

**Работа с импедансметрами
производства ООО “Элинс” в
жидкостных электрохимических
ячейках «или что делать, чтобы
импедансметр работал правильно»**

Астафьев Е.А.

AN6-L cell impedance

ООО “Элинс”

Институт проблем химической физики РАН
Лаборатория ионики твердого тела

Для исследования электродных процессов широко применяется метод импедансометрии как при работе с твердыми, так и с жидкими электролитами. Настоящий документ посвящен особенностям подключения и работы импедансметров производства ООО "Элинс" с жидкостными ячейками при использовании 3-хэлектродной измерительной ячейки.

Импедансметры производства ООО "Элинс" с возможностью поляризации постоянным током, такие, как Z-1000P, Z-500P, Z-500PX позволяют работать с жидкостными электрохимическими ячейками по трехэлектродной схеме (с электродом сравнения). При этом имеется возможность устанавливать на рабочем электроде заданный потенциал и измерять спектр импеданса после установления стационарного постоянного тока. Также прибор позволяет повторно регистрировать импедансный спектр без выключения измерительной ячейки для отслеживания степени установления стационарного режима.

Настоящий документ может быть полезен не только в случае работы с жидкими электролитами, но и с любыми другими электрохимическими системами как при наличии, так и при отсутствии постоянноточковой поляризации.

Подключение и экранирование

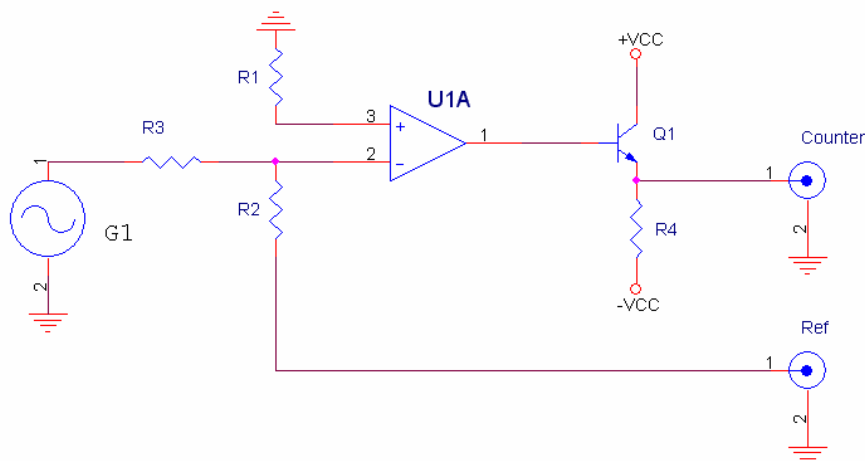


Рис. 1. Упрощенная структурная схема потенциостата (без цепей рабочего электрода):

G1 – генератор переменного сигнала и задатчик постоянного потенциала;

R2, R3 элементы обратной связи потенциостата;

U1A – операционный усилитель (сам потенциостат);

Q1 – усилитель мощности.

Ключевой особенностью импедансметров производства ООО “Элинс” является наличие встроенного потенциостата (Рис. 1), то есть, аналогового устройства, обеспечивающего связь прибора с электрохимической ячейкой. Все импедансметры производства ООО “Элинс” проектируются таким образом, чтобы обеспечивать максимально возможное быстродействие встроенного потенциостата для неискаженной передачи высокочастотных сигналов с частотами до нескольких мегагерц. Такое требование необходимо для обеспечения точной регистрации спектров импеданса в интервале рабочих частот до 3-5 МГц. Как правило, такие частоты требуются только при работе с твердыми электролитами, в жидкостных же системах, чаще достаточно верхнего предела в несколько сотен или даже единиц килогерц.

Электроды сравнения, используемые в жидкостных ячейках, обычно не отличаются высоким быстродействием, которое ограничено на уровне нескольких сотен или десятков килогерц (см. дополнения ниже). Ввиду того, что электрод сравнения является элементом обратной связи прибора, который сам по себе рассчитан на работу в более высокочастотной области и обработку сигналов в несколько единиц мегагерц по цепи обратной связи, в системе прибор – измерительная ячейка может возникнуть возбуждение, обусловленное несогласованностью быстродействия этих двух узлов и внешними высокочастотными помехами. Однако существует несколько методов для устранения подобных проблем и обеспечения точной и корректной работы прибора.

