



Производство и поставка приборов для
электрохимических исследований

Что такое потенциостат и как им правильно пользоваться.

AN13-What is Potentiostat and how to use it.

Астафьев Е.А.

"Electrochemical Instruments"

Черноголовка 2013

По многочисленным просьбам наших пользователей, а также проанализировав наиболее часто задаваемые вопросы, мы решили написать настоящий документ. Он предназначен для ознакомления с принципом работы потенциостата и основными его особенностями и может быть интересен как опытным специалистам электрохимикам, так и начинающим экспериментаторам. Также мы надеемся, что этот документ позволит Вам найти ответы на возникающие у Вас вопросы как при выборе потенциостата, так и уже во время его использования.

В этом документе предпринята попытка именно на пальцах объяснить исследователям, только знакомящимся с потенциостатом, основные идеи того, как правильно использовать его в электрохимическом эксперименте.

Настоящий документ написан со ссылкой на потенциостаты “Electrochemical Instruments”, однако достаточно многие общие принципы справедливы для всех приборов этого типа и назначения.

Если этот документ вызвал у Вас интерес, то также рекомендуем изучить документ AN-9. Он более подробно описывает электрохимические методы и ячейки. Также в любом случае необходимо изучить инструкцию к прибору и программному обеспечению перед началом работы с прибором.

В конце документа приведено большое количество примеров различных диаграмм с комментариями. Это наглядные примеры, демонстрирующие типичные проблемы, экспериментальные ошибки и методы их преодоления или решения.

Разработчики “Electrochemical Instruments”.

Содержание

1	Полезные термины	4
2	Устройство потенциостата	6
2.1	Основные узлы потенциостата	6
2.1	Режимы работы потенциостата	8
3	Двухэлектродная схема	9
4	Трехэлектродная схема	11
5	Четырехэлектродная схема	15
6	Основные характеристики потенциостата	16
7	Часто задаваемые рабочие вопросы и возникающие проблемы	20
7.1	Почему прибор регистрирует несколько параллельных прямых линий?	20
7.2	Как должна выглядеть развертка потенциала?	21
7.3	Как бороться с помехами?	21
7.4	Почему низкоомные ячейки нужно исследовать в гальваностатическом, а не в потенциостатическом режиме?	22
7.5	Правильное подключение прибора в режиме вольтметра, или зачем нужен в этом случае провод work?	24
7.6	Почему для трехэлектродной ячейки на циклической вольтамперограмме часто сигнал потенциала чистый, а тока с помехами?	24
8	IR-Компенсация	26
9	Что делать, если ничего не получается или с чего начать работу	28
10	Примеры хороших и проблемных вольтамперограмм	32
11	Сравнение нескольких потенциостатов “Electrochemical Instruments” при варьировании качества электрода сравнения	45
12	Еще раз про защиту от помех	50

1. Полезные термины

АЦП – Аналого - Цифровой Преобразователь (преобразует, например, физическое напряжение с щупов мультиметра в цифровой код, который выводится на экран в виде цифр).

ЦАП – Устройство обратное по действию АЦП.

ЦВА – циклическая вольтамперометрия.

ОУ - Операционный усилитель – минимальный строительный кирпичик, из которых строится вся аналоговая измерительная техника. Выпускаются в виде отдельных микросхем с 5-14 выводами. В зависимости от схемы включения могут выполнять множество математических операций над аналоговыми сигналами (сложение, вычитание, умножение, масштабирование, интегрирование и тп). Могут работать как на постоянном токе, так и на переменном.

Возбуждение (самовозбуждение) усилителя – ситуация, когда усилитель еще исправен и работает, но перестает выполнять то, что от него требуется. При этом он начинает вести себя как генератор - на выходе появляется переменное напряжение высокой частоты, неопределенной амплитуды. Одно из самых неприятных явлений в эксплуатации потенциостата, не считая перегрузки. Для экспериментатора возбуждение потенциостата выглядит так, будто прибор сошел с ума – не держит потенциал, потенциал нестабилен, плавает, сигнал тока и (или) потенциала как будто зашумлен. При этом экранирование может менять (не обязательно улучшать) ситуацию, а может и не влиять вовсе. В случае ЦВА развертка потенциала кажется нелинейной – с шумом, заметными изгибами, дребезгом и тп. Потенциально возбуждение может быть опасно для усилителя и крайне опасно для исследуемого образца. В общем случае может привести к протеканию через усилитель мощности потенциостата большого сквозного тока, что может вывести его из строя (в потенциостатах “Electrochemical Instruments” такая ситуация невозможна).

