Elins
Electrochemical Instruments

Производство и поставка приборов для электрохимических исследований

Использование импедансметров производства ООО ”Элинс” при работе с различными физическими и электрохимическими объектами

AN2-Impedancemeter -common

ООО “Элинс” web: **www.elins.su**, E-mail: **sales@elins.su**, тел.: **89036103817**, icq: **129099500**
Черноголовка – 2008

СОДЕРЖАНИЕ

1. Регистрация частотной зависимости импеданса тестовых эквивалентов 3
2. Регистрация частотной зависимости импеданса тестовой RC-цепи – высокоомная цепь 6
3. Регистрация частотной зависимости импеданса тестовой RC-цепи – низкоомная цепь 8
4. Регистрация частотной зависимости импеданса электрохимической твердотельной ячейки 10
5. Регистрация частотной зависимости импеданса электрохимической твердотельной ячейки 11
6. Регистрация частотной зависимости импеданса первичной обмотки трансформатора 13
7. Регистрация частотной зависимости импеданса электрода в жидкостной электрохимической ячейке 15
8. Регистрация частотной зависимости импеданса электрода в жидкостной электрохимической ячейке 17
9. Регистрация частотной зависимости импеданса электрода в жидкостной электрохимической ячейке по трехэлектродной схеме 19
10. Регистрация частотной зависимости импеданса электрохимической твердотельной ячейки при поляризации постоянным током 24

1. Регистрация частотной зависимости импеданса тестовых эквивалентов

Исследуемый объект: тестовый эквивалент (3 RC-цепи), входящий в комплект поставки импедансметров производства ООО “Элинс”.

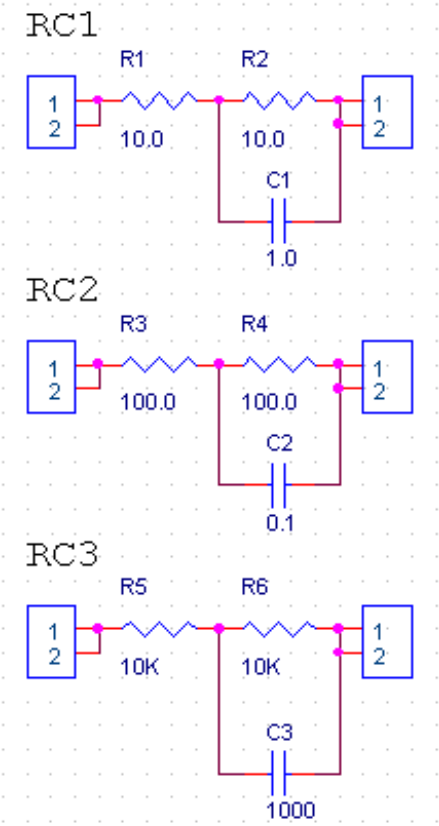

Рис. 1. Электрические схемы тестируемых эквивалентов

Измерения проводили на импедансметре «Z-2000» в интервале частот **2 МГц – 1 Гц** с амплитудой переменного сигнала **50 мВ** по двухэлектродной схеме. Скорость измерения – максимальная, количество точек – **55**. Поляризация отключена. Диапазоны ток-сопротивление:

- **RC1 - <10 Ом;**
- **RC2 - 100-1000 Ом;**
- **RC3 - >10 кОм.**

На рис. 2 представлены полученные годографы импеданса.

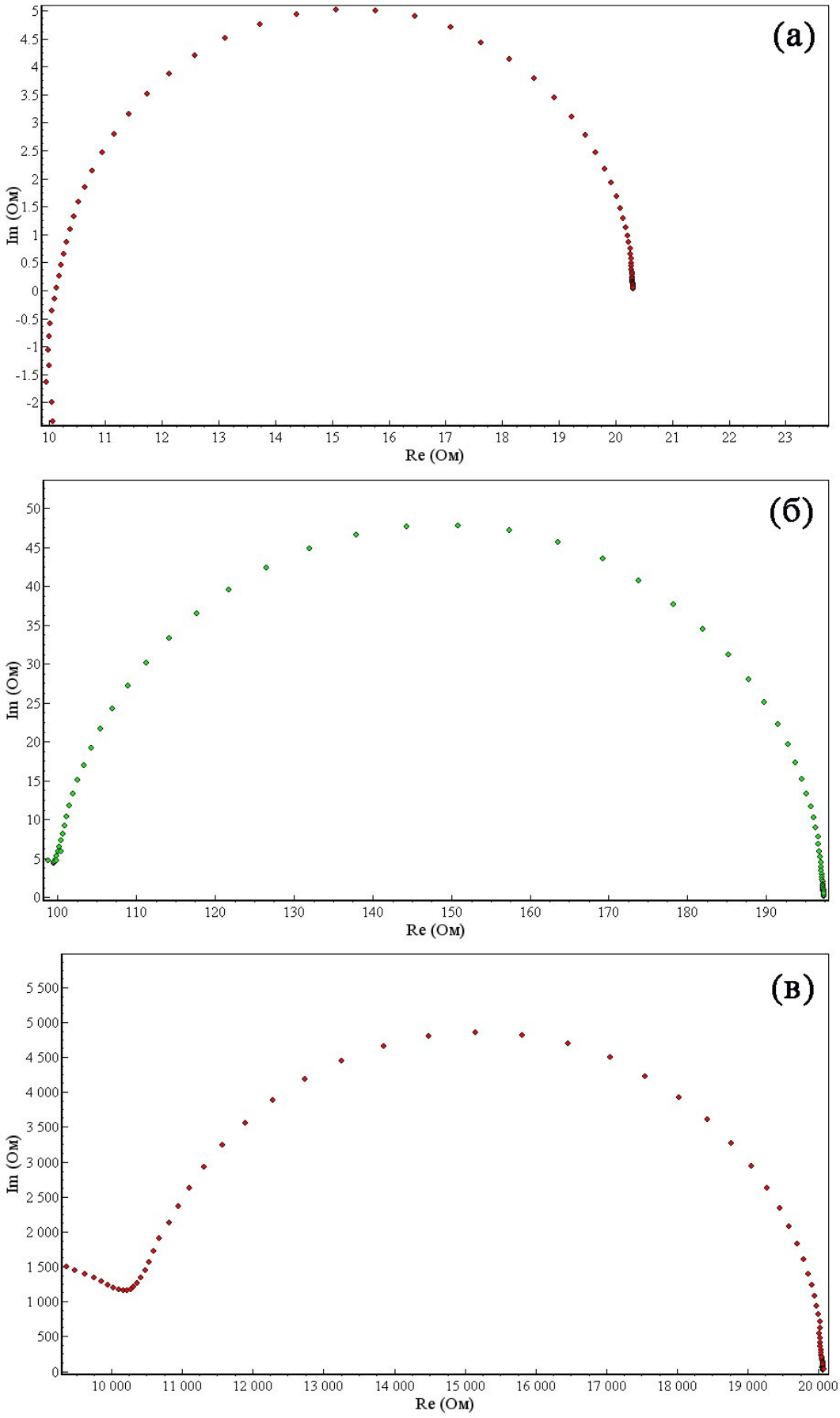

Рис. 2. Годографы импеданса тестовых эквивалентов электрохимической ячейки (рис. 1): (а) – цепочка RC1;(б) – цепочка RC2;(в) – цепочка RC3

Для цепи RC1 (рис. 2(а)) в высокочастотной области наблюдается индуктивная составляющая, начинающаяся из отрицательной области мнимой части импеданса.

