

Themengebiet: **Elektrochemische Spektroskopietechniken**

Impedanzspektroskopie

Vermessung von Bauteilen mit komplexen Widerständen



Kopfhörer



Batterien



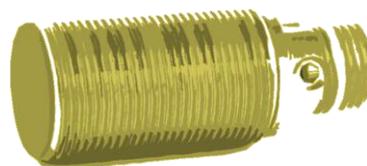
Prozessoren



Superkondensatoren



Printed circuit boards (PCBs)



Sensoren

Lernziele:

1. Komplexe Widerstände erfassen und korrekt beschreiben
2. Messungen mittels Impedanzspektroskopie eigenständig vornehmen
3. Praxisorientierte Anwendung impedanzspektroskopischer Methoden

Antestat:

1. Umfangreiches Wissen aus der Elektrochemie (Doppelschichtmodelle, Diffusion etc.)
2. Physikalische Grundlagen der Impedanz
3. Das Lesen von Impedanzspektren
4. Versuchsablauf

Kolloquium:

1. Theoretisches Verständnis komplexer Widerstände
2. Impedanzverhalten der Spule erkennen und verstehen
3. Impedanzverhalten des Kondensators erkennen und verstehen
4. Vorhersage von Impedanzspektren anhand von Schaltbildern
5. Entwicklung von Schaltbildern aus Impedanzspektren
6. Anwendung impedanzspektroskopischer Methoden in der Praxis

Verwendete Abkürzungen und Indizes

PCB	Printed circuit board; Dt. Leiterplatte oder Platine
R	Ohmscher Widerstand in Ω
Z	Impedanz in Ω
FRA	Frequenzresponsiver Analysator
U_m oder U_{\max}	Spannungsamplitude in V
I_m oder I_{\max}	Stromamplitude in A
f	Frequenz in Hz
ω	Kreisfrequenz
t	Zeit in s
L	Induktivität einer Spule in H (<i>Henry</i>) (Gleichzeitig das Symbol für die Spule in technischen Zeichnungen)
C	Kapazität eines Kondensators in F (<i>Farad</i>) (Gleichzeitig das Symbol für den Kondensator in technischen Zeichnungen)
q	Ladung in C (<i>Coulomb</i>)
Z'	Realteil der Impedanz
Z''	Imaginärteil der Impedanz
Z_L	Impedanz einer Spule
Z_C	Impedanz eines Kondensators
φ	Phasenverschiebung in $^\circ$
i	$\sqrt{-1}$
LED	Light-Emitting Diode

1. Einleitung

Impedanzspektroskopische Methoden sind ein mächtiges Werkzeug um elektronische Bauteile und elektrochemische Zellen zu untersuchen. Sie können ferner genutzt werden, um biologische Zellen, Halbleitermaterialien oder sogar Gehirnströme zu messen.

Der Vorteil der Impedanzspektroskopie liegt darin, dass äußerst geringe Wechselströme mit einer geringen Spannungsamplitude an das zu untersuchende Objekt angelegt werden. Da die Amplitude der Spannung zwischen 5 mV und 10 mV liegt, können auch Bauteile oder biologische Gewebeproben vermessen werden, die bei anderen spektroskopischen Methoden geschädigt werden.

Das Wort Impedanz kommt aus dem lateinischen von dem Wort *impedire*, welches übersetzt hindern bedeutet. Die Impedanz beschreibt den Widerstand (= Hindernis), der auftritt, wenn ein Wechselstrom mit einer definierten Frequenz (f) durch ein Objekt strömt. Im Gegensatz zum ohmschen Widerstand (R), wird die Impedanz (Z) folglich nicht im Gleichstrom, sondern im Wechselstrom gemessen.

Aufgrund der vielfältigen Anwendbarkeit der Impedanzspektroskopie, gibt es eine Vielzahl an Publikationen und weiterführender Literatur mit einer großen Anzahl von potentiellen Anwendungen [1-4]. Daher soll dieser Versuch lediglich als Einführung in das Feld der Impedanzspektroskopie verstanden werden.

2. Messaufbau

Für die Messung wird ein Potentiostat benötigt, welcher mit einem frequenzresponsiven Analysator (engl. *Frequency response analyzer; FRA*) ausgestattet ist. Dieser Analysator kann sowohl die Phasenverschiebung zwischen der angelegten Spannung und dem resultierenden Strom, als auch die Amplitude des resultierenden Stromes messen. Warum diese Eigenschaft des FRA von entscheidender Bedeutung ist, verstehen wir im nächsten Kapitel.

Die Messung der Impedanz kann im 2-Elektrodenaufbau oder auch im 3-Elektrodenaufbau stattfinden. Darüber hinaus werden keine weiteren Instrumente benötigt.