Токовый электрод – вывод или провод, по которому прибор передает в исследуемый объект рабочий ток (в любом режиме – потенциостатическом или гальваностатическом).

Потенциальный электрод – вывод или провод, с помощью которого прибор измеряет напряжение. Считается, что по этому проводу течет пренебрежимо малый ток.

Рабочий электрод – тот электрод, электрохимические процессы и явления на котором (или на границе этого электрода с электролитом) исследуются.

Вспомогательный электрод – второй токовый электрод (Counter, он же полярирующий) в электрохимической ячейке, нужен для поляризации рабочего электрода,

проще говоря, нужно как минимум два провода, чтобы пропустить через исследуемый объект электрический ток.

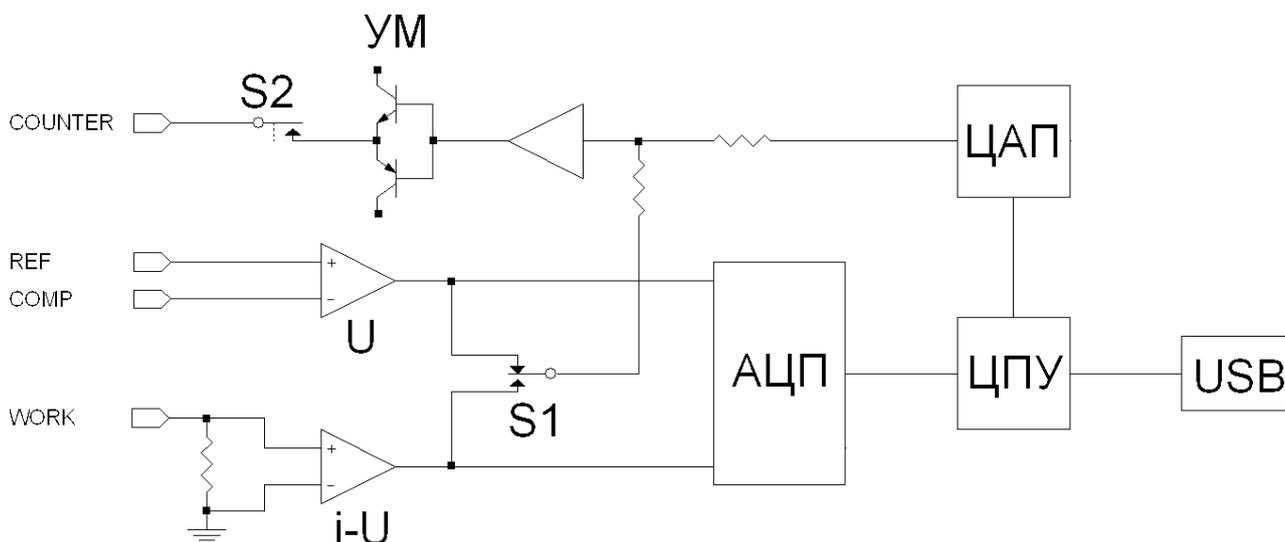
Электрод сравнения, он же референсный электрод – нужен как точка отсчета абсолютного значения потенциала в трехэлектродной схеме, и как точка ввода в усилитель потенциостата сигнала обратной связи от электрохимической ячейки.

Устойчивость – способность усилителя противостоять возбуждению (не попадать в него или быстро из него выходить).

2. Устройство потенциостата

2.1. Основные узлы потенциостата

На рисунке ниже приведена типовая упрощенная блок-схема потенциостата “Electrochemical Instruments”:



Пока нас больше всего будут интересовать те его узлы, которые непосредственно контактируют с электрохимической ячейкой, а также самый главный его узел, собственно сам потенциостат - суммирующий усилитель. По сути, мощный потенциостат представляет собой гибко настраиваемый прецизионный широкополосный высокоустойчивый усилитель мощности постоянного тока.

Узел регистрации тока может быть построен не только по схеме измерения падения напряжения на эталонном резисторе, но и в других вариантах. Также измерение тока может вестись не в цепи рабочего электрода, а в цепи вспомогательного электрода.

В качестве коммутатора включения ячейки в цепи Counter электрода может использоваться электромагнитное реле или ключ на полевых транзисторах. Достоинством реле является то, что в разомкнутом состоянии у хорошего реле практически нет тока утечки, тогда, как в мощных полевых транзисторах он присутствует из-за внутреннего обратно включенного диода. Достоинством полевого транзистора является то, что он позволяет разорвать цепь или наоборот замкнуть ее за очень малый промежуток времени – микросекунды или доли микросекунд. Реле для этого требуется несколько миллисекунд, и при этом будет иметь место дребезг контактов. Поэтому в профессиональных потенциостатах применяются оба типа коммутаторов, чтобы использовать достоинства каждого из них.