В случае цепи RC2 (рис. 2(б)) высокочастотная составляющая начинается с 5 Ом по мнимой оси, что связано с необходимостью работы с более высокими частотами для регистрации начального участка высокочастотной области.

Для тестовой цепи RC3 (рис. 2(в)) наблюдается конец высокочастотной полуокружности, связанный с наличием паразитной (емкость монтажа и проводников, самого резистора R5) емкости параллельно сопротивлению R5. При желании эта емкость может быть вычтена расчетно после измерения, либо прибор может быть перекалиброван таким образом, чтобы учитывать внешнюю постоянную величину этой емкости при дальнейших измерениях. Рекомендуется проводить подобную компенсацию только в случаях работы с высокоомными объектами на высоких частотах (так как на реальных объектах величина этой паразитной емкости, как правило, не постоянна).

2. Регистрация частотной зависимости импеданса тестовой RC-цепи – высокоомная цепь

Исследуемый объект: RC-цепь, электрическая схема которой представлена на рис. 3.

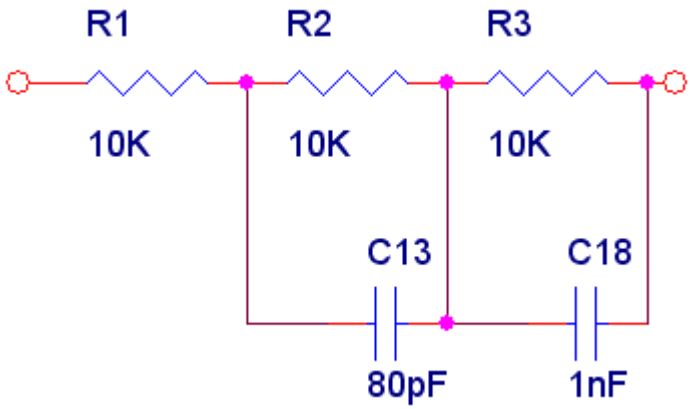

Рис. 3. Электрическая схема тестовой RC- цепи

Измерения проводили на импедансметре «Z-1000P» в интервале частот **1 МГц – 5 Гц**, с амплитудой переменного сигнала **10 мВ и 1 мВ** по двухэлектродной схеме. Скорость измерения – максимальная, количество точек – **100**. Поляризация включена – **0 мВ**. Диапазон ток-сопротивление: **>10 кОм**.

Для подавления внешних помех исследуемый образец был помещен в стальной экран (сталь толщиной 1 мм), электрически соединенный с заземлением прибора.

На рис. 4 представлен годограф импеданса и зависимости мнимой и действительной части импеданса от частоты.

При измерении выбрана сравнительно малая амплитуда переменного сигнала 10 мВ для симуляции работы с электрохимическим объектом. Также приведено измерение для минимально-возможной амплитуды 1 мВ. В этом случае наблюдается небольшой разброс в низкочастотной области, однако общий вид годографа импеданса адекватен, особенно учитывая, что на практике для работы с

электрохимическими объектами по 2-х электродной схеме с величинами импеданса порядка десятков кОм используются более высокие величины амплитуд.

3. Регистрация частотной зависимости импеданса тестовой RC-цепи – низкоомная цепь

Исследуемый объект: RC-цепь, предназначенная для исследования импеданса в низкоомной области (рис. 5).

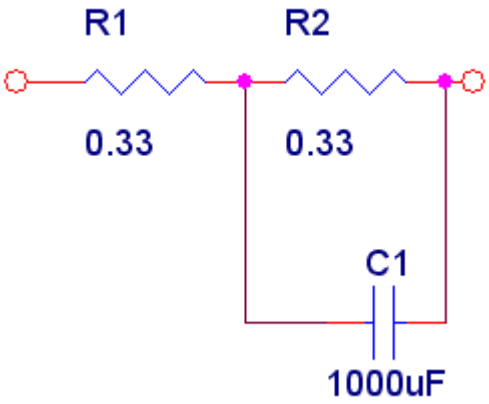

Рис. 5. Электрическая схема тестовой RC- цепи

Измерения проводили на импедансметре «Z-1000P» в интервале частот **1 МГц – 5 Гц**, с амплитудой переменного сигнала **10 мВ** по двухэлектродной схеме. Скорость измерения – максимальная, количество точек – **100**. Поляризация включена с выходным напряжением по постоянному току **0 мВ**. Диапазон ток-сопротивление: **<10 Ом**.

Для подавления внешних помех исследуемый образец был помещен в стальной экран (сталь толщиной 1 мм), электрически соединенный с заземлением прибора.

На рис. 6 представлен годограф импеданса и зависимости мнимой и действительной составляющих импеданса от частоты.

