

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Teil 2 - Versuchsaufbau

Ein typischer Versuchsaufbau für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) besteht aus einer elektrochemischen Zelle (dem zu untersuchenden System), einem Potentiostaten/Galvanostaten und einem Frequenzganganalysator (Frequency Response Analyzer, FRA). Der Frequenzganganalysator legt die Sinuswelle an und analysiert die Reaktion des Systems, um die Impedanz des Systems zu

bestimmen.

Diese Application Note ist der zweite Teil einer siebenteiligen Serie zur Einführung in die EIS, in der die grundlegende Theorie, Versuchsaufbauten und vieles mehr behandelt werden. In Teil zwei werden gängige Versuchsaufbauten sowie Details zu den wichtigsten Versuchsparametern vorgestellt.

DIE ELEKTROCHEMISCHE ZELLE

Die elektrochemische Zelle in einem EIS-Experiment kann aus zwei, drei oder vier Elektroden bestehen. Die einfachste Form der Zelle hat zwei Elektroden. In der Regel wird die zu untersuchende Elektrode als Arbeitselektrode und die zum Schließen des Stromkreises erforderliche Elektrode als Gegenelektrode bezeichnet. Die Elektroden sind in der Regel in einen flüssigen Elektrolyten eingetaucht. Bei Festkörpersystemen kann ein fester Elektrolyt vorhanden sein oder der Elektrolyt auch fehlen. Unabhängig von der Zellkonfiguration gilt:

- Das Potential wird geregelt oder gemessen zwischen der Referenzelektrode RE und der Sense-Elektrode S.

ZWEI-ELEKTRODEN-ZELLE

Eine Zelle mit Zwei-Elektroden-Konfiguration wird dann verwendet, wenn die genaue Kontrolle des Potentials an der elektrochemischen Grenzfläche unkritisch ist (**Abbildung 1**).

Diese Anordnung wird zur Untersuchung von Elektrolyteigenschaften, wie z. B. der Leitfähigkeit, oder zur Charakterisierung von Festkörpersystemen verwendet. Der Hauptanwendungsbereich, in dem diese Art der Elektrodenanordnung meistens eingesetzt wird, ist die Energie- und Materialforschung (z. B. Batterien). Bei dieser Konfiguration liefert die gemessene Impedanz Informationen über die gesamte Zelle (WE, Elektrolyt, CE).

- Der Strom, der zwischen der Gegenelektrode CE und der Arbeitselektrode WE fließt, wird gemessen bzw. geregelt.
- Die Impedanz wird dann als das Verhältnis zwischen Potential und Strom berechnet (siehe [AN-EIS-001](#)).

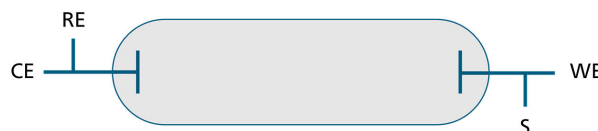


Abbildung 1. Schematischer Überblick über einen Zwei-Elektroden-Aufbau.

DREI-ELEKTRODEN-ZELLE

Die Drei-Elektroden-Konfiguration ist für eine elektrochemische Zelle die gebräuchlichste Variante für grundlegende elektrochemische Anwendungen. Eine dritte Elektrode, die Referenzelektrode, wird verwendet, um das Potential an der elektrochemischen Grenzfläche genau zu bestimmen (Abbildung 2).

Da das absolute Potential einer einzelnen Elektrode nicht gemessen werden kann, werden alle Potentialmessungen in elektrochemischen Systemen in Bezug auf eine Referenzelektrode durchgeführt. Die Drei-Elektroden-Konfiguration ermöglicht es den Forschern, die Impedanz von Phänomenen, die nur an der Arbeitselektrode auftreten, zu isolieren und zu messen

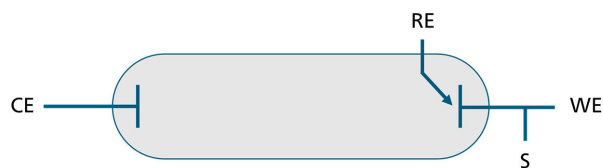


Abbildung 2. Schematischer Überblick über einen Drei-Elektroden-Aufbau.