В качестве электрометров тока и потенциала обычно применяются операционные усилители на полевых транзисторах с входными токами в единицы пикоампер и менее. Эти микросхемы очень чувствительны к электростатическим разрядам, которые могут легко вывести их из строя. В потенциостатах применяются различные цепи защит, однако не стоит лишней раз испытывать их на прочность и без причин прикасаться к потенциальным выводам прибора.

Усилитель мощности потенциостата может быть как дискретным (собранным на транзисторах), так и интегральным (на одной микросхеме). “Electrochemical Instruments” применяет дискретные усилители мощности на биполярных транзисторах, что в отличие от интегрального решения позволяет получать мощности усилителя в сотни Ватт. Существующее мнение о том, что усилители на полевых транзисторах лучше мы не будем ни поддерживать, ни опровергать. Усилитель мощности потенциостата обязательно имеет защиту от превышения максимально допустимого выходного тока. В мощном потенциостате также присутствует и термозащита усилителя от перегрева. Именно усилителем мощности определяются силовые показатели прибора – максимальный выходной ток и напряжение. Усилитель мощности не должен выходить из строя при возбуждении потенциостата.

Главным узлом потенциостата является суммирующий усилитель. Обычно это достаточно высокоточный и быстродействующий операционный усилитель, работающий в инвертирующем включении. На его инвертирующий вход подается сигнал обратной связи и сигнал задатчика (например, с буферизованного выхода ЦАП-а, сигнал с генератора синусоидального сигнала для измерения импеданса и другие по необходимости). Большинство качественных параметров потенциостата определяются именно этим узлом. От него зависит точность поддержания потенциала или тока, устойчивость и быстродействие прибора, дрейф большинства параметров во времени.

2.2. Режимы работы потенциостата

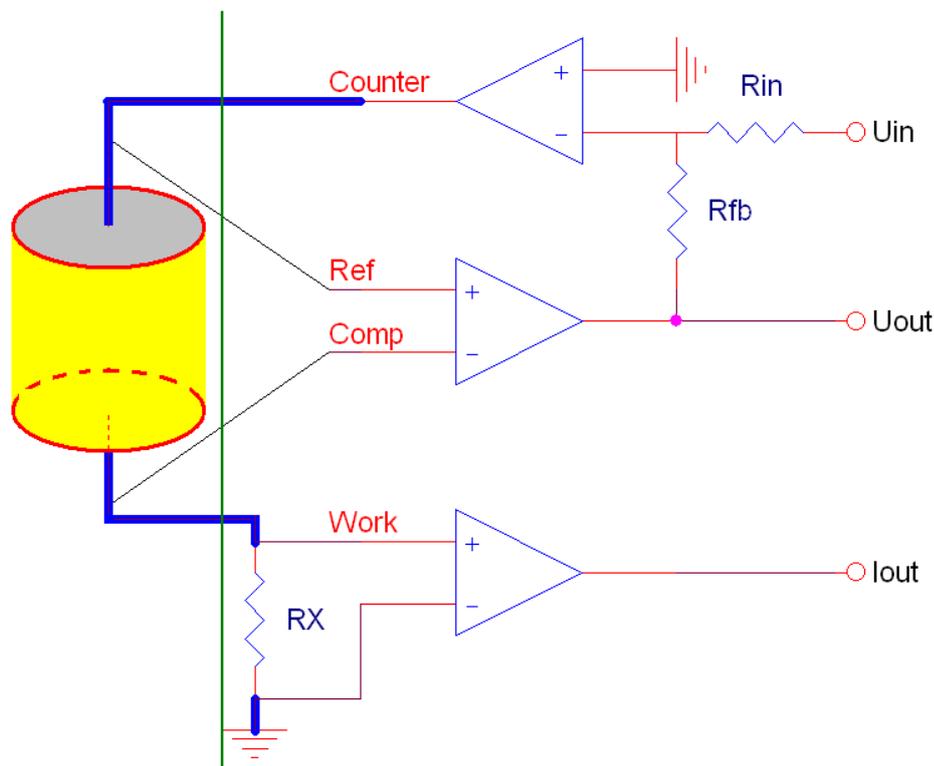
Режим работы потенциостатический или гальваностатический означает только одно – что стабилизирует (регулирует) прибор – потенциал (разницу потенциалов или напряжение) или ток. С точки зрения прибора при этом меняется только тип обратной связи – по напряжению или по току соответственно. В общем случае, в потенциостатическом режиме цепью обратной связи для усилителя потенциостата является электрохимическая ячейка, а в случае гальваностатического режима – его же собственный токоизмерительный резистор. Ввиду того, что электрохимическая ячейка, как правило, существенно более сложна и непредсказуема, чем токоизмерительный резистор прибора, а также по некоторым другим причинам, зачастую, гальваностатический режим более устойчив и прост в работе.

