

Application Note AN-EIS-001

Elektrochemische Impedanzspektroskopie

Teil 1 - Grundlagen

ZUSAMMENFASSUNG

Die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) ist eine weit verbreitete multidisziplinäre Technik zur Charakterisierung des Verhaltens komplexer elektrochemischer Systeme. Das Besondere an der EIS ist ihre Fähigkeit, den Einfluss verschiedener physikalischer und chemischer Phänomene bei einem gegebenen angelegten Potential zu isolieren und zu unterscheiden – etwas, das mit „traditionellen“ elektrochemischen Techniken nicht möglich ist. EIS wird bei der Untersuchung einer Reihe komplexer Systeme eingesetzt, darunter Batterien, Katalyse und Korrosionsprozesse. In den letzten Jahren erfreut sich

die EIS auch zunehmender Beliebtheit bei der Untersuchung von Halbleiter-Grenzflächen und der Diffusion von Ionen durch Membranen.

Diese siebenteilige Serie führt in die EIS ein und befasst sich mit der grundlegenden Theorie, den Versuchsaufbauten, den gängige Ersatzschaltbildern, die für den Fit der Daten verwendet werden, sowie mit Tipps zur Verbesserung der Qualität der Messdaten und des Fits. Diese Application Note (Teil 1) konzentriert sich auf die grundlegenden Prinzipien von EIS-Messungen.

GRUNDLAGEN DER EIS-MESSUNGEN

Der grundlegende Ansatz aller Impedanzmethoden besteht darin, ein sinusförmiges Anregungssignal mit kleiner Amplitude an das zu untersuchende System anzulegen und die Reaktion zu messen, bei der es sich um einen Strom, eine Spannung oder ein anderes interessierendes Signal handeln kann¹. Eine typische i-

V-Kurve für ein theoretisches elektrochemisches System ist in **Abbildung 1** dargestellt.

¹ Bei der elektrohydrodynamischen (EHD) Impedanzspektroskopie ist das Signal beispielsweise die Rotationsgeschwindigkeit der Arbeitselektrode.

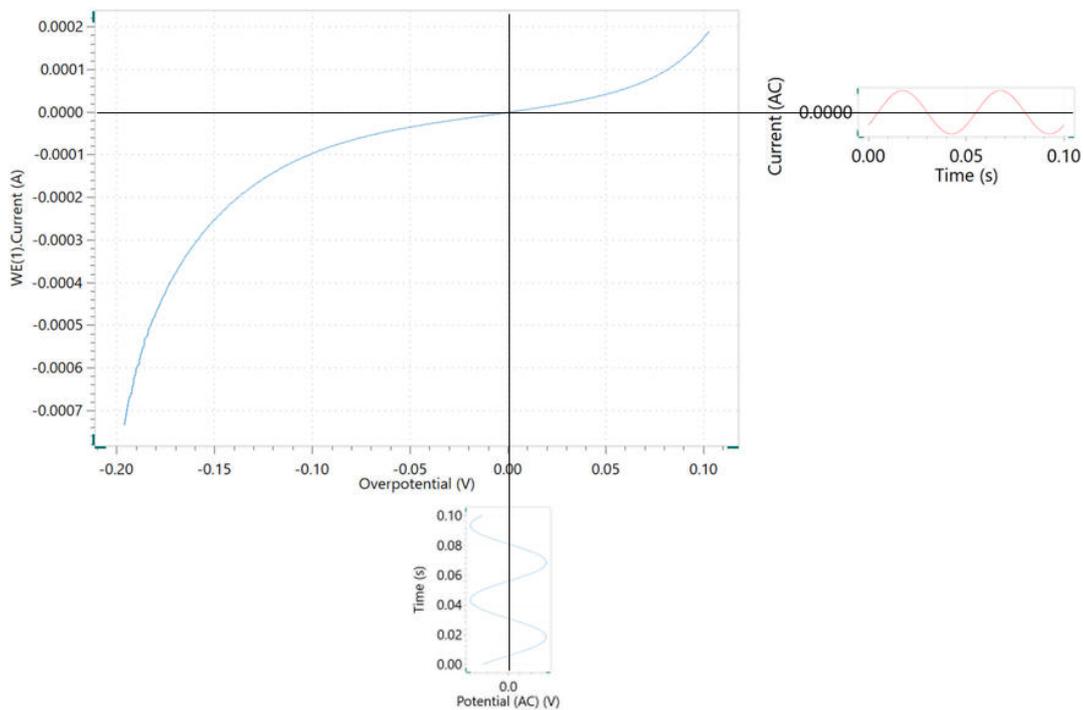


Abbildung 1. Kurve, die das angelegte modulierte Potentialsignal und das daraus resultierende modulierte Stromsignal zeigt, das während einer potentiostatischen Impedanzmessung aufgezeichnet wurde.