VIER-ELEKTRODEN-ZELLE

Eine Zelle mit Vier-Elektroden-Konfiguration wird verwendet, um Prozesse zu analysieren, die innerhalb des Elektrolyten stattfinden, z. B. zwischen zwei durch eine Membran getrennten Elektroden. In dieser Konfiguration fließt der Strom zwischen der Arbeits- und der Gegenelektrode (Abbildung 3). Die Impedanz wird zwischen den an RE und S angeschlossenen Elektroden gemessen.

Diese Art von Zelle wird in der Regel verwendet, um den Ionentransport durch eine Membran zu untersuchen, oder zur Durchführung von Messungen der Elektronen- oder Ionenleitfähigkeit verwendet. Daher ist sie am häufigsten in der Elektrokatalyse (d.h. in Elektrolyseuren) und bei Sensoranwendungen zu finden. Eine Vier-Elektroden-Konfiguration ist auch für Messungen an Festkörpern mit niedriger Impedanz erforderlich, bei denen der Einfluss von Kontakt- und Leitungswiderstand minimal sein sollte.

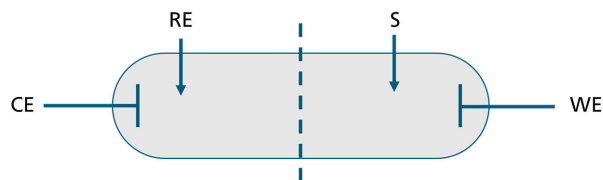


Abbildung 3. Schematischer Überblick über einen Vier-Elektroden-Aufbau.

VERSUCHSPARAMETER

Die wichtigsten Versuchsparameter lassen sich in zwei große Kategorien einteilen: die Parameter oder

Einstellungen des **Potentiostaten** und die Parameter oder Einstellungen des **Frequenzganganalysators**.

GERÄTEEINSTELLUNGEN: POTENTIOSTATISCHER ODER GALVANOSTATISCHER MODUS?

EIS-Messungen können im potentiostatischen oder galvanostatischen Modus durchgeführt werden. Im potentiostatischen Modus werden die Experimente bei einem fest eingestellten Gleichstrompotential (engl.: DC potential) durchgeführt. Eine Potentialstörung in Form einer sinusförmigen Wechselspannung (engl.: AC voltage) wird dem Gleichstrompotential überlagert und an die Zelle angelegt. Der resultierende Strom wird gemessen und die Impedanz des Systems berechnet.

Im galvanostatischen Modus werden die Versuche bei einem fest eingestellten Gleichstrom (engl.: DC, direct current) durchgeführt. Eine Stromstörung in Form eines sinusförmigen Wechselstroms (engl.: AC, alternating current) wird dem Gleichstrom überlagert und an die Zelle angelegt. Das resultierende Potential

wird gemessen und die Impedanz des Systems berechnet.

Die Wahl der Messmethode hängt in der Regel sowohl von der Art der zu prüfenden Probe als auch von der zu beantwortenden Forschungsaufgabe ab. So wird z. B. bei Geräten mit niedriger Impedanz oder in Situationen, in denen eine genaue Kontrolle des Potentials der Arbeitselektrode nicht erforderlich ist (z. B. bei Batterien), die EIS lieber im galvanostatischen als potentiostatischen Modus durchgeführt. Das Gegenteil gilt für die Untersuchung von Korrosionsprozessen, bei welchen die EIS üblicherweise im potentiostatischem Modus durchgeführt wird, da das Potential der korrodierenden Probe genau kontrolliert werden muss.

Gleichspannungspotential oder -strom

Impedanzmessungen ermöglichen die Untersuchung verschiedener Phänomene, die bei einem bestimmten Gleichstrompotential oder einem Gleichstrom von Interesse auftreten. Diese Parameter werden auch als Bias-Spannung oder Bias-Strom bezeichnet.