3. Physikalische Grundlagen [1-5]

Wird durch einen Potentiostaten eine Wechselspannung der Form:

$$U(t) = U_m \cdot \cos(\omega \cdot t) \text{ mit } \omega = 2\pi \cdot f$$

(Anmerkung: Man soll sich an dieser Stelle in Erinnerung rufen, dass ein Wechselstrom eine bestimmte Frequenz f und eine Auslenkungsspannung U_m hat. Im Haushalt entspricht dies 50 Hz bei 230V.)

an ein Bauteil angelegt, so erhält man einen Strom der Funktion:

$$I(t) = I_m \cdot \cos(\omega \cdot t)$$

Der fließende Strom wird in vielen Fällen nur durch ohmsche Widerstände bestimmt:

$$I(t) = \frac{U_m \cdot \cos(\omega \cdot t)}{R} \text{ mit } I_m = \frac{U_m}{R} \text{ (Ohmsches Gesetz)}$$

Diese Formel mag allerdings nur bei sehr einfachen Schaltungen gelten, wobei sich der Spannungsverlauf und der Stromverlauf wie in Abb. 1 verhalten werden.

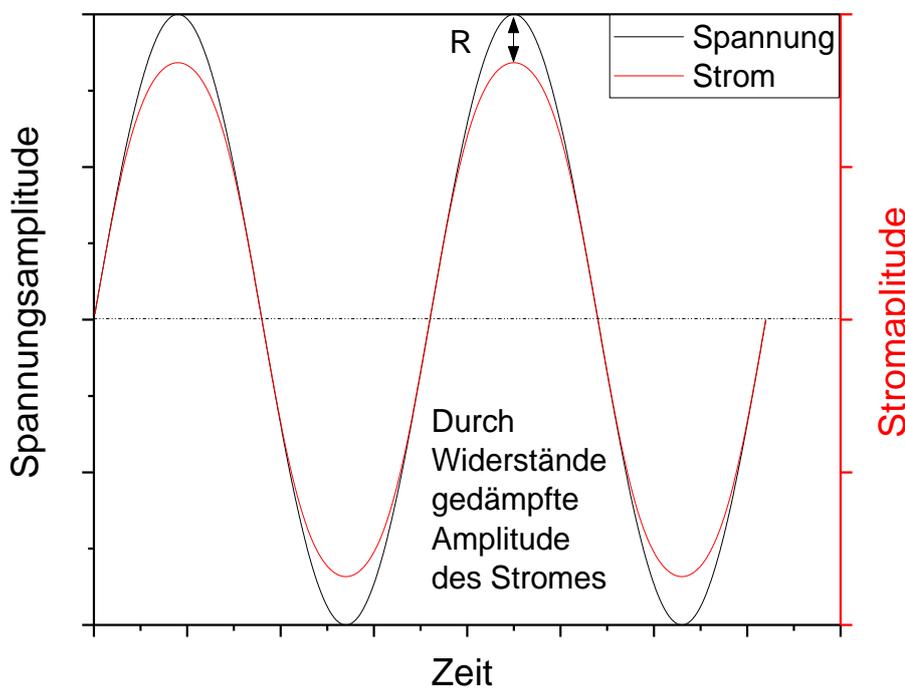


Abbildung 1 Zeitlicher Strom- und Spannungsverlauf in einem Stromkreis mit Wechselspannung, welcher nur durch einen Widerstand ($R > 1 \Omega$) bestimmt wird.

In einem Wechselstromkreis wird zwischen Ohm'schen Widerständen und Wechselstromwiderständen (auch Blindwiderständen) unterschieden. Während sich die Phase des Wechselstroms in einem ohmschen Widerstand nicht ändert, verschiebt sich die Phase des Stromes an einer Spule oder an einem Kondensator.

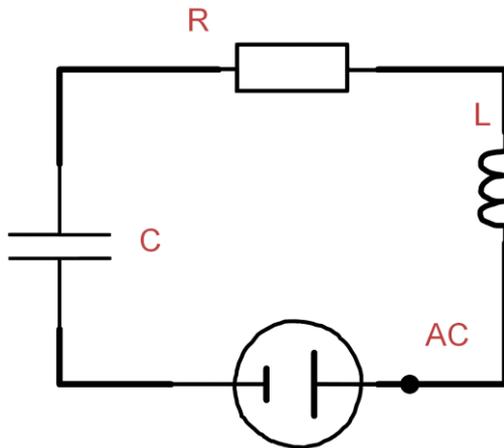


Abbildung 2 Schaltbild in der ein Wechselstrom (AC) an eine Spule (L), einen Kondensator (C) und einen Widerstand (R) angelegt wird. (Diese Schaltung wird auch RLC-Schwingkreis genannt)

Möchte man die Impedanz eines Stromkreises mit den drei Hauptbauteilen Widerstand, Kondensator und Spule bestimmen so kann die sinusoidale Generatorspannung

$$U(t) = U_m \cdot \cos(\omega \cdot t)$$

unter Anwendung der Kirchhoffschen Maschenregel mit den Bauteilen verknüpft werden:

$$U_m \cdot \cos(\omega \cdot t) - L \cdot \left(\frac{dI}{dt}\right) - R \cdot I - \frac{q}{C} = 0$$

