

Electrochemical Impedance Spectroscopy

Mithilfe der elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) lassen sich frequenzabhängige elektrische und elektrochemische Phänomene von

Stoffen durch Impedanzmessung in einem Frequenzbereich analysieren. Das Verfahren ist auf fast jedes physikochemische System anwendbar und wird beispielsweise bei Untersuchungen von Brennstoffzellen, biomolekularen Wechselwirkungen, Mikrostrukturen, Korrosion, biomedizinischen Systemen, Halbleitern, Festkörpern, Sensoren, Batterien, elektrochemischen Kondensatoren, Dielektrika, Beschichtungen, elektrochromen Materialien, elektrochemischen Zellen, Massenstrahl- oszillatoren und biologischen Geweben sowie in der analytischen Chemie und in der Bildgebung verwendet.

Wegen der weiten Verbreitung findet auf diesem Gebiet eine dynamische Entwicklung statt: Annähernd alle 4–5 Jahre verdoppelt sich die Zahl einschlägiger Publikationen. Im Jahr 2006 wurden mehr als 1200 Arbeiten über Anwendungen der Impedanzspektroskopie veröffentlicht.

Ein erstes Symposium zum Thema EIS wurde 1989 in Bombannes (Frankreich) abgehalten. Es folgten Konferenzen in Santa Barbara (Kalifornien, 1992), Ysermonde (Belgien, 1995), Angra do Reis (Brasilien, 1998), Marilleva (Italien, 2001), Cocoa Beach (Florida, 2004) und Argelès-sur-Mer (Frankreich, 2007). Das 8. Treffen ist für 6.–11. Juni 2010 in der Algarve (Portugal) geplant. Die jeweiligen Tagungsberichte, die in *Electrochimica Acta* veröffentlicht wurden, sind wertvolle Quellen, die die Entwicklung auf dem Gebiet EIS innerhalb von drei Jahren zusammenfassen.

Mark E. Orazem, Professor für Chemieingenieurwesen an der University of Florida in Gainesville, Mitglied der Electrochemical Society (ECS), künftiger Präsident der International Society of Electrochemistry (ISE), Mitherausgeber des *Journal of the Electrochemical Society* und Organisator des 6. Internationalen Symposiums über EIS, und Bernard Tribollet, Forschungsdirektor am Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Associate Director des Laboratoire Interfaces et Systèmes Electrochimiques an der Université Pierre et Marie Curie und Mitglied der ECS und ISE, leiten beide auch Kurse über Impedanzspektroskopie.

Ihr Buch, der letzte Band in der Reihe „Electrochemical Society Series“ von Wiley, ist eher eine Zusammenstellung allgemeiner Grundlagen als eine detaillierte Beschreibung von Anwendungen. Wer sich für Letzteres interessiert, kann möglicherweise über die Literaturhinweise am Ende des Buchs zu den gewünschten Informationen gelan-

gen. Das Buch kann als Nachschlagewerk und als Lehrbuch für Wissenschaftler und Ingenieure verwendet werden. Da an Universitäten in der Regel nur kleine Kurse, selten forlaufende Vorlesungen über Impedanzspektroskopie angeboten werden, haben die Autoren darauf geachtet, dass ihr Buch sowohl zum selbstständigen Lernen als auch als Begleittext an Universitäten verwendet werden kann.

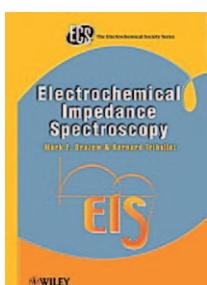
Das Buch ist in sieben Teile untergliedert. In einem Vorwort wird der Inhalt kurz zusammengefasst. Es folgt ein ausführlicher Überblick über die Geschichte der EIS. Von Oliver Heavisides Beschreibung des Verhaltens von elektrischen Stromkreisen mithilfe der Laplace-Transformation im Jahr 1872 bis zu aktuellen Techniken sind alle wichtigen Entwicklungen chronologisch erfasst.

Der 1. Teil, „Background“, umfasst die Kapitel 1–6. Hier werden Variablen, Differentialgleichungen, statistische Methoden, elektrische Schaltkreise, die Elektrochemie und elektrochemische Geräte behandelt. Die Themen werden unabhängig voneinander abgehandelt, sodass ein entsprechend vorgebildeter Leser nicht den gesamten ersten Teil lesen muss, sondern sich Themen aussuchen kann, die ihn interessieren. Die Breite und Tiefe der Ausführungen ist so bemessen, wie es zum Verständnis der folgenden Kapitel notwendig ist.

Im 2. Teil, „Experimental Considerations“, werden in den Kapiteln 7 und 8 Techniken der Impedanzmessung und zur Messung anderer Übertragungsfunktionen erläutert. Insbesondere Verfahren und Ansätze zur Impedanzmessung in einem Frequenzbereich werden vorgestellt. Dieser Teil des Buchs bildet eine Basis, um experimentelle Methoden beurteilen und eventuell verfeinern zu können; denn auch Grenzen und Probleme werden erörtert.

In den Kapiteln 9–15 des 3. Teils „Process Models“ wird gezeigt, wie deterministische Modelle der Impedanz aus physikalischen und kinetischen Beschreibungen entwickelt werden können. Übereinstimmungen zwischen hypothetischen Modellen und entsprechenden Stromkreisen werden aufgezeigt. Themen wie Massentransfer, Festkörpersysteme und konstante Dispersion sowie die Kinetik von Elektrodenreaktionen werden besprochen. Neben Modellen für zwei- und dreidimensionale Schnittstellen wird eine Messung der Übertragungsfunktion beschrieben, bei der die Rotationsgeschwindigkeit einer Scheibenelektrode moduliert wird.

Methoden zur Interpretation der Messdaten aus Impedanzmessungen werden im 4. Teil, „Interpretation Strategies“, vorgestellt. In den Kapiteln 16–20 werden graphische Verfahren und eine auf linearer Regression beruhende Methode vorgestellt. Zudem werden experimentelle Fehler und Störgrößen erörtert. Es wird gezeigt, dass aufgrund systematischer Fehler der für eine Regressions-



Electrochemical Impedance Spectroscopy
Von Mark E. Orazem und
Bernard Tribollet. John Wiley & Sons, Hoboken 2008.
523 S., geb., 82,90 €.—
ISBN 978-0470041406

analyse nutzbare Frequenzbereich beschränkt ist und wie die Varianz stochastischer Fehler zur Steuerung der verfälschten Strategie bei der Regressionsanalyse verwendet wird.

Die Kapitel 21 und 22, in denen stochastische, systematische und Montagefehler in Frequenzbereichsmessungen behandelt werden, bilden den 5. Teil „Statistical Analysis“. Ein bedeutender Vorteil von Frequenzbereichsmessungen ist der, dass Real- und Imaginärteil der Impedanz einander entsprechen müssen. Dieser Sachverhalt wird in der Kramers-Kronig-Beziehung ausgedrückt, auf die genauer eingegangen und deren Anwendung auf spektroskopische Messungen beschrieben wird. Modelle für die Abschätzung der Fehlerstruktur werden vorgestellt und mit Prozessmodellen, die zur Bestimmung physikalischer Eigenschaften verwendet werden, verglichen.

Der 6. Teil „Overview“ besteht aus einem einzigen Kapitel, in dem Informationen zur Versuchsdurchführung der EIS, Modellentwicklung und Fehleranalyse zusammengefasst werden. Normalerweise wird anhand eines gegebenen Impedanzspektrums ein Modell schrittweise entwickelt. Der Ansatz der Autoren unterscheidet sich von dieser Vorgehensweise: Sie legen ihr Augenmerk auf die Ermittlung nützlicher Informationen für die Modellauswahl, auf die Fehleranalyse, um Strategien und die experimentelle Planung zu verfeinern, und auf den Einsatz der Modelle in neuen Experimenten, wobei sie auf entsprechende Beispiele in der Literatur hinweisen. Die Autoren demonstrieren, dass bei der Wahl eines Modells, auch wenn es auf physikalischen Prinzipien beruht, sowohl eine Fehleranalyse als auch eine experimentelle Überprüfung erforderlich ist.