Abbildung 4 zeigt eine typische Strom-Potential-Kurve für die Korrosion von Eisen in einer Passivierungslösung. Verschiedene Bereiche in dieser Kurve können auf verschiedene elektrochemische Phänomene zurückgeführt werden. Theoretisch ist es möglich, EIS-Messungen bei jedem der folgenden Bias-Potentiale oder Bias-Ströme durchzuführen:

- Leerlaufspannung (engl.: OCP, open circuit potential), auch Korrosionspotential genannt

- Potential oder Strom im aktiven Bereich
- Potential oder Strom im passiven Bereich
- Potential oder Strom im Bereich des Grenzstromplateaus

Die Durchführung der EIS in jedem dieser Potentialbereiche führt zu einem anderen Ergebnis, welches sich auf die zugrunde liegende elektrochemische Reaktion bezieht, die an diesem Punkt der Polarisationskurve stattfindet.

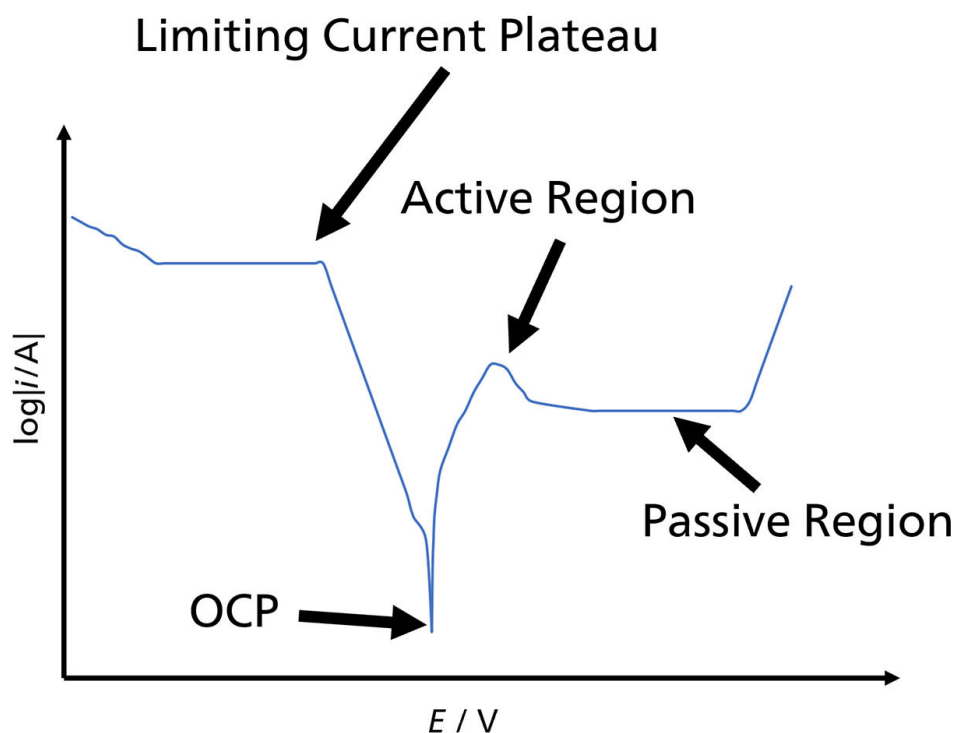


Abbildung 4. Verschiedene Bereiche der Polarisationskurve.

Hinweis: Bei der Durchführung der Experimente am OCP ist Vorsicht geboten. Ein typischer Impedanz-Scan dauert etwa 10 Minuten. Bei bestimmten Systemen kann das OCP während des Impedanzexperiments driften. Wenn das OCP zu Beginn des Impedanz-Scans gemessen und die Bias-Spannung zu Beginn des Scans auf diesen Wert eingestellt wird, ist es möglich, dass sich das OCP im Laufe des Experiments aufgrund von Veränderungen der Elektrodenoberfläche verschiebt. Da die Bias-

Spannung zu Beginn des Experiments auf einen festen Wert eingestellt ist, kann dies zu einer Differenz zwischen dem tatsächlichen OCP und dem an der Arbeitselektrode angelegten Potential führen und dadurch zu unsicheren Messbedingungen. Um dies zu vermeiden, ist es möglich, die EIS-Messungen unter galvanostatischer Kontrolle bei Nullstrom (DC) durchzuführen, wodurch das Problem der OCP-Verschiebung während des Frequenz-Scans beseitigt wird.