Во-первых, для обеспечения помехозащищенности рекомендуется поместить всю измерительную ячейку в металлический экран. При этом сами элементы измерительной ячейки и незранированные токоподводы должны находиться на максимально возможном удалении от поверхностей экрана для снижения паразитной емкости между ними (см. дополнения далее) (то есть, лучше взять по возможности более крупный металлический ящик и поместить в его центр ячейку). Наличие последней может привести как к искажению импедансного спектра, так и к самовозбуждению прибора.

В самом простом случае металлический экран следует соединить с заземляющим разъемом прибора. Однако в большинстве случаев это не позволяет избавиться от воздействия паразитных составляющих импеданса самой ячейки (см. дополнения далее) и самовозбуждения, особенно при работе с малыми токами. Альтернативой может быть подключение экрана к "Counter" электроду прибора. На этом электроде помимо постоянного поляризующего напряжения присутствует и переменное, которое позволяет снизить некоторые паразитные емкости электрода сравнения на землю и устранить самовозбуждение прибора.

Резюме: наличие внешнего металлического экрана, подключенного к "Counter" электроду прибора при соблюдении перечисленных рекомендаций (максимальная удаленность ячейки и токоподводов от самого экрана) не скажется на измерении (так как ток измеряется в цепи рабочего электрода) и обеспечит помехозащищенную устойчивую работу прибора и ячейки.

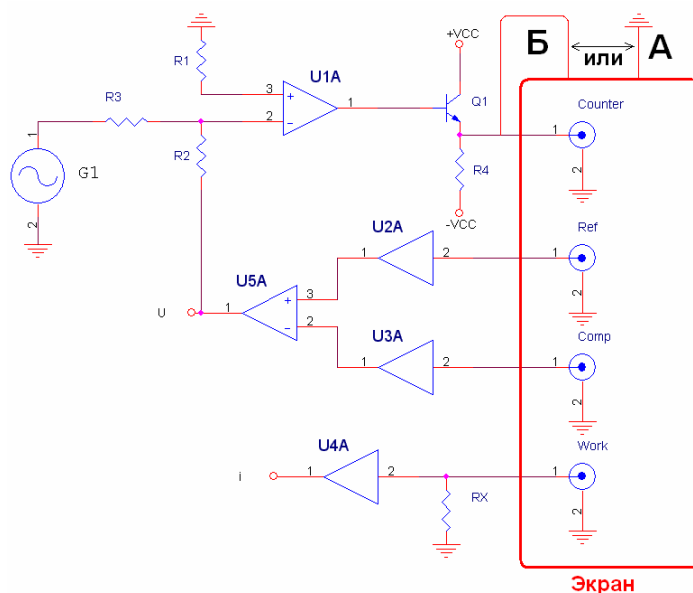


Рис. 2. Варианты подключения металлического экрана к прибору: А – к заземляющему разъему, Б - к "Counter" электроду. Более подробная структурная схема потенциостата – с цепями электрометров потенциала U2A, U3A, вычитающего усилителя U5 и токоизмерительной цепи U4A+RX.

Вторым способом борьбы с самовозбуждением и помехами является намеренное снижение избыточного быстродействия всей установки с фильтрацией высокочастотных составляющих помех. Для этого электрод "Counter" подключается к соответствующему ему выводу измерительной ячейки через индуктивность и резистор. Самым простым при этом является применение проволочного резистора сопротивлением 10-100 Ом (Рис. 3). Проволочные резисторы как правило изготавливаются намоткой провода на каркас, имеют достаточную величину собственной индуктивности и легко доступны при малой стоимости.

Подключение резистора и индуктивности препятствует проникновению высокочастотных помех по выходной цепи ("Counter" электрод) прибора на другие его внутренние узлы и фильтрует уже проникшие помехи в цепи обратной связи. Также этот резистор может позволить избежать перегрузок в момент включения ячейки и подобрать более тонкий диапазон ток-сопротивление.