Im 7. Teil sind Literaturhinweise, ein Anhang mit mathematischen Erläuterungen zur Herleitung der Kramers-Kronig-Beziehung sowie Listen der Tabellen, Beispiele und Symbole zu finden. Die 297 Literaturhinweise, die bis 2007 reichen, verweisen auf Bücher, Artikel und Dissertationen. Viele der zitierten Arbeiten stammen von den Autoren selbst. Das nützliche Sachwortverzeichnis umfasst 6 doppelseitig gedruckte Seiten. Sorgfältig geordnete, nummerierte Gleichungen, Tabellen, Schemata und Diagramme sind an passenden Textstellen eingefügt und veranschaulichen die Ausführungen.

Die Autoren präsentieren den Stoff so, dass das Buch sowohl als Begleittext in einem Seminar als auch zum Selbststudium verwendet werden kann. Kontinuierlich wird in Fragen-Antworten-Abschnitten demonstriert, wie die gerade vermittelten Kenntnisse zur Lösung von Problemen beitragen können. Auf diese Weise kann der Leser über eigene Lösungen nachdenken, bevor ihm im Text die Lösung unterbreitet wird. In jedem Kapitel sind aber auch Aufgaben vorhanden, für die der Leser

im Selbststudium oder unter Anleitung eines Lehrers Lösungen selbst finden muss. Wichtige Gleichungen und Herleitungen sind besonders gekennzeichnet und in Tabellen zusammengefasst. Ein einprägsames Symbol, ein Elefant, markiert Stellen, an denen der Leser sich wichtige Begriffe in Erinnerung rufen sollte, indem auf die Seite verwiesen wird, auf der dieser Begriff zum ersten Mal erwähnt wird. Das Elefant-Symbol wird in Anlehnung an die in der Einleitung zitierte Parabel vom weisen Mann und dem Elefanten gebraucht, um zu betonen, dass die Impedanzspektroskopie keineswegs als isolierte Technik verwendet werden kann.

In diesem Zusammenhang sollten weitere einschlägige Werke wie das von J. R. Macdonald herausgegebene Buch *Impedance Spectroscopy: Emphasizing Solid Materials and Systems* (Wiley, New York, 1987) und dessen zweite, von E. Barsoukov und J. R. Macdonald publizierte Ausgabe, *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications* (Wiley-Interscience, 2005), erwähnt werden. Während diese Bücher jedoch ausgezeichnete Forschungsberichte sind, ist das vorliegende Buch, wie bereits erwähnt, ein Lehrbuch, in dem die Grundlagen detaillierter, der Stoff didaktisch geschickter und Anwendungen weniger umfassend behandelt werden. Erfahrene Wissenschaftler werden vielleicht die anwendungsorientierten Bücher bevorzugen, aber für Studierende und Neulinge auf dem Gebiet der EIS ist das vorliegende Buch besser geeignet.

Als Begründung für eine semesterlange Hauptvorlesung über Impedanzspektroskopie, die die Autoren selbst als „just an experimental technique“ bezeichnen, führen sie auf Seite xviii an: „In our view, impedance spectroscopy represents the confluence of a significant number of disciplines, and successful training in the use and interpretation of impedance requires a coherent education in the application of each of these disciplines to the subject. In addition to learning about impedance spectroscopy, the student will gain a better understanding of a general philosophy of scientific inquiry“.

Ich stimme mit ihnen überein, und kann ihr Buch sowohl erfahrenen Wissenschaftlern und fortgeschrittenen Studierenden in den Bereichen Elektrochemie, Materialwissenschaften, Physik, Elektro- und Chemieingenieurwesen als auch jenen, die sich mit den im ersten Abschnitt dieser Rezension genannten Themen näher beschäftigen, vorbehaltlos empfehlen.

George B. Kauffman
California State University
Fresno, Kalifornien (USA)

DOI: 10.1002/ange.200805564