GERÄTEEINSTELLUNGEN: FRA-PARAMETER ODER EINSTELLUNGEN

Amplitude mit sinusförmiger Wechselspannung

Es ist wichtig, dass die Impedanzantwort eines Systems linear ist. Die Bedingung der Linearität bedeutet, dass die Impedanzantwort unabhängig von der AC-Amplitude ist. Dies kann durch die Verwendung von kleinen AC-Amplituden erreicht werden. Ein sehr kleiner Wert kann zu einem

schlechten Signal-Rausch-Verhältnis und damit zu verrauschten Messdaten führen. Ein großer Wert kann zu einer Verletzung der Linearitätsbedingung führen. In der Regel wird für die meisten elektrochemischen Systeme im potentiostatischen Modus ein Wert von 10 mV verwendet.

Experimentell kann man die Linearitätsbedingung

überprüfen, indem man dasselbe Experiment mit verschiedenen AC-Amplituden durchführt. Der größte Wert, der sich noch im linearen Bereich befindet, kann dann verwendet werden, um das beste Signal-Rausch-Verhältnis zu erzielen.

Integrationszeit

Wenn die AC-Amplitude verringert wird, verschlechtert sich das Signal-Rausch-Verhältnis. Um dies zu verbessern, kann ein Mittelwert der Messungen über mehrere Sinuswellen oder Sinuszyklen gebildet werden. Dieser Vorgang der Mittelwertbildung wird auch als Integration und die für die Messung benötigte Zeit als Integrationszeit bezeichnet. Mit zunehmender Integrationszeit verbessert sich das Signal-Rausch-Verhältnis.

AC-Stabilisierungszeit

Wenn während eines Frequenz-Scans eine neue Frequenz angelegt wird, muss zunächst eine gewisse Zeit vergehen, damit sich das System stabilisieren kann, bevor die Messungen beginnen können. Dies kann erreicht werden, indem die ersten Zyklen vor der eigentlichen Messung übersprungen werden.

DC-Stabilisierungszeit

In der Regel wird empfohlen, den DC-Sollwert (E oder i) zunächst für eine gewisse Zeit (die so genannte DC-Stabilisierungszeit) ohne AC-Amplitude anzulegen, damit das System vor Beginn der Impedanzmessung

einen (pseudo-) stationären Zustand erreichen kann.

Frequenzbereich

In der Theorie muss der größtmögliche Frequenzbereich gewählt werden, um alle Zeitkonstanten des Systems zu erfassen. In der Praxis wird der Frequenzbereich durch die Grenzen des Messgerätes und durch Systemüberlegungen eingeschränkt.

Die höchste Frequenz eines Impedanz-Scans wird häufig durch die Hochfrequenzgrenze des Potentiostaten und die Reaktion der Referenzelektrode begrenzt.

Die Messzeit ist der Kehrwert der Frequenz. Daher kann eine sehr niedrige Frequenzgrenze zu einer sehr langen Messdauer für die Erfassung eines vollständigen Scans führen. So dauert beispielsweise die Messung eines Datenpunktes bei einer Frequenz von 1 mHz mindestens 1000 s. Bei Systemen, die sich mit der Zeit verändern (z. B. Korrosionsprozesse oder Schichtwachstum), bedeutet dies, dass sich das System während der Datenerfassung verändert hat. Daher sollte die niedrige Frequenzgrenze so gewählt werden, dass sichergestellt ist, dass sich das System während der Datenerfassung nicht (oder nur unwesentlich) verändert.

Für die meisten elektrochemischen Systeme wird in der Regel ein Frequenzbereich von 100 kHz bis 0,1 Hz

FAZIT

In dieser Application Note werden die gebräuchlichsten Zellaufbauten zusammen mit einer

Erläuterung der wichtigsten Versuchsparameter dargestellt.

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch