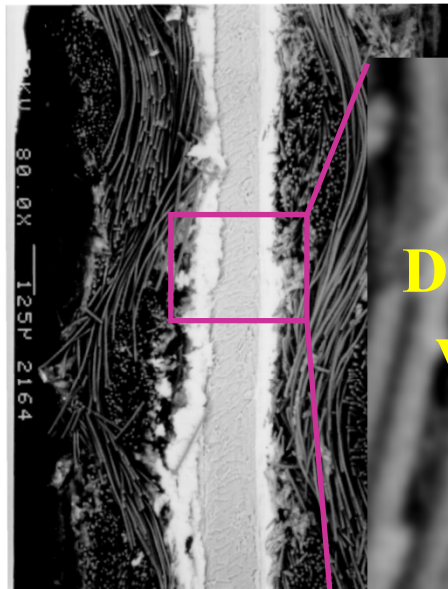
Funktionsschema einer Polymer-Elektrolyt-Membranbrennstoffzelle (PEFC)



Allgemeines Ersatzschaltbild einer Brennstoffzelle



Allgemeines Ersatzschaltbild einer Brennstoffzelle



Diffusion

von O_2

Z_{diff}

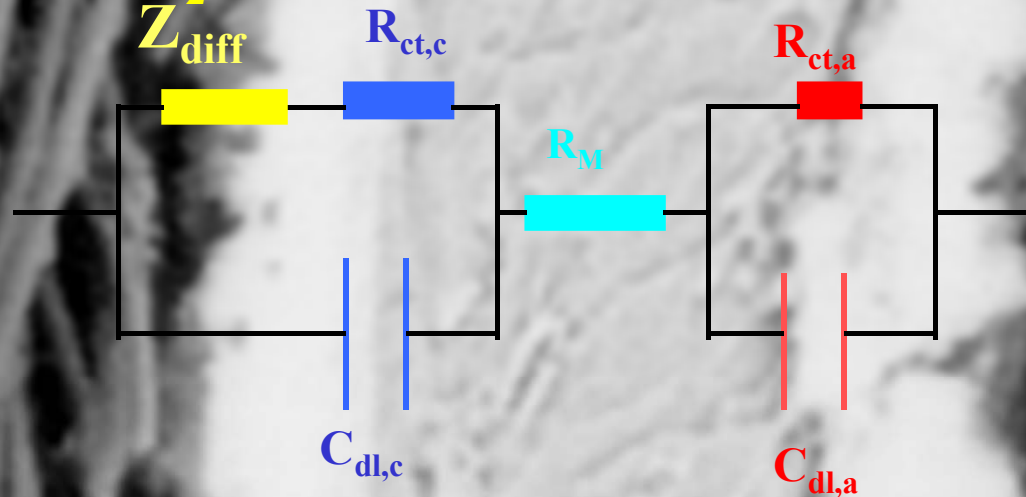
$R_{ct,c}$

$R_{ct,a}$

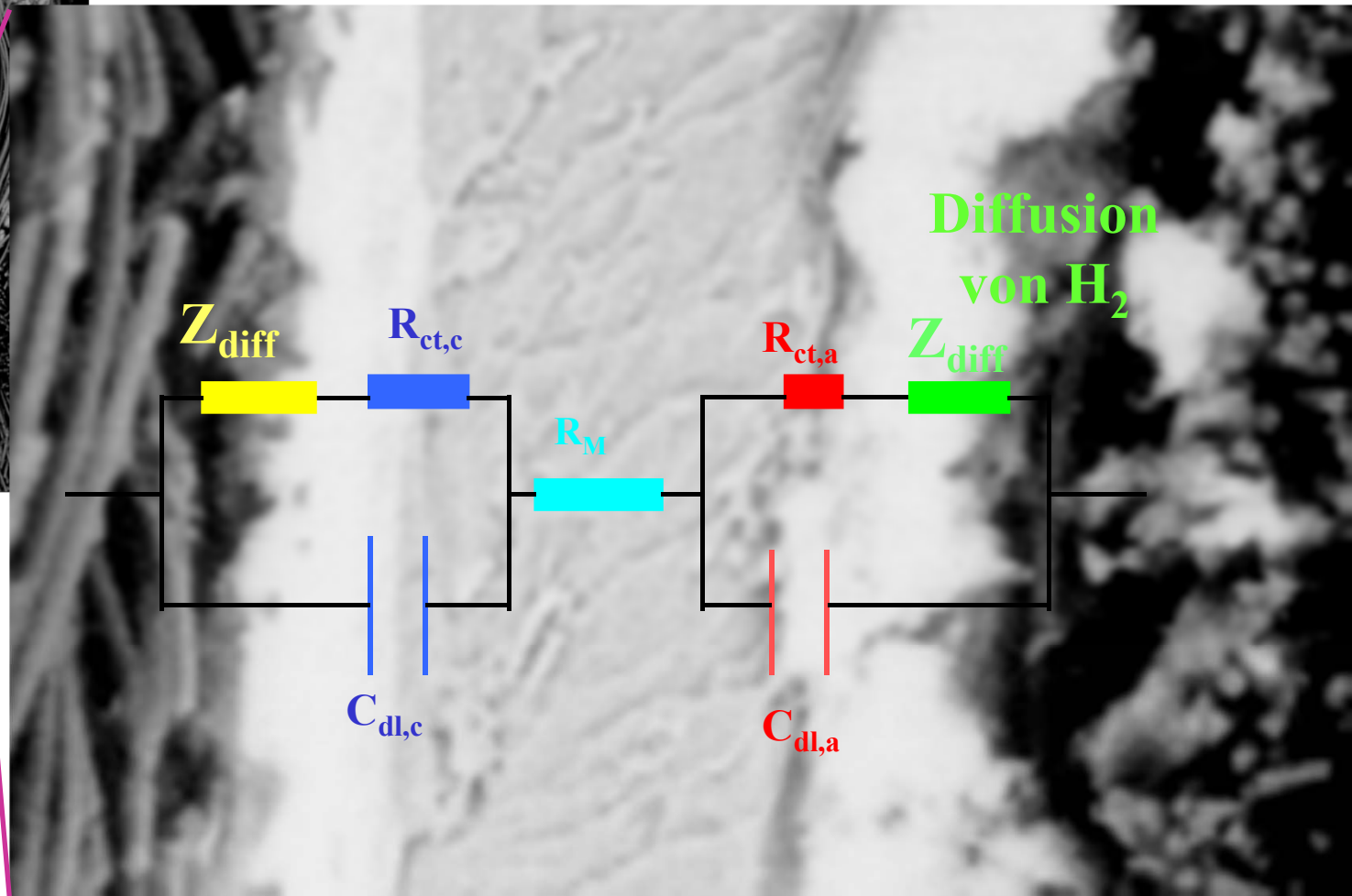
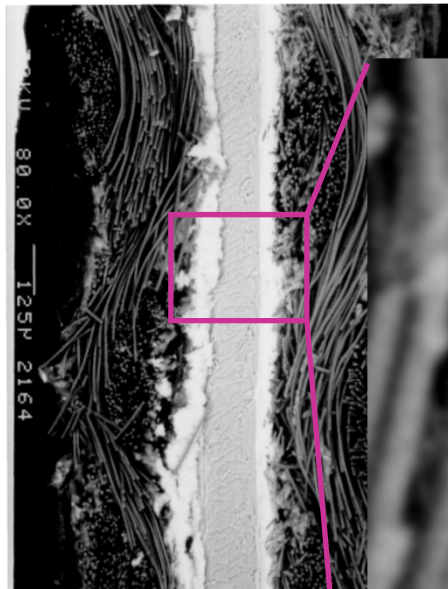
R_M

$C_{dl,c}$

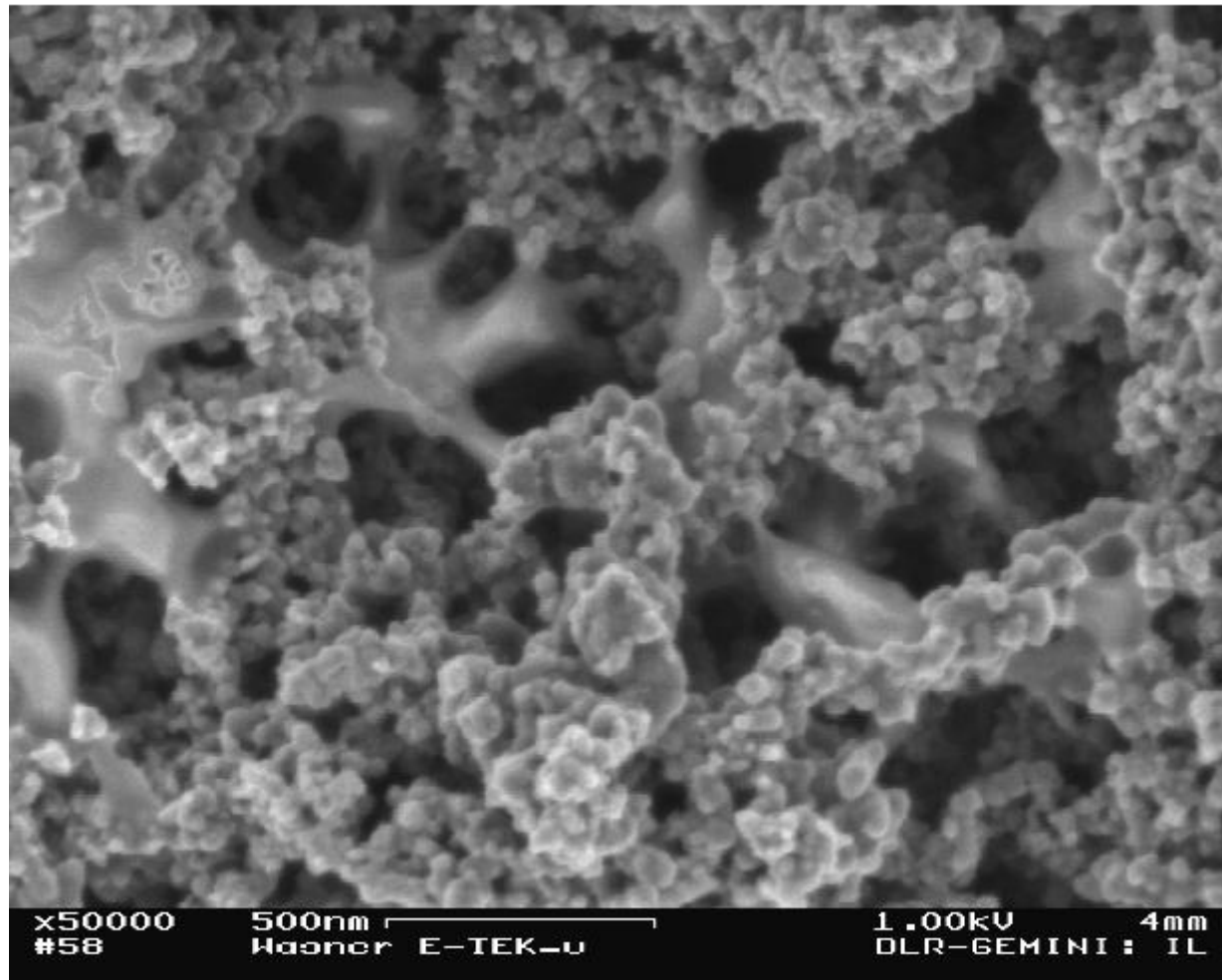
$C_{dl,a}$



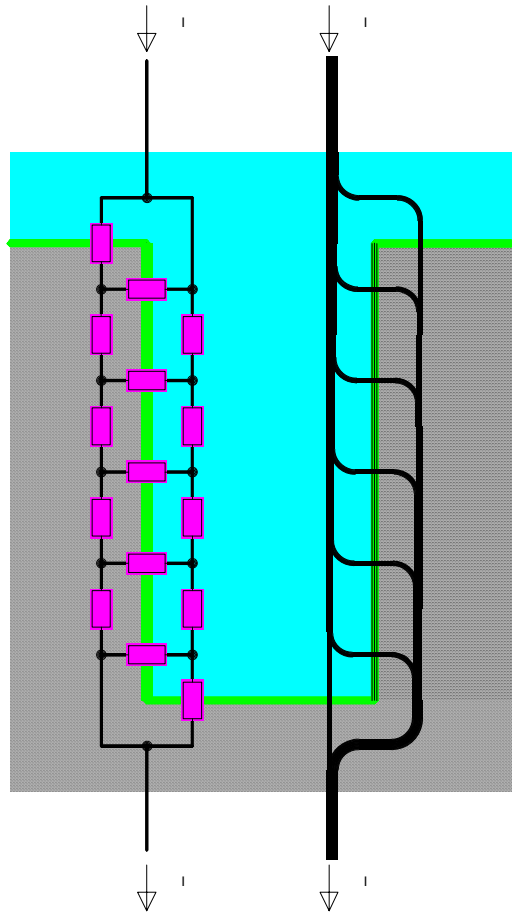
Allgemeines Ersatzschaltbild einer Brennstoffzelle