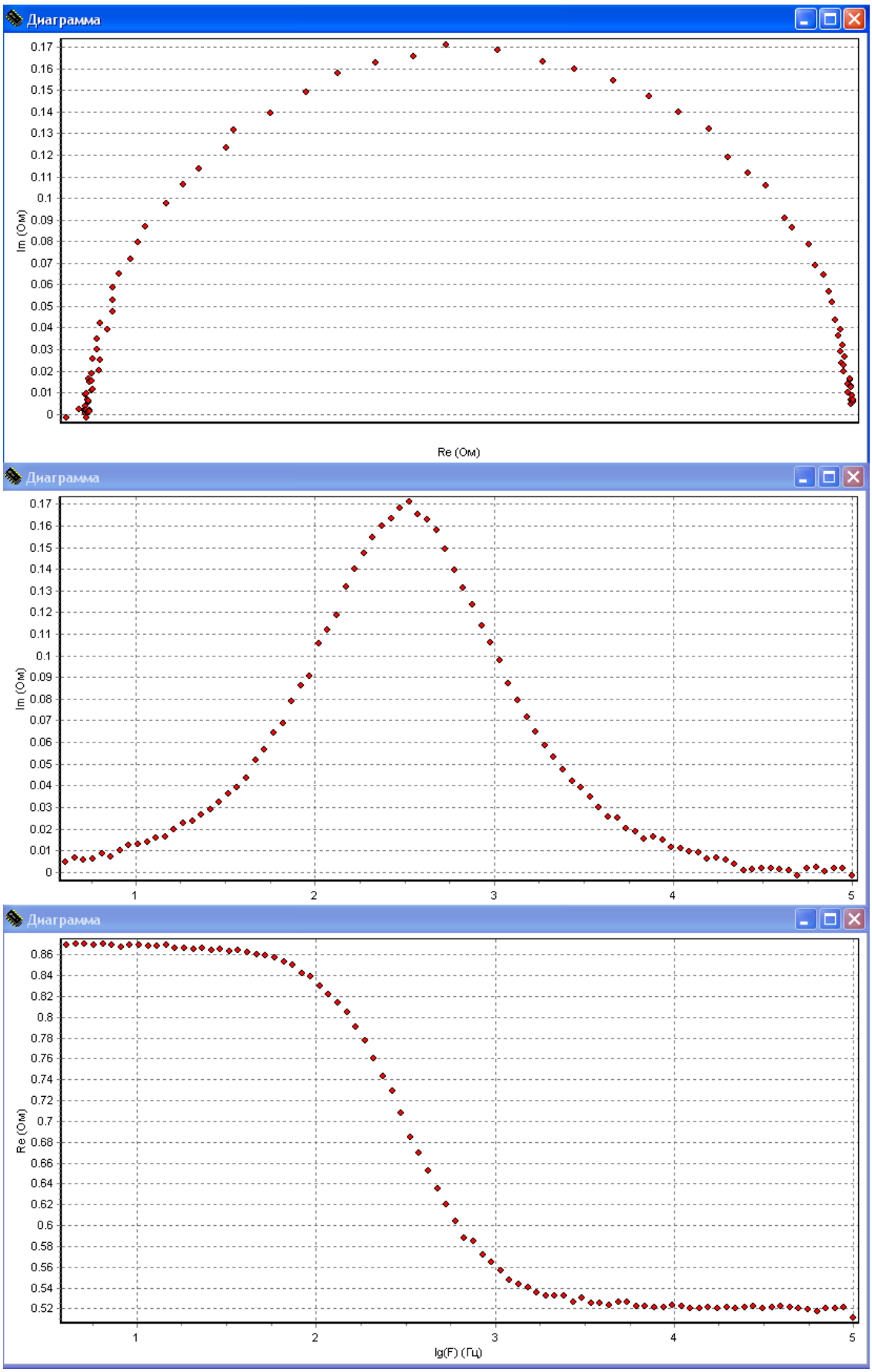

Рис. 6. Годограф импеданса (А) и зависимости мнимой (Б) и действительной (В) части импеданса от частоты

4. Регистрация частотной зависимости импеданса электрохимической твердотельной ячейки

Исследуемый объект: твердотельная ячейка с мембраной Nafion и электродами E-TEK, рабочая площадь 16 см^2.

Измерения проводили на импедансметре «Z-1000P» в интервале частот **1 МГц – 0,1 Гц**, с амплитудой переменного сигнала **10 мВ** по двухэлектродной схеме. Поляризующее постоянное напряжение **500 мВ**. Скорость измерения – максимальная, количество точек – **44**. Диапазон ток-сопротивление: **10-100 Ом**.

Для подавления внешних помех исследуемый образец был помещен в стальной экран (сталь толщиной 1 мм), электрически соединенный с заземлением прибора.

Для установления стационарного режима на электрохимическом образце применяли следующий метод: запускали измерение импеданса с временем установления 10 с на самом грубом диапазоне тока, затем эксперимент останавливали при частоте 1 кГц (при этом была выставлена опция *«не отключать электрод "Counter" после измерения»*). После этого прибор был оставлен с электрохимическим объектом на 2 мин для установления стационарного тока. Затем подбирали подходящий диапазон тока в соответствии с внешним видом годографа и величинами импеданса образца и проводили измерение. На рис. 7 представлен полученный годограф импеданса.

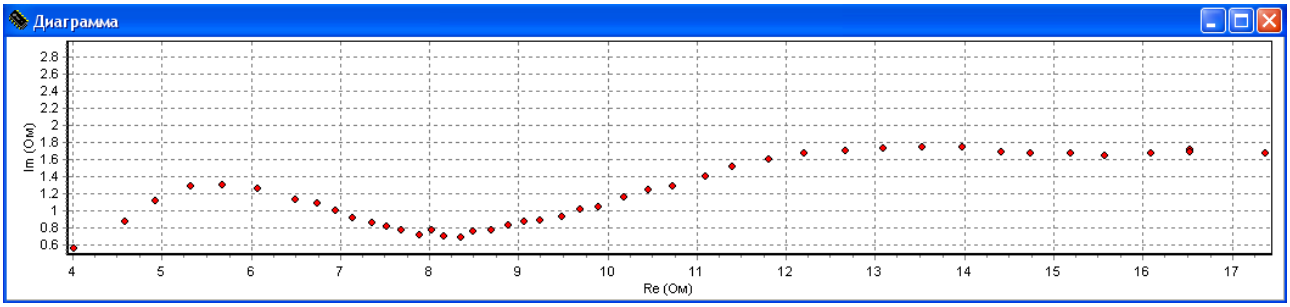

Рис. 7. Годограф импеданса электрохимической ячейки с мембраной Nafion и электродами E-TEK

5. Регистрация частотной зависимости импеданса электрохимической твердотельной ячейки

Исследуемый объект: твердотельная ячейка с мембраной Nafion и электродами из стеклоуглерода, рабочая площадь – 2 см^2.

Измерения проводили на импедансметре «Z-1000P» в интервале частот **1 МГц – 1 Гц** по двухэлектродной схеме. Скорость измерения – максимальная, количество точек – **44**. Поляризация – от ЭДС образца. Диапазон ток-сопротивление: **10-100 Ом**.

Ввиду того, что импеданс образца изменяется от 1 Ом до сотен кОм измерения проводили последовательно в 4 этапа на разных диапазонах тока с различными амплитудами переменного сигнала. Сведения о параметрах эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1
Параметры измерения импеданса при исследовании твердотельной ячейки с мембраной Nafion и электродами из стеклоуглерода

Интервал частот	**Амплитуда сигнала**	**Усреднение**	**Диапазон**	**Рис. 8**
1 МГц - 10 кГц	1 мВ	1	1 -10 Ом	А
10 кГц – 100 Гц	1 мВ	1	1 Ком – 10 кОм	Б
100 Гц – 5 Гц	20 мВ	1	>10 кОм	В
5 Гц – 1 Гц	100 мВ	5	>10 кОм	Г

Для подавления внешних помех исследуемый образец был помещен в стальной экран (сталь толщиной 1 мм), электрически соединенный с заземлением прибора.

На рис. 8 представлен годограф импеданса и зависимости мнимой и действительной составляющих импеданса от частоты.

Рис. 8. Годографы импеданса электрохимической ячейки с мембраной Nafion и электродами из стеклоуглерода

6. Регистрация частотной зависимости импеданса первичной обмотки трансформатора

Исследуемый объект: сетевая обмотка тороидального трансформатора типа ТТП-60 производства "ТОРЕЛ" с незамкнутыми вторичными обмотками.

Измерения проводили на импедансметре «Z-1000P» в интервале частот **10 кГц – 1 кГц**, с амплитудой переменного сигнала **125 мВ** при отключенной поляризации по двухэлектродной схеме. Скорость измерения – максимальная, количество точек – **300**. Диапазон ток-сопротивление: **>10 кОм**.

Для подавления внешних помех исследуемый образец был помещен в стальной экран (сталь толщиной 1 мм), электрически соединенный с заземлением прибора.

На рис. 9 представлен годограф импеданса и зависимости мнимой и действительной составляющих импеданса от частоты.