Bei der potentiostatischen EIS wird eine Sinuswelle mit niedriger Amplitude $\Delta E \sin(\omega t)$ mit einer bestimmten Frequenz ω der DC-Polarisationsspannung E_0 überlagert. Dies führt zu

einer Stromantwort in Form einer Sinuswelle, die dem Gleichstrom $\Delta i \sin(\omega t + \phi)$ überlagert wird. Die Stromantwort ist in Bezug auf das angelegte Potential verschoben (**Abbildung 2**).

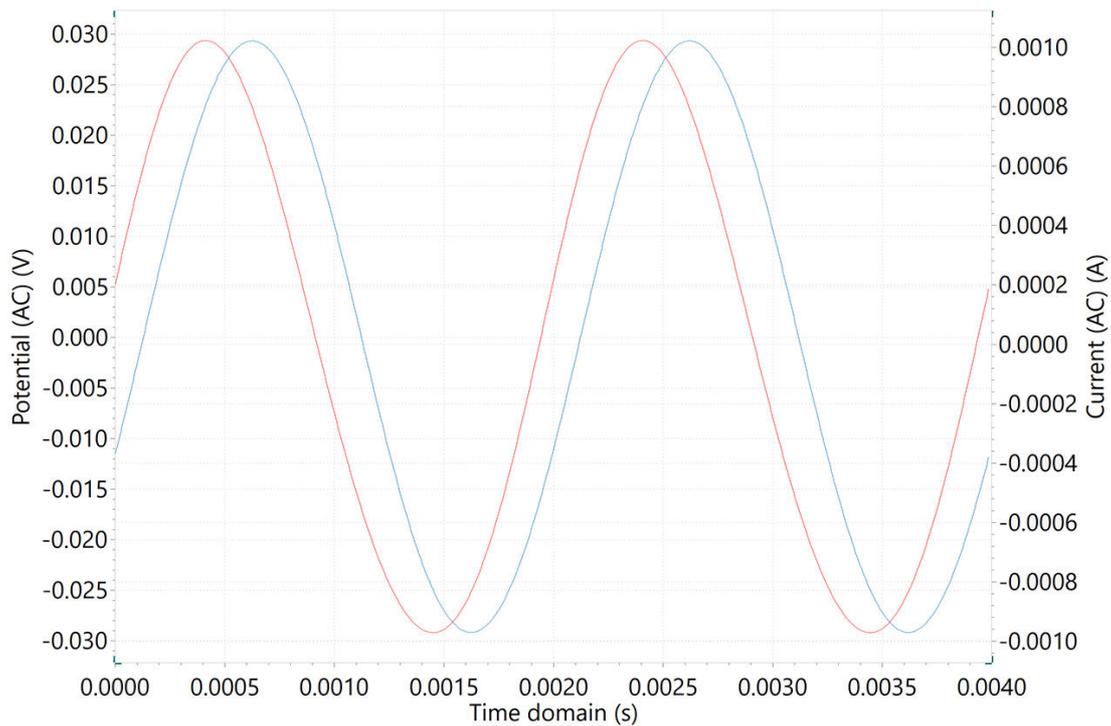


Abbildung 2. Der Plot der AC-Potentialmodulation mit niedriger Amplitude (blaue Kurve) und die AC-Stromantwort (rote Kurve) in der Zeitdomäne

Die Taylorreihenentwicklung für den Strom ist gegeben durch:

$$\Delta i = \left(\frac{di}{dE} \right)_{E_0, i_0} \cdot \Delta E + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2i}{dE^2} \right)_{E_0, i_0} \cdot \Delta E^2 + \dots$$