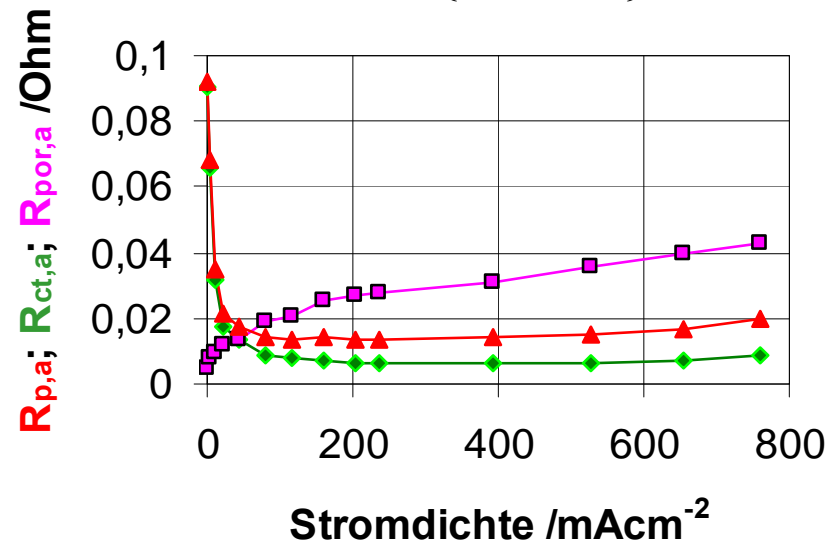
REM-Aufnahme einer PEFC-Elektrode



Auswertung der Impedanzspektren mit dem porösen Elektrodenmodell nach H. Göhr



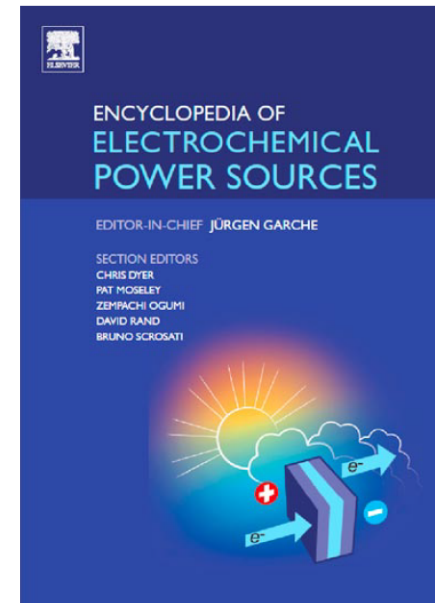
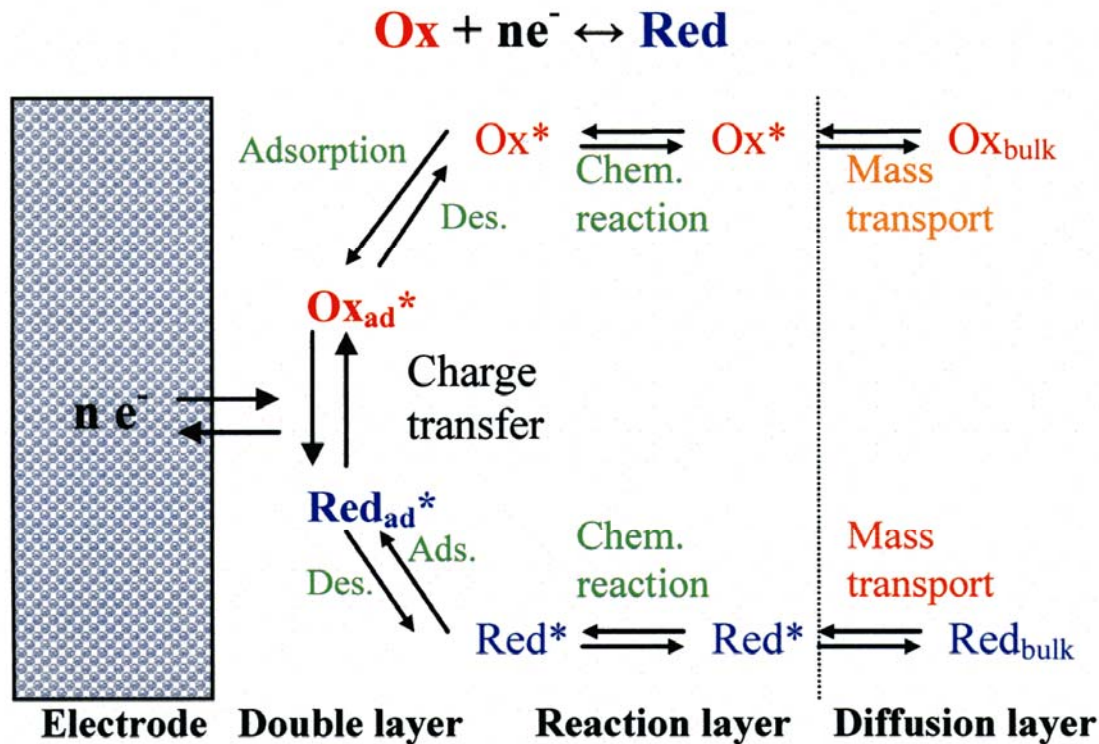
$$R_{p,a} = \frac{(R_{por,a} \cdot R_{ct,a})^{\frac{1}{2}}}{\tanh\left\{\left(\frac{R_{por,a}}{R_{ct,a}}\right)^{\frac{1}{2}}\right\}}$$



Polarisationswiderstand (R_p, a), Durchtrittswiderstand ($R_{ct, a}$) und Elektrolytwiderstand ($R_{por, a}$) in den Poren (Grenzfläche) der Anode über die Stromdichte



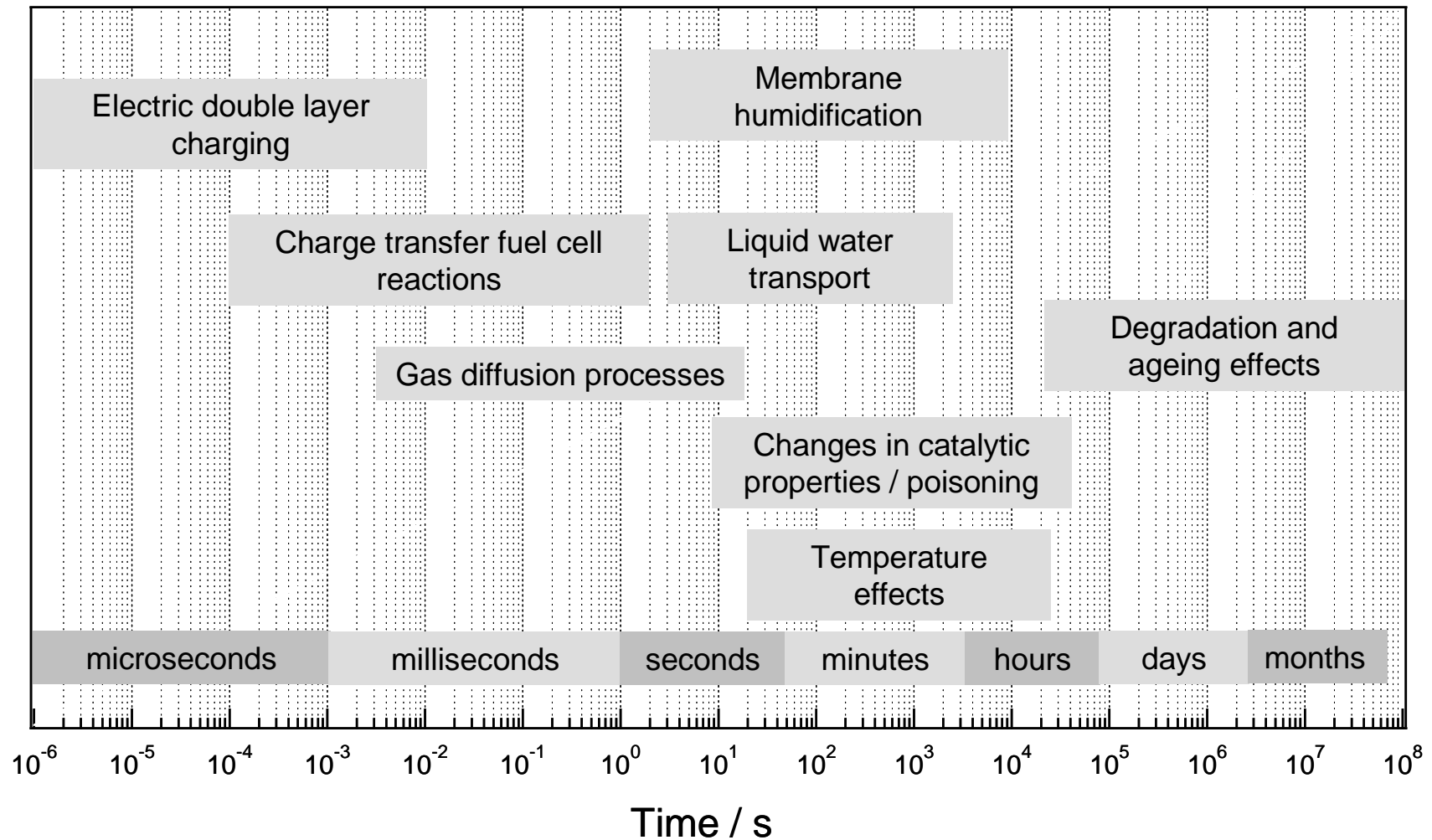
Schematische Darstellung der verschiedenen Reaktionsschritten in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand



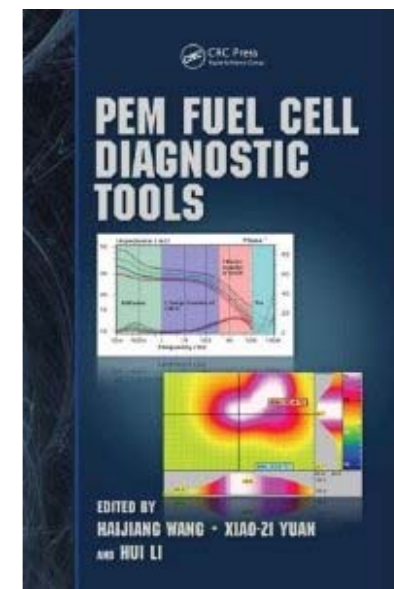
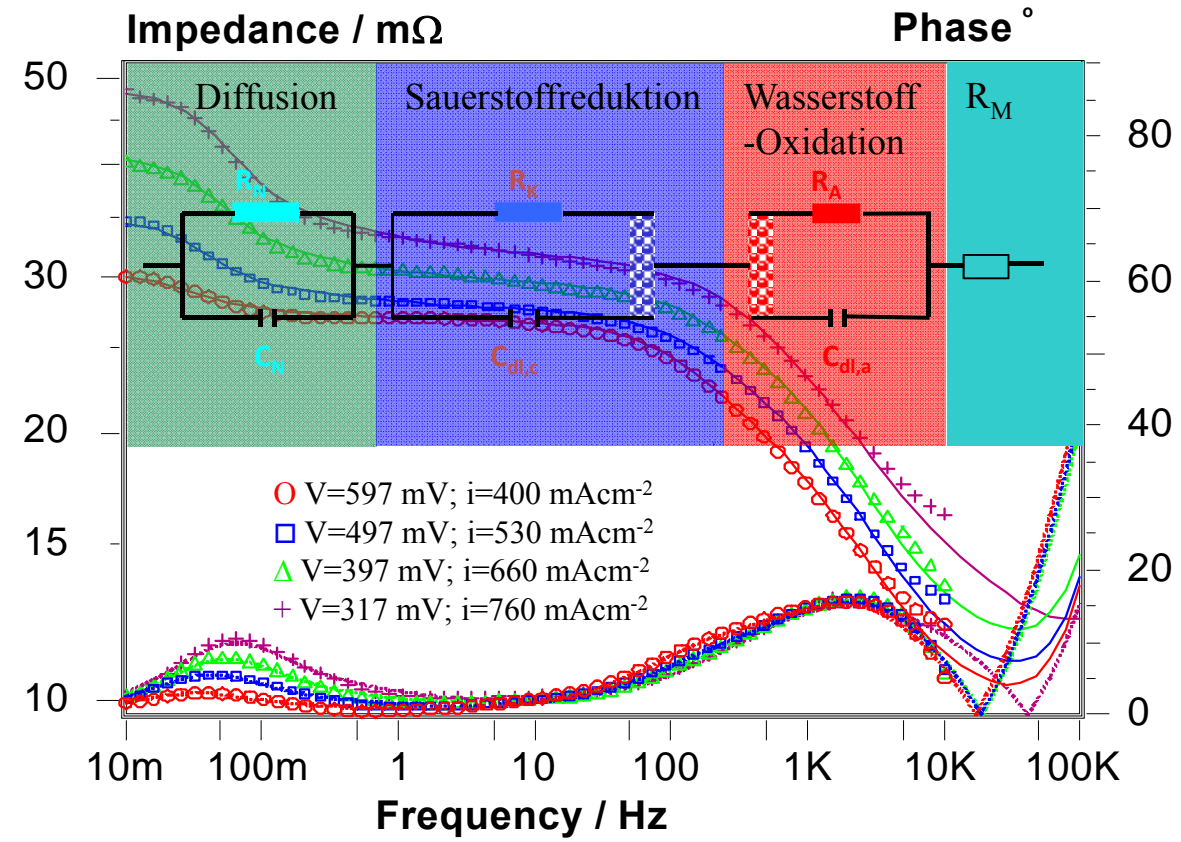
N. Wagner, K.A. Friedrich, *Dynamic Response of Polymer Electrolyte Fuel Cells* in „Encyclopedia of Electrochemical Power Sources“ (Ed. J. Garche et al.), ISBN-978-0-444-52093-7, Elsevier Amsterdam, Vol.2, pp. 912-930, 2009



Übersicht der dynamischen Vorgänge in Brennstoffzellen



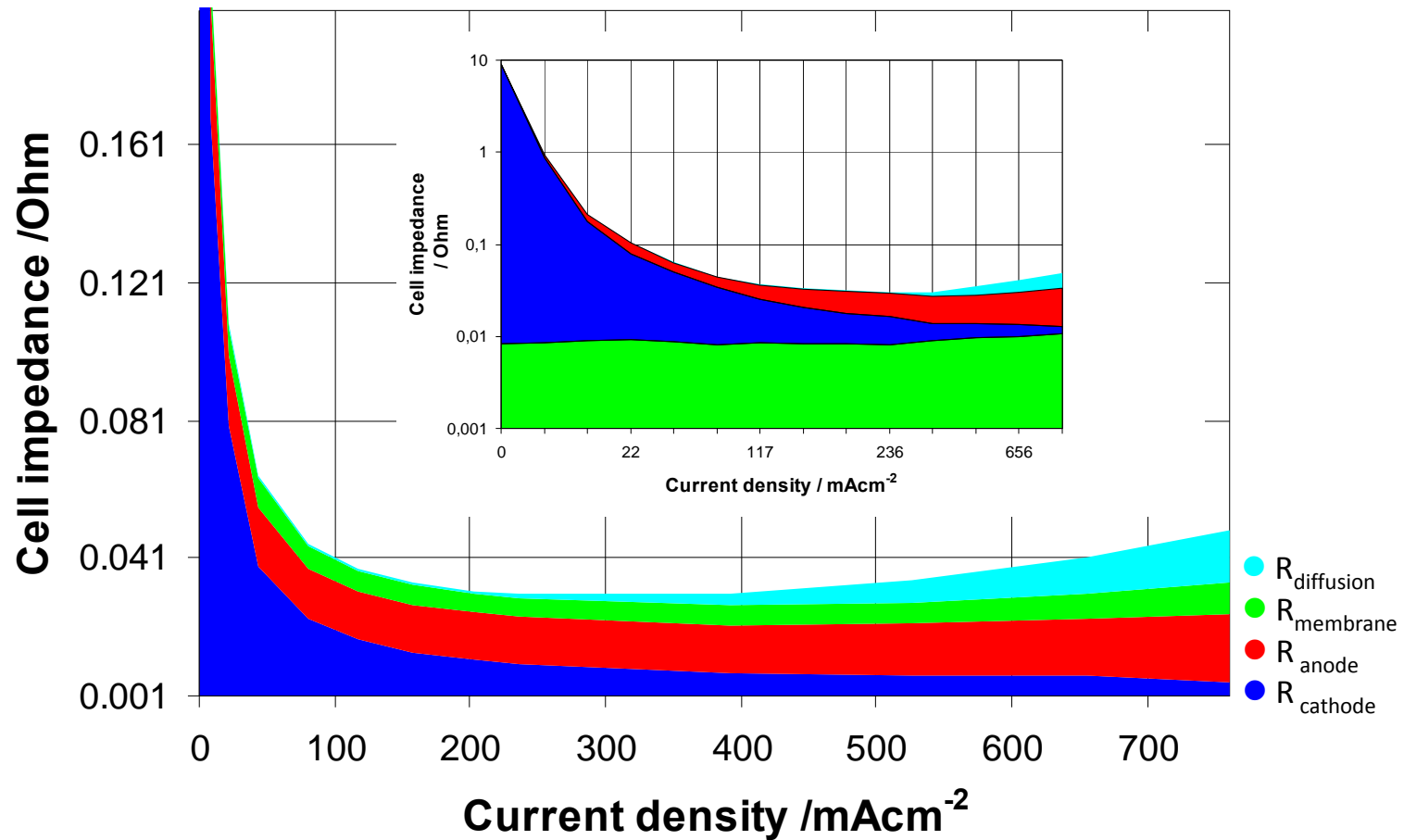
Bode-Diagramm der EIS gemessen bei verschiedenen Stromdichten an einer PEFC bei 80°C im H2 / O2 Betrieb



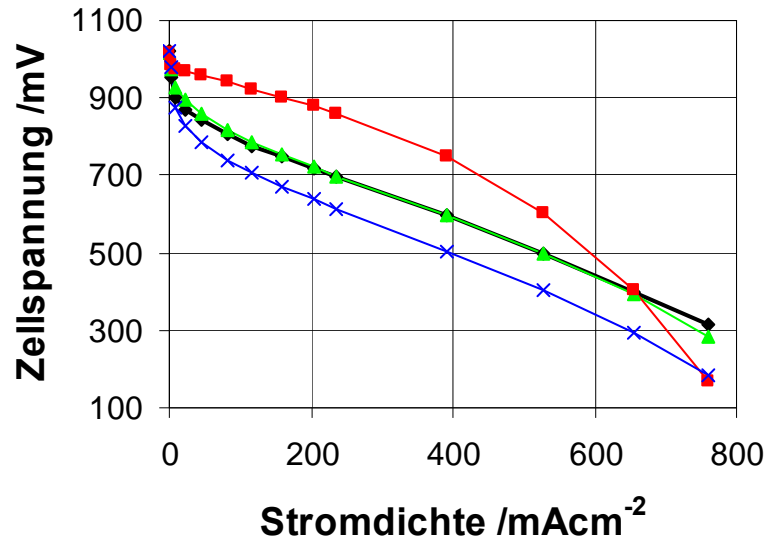
Wagner in „PEM Fuel Cell Diagnostic Tools“
 Haijiang Wang, Xiao-Zi Yuan, Hui Li (Eds.)



Aufteilung der Gesamtimpedanz in einzelne Widerstände



Berechnung der U-i Kennlinien aus Impedanzmessungen



- ◆ gemessene Kurve: $U_n = f(i_n)$
- berechnete Kurve: $U_n = i_n R_n$ (ohne Integration)
- △ berechnete Kurve nach II: $U_n = a_n i_n^2 + b_n i_n + c_n$
- x berechnete Kurve nach I: $U_n = a_n i_n + b_n$

$$R_n = \left. \frac{\partial U}{\partial I} \right|_n$$

Integrationsformel I:

$$U_n = U_{n-1} - \frac{1}{2} \left(\left. \frac{\partial U}{\partial I} \right|_{n-1} + \left. \frac{\partial U}{\partial I} \right|_n \right) * (I_n - I_{n-1})$$