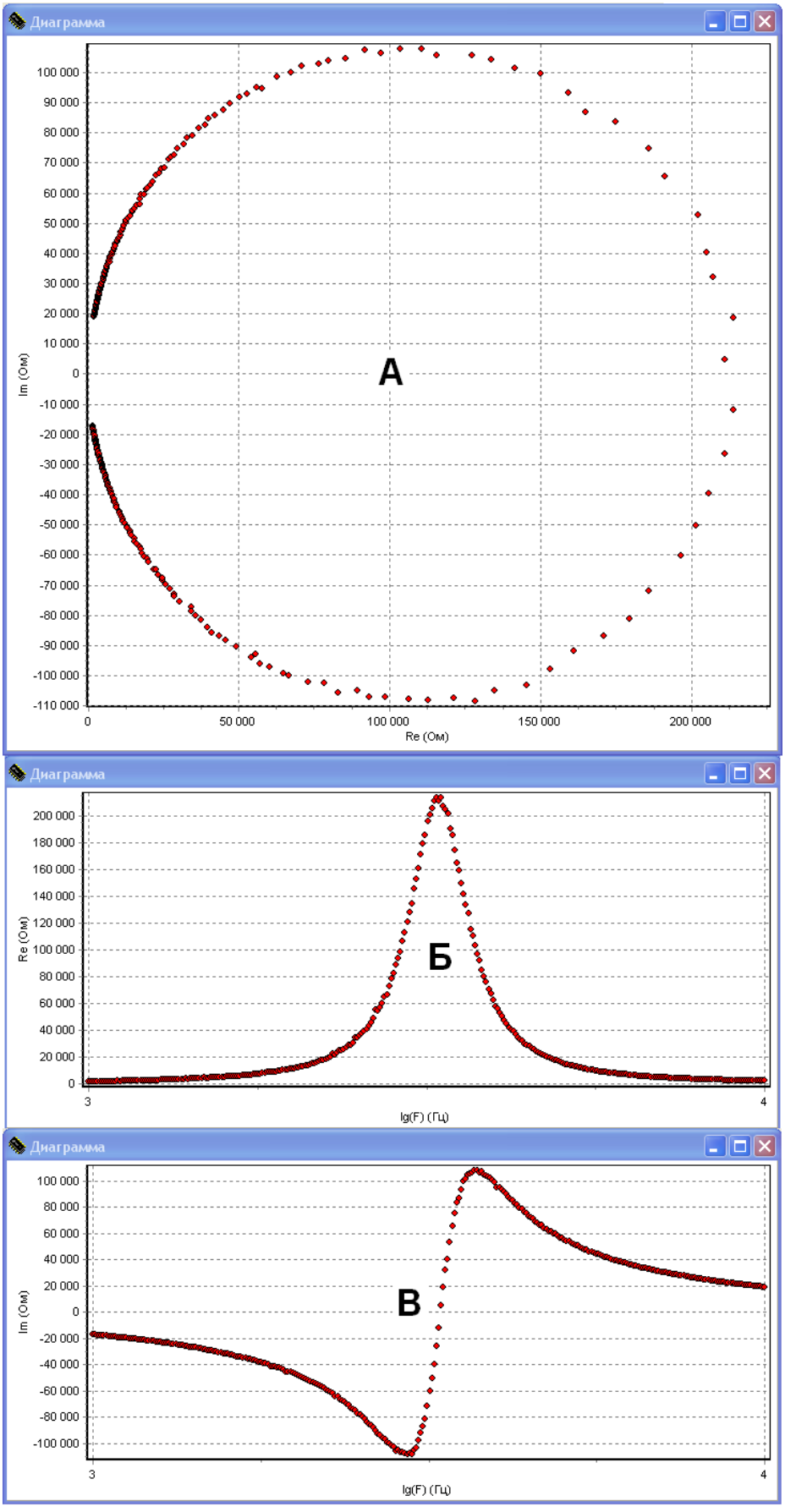

Рис. 9. Годограф импеданса (А) и зависимости мнимой (Б) и действительной (В) части импеданса от частоты тороидального трансформатора

7. Регистрация частотной зависимости импеданса электрода в жидкостной электрохимической ячейке

Исследуемый объект: двухэлектродная жидкостная электрохимическая ячейка. Поляризующий электрод – платиновая пластина площадью 10 $см^2$, рабочий электрод – платиновая проволока диаметром 0.5 мм, длинной 4 см. Электролит – серная кислота 0.1 М.

Измерения проводили на импедансметре «Z-1000P» в интервале частот **200 кГц – 0,1 Гц**, с амплитудой переменного сигнала **5 мВ** при поляризации **-1700 мВ и +1700 мВ** по двухэлектродной схеме. Скорость измерения – максимальная, количество точек – **44**. Диапазон ток-сопротивление: **10-100 Ом**.

Для подавления внешних помех исследуемый образец был помещен в стальной экран (сталь толщиной 1 мм), электрически соединенный с заземлением прибора.

Для установления стационарного режима на электрохимическом образце применяли следующий метод: запускали измерение импеданса с временем установления 10 с на самом грубом диапазоне тока, затем эксперимент останавливали при частоте 1 кГц (при этом была выставлена опция *«не отключать электрод "Counter" после измерения»*). Затем прибор был оставлен с электрохимическим объектом на 2 мин для установления стационарного тока. После этого подбирали подходящий диапазон тока в соответствии с внешним видом годографа и величинами импеданса образца и проводили измерение.

На рис. 10 и 11 представлены полученные годографы импеданса при постоянном поляризующем напряжении ±1700 мВ.

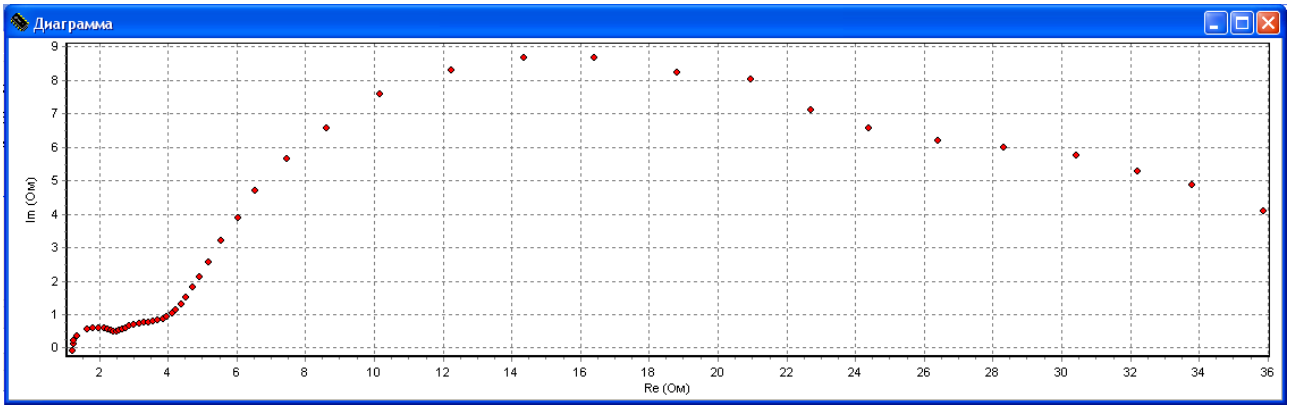

Рис. 10. Годограф импеданса платинового электрода при постоянном поляризующем напряжении -1700 мВ

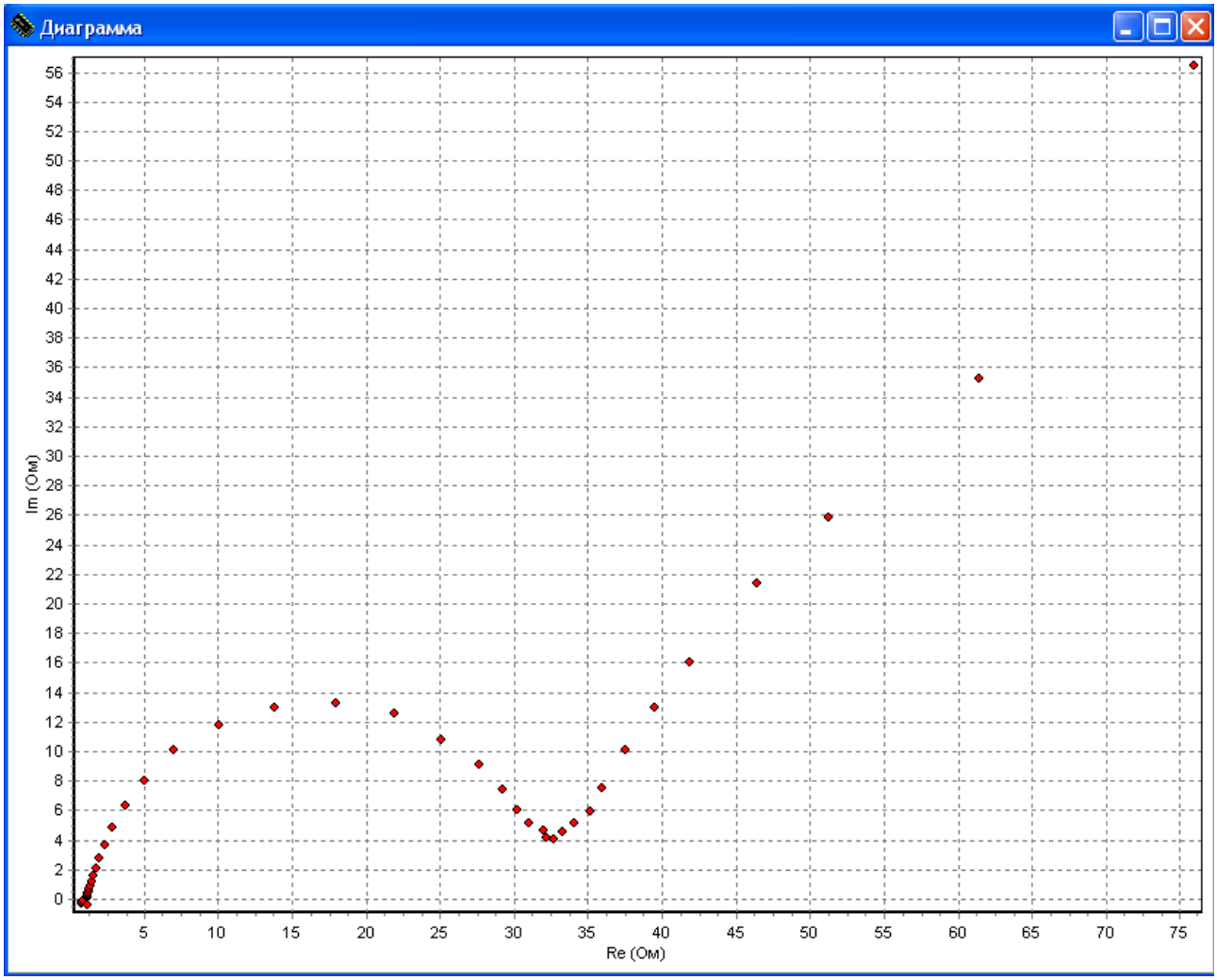

Рис. 11. Годограф импеданса платинового электрода при постоянном поляризующем напряжении +1700 мВ

8. Регистрация частотной зависимости импеданса электрода в жидкостной электрохимической ячейке

Исследуемый объект: двухэлектродная жидкостная электрохимическая ячейка. Поляризующий электрод - платиновая пластина площадью 10 $см^2$, рабочий электрод – оловянная проволока диаметром 0.5 мм, длинной 5 см. Электролит – серная кислота 0.1 М.

Измерения проводили на импедансметре «Z-1000P» в интервале частот **200 кГц – 0,1 Гц**, с амплитудой переменного сигнала **5 мВ** при поляризации **-1000 мВ** по двухэлектродной схеме. Скорость измерения – максимальная, количество точек – **300**. Диапазон ток-сопротивление: **10-100 Ом**.

Для подавления внешних помех исследуемый образец был помещен в стальной экран (сталь толщиной 1 мм), электрически соединенный с заземлением прибора.

Для установления стационарного режима на электрохимическом образце применяли следующий метод: запускали измерение импеданса с временем установления 10 с на самом грубом диапазоне тока, затем эксперимент останавливали при частоте 1 кГц (при этом была выставлена опция *«не отключать электрод "Counter" после измерения»*). Затем прибор был оставлен с электрохимическим объектом на 2 мин для установления стационарного тока. После этого подбирали подходящий диапазон тока в соответствии с внешним видом годографа и величинами импеданса образца и проводили измерение.

На рис. 12 представлен полученный годограф импеданса.

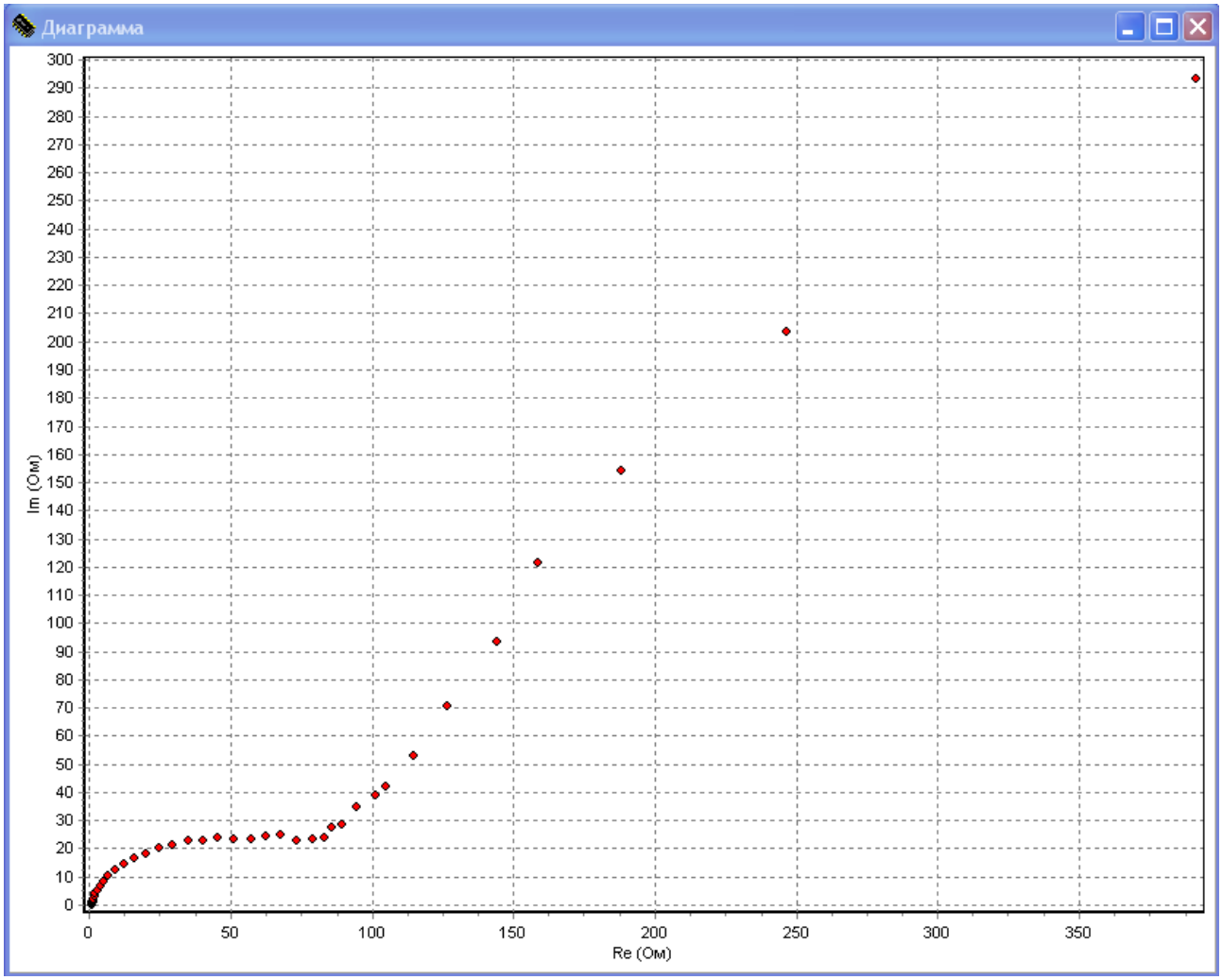

Рис. 12. Годограф импеданса оловянного электрода при постоянном поляризующем напряжении +1000 мВ

9. Регистрация частотной зависимости импеданса электрода в жидкостной электрохимической ячейке по трехэлектродной схеме

Исследуемый объект: трехэлектродная жидкостная электрохимическая ячейка с разделенными пространствами рабочего и вспомогательного электродов. Вспомогательный электрод - платиновая пластина площадью 5 см^2, рабочий электрод – дисковый гладкий платиновый электрод диаметром 5 мм. Электролит – серная кислота 0.1 М. Электрод сравнения – насыщенный водородный электрод (НВЭ).

Измерения проводили на импедансметре «Z-1000P» в интервале частот **1 МГц – 40 Гц**, с амплитудой переменного сигнала **5 мВ** при поляризации **0, 100 и 200 мВ** (относительно НВЭ) по трехэлектродной схеме. Скорость измерения – максимальная, количество точек – **100**. Диапазон ток-сопротивление: **10-100 Ом**.

Для подавления внешних помех исследуемый образец был помещен в стальной экран (сталь толщиной 1 мм), электрически соединенный с заземлением прибора.

Для установления стационарного режима на электрохимическом образце применяли следующий метод: запускали измерение импеданса со временем установления 10 с на самом грубом диапазоне тока, затем эксперимент останавливали на частоте 1 кГц (при этом была выставлена опция *«не отключать электрод "Counter" после измерения»*). Затем прибор был оставлен с электрохимическим объектом на 2 мин для установления стационарного тока. После этого подбирали подходящий диапазон тока в соответствии с внешним видом годографа и величинами импеданса образца и проводили измерение.

Потенциал открытой цепи, измеренный на том же приборе, был равен 850 мВ (НВЭ), при этом электролит предварительно не диаэрировали.

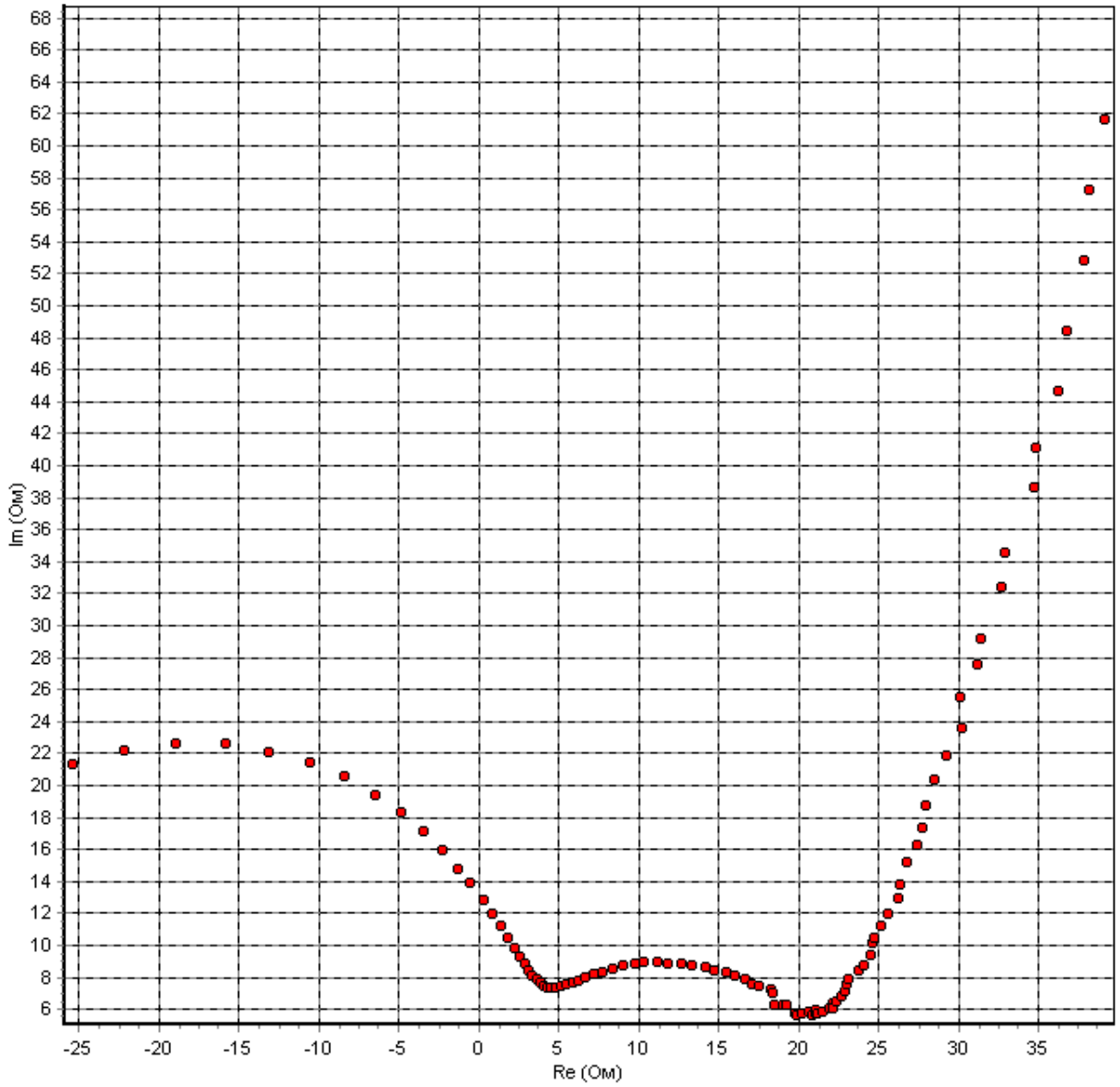

Рис. 13. Годограф импеданса платинового электрода при постоянном потенциале 100 мВ (НВЭ)

На рис. 13-15 представлены полученные годографы импеданса. Высокочастотная полуокружность, начинающаяся из отрицательной области действительной оси, по-видимому, связана с поведением электрода сравнения (его инерционностью) и не представляет большого интереса для анализа, так как, вероятно, не относится к процессам, имеющим место на рабочем электроде.

Начиная с частоты 40 кГц, наблюдается вторая полуокружность, связанная с водородным процессом. Как и следовало ожидать, поляризационное сопротивление (разница между низкочастотной и высокочастотной отсечками на действительной оси этой полуокружности) в случае потенциала 200 мВ больше, чем в случае 100 мВ, что связано с более высокой скоростью водородного процесса при более отрицательных потенциалах. При более низках частотах наблюдается диффузионный процесс с постоянным углом наклона (либо вторая полуокружность, что может быть показано или опровергнуто измерениями в этом диапазоне частот).