Wenn der Betrag des angelegten Störsignals ΔE klein ist, kann die resultierende Antwort in erster Näherung als linear angesehen werden. Die Terme höherer Ordnung in der Taylor-Reihe können als

vernachlässigbar angesehen werden. Die Impedanz des Systems Z_ω kann dann mit dem Ohmschen Gesetz wie folgt berechnet werden:

$$z_{\omega} = \frac{E_{\omega} (V)}{i_{\omega} (A)}$$

Die Impedanz des Systems ist eine komplexe Größe mit einer Magnitude und einer Phasenverschiebung, die von der Frequenz des Signals abhängen. Daher kann man durch Variation der Frequenz des angelegten Signals die Impedanz des Systems als Funktion der Frequenz berechnen. Typischerweise wird in der Elektrochemie ein Frequenzbereich von

100 kHz bis 0,1 Hz verwendet.

Wie oben erwähnt, ist die Impedanz eine komplexe Größe und kann sowohl in kartesischen Koordinaten als auch in Polarkoordinaten dargestellt werden. In Polarkoordinaten wird die Impedanz der Daten wie folgt dargestellt:

$$z = |Z| e^{j\phi}$$

Dabei ist $|Z|$ der Betrag der Impedanz und ϕ die Phasenverschiebung.

In kartesischen Koordinaten ist die Impedanz gegeben durch:

$$z = z' - j \cdot z''$$

Dabei ist z' der Realteil der Impedanz, z'' ist der

Imaginärteil und $j = \sqrt{-1}$.

DARSTELLUNG DER DATEN

Die Darstellung des Realteils der Impedanz gegen den Imaginärteil ergibt ein sogenanntes Nyquist-

Diagramm (Nyquist-Plot), wie in **Abbildung 3** gezeigt.

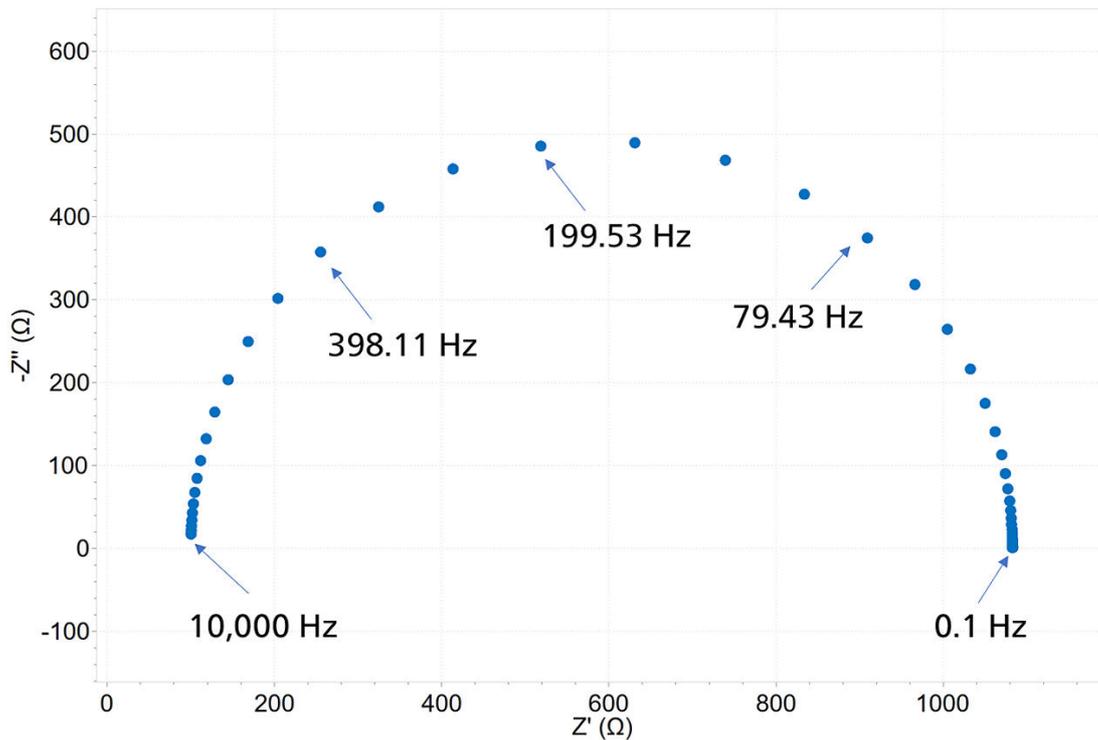


Abbildung 3. Ein typischer Nyquist-Plot. Zur Verdeutlichung wurde eine Auswahl an Frequenzen mit den zugehörigen Datenpunkten gekennzeichnet.