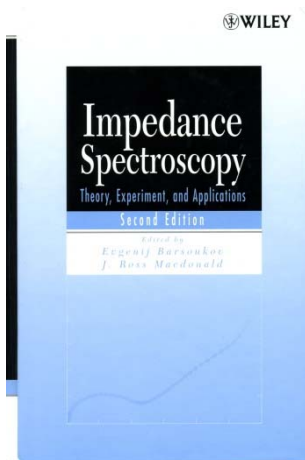
Integrationsformel II:

$$U_n = a_n I_n^2 + b_n I_n + c_n \quad \text{mit:}$$

$$a_n = \frac{R_{n+1} - R_n}{2(I_{n+1} - I_n)}$$

$$b_n = R_{n+1} - 2a_n I_{n+1}$$

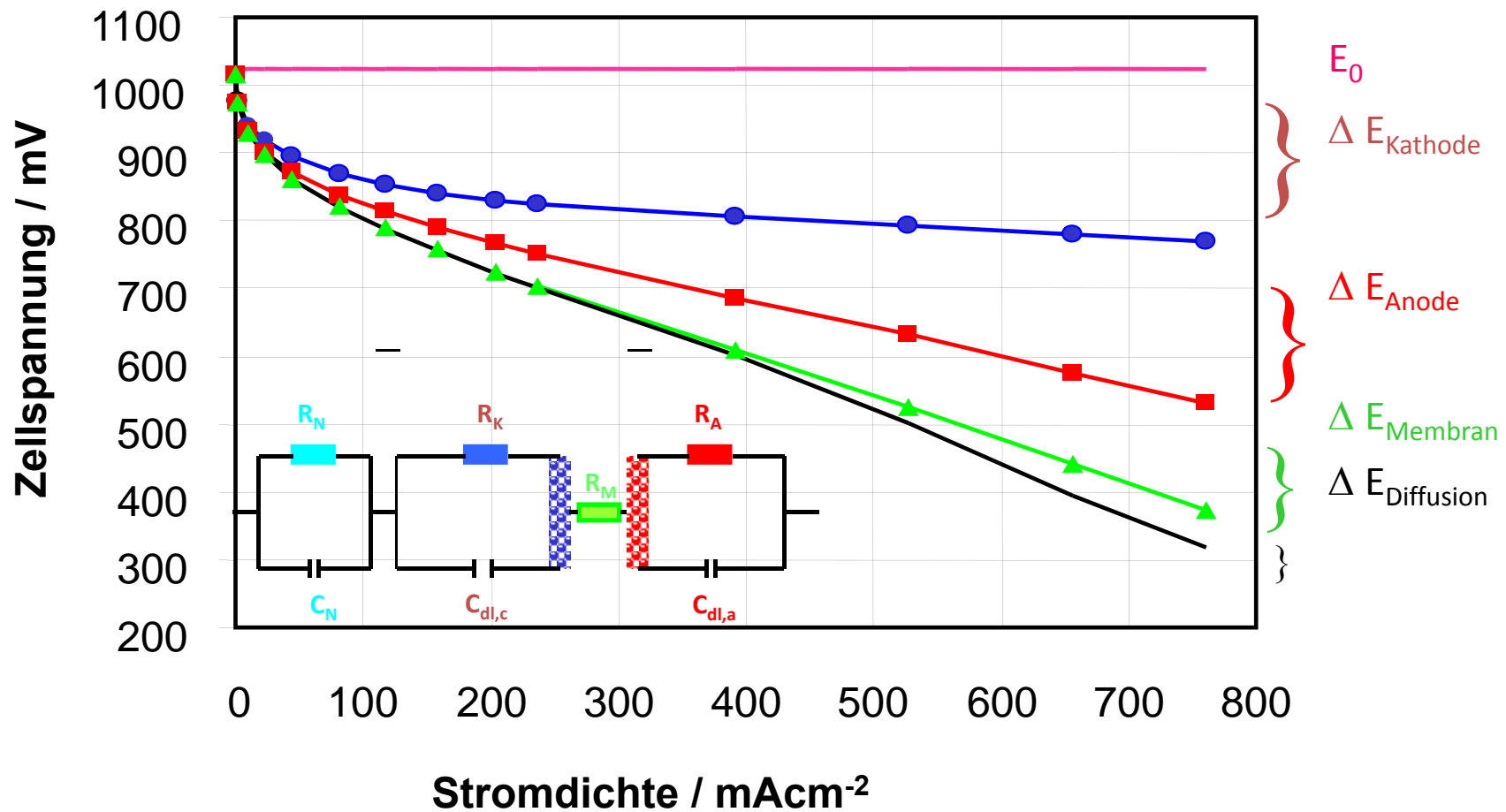
$$c_n = U_{n-1} - a_n I_{n-1}^2 - b_n I_{n-1}$$



Norbert Wagner, "Electrochemical power sources – Fuel cells" in Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications, 2nd Edition, Edited by Evgenij Barsoukov and J. Ross Macdonald, John Wiley&Sons, Inc., 2005, pp. 497-537, ISBN: 0-471-64749-7

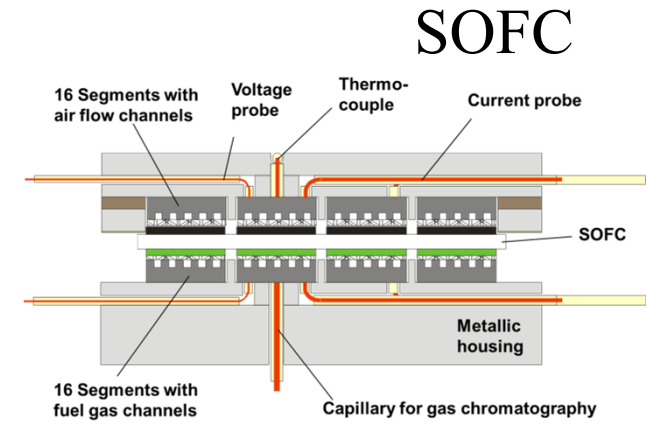
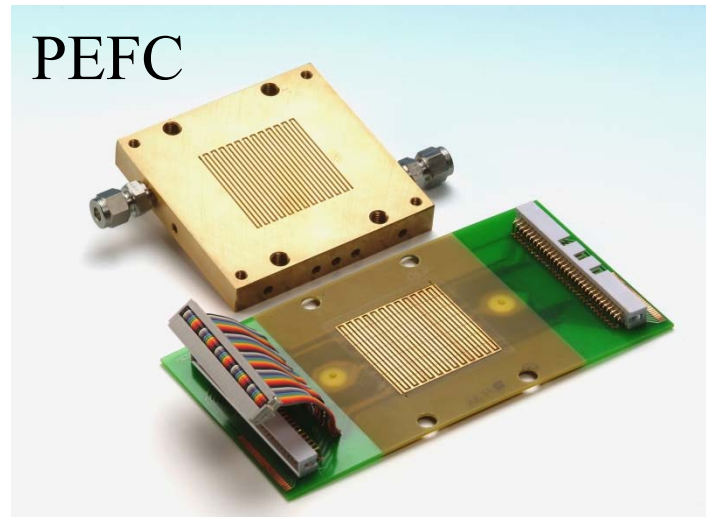


Beiträge der einzelnen Überspannungen zum Spannungsabfall an der PEFC

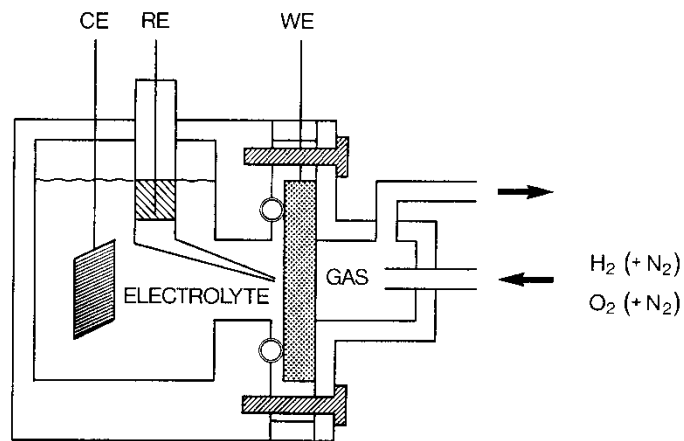


Zellanordnungen für Impedanzmessungen

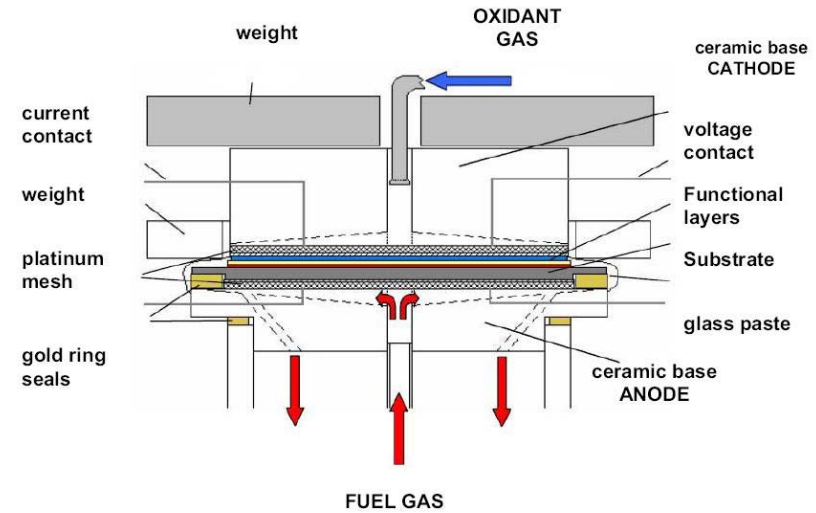
Segmentierte Zellanordnung



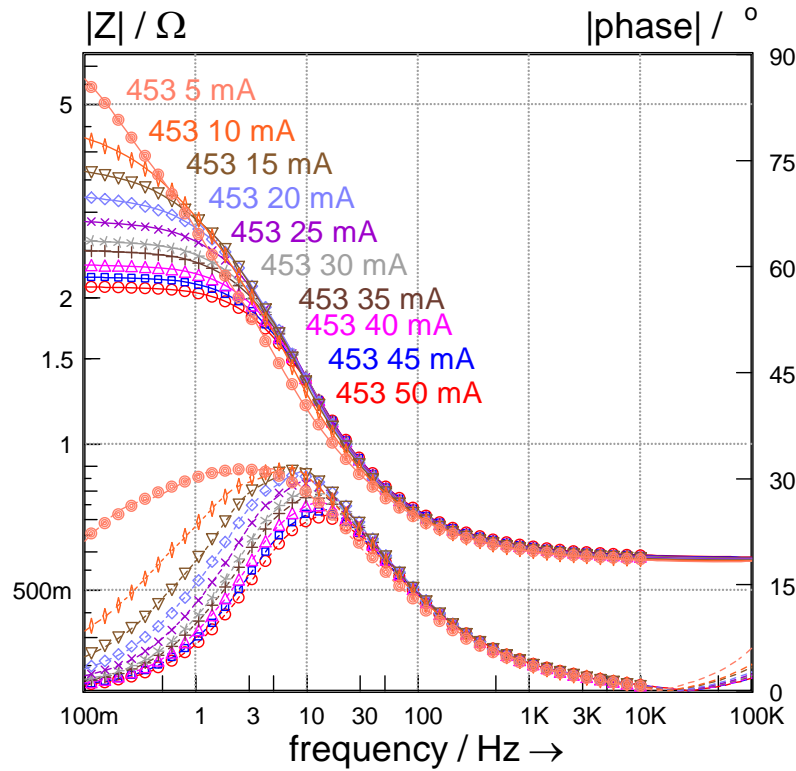
Halbzellen mit Bezugselektrode



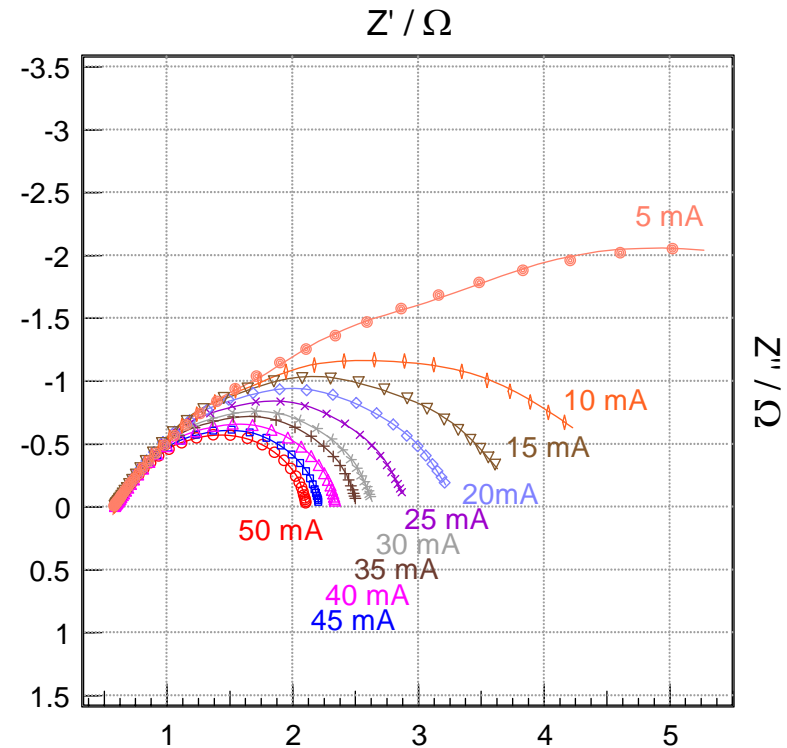
Vollzelle für SOFC



Impedanzspektren aufgenommen während der Sauerstoffreduktion an Ag-GDE in 10 N NaOH, 80°C bei verschiedenen Stromdichten