"Spannungsfunktion – Spule – Widerstand – Kondensator = 0"

Um den Gesamtausdruck zu lösen, kann statt der Stromstärke das Differential der Ladung nach der Zeit eingesetzt werden, sodass sich folgende Differentialgleichung für die Beschreibung des Stromkreises ergibt:

$$L \cdot \left(\frac{d^2q}{dt^2}\right) + R \cdot \left(\frac{dq}{dt}\right) + \frac{1}{C} \cdot q = U_m \cdot \cos(\omega \cdot t)$$

(Anmerkung: Das Lösen der Differentialgleichung wird an dieser Stelle nicht weiter ausgeführt, stattdessen wird eine Phasenverschiebung φ eingeführt, in welche der einzelne Einfluss eines jeden Bauteils ausfaktorisiert wird.)

Nach Lösen der Differentialgleichung ergibt sich für die Beschreibung des Stromkreises folgender Ausdruck, wobei φ die Phasenverschiebung, in der sich die Widerstände der einzelnen Bauteile befinden, beschreibt:

$$\tan \varphi = \frac{Z_L - Z_C}{R}$$

(Anmerkung: Qualitativ beschrieben zeigt sich hier, dass Z_L und Z_C nicht nur Widerstände sind, sondern sie geben eine Phasenverschiebung vor. R gibt nur die Dämpfung der Amplitude an)

$$I = I_m \cdot \cos(\omega \cdot t \pm \varphi)$$

(Das Vorzeichen wird hier erstmal vernachlässigt, da es von $\tan \varphi$ abhängt, später kommen wir darauf zurück)

In der Formel muss nun I_m durch die maximale Spannung U_m wie bereits oben gezeigt ersetzt werden, da der Potentiostat eine Spannung anlegt, die Stromstärke jedoch erst durch den Spannungsabfall an Widerständen folgt.

Damit ergibt sich für die Beziehung zwischen Spannung und Stromstärke analog zum Ohmschen Gesetz (s.o; Abb 1) unter Einführung der Gesamtimpedanz Z :

$$I_m = \frac{U_m}{\sqrt{R^2 + Z_L^2 - Z_C^2}} = \frac{U_m}{Z}$$

Die reine Gesamtimpedanz ergibt sich demnach als:

$$Z = \sqrt{R^2 + Z_L^2 - Z_C^2}$$

Aus diesen Beziehungen lässt sich nun die Stromstärke als Funktion der Wechselstromspannung, der Impedanz und der Frequenz formulieren:

$$I = \frac{U_m}{Z} \cdot \cos(\omega \cdot t \pm \varphi) (!)$$

(Anmerkung: Diese Formel enthält das Schlüsselverständnis zur Impedanz, da sie die Gesamtgröße der Impedanz Z und die Phasenverschiebung φ enthält und diese Größen miteinander verknüpft. Leider reicht diese einfache Beschreibung der Impedanz analog zum ohmschen Widerstand nicht aus, sodass Z für ein umfassendes Verständnis zerlegt werden muss.)

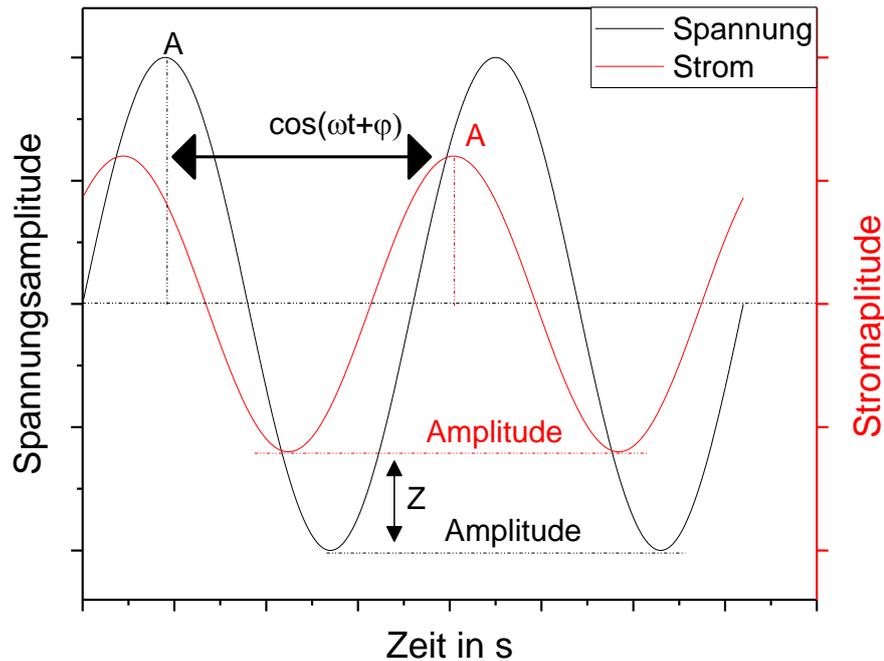


Abbildung 3 Zeitabhängiger Spannungs- und Stromverlauf in einem System, welches durch Impedanz einen phasenverschobenen Stromverlauf besitzt. Weiterhin wird die Amplitude des Stromes durch einen „realen“ Widerstand gedämpft.