Der Vorteil des Nyquist-Diagramms besteht darin, dass es einen schnellen Überblick über die Daten bietet und einige qualitative Interpretationen ermöglicht. In einem Nyquist-Diagramm muss die reale Achse gleich der imaginären Achse (d. h. isometrischen Achsen) sein, um die Form der Kurve nicht zu verzerren. Die Form der Kurve ist wichtig, um qualitative Interpretationen der Daten vornehmen zu können. Der Nachteil des Nyquist-Diagramms besteht darin, dass die Frequenzinformationen nicht

vorhanden sind. Eine Möglichkeit, dieses Problem zu lösen, besteht darin, einige Frequenzen auf der Kurve zu kennzeichnen, wie in **Abbildung 3** dargestellt. Der Impedanz-Modulus und die Phasenverschiebung werden als Funktion der Frequenz in Form zweier Graphen dargestellt, die zusammen als Bode-Diagramm (Bode-Plot) bekannt sind (siehe **Abbildung 4**). Dies ist eine vollständigere Art der Darstellung der Daten.

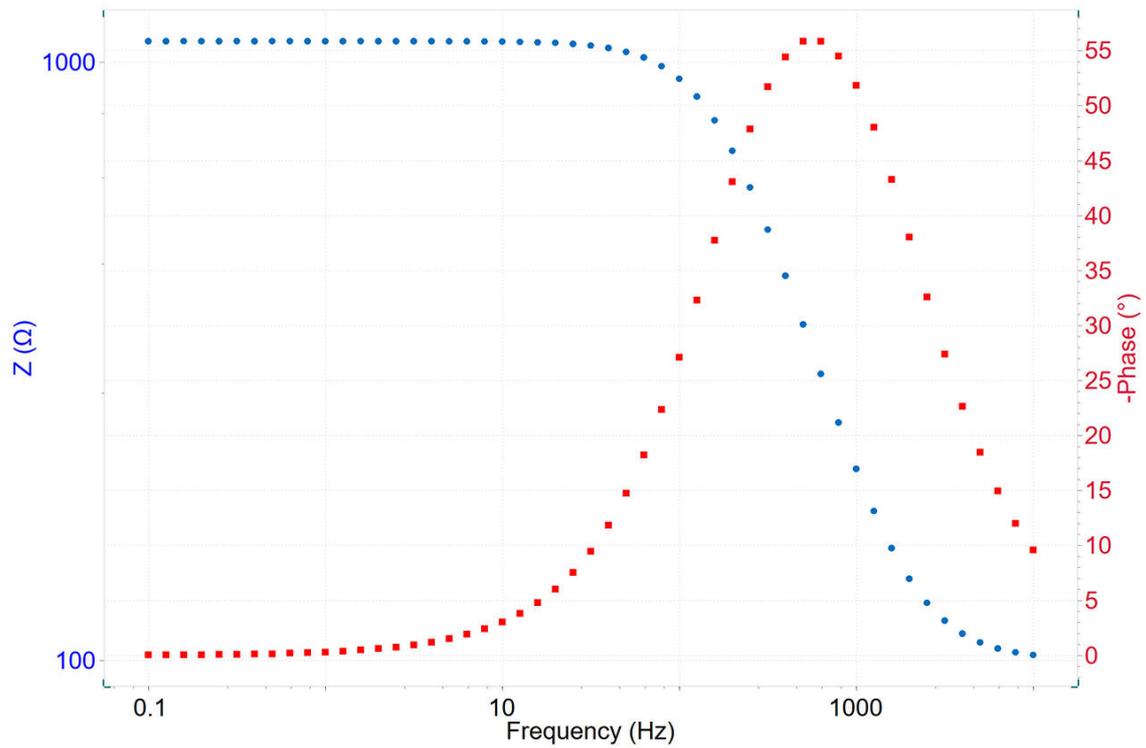


Abbildung 4. Ein typisches Bode-Diagramm.