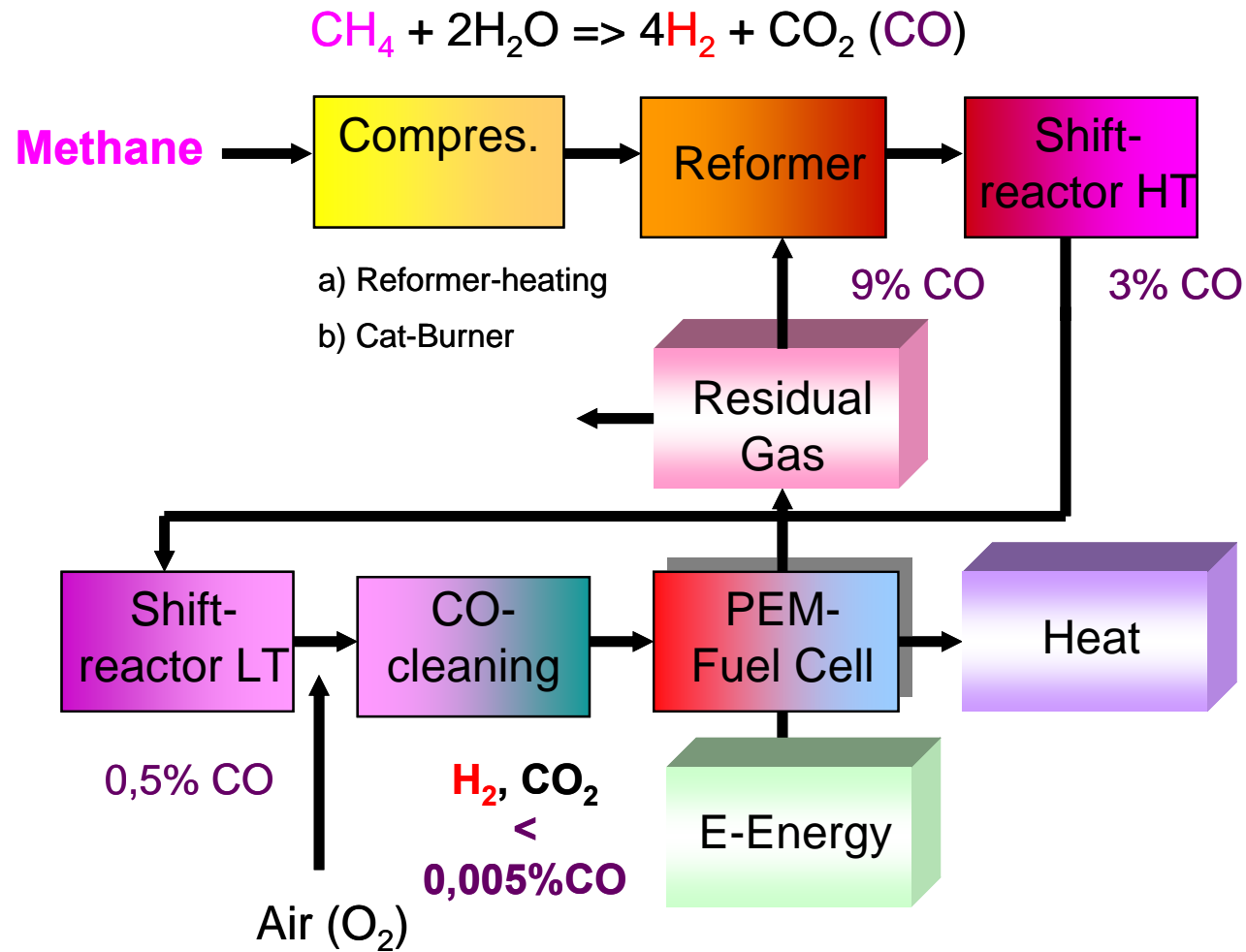
Bode Darstellung



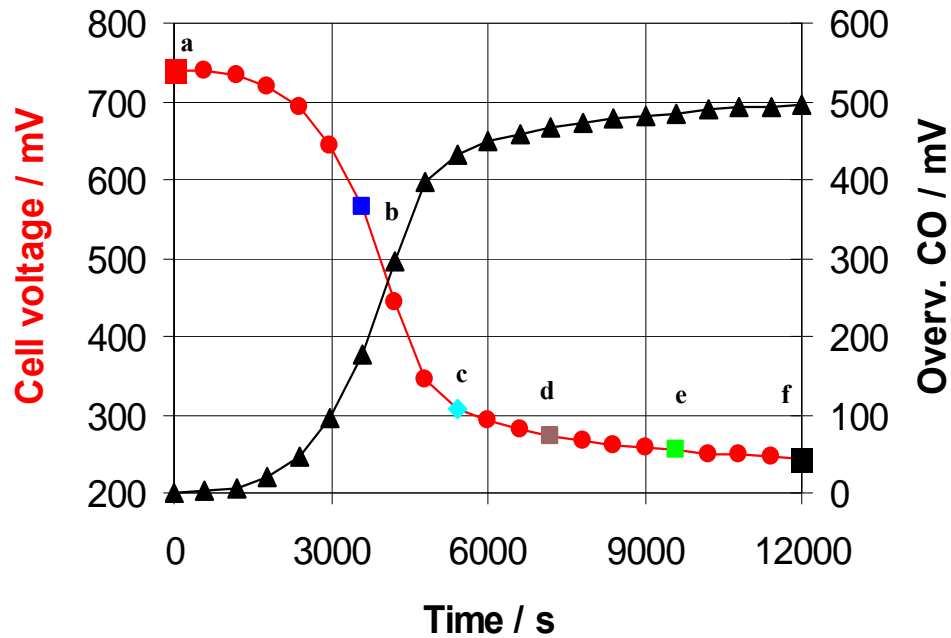
Nyquist Darstellung



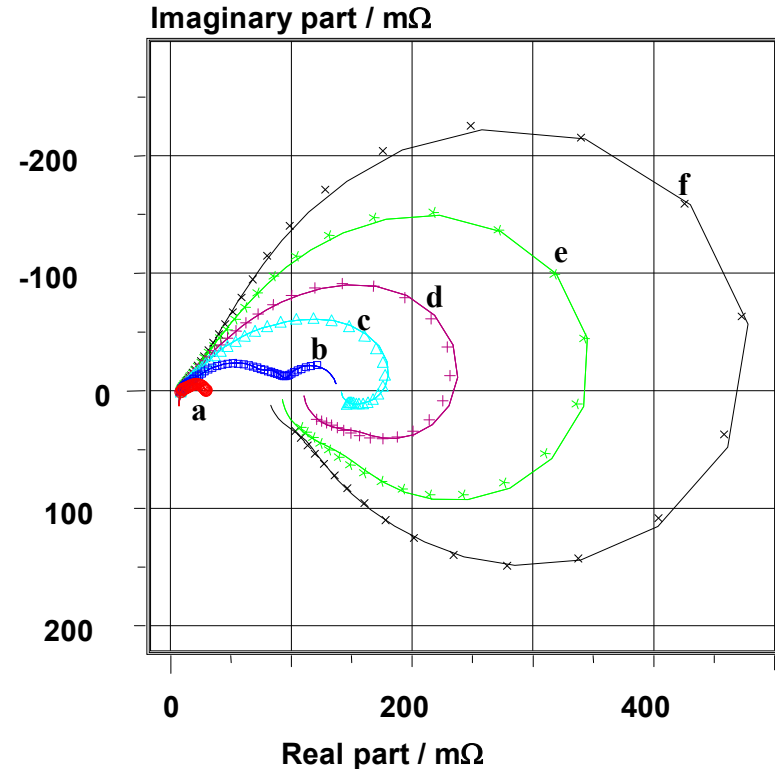
Reforming of Methane



Zeitaufgelöste Impedanzspektroskopie (TREIS) CO-Vergiftung der Pt-Anode



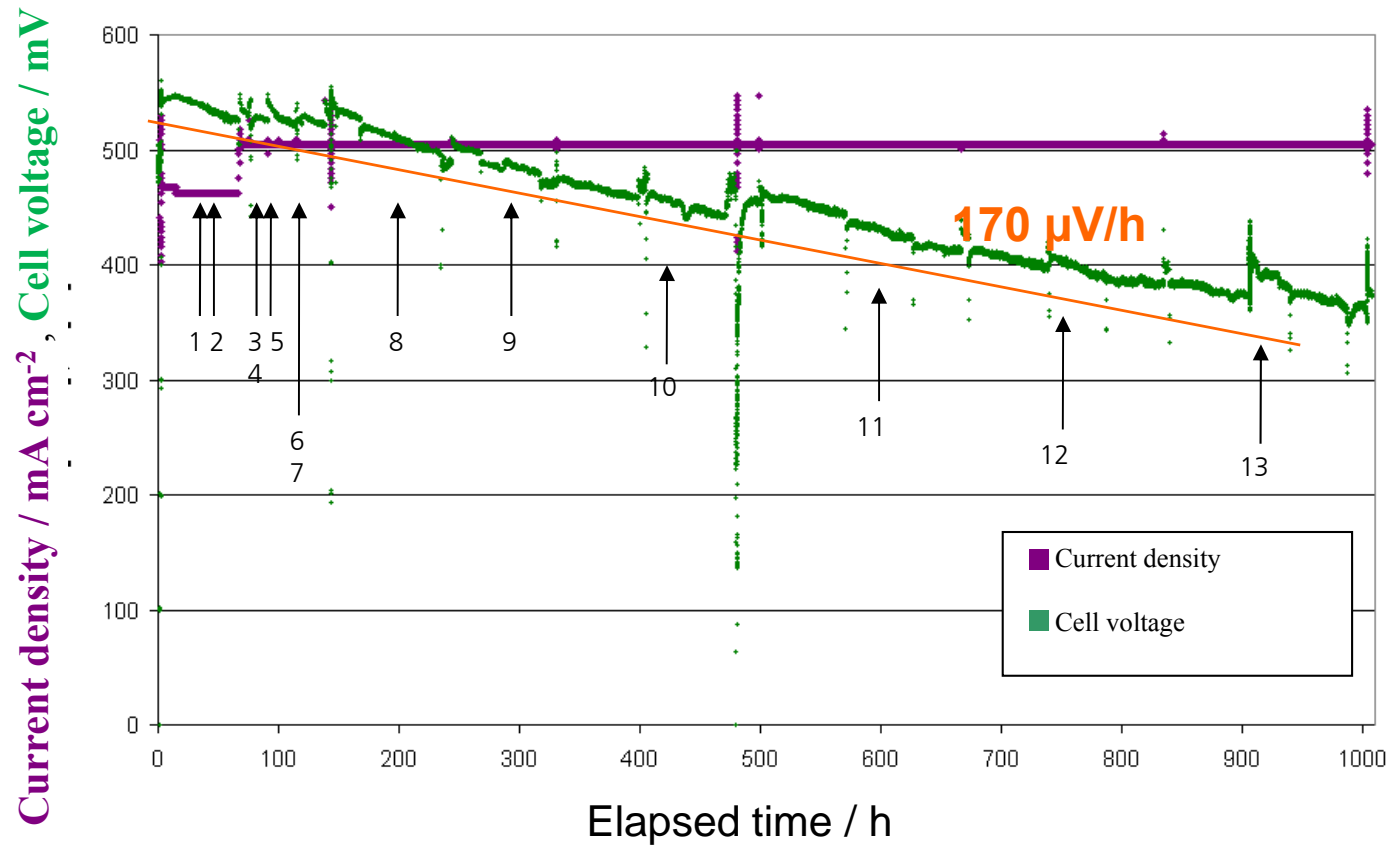
Zeitliche Veränderung der **Zellspannung** und Überspannung während des galvanostatischen Betriebes einer PEFC bei 5 A (217 mAcm^{-2}) Pt-Anode, $\text{H}_2 + 100 \text{ ppm CO}$ bei 80°C



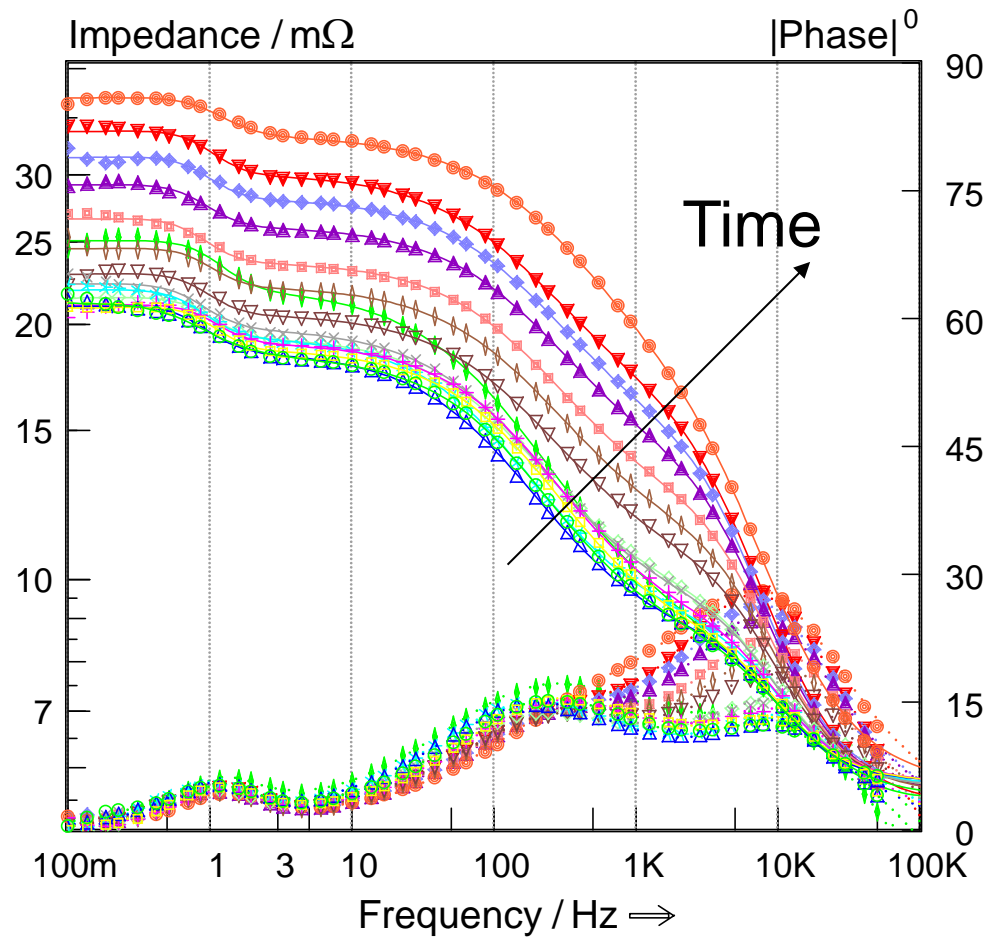
Nyquist Darstellung der zeitabhängigen **EIS** gemessen während der CO-Vergiftung der Anode



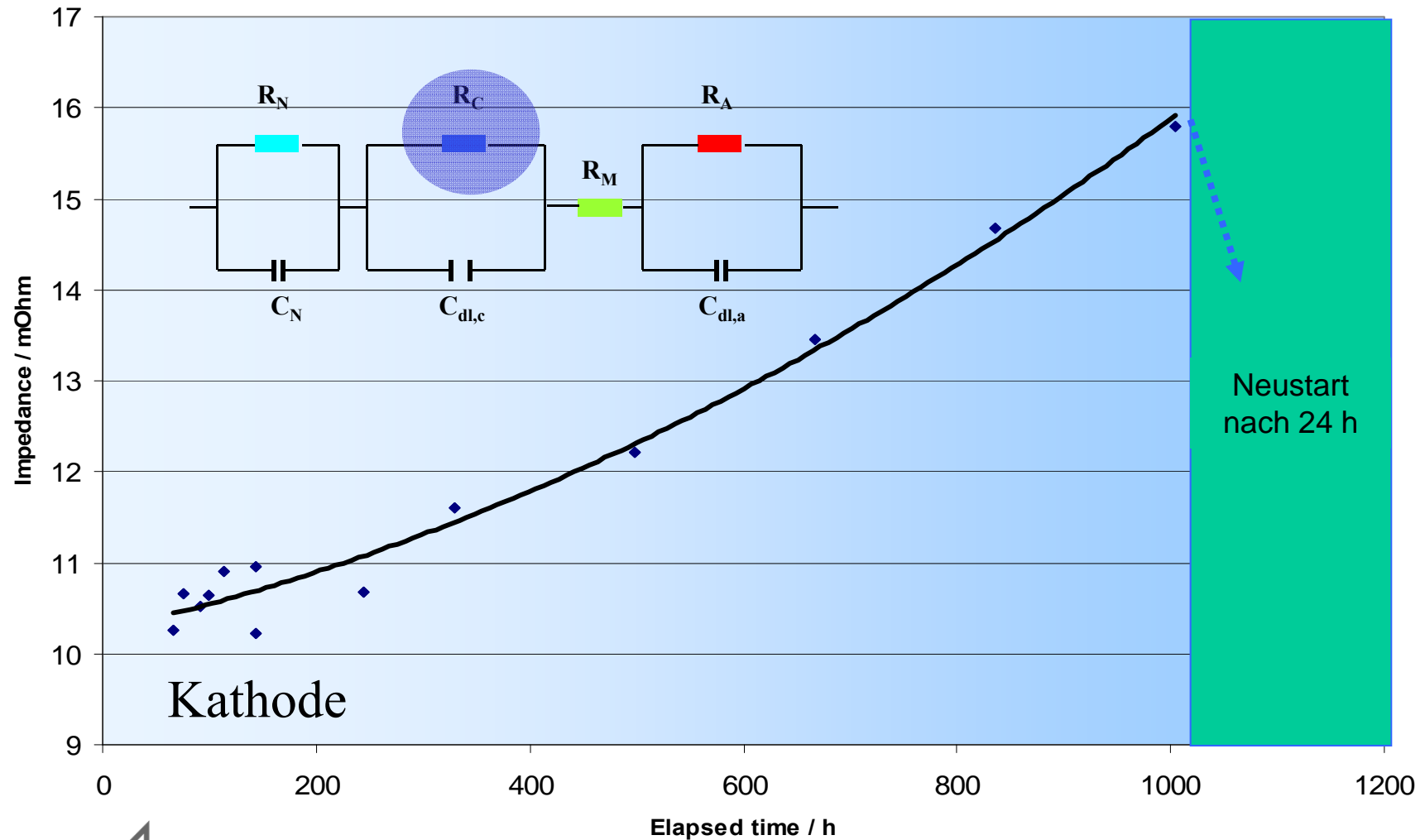
Änderung der Zellspannung während des Dauerbetriebes einer PEFC, bei 80°C und 500 mA cm⁻²



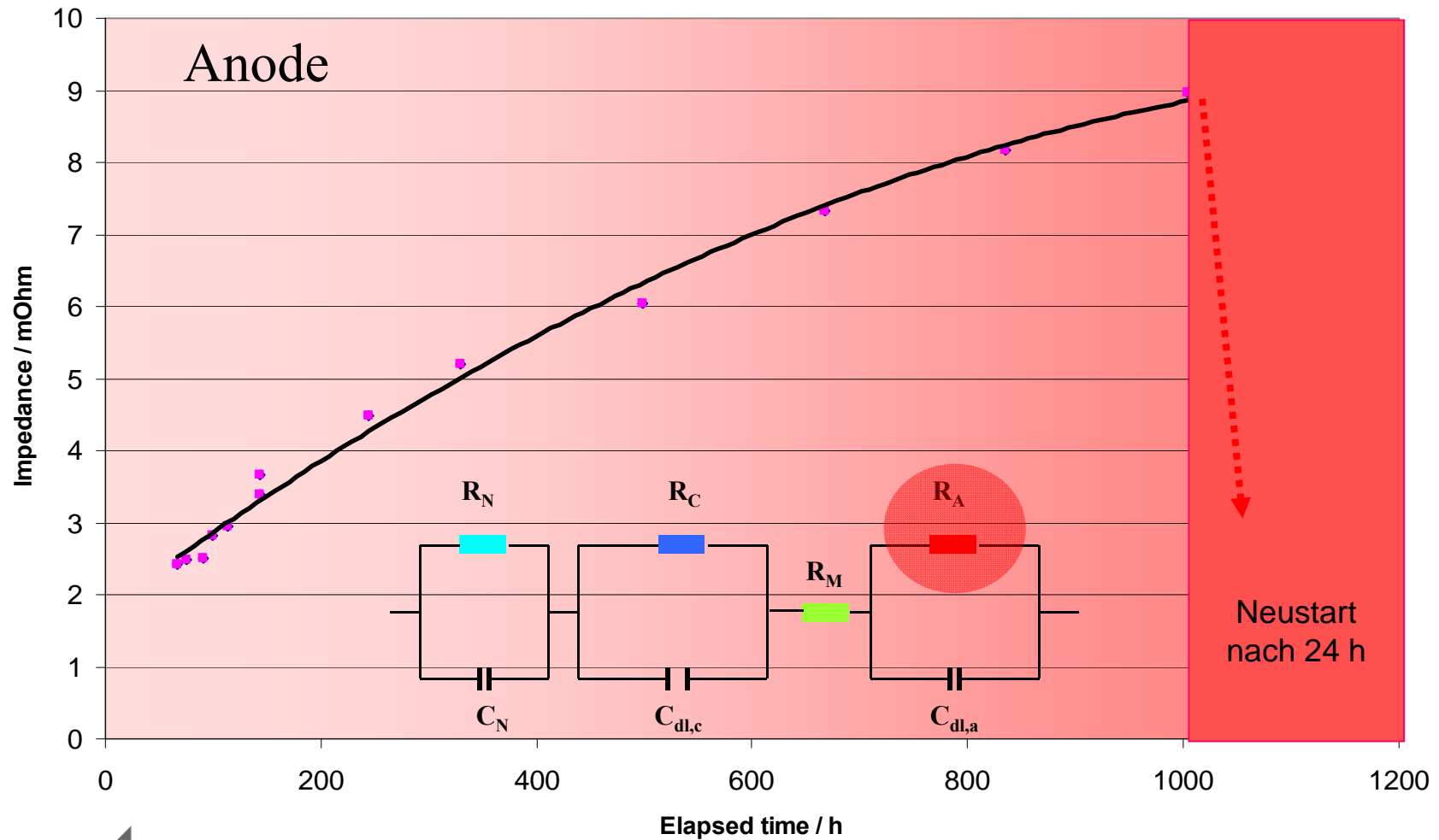
Änderung der Impedanzspektren während des Dauerbetriebes einer PEFC, bei 80°C und 500 mA cm⁻²



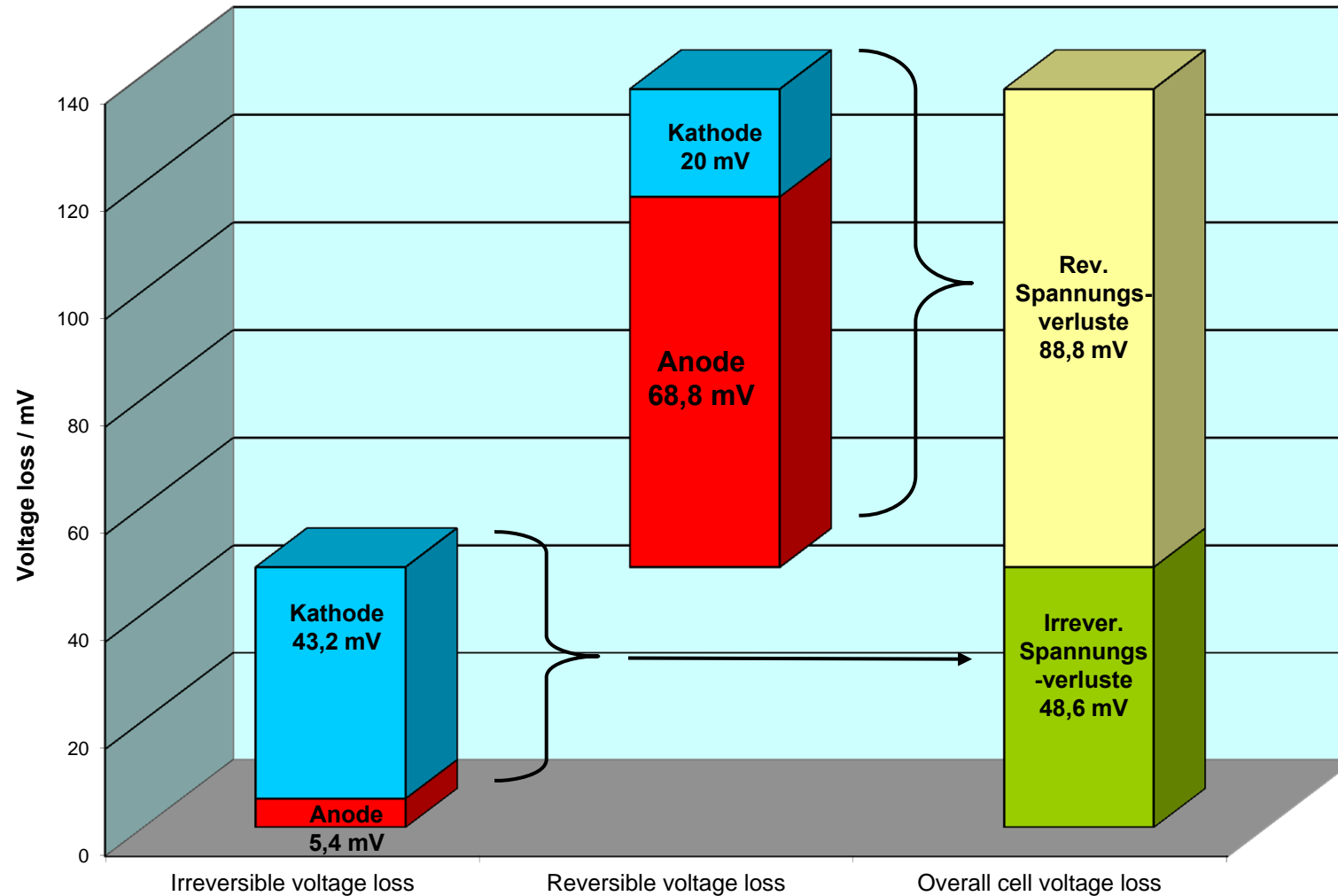
Änderung des kathodischen Durchtrittswiderstandes während des Dauerbetriebes einer PEFC, bei 80°C und 500 mA cm⁻²



Änderung des anodischen Durchtrittswiderstandes während des Dauerbetriebes einer PEFC, bei 80°C und 500 mA cm⁻²



Auswertung und Analyse der Spannungsverluste während des Dauerbetriebes



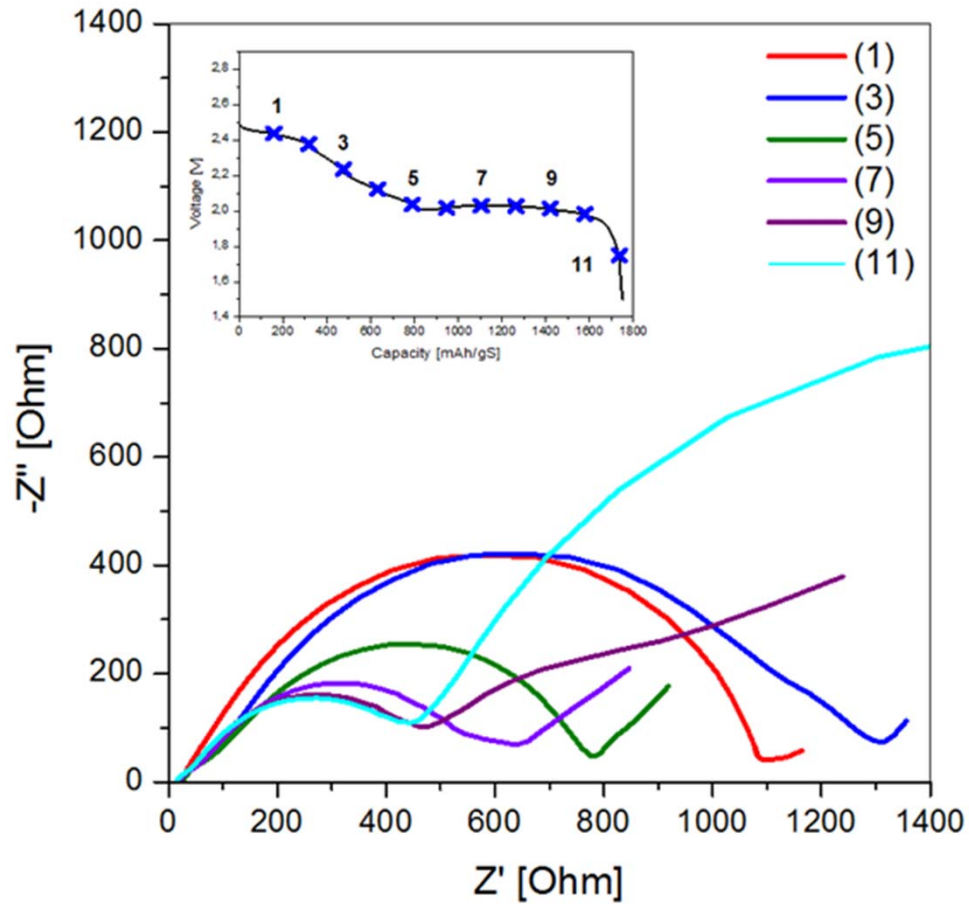
N. Wagner, M. Schulze, T. Kaz, K.A. Friedrich, *Electrochim. Acta* **52** (2007) 2328–2336



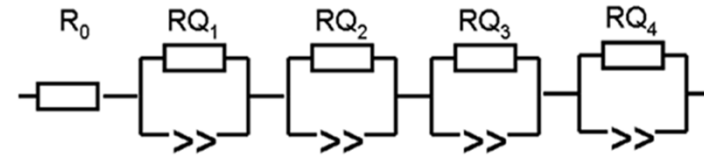
Weitere Anwendungen der Impedanzspektroskopie



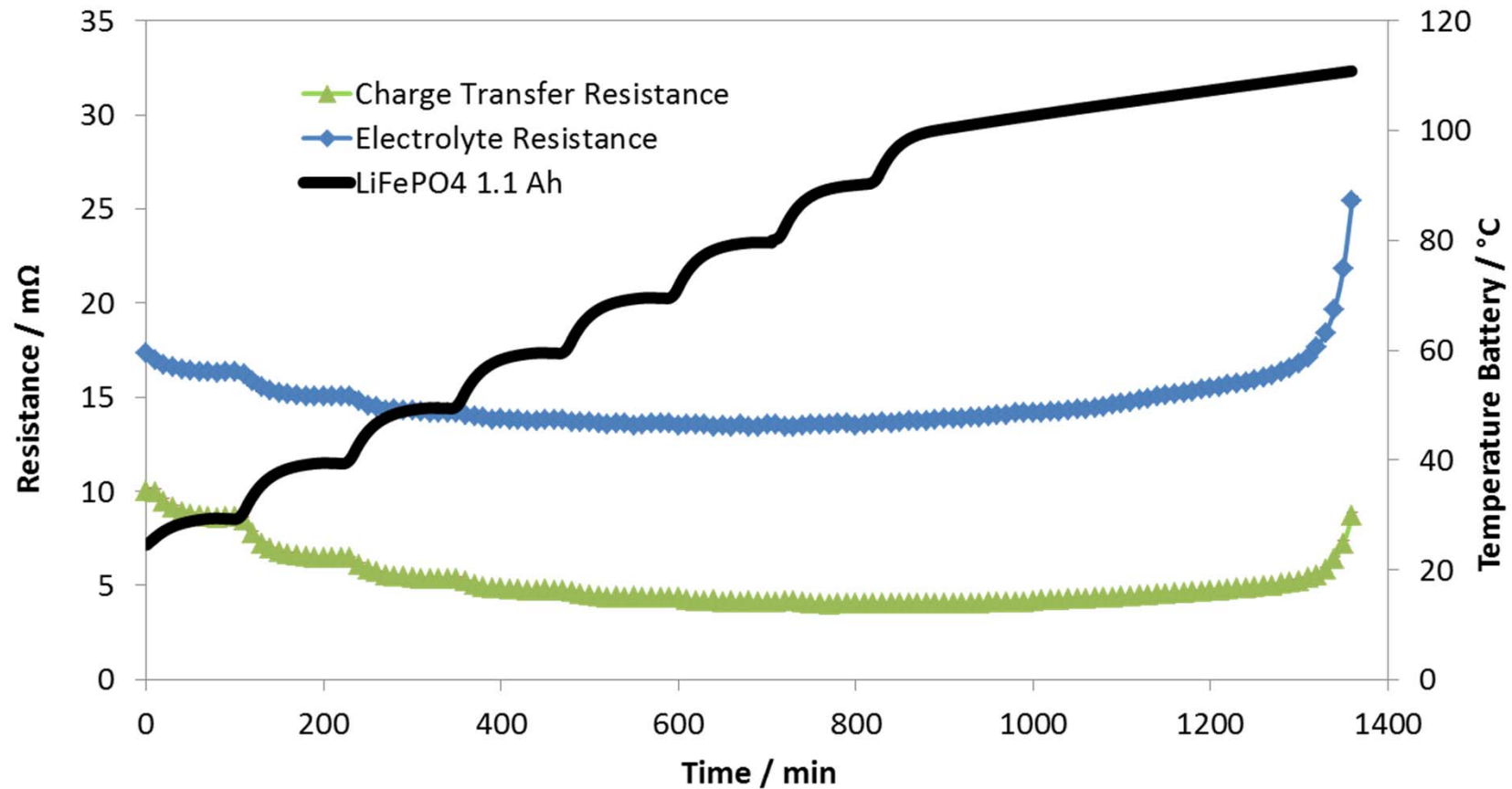
Impedanzmessungen aufgenommen an Li-S Batterie bei verschiedenen Ladezuständen