Die Impedanz lässt sich nach einiger Überlegung als komplexe vektorielle Größe verstehen. Man rufe sich dazu die Beziehung von $\tan \varphi$ vor Augen. Während ein Teil der Gesamtimpedanz einen klassischen ohmschen Widerstand (R) angibt, die im folgendem als Realteil der Impedanz bezeichnet wird, kann auch ein Imaginärteil der Impedanz beobachtet werden. Die gesamte Impedanz wird aus einem Realteil und einem Imaginärteil „aufgespannt“, bei dem φ der Winkel zwischen Realteilvektor und dem Vektor der gesamten Impedanz ist. Als Erläuterung soll dazu ein Schaubild dienen. Die verwendete Schaltung in dem Schaubild entspricht dabei, die der Herleitung.

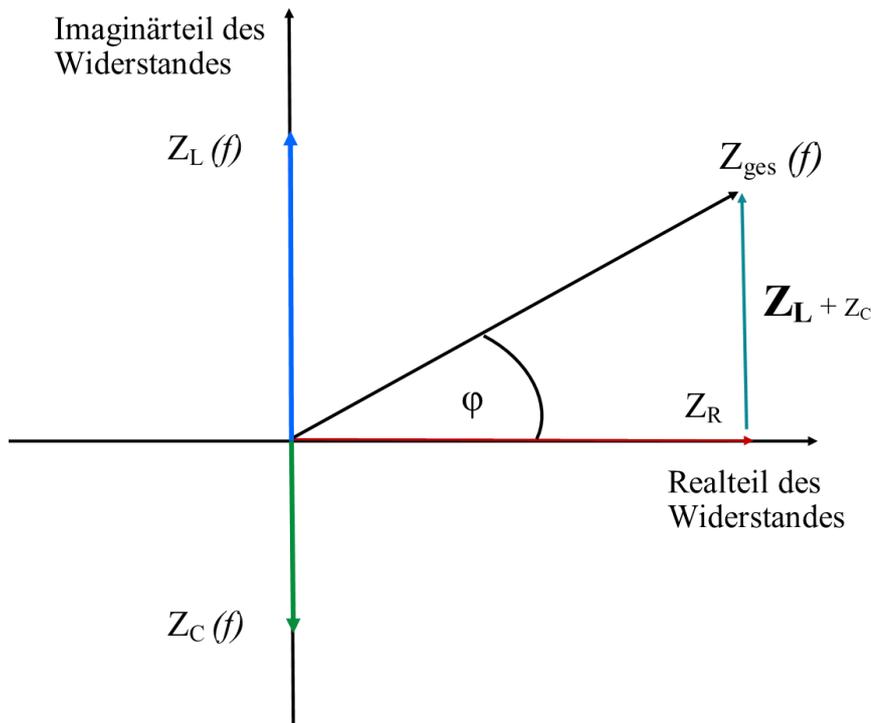


Abbildung 4 Vektorielle Darstellung von Realteil und Imaginärteil des Widerstandes mit einem Widerstand Z_R , einer Spule Z_L und einem Kondensator Z_C . Hierbei ist der Phasenwinkel φ positiv, da die Impedanz der Spule bei der in diesem Schaubild angelegten Frequenz f größer ist, als die des Kondensators. (Dieses Bild behandelt den Zustand bei hohen Frequenzen)

Im Falle eines reinen Widerstandes in dieser Schaltung ist Z_R nicht von der Frequenz abhängig, in komplexeren Schaltungen kann der Realteil des Widerstandes jedoch frequenzabhängig werden. Dies wird an späterer Stelle besprochen. Da Spulen und Kondensatoren jedoch frequenz-responsive Bauteile sind, vermag eine Absenkung der angelegten Wechselstromfrequenz die Impedanz der Schaltung stark beeinflussen.

Die Frequenzabhängigkeit der Bauteile lässt sich mit einiger Überlegung qualitativ verstehen:

- 1.) Der reine ohmsche Widerstand besitzt keine Frequenzabhängigkeit.