В режиме вольтметра потенциостат не использует свой усилитель мощности и суммирующий усилитель (можно сказать, что при этом он потенциостатом не является). Коммутатор ячейки при этом разомкнут, ток в цепи Counter электрода не протекает. Поэтому такой режим работы называют режимом регистрации потенциала разомкнутой цепи.

В процессе работы потенциостат задает потенциал или ток, а также обязательно регистрирует и потенциал и ток на подключенном образце (управляющая программа выводит их значения на экран компьютера).

Независимо от режима работы – 2, 3 или 4 электрода используются в электрохимической ячейке, потенциостат всегда работает по четырехпроводной схеме. В зависимости от того, как экспериментатор объединит или подключит измерительные провода на исследуемом объекте, получится тот или иной вариант схемы – 2, 3, или 4 электрода.

3. Двухэлектродная схема



Токовые электроды попарно объединены с соответствующим им потенциальными. Получается, что прибор измеряет напряжение, соответствующее разнице напряжений между токовыми электродами. То есть, регистрируется все напряжение на всей электрохимической ячейке. Регистрируемое напряжение и ток характеризуют всю ячейку, то есть свойства и процессы как на обоих электродах, так и в электролите.

Эта схема наиболее часто используется при работе с ХИТ, а также в большинстве случаев работы с твердыми электролитами. При работе с единичными ячейками ХИТ напряжения обычно не бывают более 5В (даже и эта цифра, пожалуй, может возникнуть только при заряде некоторых экземпляров литиевых аккумуляторов).

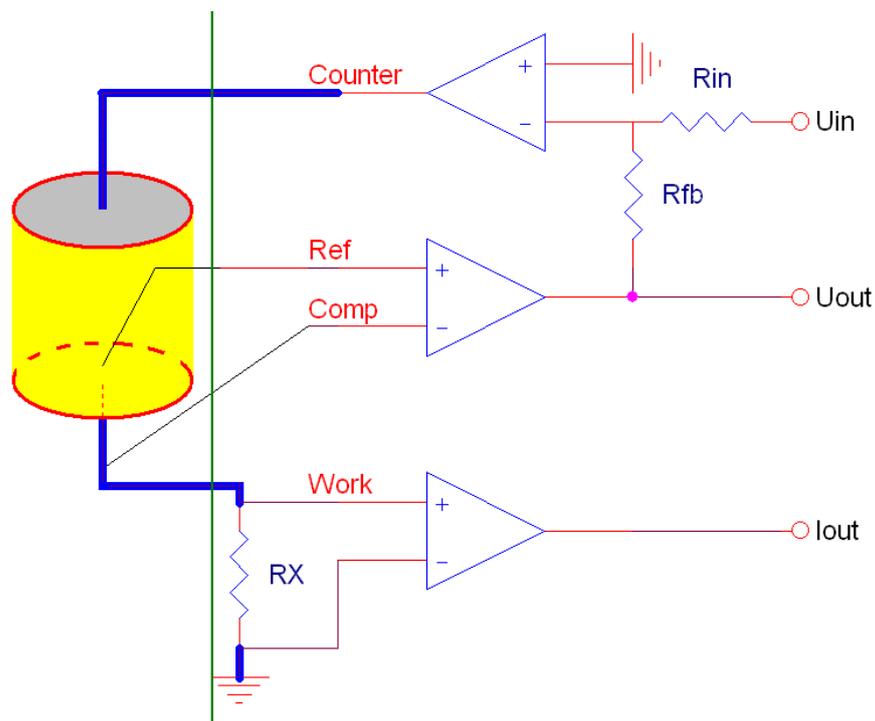
При исследовании твердых электролитов эта цифра может достигать практически любых разумных значений. Это могут быть десятки милливольт при исследовании высокопроводящих электролитов, и десятки (и даже сотни) вольт при исследовании низкопроводящих материалов. Рабочие токи зависят от исследуемой системы.