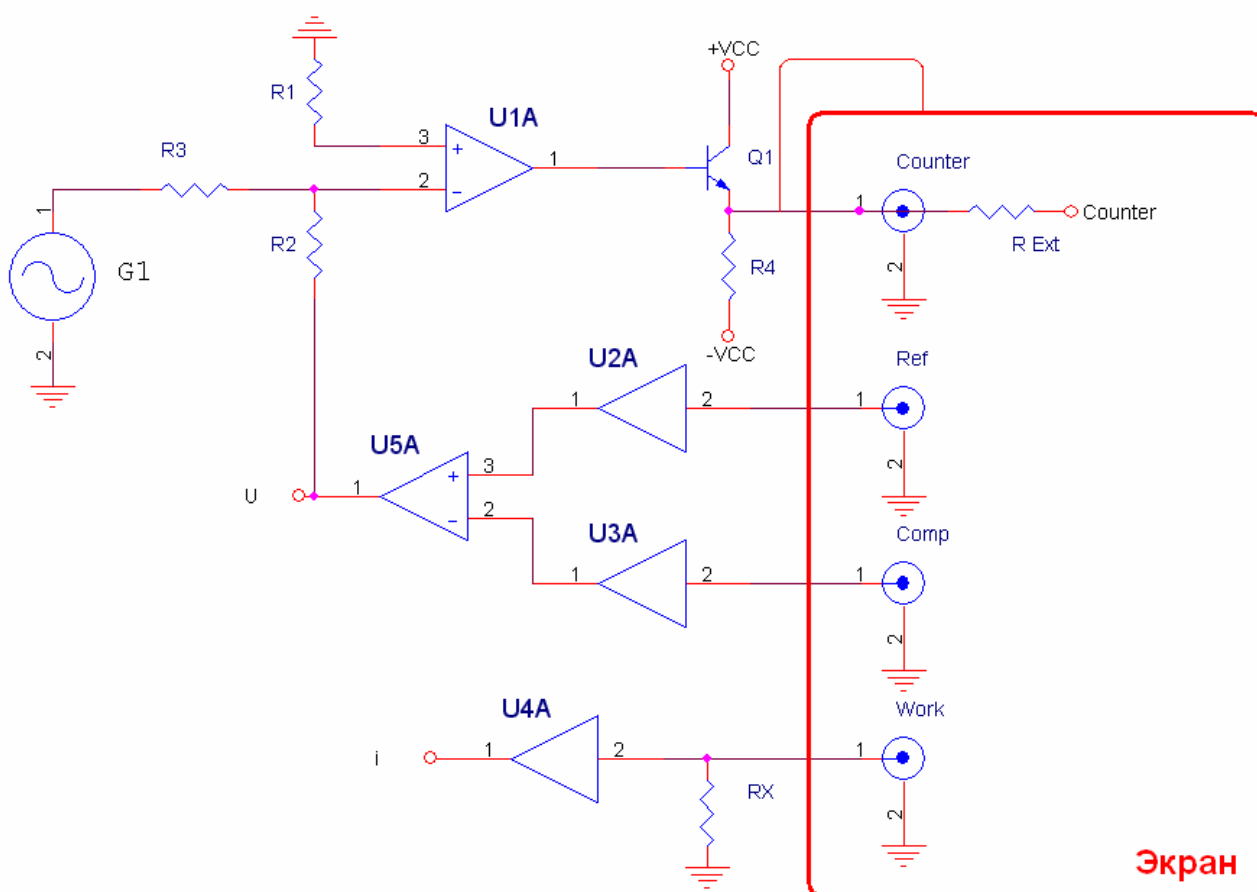


Рис.3. Подключение "Counter" Электрода через проволочный резистор "R Ext".

Выбор диапазона ток-сопротивление

Программное обеспечение импедансметров производства ООО “Элинс” не предусматривает автоматическую работу прибора по выбору диапазона ток-сопротивление. Этот факт обусловлен тем, что при автоматическом выборе прибору потребовалось бы переключать диапазоны, что привело бы к скачкам сигнала обратной связи и как следствие наличию помех, возникновению кратковременных перегрузок и нежелательных импульсов в приложенном напряжении на поляризующем “Counter” электроде.

Во многих же случаях импедансные спектры имеют широкий интервал по модулю импеданса, что приводит к необходимости использования нескольких диапазонов сопротивления. В этом случае рекомендуется промерять различные участки частотного спектра отдельно на различных диапазонах в особо критических случаях. Однако, в большинстве случаев это не требуется, и как правило оказывается возможным работать на одном диапазоне ток-сопротивление.

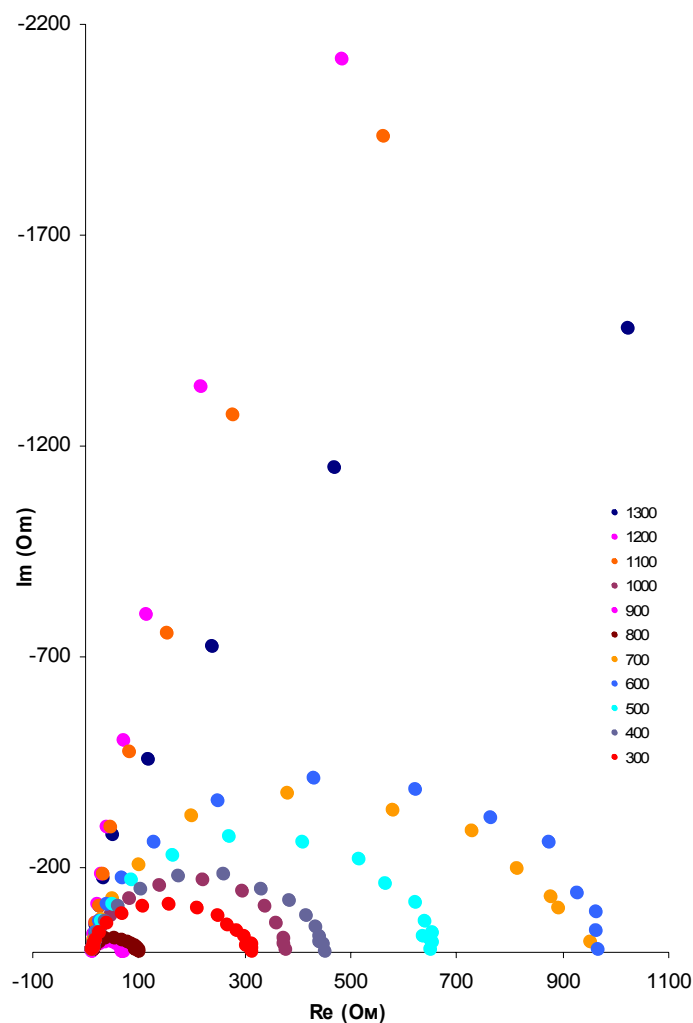


Рис. 4. Пример серии годографов импеданса для восстановления ванадат иона на вращающемся дисковом платиновом электроде при различных потенциалах.

Так, например, данные, приведенные на рис. 4, были зарегистрированы на импедансметре Z-500PX на одном диапазоне 10-100 Ом с включенной опцией возможности увеличения амплитуды переменного сигнала до значения 15 мВ при росте модуля импеданса. Базовая же амплитуда переменного сигнала задана 3 мВ. Нижний частотный предел в этом случае составлял 0.1-0.5 Гц для годографов с высокими значениями низкочастотного импеданса (потенциал более 1000 мВ) и 0.5-0.014 Гц для низкоомных спектров.

Для регистрации постоянного тока могут быть использованы штатные возможности прибора в том случае, когда загрузка диапазона по постоянному току составляет более хотя бы 5% от максимума диапазона. Однако, часто оказывается, что регистрация постоянноточковых и переменноточковых характеристик исследуемого объекта требует применения различных диапазонов ток-сопротивление. В этом случае рекомендуется применение внешнего постоянноточкового амперметра. Последний подключается в разрыв цепи "Counter" электрода так же, как и вспомогательный резистор (Рис. 3). Такой подход можно использовать для повышения точности регистрации постоянноточковых характеристик, или для проверки точности регистрации постоянного тока прибором. В случае, когда приборная точность оказывается достаточной, внешний амперметр может быть отключен.

Общие рекомендации:

1. При регистрации импедансных спектров в стационарном режиме необходимо тщательно отслеживать условия стационарности как по импедансному спектру, так и по постоянному току. Рекомендуется не отключать электрод "Counter" после измерения для повторной регистрации годографа импеданса при том же потенциале для отслеживания степени стационарности.
2. Наличие низкоомной высокочастотной составляющей в 90% импедансных спектров может привести к невозможности работы на высокоомных диапазонах ток сопротивление ввиду избыточности выходного поляризирующего напряжения встроенного потенциостата импедансметра. В этом случае рекомендуется применение токоограничительных резисторов, как и в случае защиты от помех (Рис. 3).
3. Настоятельно рекомендуется отслеживать состояние входных сигналов прибора по их внешнему виду в основном окне программы: во время установления постоянного тока – до перехода к измерению спектра импеданса (при этом прибор не прикладывает к исследуемому образцу переменного сигнала) сигналы тока и напряжения должны представлять собой прямые линии с минимально возможными помехами. Наличие возбуждения будет проявлять себя как синусоидальный или другой периодический сигнал с большой амплитудой (во время установления постоянного тока программа масштабирует диаграмму отображения исходных сигналов на максимумы по напряжению-потенциалу и выбранному диапазону тока) см. рис. 5 – дополнения.

Дополнения

Возможные виды осциллографической диаграммы исходных сигналов управляющей программы Z-Pack-s

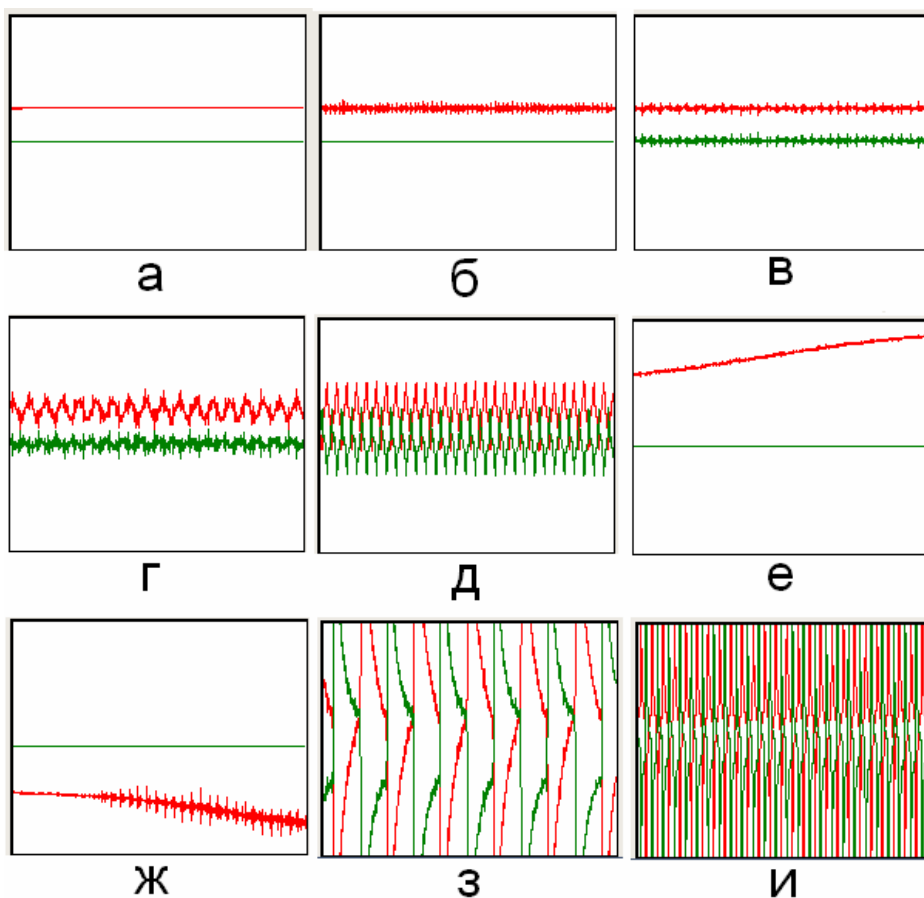


Рис. 5. возможные внешние виды осциллограмм исходных сигналов в основном окне программы при установлении сигналов:

а – идеальный вид;

б – слегка зашумленный сигнал напряжения – потенциала, можно работать, вероятно плохой контакт или дребезг в цепи электрода сравнения;

в – слегка зашумлены оба сигнала, причины те же что и в б, также возможен высокий общий уровень помех, отсутствие экрана, плохой контакт и т.п., можно работать;

г – зашумлены оба сигнала, особенно потенциал, причины те же, также очень вероятно наличие возбуждения, желательно воспользоваться методами их устранения. Возможен слишком высокий импеданс цепи электрода сравнения, рекомендуется смочить разделительные краны, проверить наличие пузырей в носике электрода сравнения и т.п., проверить контакты. Работать не желательно;

д – возбуждение, причины те же, что и в г, но более явные. Работать нельзя;

е – срыв обратной связи без возбуждения. Вероятен плохой контакт с любым из электродов, так же все предыдущие рекомендации. Работать нельзя, но в этом случае, скорее всего прибор уйдет в перегрузку и сам остановит эксперимент;

ж – то же но с возбуждением. Возможны все до сих пор приведенные причины. Работать нельзя;

з, и – очень сильное возбуждение. Работать нельзя. Рекомендуется проверить разделительные краны электрода сравнения, работоспособность последнего, дребезг и надежность контактов. Если все в порядке, то попробовать применить разделительный резистор в цепи “Counter” электрода с экранированием от него же, закрутить диапазон тока.



Рис.6. свойства оциллографической диаграммы на примере прибора Z-500P при выборе диапазона ток сопротивление 10-100 Ом.

На рис. 6 приведена оциллографическая диаграмма при установлении стационарного тока. В ходе измерения спектра импеданса на этой диаграмме будут отображаться усиленные синусоидальные сигналы и окно будет масштабироваться автоматически в соответствии с нагрузкой входов АЦП на усиленные сигналы (приведенные пределы уменьшатся в соответствии с усилением сигналов, которое может достигать значения 100 раз).

Для приборов Z-1000P, Z-500P пределы напряжений на этой диаграмме соответствуют 1,8 В, для Z-500PX – 2,2 В ($\pm 10\%$). По току для всех приборов данные приведены в таблице 1. Эти значения приведены на загруженность АЦП и могут приниматься в расчет при выборе диапазона тока. В программе же, в названиях диапазонов приведены рекомендуемые ограничения для обеспечения отсутствия перегрузок.

Таблица 1. Пределы по постоянному току диапазонов ток – сопротивление.

Диапазон ток-сопротивление	Максимум тока на диаграмме ($\pm 10\%$)
<10 Ом	360 мА *
10-100 Ом	36 мА
100 Ом – 1 КОм	3,6 мА
1-10 КОм	360 мкА
>10 КОм	36 мкА

* Максимальный ток должен выбираться в соответствии с номинальным выходным током прибора согласно его паспортным характеристикам.

Основные элементы управления базовой программы Z-Pack-s

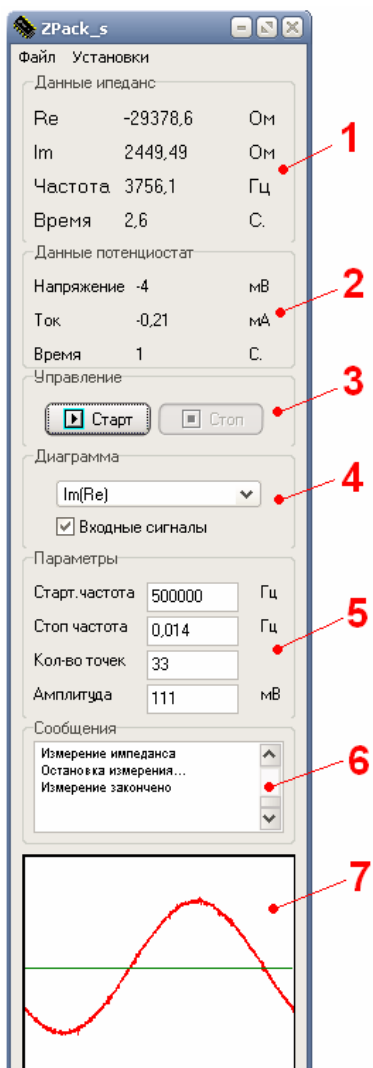


Рис. 7. Внешний вид базовой управляющей программы Z-Pack-s:

- 1- Панель вывода информации импеданса (действительная и мнимая часть, частота, суммарное прошедшее время работы).
- 2- Панель вывода постояннотоковой информации (обновляется во время установления перед измерением импедансного спектра).
- 3- Панель запуска и остановки эксперимента.
- 4- Панель выбора отображаемых диаграмм (рабочей в дополнительном окне и осциллографической в нижней части рабочего окна программы).
- 5- Панель задания рабочих параметров импедансометрии.
- 6- Панель вывода сообщений.
- 7- Осциллографическая диаграмма вывода исходных сигналов.

настроек базовой

- 1- Опция включения постояннотоковой
- 2- Панель задания постояннотоковой (при отключенной неактивна, приборов Z-2000, Z-
- 3- Опция задания напряжения-равного ЭДС образца.

- 4- Опция задания выходного напряжения-потенциала пользователем.

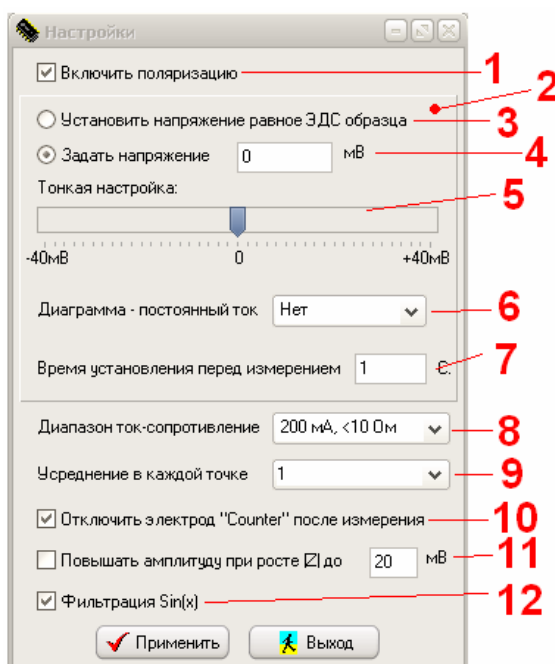


Рис. 8. Окно программы:

- 1- Опция включения
- 2- Опция задания
- 3- Опция задания
- 4- Опция задания
- 5- Опция задания
- 6- Опция задания
- 7- Опция задания
- 8- Опция задания
- 9- Опция задания
- 10- Опция задания
- 11- Опция задания
- 12- Опция задания

- 5- Тонкая подстройка выходного напряжения-потенциала (активна только во время установления сигналов перед измерением импеданса).
- 6- Выбор типа постоянноточковой диаграммы.
- 7- Опция задания времени установления перед измерением импеданса.
- 8- Меню выбора диапазона тока или внешнего модуля.
- 9- Выбор точности-скорости измерения.
- 10- Опция отключения ячейки после измерения спектра импеданса.
- 11- Опция разрешения повышать амплитуду до заданного предела при росте модуля импеданса выше возможностей используемого диапазона тока-сопротивления.
- 12- Опция включения фильтрации исходных данных программными методами (путем вейвлет преобразования).

Паразитные составляющие импеданса измерительной ячейки на высоких частотах

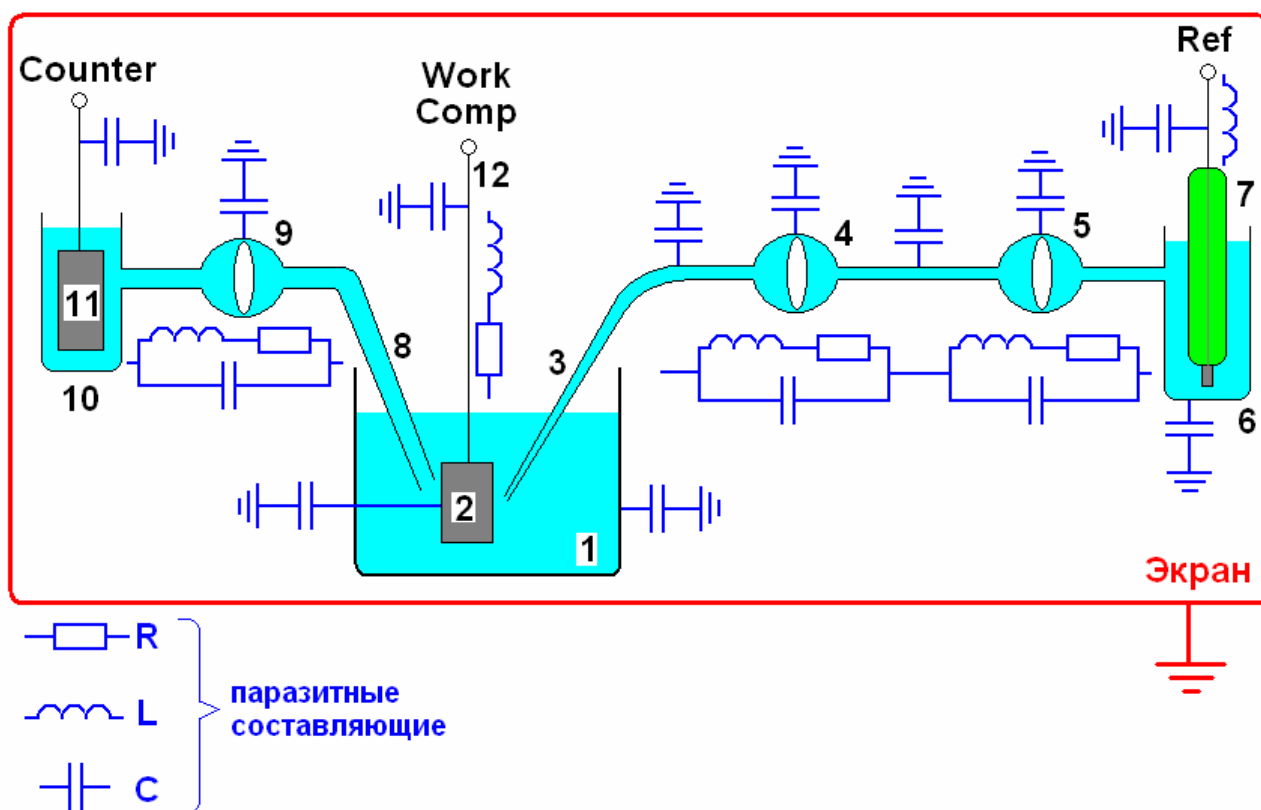


Рис. 9. Обобщенная схема жидкостной электрохимической измерительной ячейки с основными элементами конструкции и соответствующим им паразитным составляющим импеданса, проявляющимися на высоких частотах (без исследуемого импеданса рабочего электрода):

- 1- Емкость рабочего электрода.
- 2- Рабочий электрод.
- 3- Носик капилляра электрода сравнения.
- 4- Разделительный кран электрода сравнения.

- 5- Разделительный кран электрода сравнения.
- 6- Емкость электрода сравнения.
- 7- Электрод сравнения.
- 8- Подвод вспомогательного электрода.
- 9- Разделительный кран вспомогательного электрода.
- 10- Емкость вспомогательного электрода.
- 11- Вспомогательный электрод.
- 12- Токподвод рабочего электрода.

Составляющие элементы ячейки могут иметь конструкцию, отличную от приведенной (пористое стекло вместо кранов или отсутствие разделителей вовсе), однако суть и наличие паразитных составляющих импеданса измерительной ячейки от этого не меняются. Приведенные паразитные составляющие начинают проявляться в некоторых случаях на частотах от 10-50 КГц, большая же часть на частотах выше 1 МГц. Однако, даже в тех случаях, когда рабочие частоты ограничены несколькими десятками КГц прибор может быть подвержен влиянию приведенных паразитных составляющих импеданса, так как имеет, как правило, более высокое быстродействие. Также следует обратить внимание на то, что физических индуктивностей в электрохимической ячейке нет, но ее поведение на высоких частотах подобно приведенным индуктивностям. Несмотря на то, что их величины малы, сочетание с распределенными емкостями может дать самые непредсказуемые результаты (Рис. 10).

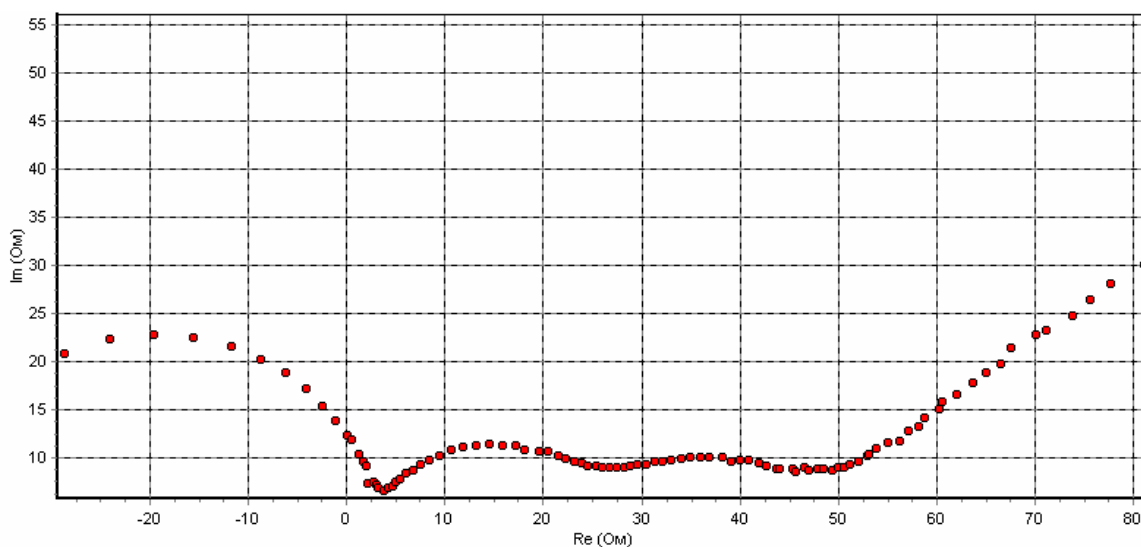


Рис. 10. Влияние инерционности электрода сравнения и паразитных составляющих импеданса ячейки на спектр импеданса (высокочастотная полуокружность, уходящая в отрицательную область действительной оси). Максимальная частота 1 МГц, без дополнительных компонентов и экранирования.

По данным рис. 15, AN2-Impedancemeter-common, www.elins.su.