- 2.) Die Spule ist lediglich ein gewickelter Draht. Daher verhält sich eine Spule bei Gleichstrom/ kleinen Frequenzen wie ein idealer ohmscher Widerstand. Die Impedanz entspricht dabei nur dem Widerstand des Metalles. Bei hohen Frequenzen wirkt nach dem Lenzschen Gesetz die Induktivität der Stromrichtung entgegen. Da das Magnetfeld sich immer wieder auf- und abbaut, hindert es den Strom am Fließen und erzeugt somit einen Widerstand. Eine unendlich hohe Frequenz würde den Stromkreis vollständig unterbrechen.

3.) Der Kondensator kann bei Gleichstrom als Unterbrechung des Stromkreises verstanden werden, daher kann dann durch den Kondensator kein Strom fließen. Bei kleinen Frequenzen sind die Kondensatorplatten relativ schnell mit Ladung besetzt. Um weitere Ladung auf den Kondensator zu bringen, muss ein hoher Widerstand überwunden werden. Bei hohen Frequenzen können die Kondensatorplatten schnell und ohne Widerstand geladen und entladen werden. Spule und Kondensator verhalten sich folglich in einem Wechselstromkreis komplementär zueinander. Aus diesem Wissen heraus lassen sich die Impedanzen von Spule und Kondensator frequenzabhängig beschreiben:

(Anmerkung: Man soll sich im Folgenden nicht durch das „i“ als definierendes Element einer komplexen Zahl abschrecken lassen, das „i“ dient dazu die komplexe Zahlenebene (Imaginärteil) aufzuspannen. Man halte sich Vorlesungen der Mathematik vor Augen, in welchen i als $\sqrt{-1}$ definiert wird.)

Kondensator (mit C als Kapazität):

$$Z_C = -\frac{i}{\omega \cdot C}$$

Spule (mit L als Induktivität):

$$Z_L = i \cdot \omega \cdot L$$

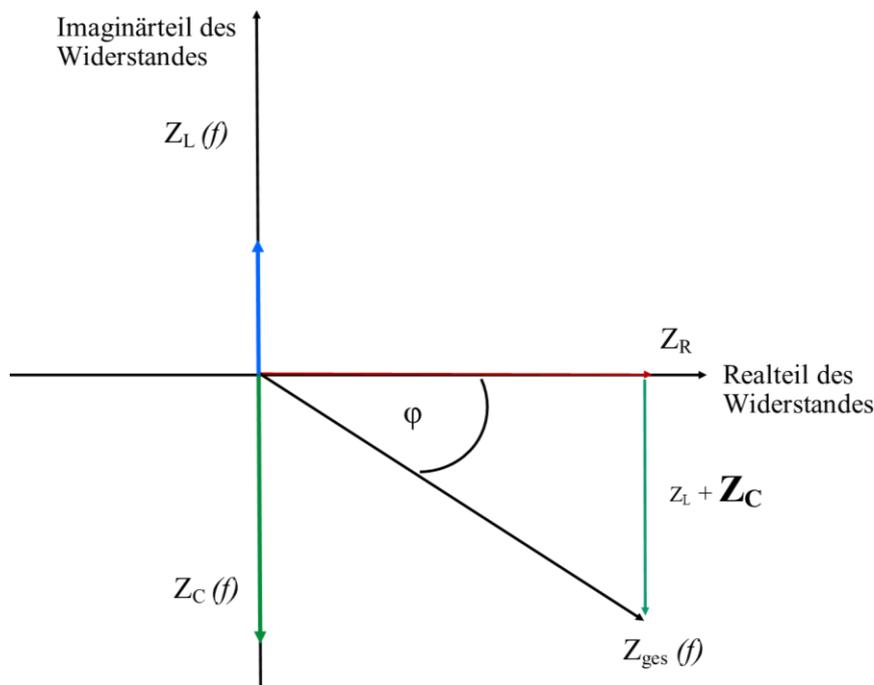


Abbildung 5 Vektorielle Darstellung von Realteil und Imaginärteil des Widerstandes mit einem Widerstand Z_R , einer Spule Z_L und einem Kondensator Z_C . Hierbei ist der Phasenwinkel φ negativ, da die Impedanz des Kondensators bei der in diesem Schaubild angelegten Frequenz f größer ist, als die der Spule. (Dieses Bild behandelt den Zustand bei niedrigen Frequenzen)

Aus der komplexen Notation ergeben sich einige Vorteile, so ist es möglich den Imaginärteil vom Realteil des Widerstandes zu trennen. Außerdem lassen sich verschiedene Notationen ineinander überführen.