Die Beziehung zwischen den beiden Arten der Datendarstellung ist gegeben durch:

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

$$\tan(\varphi) = \frac{-z''}{z'}$$

Alternativ können die Real- und Imaginärkomponenten aus den folgenden Gleichungen ermittelt werden:

$$z' = |z| \cos \varphi$$

$$-z'' = -|z| \sin \varphi$$

FAZIT

In dieser Application Note wird eine Einführung in die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS) gegeben. Es werden die grundlegenden Prinzipien der Impedanzberechnung aus den oszillierenden Signalen erörtert.

Darüber hinaus werden die kartesischen Koordinaten und Polarkoordinaten zur Darstellung einer komplexen Zahl, sowie das Nyquist-Diagramm, das Bode-Diagramm und die 3D-Darstellung der Daten angegeben.

CONTACT

Metrohm Schweiz AG
Industriestrasse 13
4800 Zofingen

info@metrohm.ch

KONFIGURATION



VIONIC

VIONIC ist unser Potentiostat/Galvanostat der neuesten Generation, der mit der neuen Software INTELLO von Autolab ausgestattet ist.

VIONIC bietet die **am vielseitigsten kombinierten Spezifikationen aller Einzelgeräte**, die derzeit auf dem Markt sind.

- Ausgangsspannung: ± 50 V
- Standardstrom: ± 6 A
- EIS-Frequenz: bis zu 10 MHz
- Probennahmeintervall: bis zu 1 μ s

Im Preis für den VIONIC sind auch Funktionen enthalten, die bei den meisten anderen Geräten normalerweise mit zusätzlichen Kosten verbunden sind:

- Elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS)
- 4 Floating Modi (bei geerdeten Proben oder Messzellen)
- Zweite Messelektrode (S2)
- Analoges Scan



Autolab PGSTAT204

Der Autolab PGSTAT204 vereint eine kleine Standfläche mit modularer Bauweise. Das Gerät enthält einen Potentiostaten/Galvanostaten mit einer Ausgangsspannung von 20 V und einem Maximalstrom von 400 mA oder 10 A in Kombination mit dem BOOSTER10A. Der Potentiostat kann jederzeit um ein zusätzliches Modul erweitert werden, z. B. dem FRA32M, einem Modul für die elektrochemische Impedanzspektroskopie (EIS). Der PGSTAT204 ist ein kostengünstiges Gerät, das überall im Labor aufgestellt werden kann. Analoge und digitale Ein- und Ausgänge zum Steuern von Autolab-Zubehör und Peripheriegeräten sind verfügbar. Der PGSTAT204 enthält einen eingebauten Analogintegrator. In Kombination mit der leistungsfähigen Software NOVA kann er für die meisten Standardmessverfahren in der Elektrochemie eingesetzt werden.



Autolab PGSTAT302N

Dieser Hochleistungspotentiostat/Galvanostat mit einer Klemmspannung von 30 V und einer Bandbreite von 1 MHz ist in Verbindung mit unserem FRA32M-Modul speziell für die elektrochemische Impedanzspektroskopie geeignet. Der PGSTAT302N ist der Nachfolger des beliebten PGSTAT30. Die maximale Stromstärke liegt bei 2 A. Mit dem BOOSTER20A kann der Stromstärkebereich auf 20 A erweitert werden. Die Stromauflösung beträgt 30 fA in einem Stromstärkebereich von 10 nA.



Modul für die elektrochemische Impedanzspektroskopie

Das FRA32M-Modul bietet die Voraussetzungen zur Durchführung von Impedanz- und elektrochemischen Impedanzmessungen in Kombination mit dem Autolab. Es ermöglicht sowohl potentiostatische als auch galvanostatische Impedanzmessungen über einen breiten Frequenzbereich von 10 μ Hz bis 32 MHz (in Kombination mit dem Autolab PGSTAT begrenzt auf 1 MHz). Zusätzlich zur klassischen EIS können die Benutzer mit der NOVA-Software weitere Signale von aussen modulieren, wie z. B. die Drehzahl einer rotierenden Scheibenelektrode oder die Frequenz einer Lichtquelle zur Durchführung elektrohydrodynamischer oder photomodulierter Impedanzspektroskopie.

Das FRA32M-Modul wird mit einer leistungsstarken Fit- und Simulationssoftware für die Analyse von Impedanzdaten geliefert.