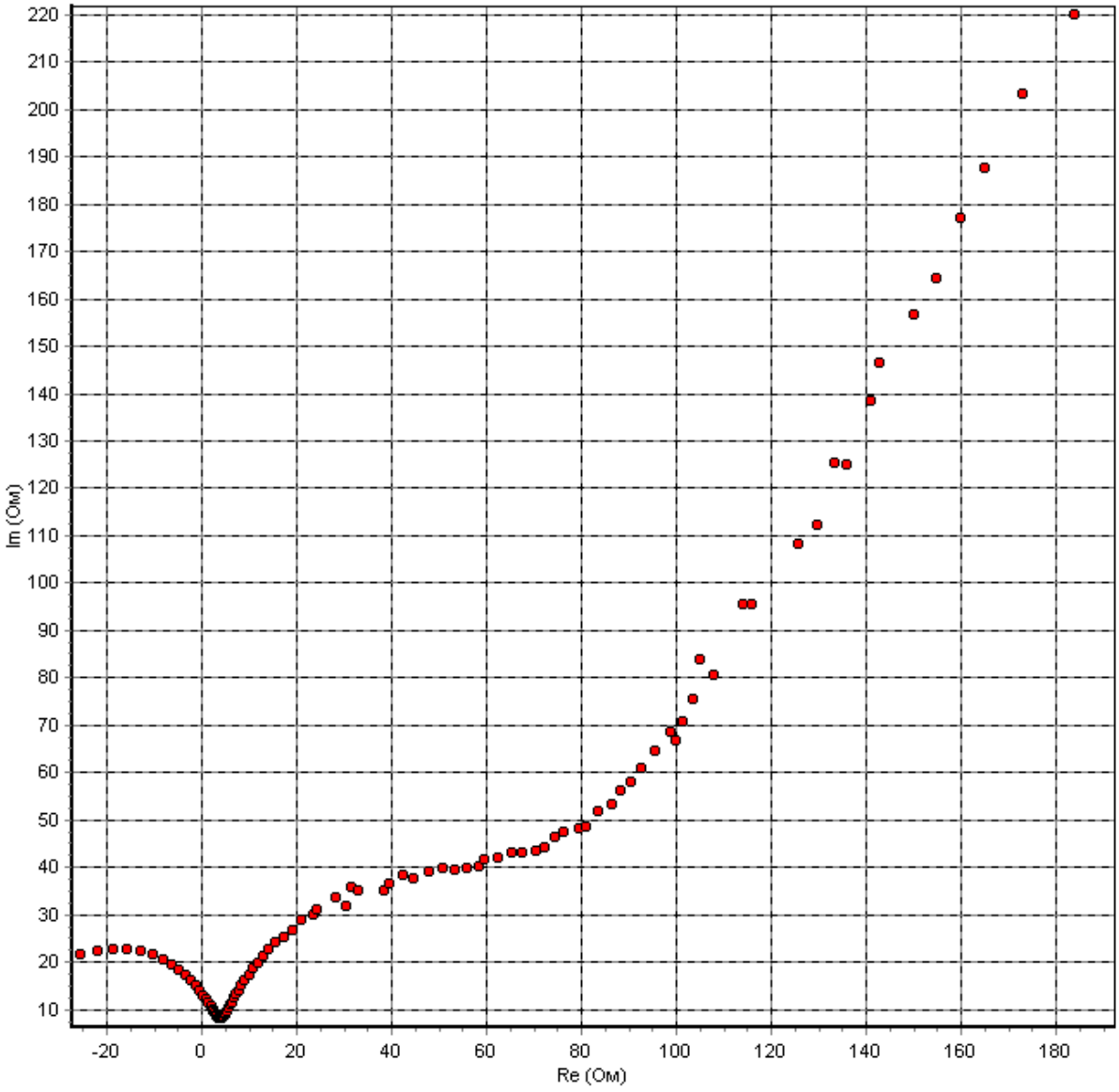

Рис. 14. Годограф импеданса платинового электрода при постоянном потенциале 200 мВ (НВЭ)

По качеству самих годографов следует отметить незначительный разброс в низкочастотной области, однако, он может быть значительно снижен повышением точности регистрации (например, по 5-ти точкам вместо одной), а также выбором более тонкого диапазона тока (более высокоомного), что в особенности будет полезно при снижении нижнего частотного предела, так как, вероятно, импеданс образца при этом будет увеличиваться.

При подобных измерениях следует обратить внимание на установление стационарного постоянного тока в системе (в том числе после смены диапазона тока), так как в ходе установления стационарного тока исследуемая система меняется, и в этом случае начало и окончание эксперимента формально будут соответствовать различным исследуемым объектам, что может привести к значительному искажению вида импедансного спектра.

На рис. 15 приведен годограф импеданса для того же электрода, но при потенциале 0 мВ (НВЭ) и в интервале частот до 1 Гц. Интересно отметить появление еще одной полуокружности в более низкочастотной

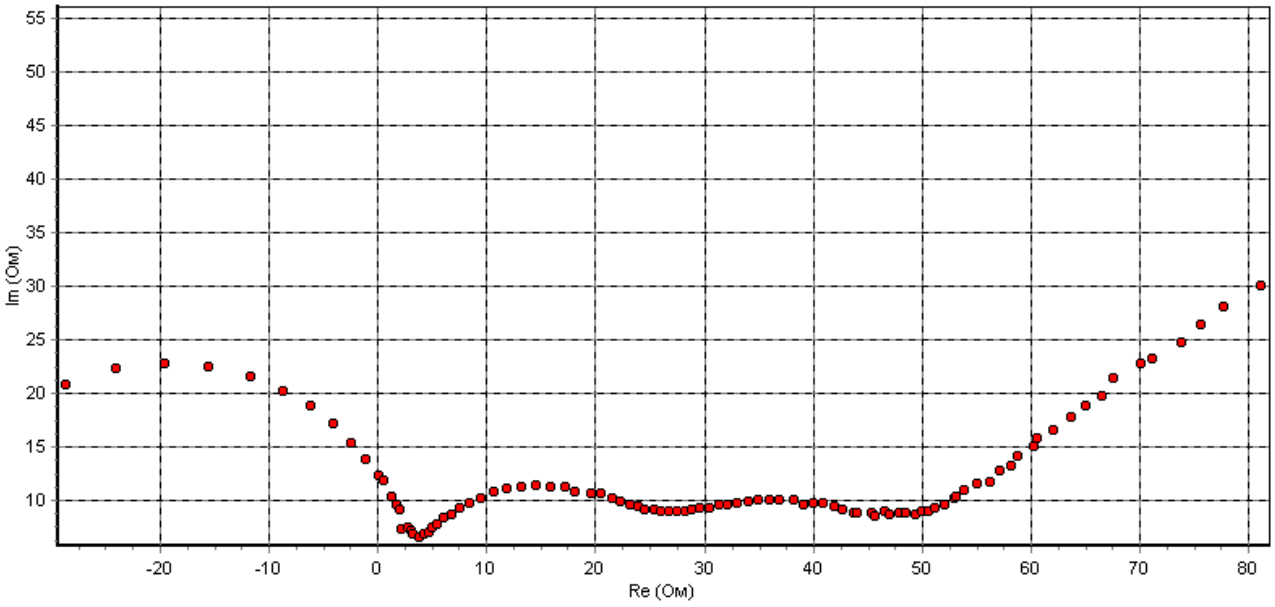

Рис. 15. Годограф импеданса платинового электрода при постоянном потенциале 0 мВ (НВЭ)

области (правее нее находится прямая, по-видимому, относящаяся к процессам диффузии).