Wir stellen fest, dass sich die Impedanz aus einem Realteil und einem Imaginärteil zusammensetzt. Es gilt:

$$Z = Z' + i \cdot Z''$$

Da, die Impedanz eine vektorielle Größe ist, gibt der Betrag der Impedanz die Länge des Vektors an. Dieser Vektor wird Größenordnung der Impedanz $|Z|$ (in einigen Büchern auch Z_0 oder Magnitude) genannt. Er berechnet sich wie folgt:

$$|Z|^2 = (Z')^2 + (Z'')^2$$

Durch diese Umformung lässt sich die Impedanz auch in der eulerschen Notation beschreiben:

$$Z = |Z| \cdot e^{i \cdot \varphi}$$

4. Anwendung in der Praxis

Die Impedanz einer Schaltung lässt sich nun durch eine große Anzahl verschiedener Graphen darstellen. Jede Darstellung hat ihre individuellen Vorteile und Nachteile. Eine Variante der Darstellung ist der Nyquist-Plot. In diesem wird Z' gegen $-Z''$ (Man beachte hier insbesondere das negative Vorzeichen) aufgetragen. Der Nyquist Plot entspricht den bereits gezeigten Abbildungen. Als Besonderheit im Nyquist-Plot ist jedoch die Y-Achse an der X-Achse durch das Einführen des Minuszeichens vor dem Imaginärteil der Impedanz gespiegelt. Im Folgenden wird eine reale elektrochemische Zelle gezeigt, die folgendermaßen aufgebaut ist:

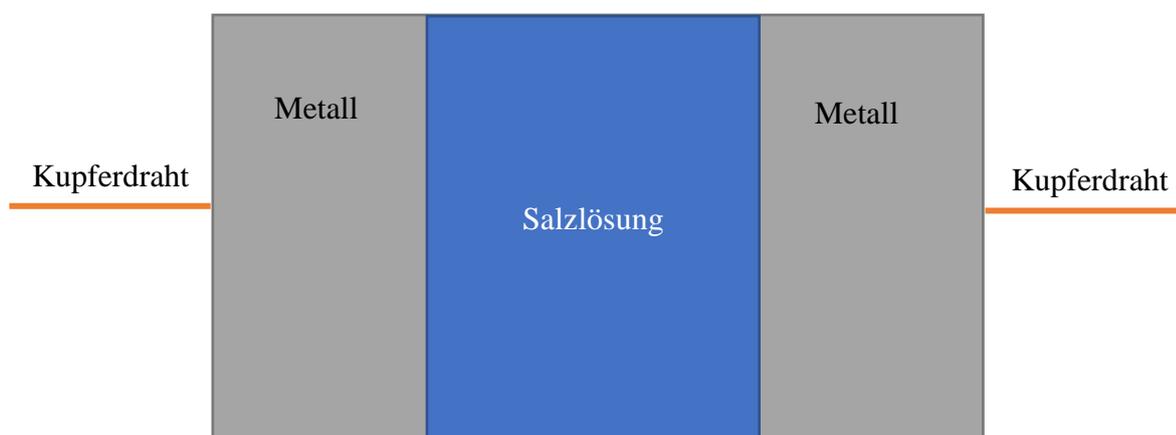


Abbildung 6 Darstellung einer einfachen elektrochemischen Zelle mit einer Salzlösung zwischen zwei Metallelektroden.

Nun wird die Impedanz dieser Zelle zwischen einem 10 mHz und 1 MHz gemessen. Im Nyquistplot fällt direkt auf, dass wir die Impedanz nicht als Funktion der angelegten Frequenz sehen. Ohne Vorwissen ist uns es also nicht möglich das Spektrum zu interpretieren. Wissen wir allerdings einiges über unsere Schaltung können wir versuchen das Spektrum zu interpretieren.

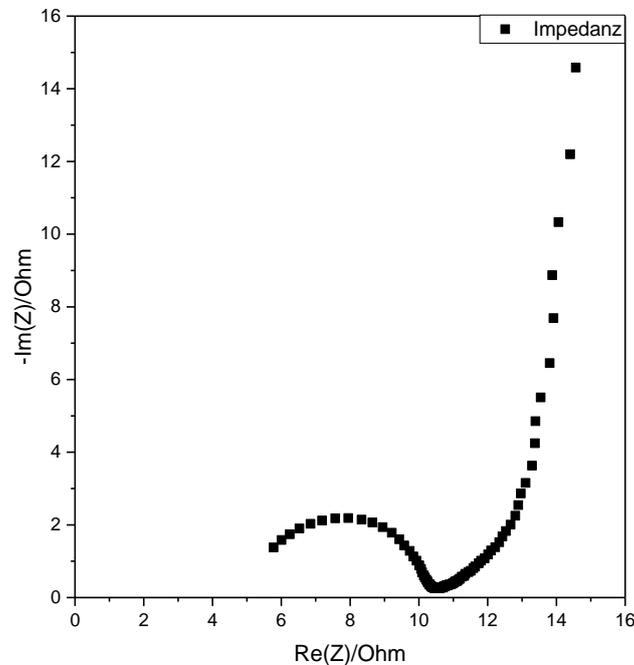


Abbildung 7 Nyquistplot der Impedanz einer Elektrolytlösung zwischen zwei Elektroden. Der Frequenzbereich der Messung wurde zwischen 10 mHz und 1 MHz gewählt.