По сути в этом режиме потенциостат представляет собой прецизионный источник регулируемого напряжения или тока с возможностью точного их измерения. Потенциальные провода при этом выполняют функции только компенсации контактов и токоподводов токовых электродов. При больших токах рекомендуется подключать потенциальные электроды не на выходы токовых, а непосредственно на электроды объекта (не в те же

точки, что токовые, лучше всего, когда для них предусмотрены специальные точки подключения).

Эта схема несет информацию обо всей исследуемой электрохимической ячейке, и не дает отдельной информации о каком либо из ее электродов или электролите. Однако, есть некоторые методы, позволяющие их отделить. Наиболее яркий пример, это применение метода импедансометрии. Также, меняя геометрию образца (увеличение геометрического размера какого либо электрода, его качественная замена, изменение толщины электролита или его состава) можно усилить влияние какого-либо отдельного компонента на вольтамперную кривую или импедансный спектр.

Типовыми проблемами в двухэлектродной схеме обычно являются самые обычные вещи: перепутанные по назначению провода, провода перепутанные в буквальном смысле (переплетение измерительных проводов без экранов с землей может привести к наводкам и даже возбуждению прибора. Сюда же относится неправильное экранирование), плохой контакт электродов и тп. Все эти же ошибки встречаются и в более сложных схемах подключения.

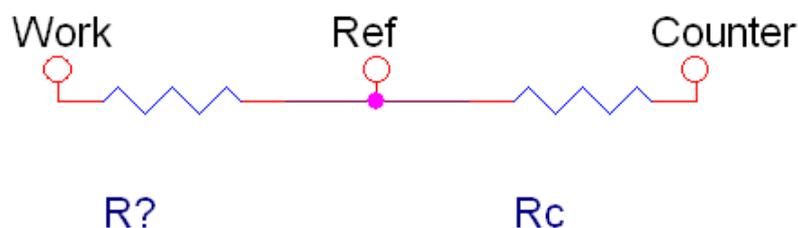
4. Трехэлектродная схема

В трехэлектродной схеме отрицательный потенциальный провод Comp соединен с токовым электродом Work. Положительный же потенциальный вывод Ref используется для подключения электрода сравнения трехэлектродной ячейки. Электрод сравнения нужен, чтобы исключить из регистрируемого потенциала падение напряжения на объеме электролита и на вспомогательном электроде (эти не нужные падения напряжения могут быть очень значительными – вспомните каким выходными напряжениями обладают потенциостаты – до 30-50 В и более, в то время, как исследоваться могут потенциалы рабочего электрода в пределах одного вольта).

В этой схеме прибор измеряет разницу потенциалов между рабочим электродом и электродом сравнения. В идеале при этом исследуются только свойства и процессы, имеющие место на рабочем электроде. Электрод сравнения (например, капилляр Лuggина в жидкостной ячейке) должен быть подведен к рабочему электроду как можно ближе. Это необходимо для того, чтобы уменьшить так называемые омические потери (про них речь подробно пойдет в отдельном разделе).

Чаще всего эта схема используется в классической жидкостной электрохимии, где в основном исследуются (или проводятся) процессы на рабочем электроде. Разница напряжений между токовыми электродами в этой схеме не интересует никого, кроме прибора. Для него эта схема в самом простом случае (если пренебречь переменноточковой составляющей и упростить ситуацию только до постоянного тока) представляет собой два сопротивления. Условно, можно считать, что токоподвод вспомогательного (Counter)

электрода, объемное (по простому – большая его часть) сопротивление электролита входит в одно сопротивление (R_c), а все процессы и явления, то есть собственно то, что хотят увидеть и исследовать, используя трехэлектродную схему, во втором резисторе ($R?$):



Проще говоря в этой схеме электрод Work подсоединяется к земле (для некоторых потенциостатов даже применяют термин Виртуальная земля), электрод Ref является входом усилителя, а электрод Counter – его выходом. Потенциостат будет пытаться задать напряжение на Counter электроде так, чтобы на Ref оказалось именно то, что от него просит экспериментатор. Если считать потенциостат операционным усилителем, то ячейка является для него резистивным делителем напряжения, то есть, той самой обратной связью. На практике, если вспомнить про то, что электрохимические системы очень непостоянны, что они имеют очень большую емкостную составляющую, да и прибор состоит не только из одного усилителя, а из множества других узлов, ситуация конечно усложняется.

В общем (электрохимическом) случае измеряемый или задаваемый потенциал не может быть более единиц вольт. Токи определяются задачей.