Вероятно, эта полуокружность связана со вторым, более медленным водородным процессом (например, первая окружность относится к процессу адсорбции, а вторая к стадии разряда с участием водорода, так как последней не наблюдалось при более высоких потенциалах, когда водород только адсорбируется). Первая полуокружность (при более высоких частотах), как и в первых двух случаях, обусловлена инерционностью электрода сравнения.

10. Регистрация частотной зависимости импеданса электрохимической твердотельной ячейки при поляризации постоянным током

Исследуемый объект: твердотельная ячейка с мембраной Nafion и электродами E-TEK, рабочая площадь 16 см^2.

Измерения проводили на импедансметре «Z-1000P» в интервале частот **50 КГц – 0,1 Гц**, с амплитудой переменного сигнала **10 мВ** по двухэлектродной схеме. Поляризующее постоянное напряжение от 0 до **1700 мВ** (поляризация каждого электрода за вычетом падения потенциала на сопротивлении электролита от 0 до 850 мВ). Скорость измерения – максимальная, количество точек – 30. Диапазон ток-сопротивление: < **10 Ом**.

Для подавления внешних помех исследуемый образец был помещен в стальной экран (сталь толщиной 1 мм), электрически соединенный с заземлением прибора.

Для установления стационарного режима на электрохимическом образце применяли следующий метод: запускали измерение импеданса с временем установления 30 с на самом грубом диапазоне тока, затем эксперимент останавливали при частоте 1 кГц (при этом была выставлена опция *«не отключать электрод "Counter" после измерения»*). После этого прибор был оставлен с электрохимическим объектом на 2 мин для установления стационарного тока. На рис. 16 представлена серия полученных годографов импеданса и значения стационарных токов и поляризации, соответствующие им (рис. 17).

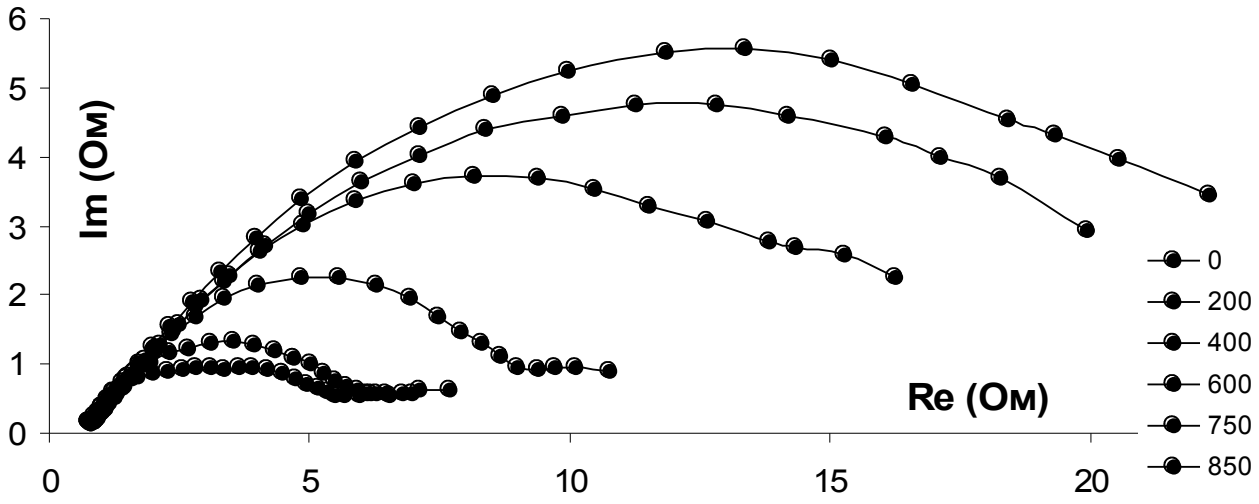

Рис. 16. Годографы импеданса при различной поляризации.

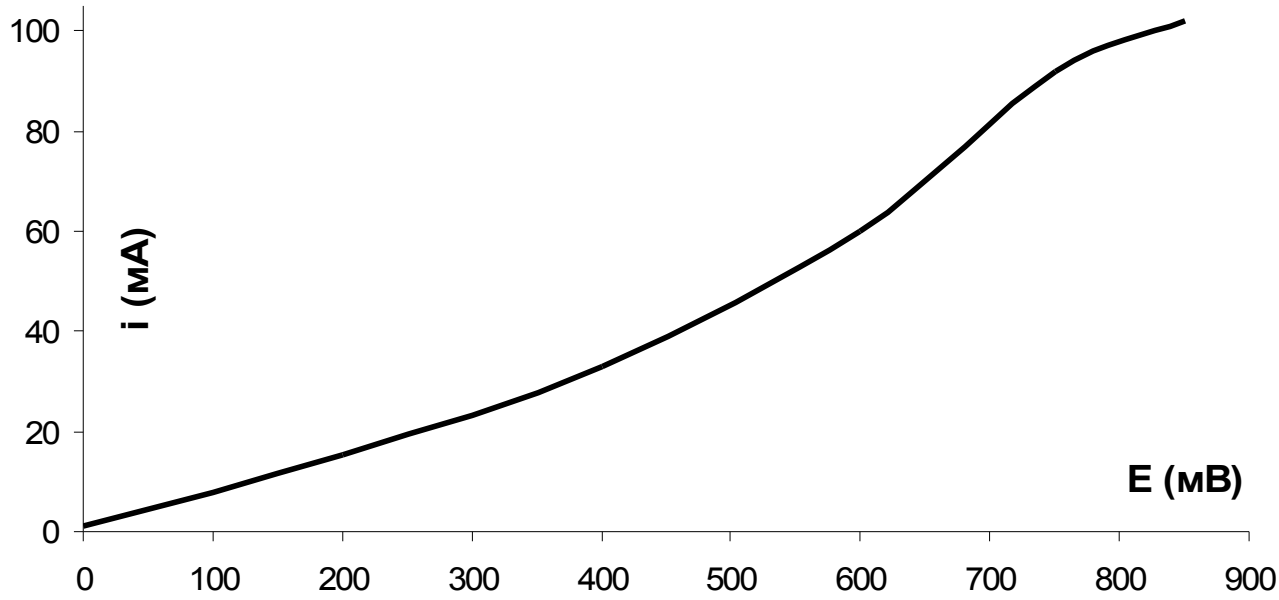

Рис. 17. постоянные токи поляризации при различном перенапряжении.

На серии годографов импеданса наблюдаются как минимум две полуокружности. Видно, что с увеличением поляризации уменьшается их диаметр, что соответствует росту фарадеевского тока в системе (рис. 17), соответствующего этим процессам. При этом на зависимости постоянного тока от перенапряжения наблюдается сначала характерный ход тафелевской зависимости, и диффузионные ограничения при увеличении поляризации более 750 мВ. При этом стационарные токи находятся в согласии с расчетами из годографа импеданса (поляризационное сопротивление, рассчитанное из стационарного тока по закону Ома составляет 850 мВ / 102 мА = 8,33 Ом, а экстраполяция низкочастотной полуокружности на действительную ось при этой же поляризации дает значение 8,73 Ом).