Einen Teil der Schaltung können wir mit unserem bisherigen Wissen verstehen, für den Rest wird noch ein tieferes Verständnis benötigt, welches während des Praktikumsversuches ausgearbeitet werden soll. Zwischen 12 und 15 Ohm auf der Realteilachse steigt der imaginäre Widerstand senkrecht an. Dieses Verhalten kommt uns aus unseren bisherigen Anschauungen bekannt vor. Es muss sich um eine Spule oder einen Kondensator handeln. Frage zum Beantworten: Um was handelt es sich? (*Auflösung folgt im Text*)

Unter Beachtung des Vorzeichens stellen wir fest, dass es sich um einen Kondensator handeln muss. Außerdem können wir nun die Frequenzen zuordnen: Wir haben gelernt, dass niedrige Frequenzen bei einem Kondensator zu hohen Impedanzen führen. Daher erkennen wir, dass von oben rechts kommend die Frequenz nach unten hin ansteigt. Unten links muss die Frequenz also maximal sein. Über die gesamte Messung befinden wir uns im negativem Teil, also im kapazitiven Bereich, den Verlauf zwischen 6 Ohm und 12 Ohm auf der Realteilachse vermögen wir aber noch nicht zu erklären.

Schauen wir uns nun eine andere Auftragungsform an, den Bodeplot. Bei diesem fällt direkt auf, dass die X-Achse die Frequenz in logarithmischer Auftragung enthält. Der Plot besitzt gleichzeitig zwei Y-Achsen. Als erste Y-Achse dient der Betrag der Impedanz (*Also die Länge des Impedanzvektors*), als zweite Y-Achse dient die Phasenverschiebung φ . Wenn wir nun das Spektrum in Abb. 8 betrachten, fällt auf, dass der Betrag der Impedanz bei niedrigen Frequenzen am höchsten ist. Die Phase ist bei diesen Frequenzen stark negativ (-80°) verschoben. Sofort erkennen wir im Niederfrequenzbereich, dass in der untersuchten Schaltung ein Kondensator sein muss (*Wir erinnern uns an $\tan \varphi$*). Die Phase verschiebt sich mit steigenden Frequenzen gegen null, nur um bei hohen Frequenzen wieder anzusteigen und bei sehr hohen Frequenzen auf null abzusinken. Wir vermuten also, dass wir bei ~ 100.000 Hz ein weiteres kapazitives Element sehen. Der Betrag der Impedanz gibt uns hier wenig Aufschluss. Er fällt zwar zu Beginn sehr stark ab, zeigt aber später keine starke Veränderung, sondern sinkt nur sehr langsam auf null ab.

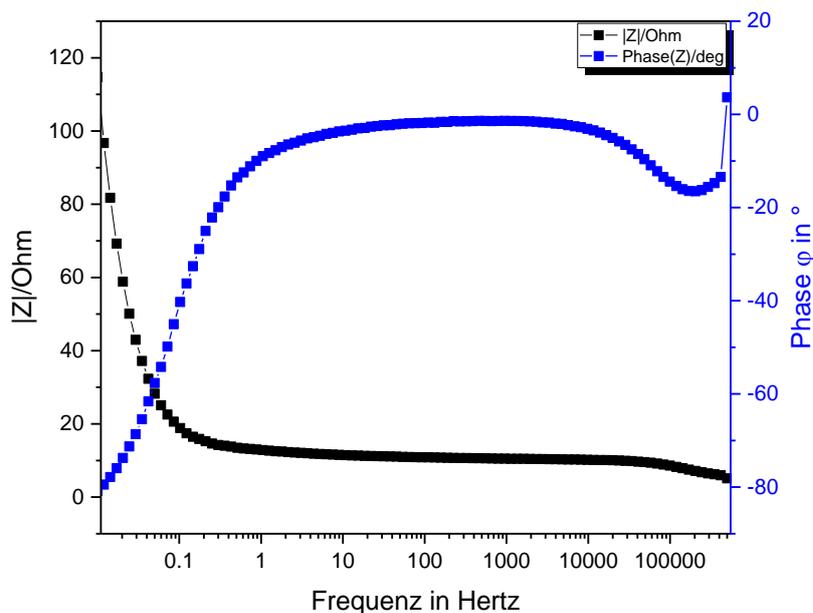


Abbildung 8 Bodeplot einer Elektrolytlösung zwischen zwei Elektroden (vgl. Abb 6).

5. Auswertung und Interpretation von Impedanzspektren

Die Auswertung von Impedanzspektren erfolgt mit der Hilfe von Schaltbildern. Betrachtet man das Impedanzspektrum eines Printed Circuit Board (PCB) oder eines Kopfhörers, so hat man eine eindeutige Schaltung vor Augen, in welcher die Ursache der Impedanz liegt. Man kann mittels Impedanzspektroskopie bei solchen Bauteilen also bis zu einem gewissen Grad „Reverse-Engineering“ betreiben.