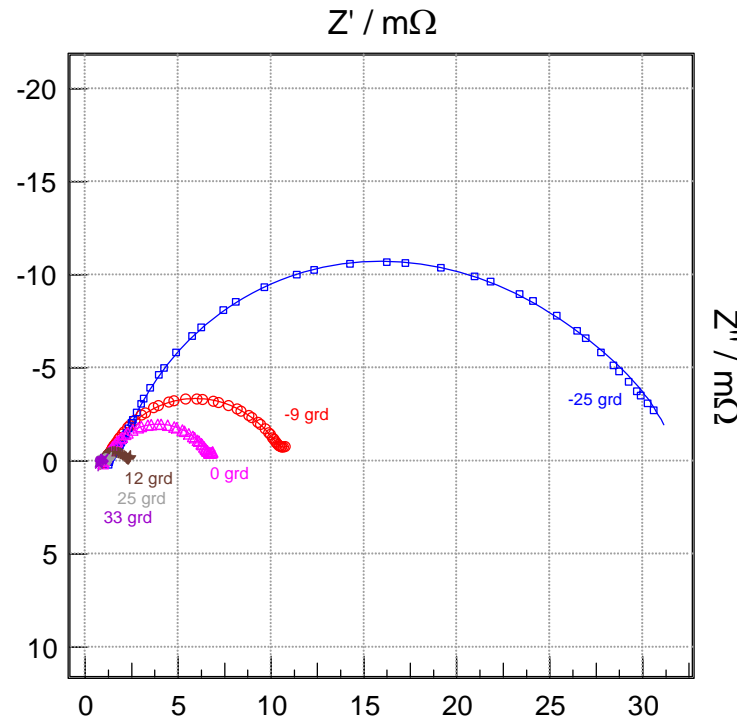
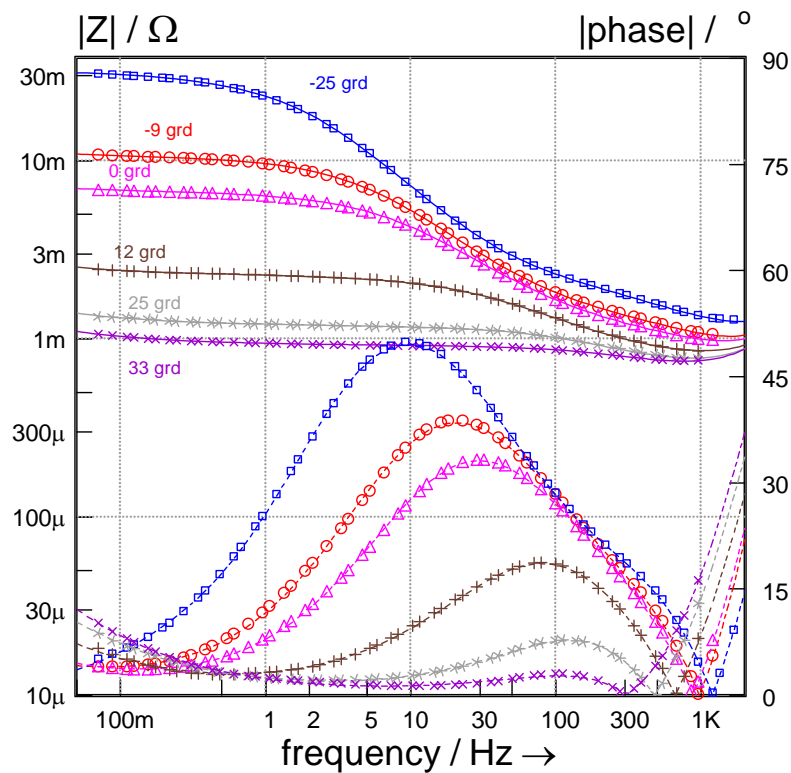
Equivalent electric circuit



Temperaturabhängigkeit von R_{ct} und R_{el} gemessen im adiabatischen Reaktionskalorimeter an einer 18650 LFP-Batterie



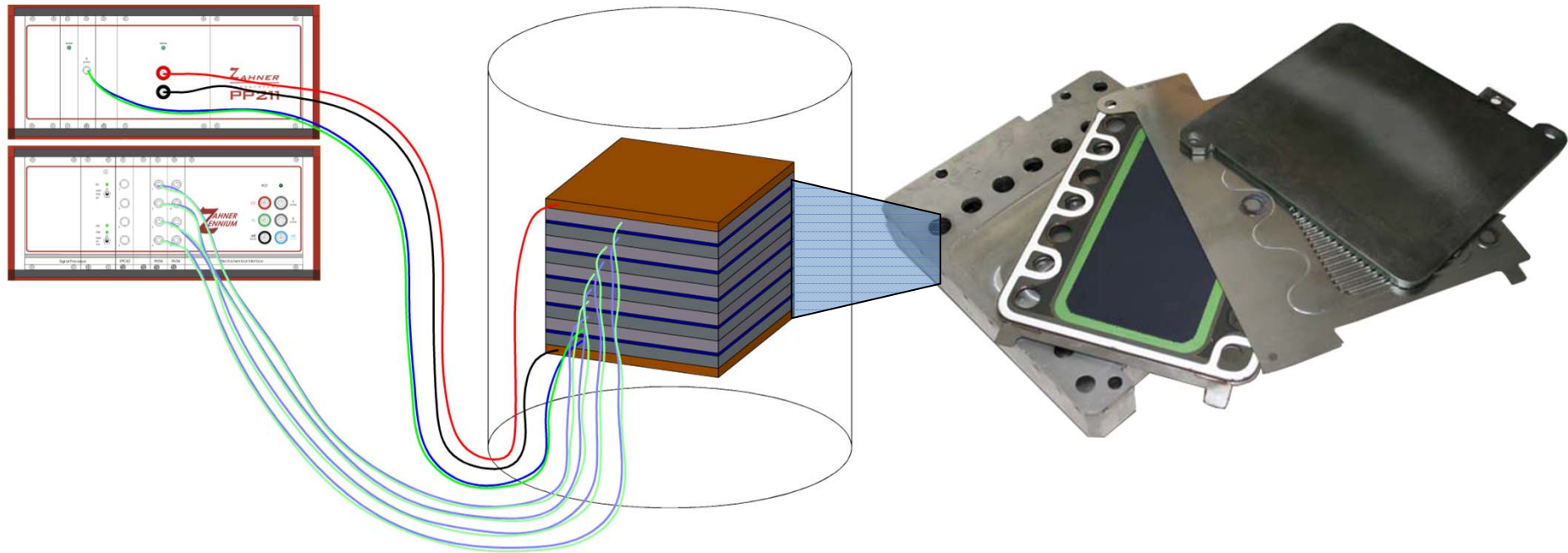
Impedanzmessungen an einer 24 Ah-LIB bei verschiedenen Temperaturen



Versuchsaufbau EIS Messungen an Brennstoffzellenstack



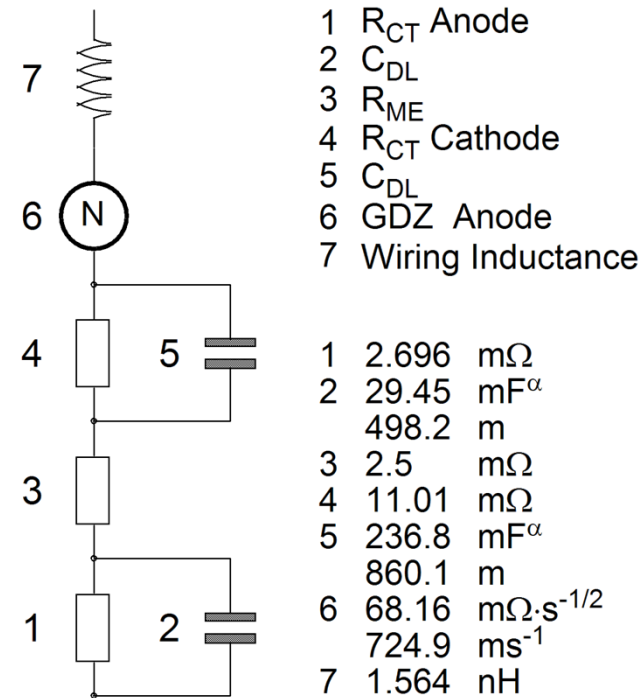
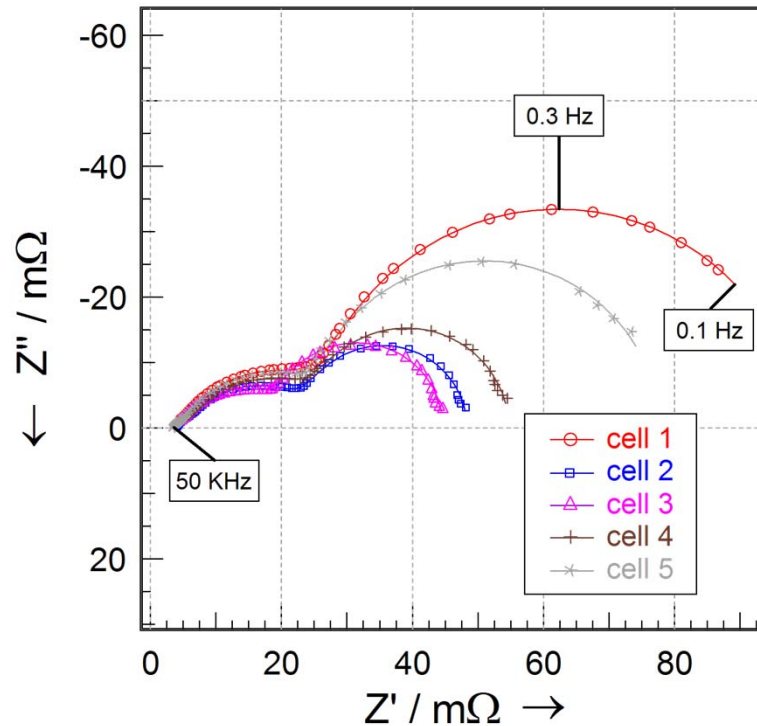
Experimental Set Up of the Synchronous Parallel EIS Measurement and the Short SOFC Stack



On the left: Electrochemical Workstation with synchronous impedance inputs for cell 2-5, on top a slave power potentiostat, connected to the current lines (black & red) of the total stack and to the sense lines of cell 1. In the middle: SOFC short stack. Operation under dry fuel gas (50 % H₂ + 50 % N₂), alternatively 45 % H₂ + 45 % N₂ + 10 % H₂O and air at 750 C°. On the right: components of the stack.

C.A. Schiller, N. Wagner, ISE 2010, Nice, France

Short Stack Cell Impedance Course at OCP



On the left: Nyquist impedance diagram of the five individual cells of the SOFC short stack at OCP. Operation under dry fuel gas (50 % H_2 + 50 % N_2 , no H_2O) and air. Symbols: measurement data, solid lines: model fit. On the right: model used for fitting the SOFC EIS data (parameter values referring to cell 1).



**Vielen Dank für Ihre
Aufmerksamkeit !**