Ein wichtiges Beispiel der Anwendung von Impedanz ist z.B. die Spezifikation von Kopfhörern. Während mobile Kopfhörer, die an Mobiltelefonen betrieben werden, möglichst eine geringe Impedanz haben sollten, um wenig Strom zu verbrauchen, haben professionelle Studiokopfhörer eine sehr hohe Impedanz, um ein gutes Signal zu Rauschverhältnis (*Mit speziellen Vorverstärkern*) zu generieren. Die Messung zur Herstellerangabe der Impedanz eines Kopfhörers findet bei 1000 Hz statt. Die meisten Kopfhörer besitzen bei einem Kilohertz eine Impedanz zwischen 30 Ω und 400 Ω . Die grundlegende Schaltung, der die Schallwandler der Kopfhörer folgen ist dabei sehr ähnlich zu der des RLC-Schwingkreises in Abb. 2. Aus den gemessenen Spektren können dann die verwendeten Bauteile wie Spule oder Kondensator hinsichtlich ihrer Induktivität und ihrer Kapazität spezifiziert werden.

Betrachtet man elektrochemische Systeme, so ist die Stromstärke in Abhängigkeit der Spannung eines elektrochemischen Prozesses durch die Diffusion, Konzentrationsgradienten, die Kinetik der Einzelreaktionen, Adsorption und Elektronendurchtritt (Butler-Volmer-Kinetik) bestimmt. Nur reine Ohm'sche Widerstände wie der Elektrolytwiderstand und der Durchtrittswiderstand sind hierbei frequenzunabhängig. Die anderen Wechselstromwiderstände wie z.B. die Beladung der Doppelschicht sind frequenzabhängig und als komplexer Anteil des Widerstandes folglich Impedanzen.

Zur Auswertung der Messung elektrochemischer Systeme wird ein Ersatzschaltkreis aufgestellt, der die gemessene Frequenzabhängigkeit möglichst gut wiedergibt. Es muss jedoch daraufhin gewiesen werden, dass ein elektrochemisches oder gar ein biologisches System nicht durch einen Schaltkreis simplifiziert werden kann. So können einzelne Aspekte wie die Doppelschichtkapazität einer Metallelektrode berechnet werden, die gesamte Zelle lässt sich mit einem Ersatzschaltbild dennoch nur in einer ersten Näherung beschreiben.

6. Aufgabenstellungen

- 1.) Spannen Sie das Bauteil X (*Bekommen Sie vom Assistenten*) in die Polschuhe ein und vermessen Sie die Impedanz des Bauteils. Um welches Bauteil handelt es sich? Begründen Sie kurz!
- 2.) Bauen Sie die vom Assistenten bereitgestellten Schaltungen nach und vermessen Sie diese.
- 3.) Vermessen Sie die LED bei 0 V und bei 2 V. Was beobachten Sie? Welche Erklärung haben Sie für diese Beobachtung?
- 4.) Vermessen und vergleichen Sie die zwei Kopfhörer, die Ihnen bereitgestellt werden. Was fällt Ihnen auf? Überlegen Sie sich aus Ihren vorherigen Beobachtungen ein Ersatzschaltbild für die Kopfhörer! Vergleichen Sie mit dem reinen Schallwandler eines Kopfhörers.
- 5.) Vermessen Sie den Superkondensator, erklären Sie den Verlauf und berechnen Sie die Kapazität des Kondensators.

7. Protokoll

- 1.) Recherchieren Sie eine Anwendung für die Impedanzspektroskopie und leiten Sie das Protokoll mit dieser möglichen Anwendung ein. Nennen Sie Vorteile und Grenzen für diesen Fall.
- 2.) Stellen Sie die Impedanzspektren aus [6.] in aufbereiteter Form dar, erklären Sie die Spektren frequenzabhängig und nehmen Sie weitere gewünschte Auswertungen aus [6.] vor.
- 3.) Stellen Sie ein mögliches Ersatzschaltbild (*Setzen Sie für R , L und C qualitative Werte zwischen 1 und 10 ein.*) für die Spektren in Abb. 6-8 auf. Erklären Sie den Verlauf des Spektrums mit der Wahl ihrer Komponenten frequenzabhängig. (*Beachten Sie die Kirchhoffschen Gesetze!*)

8. Literatur

- [1] E. Barsoukov, J.R. Macdonald, Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications, John Wiley & Sons 2005.
- [2] C. Hamann, A. Hamnett, W. Vielstich, Electrochemistry. 2007, Weinheim: Wiley. XVIII.
- [3] A. Hillman, Instrumentation and Electroanalytical Chemistry, Encyclopaedia of Electrochemistry, 230.
- [4] F. Scholz, Electroanalytical methods, Springer 2010.
- [5] P.A. Tipler, G. Mosca, Physics for scientists and engineers, Macmillan 2007.