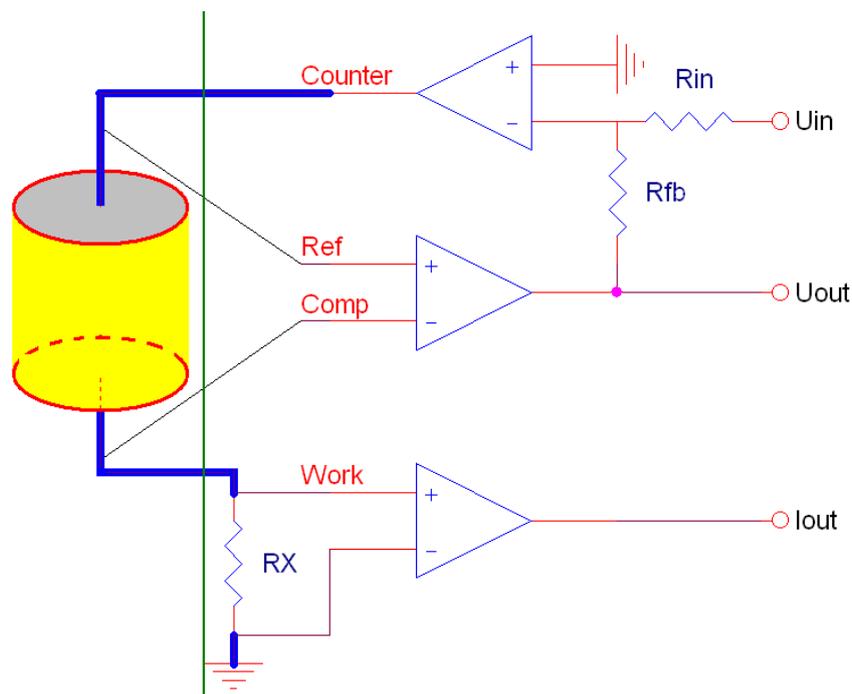
Типовыми проблемами, возникающими при работе по трехэлектродной схеме могут быть:

- 1) Разрыв цепи электрода сравнения. Самое худшее, что может произойти. В этом случае на Counter электроде окажется максимальное выходное напряжение потенциостата. Это может привести к совершенно необратимым последствиям на рабочем электроде. Чаще всего разрыв цепи происходит из-за образования воздушного пузыря в солевом мостике, высыхания крана солевого мостика в процессе работы, некачественного (неисправного) электрода сравнения, обрыва токоподвода электрода сравнения. Для предотвращения таких явлений необходимо аккуратно проверять ячейку перед запуском рабочего режима. Для дополнительной проверки можно запустить регистрацию потенциала разомкнутой цепи (режим мониторинга или вольтметра), так как обычно значение потенциала разомкнутой цепи заранее предсказуемо.

- 2) Слишком большое сопротивление в цепи электрода сравнения. Является промежуточной ситуацией между разрывом и нормальным режимом работы. Очень часто приводит к возбуждению потенциостата. Осложняет использование большинства методов IR-компенсации. Происходит из-за высыхания кранов мостика электрода сравнения. Также причиной может быть плохой (испорченный) электрод сравнения. Рекомендуется использовать солевые мостики с хорошо притертыми заливными кранами. Также рекомендуется поддерживать электрод сравнения в рабочем состоянии. Способ поддержания зависит от типа электрода сравнения, например, хлорсеребряный должен храниться в соответствующем растворе, а сетка водородного электрода должна регулярно подвергаться чистке и при необходимости переплатинированию. Также можно порекомендовать периодически проверять электрод сравнения путем измерения его потенциала относительно эталонного, заведомо исправного электрода сравнения. Это удобно делать в режиме вольтметра или мониторинга по двухэлектродной схеме. Counter электрод при этом подключать не нужно.
- 3) Недостаточное напряжение на Counter электроде. Потенциостату не хватает выходного напряжения, чтобы преодолеть высокое сопротивление в цепи Counter – электрода. Чаще всего из-за соответствующего разделительного крана, либо слишком низкой проводимости электролита. Выглядит, как будто прибор не держит определенные потенциалы. Очень нагляден в режиме ЦВА – в области малых токов развертка линейна, а в области больших токов развертка насыщается, останавливается. Для предотвращения этого явления можно выбрать прибор с более высоким выходным напряжением (однако это может привести к неприятным последствиям в случае возникновения особенно первой или любой другой ошибки. Это обстоятельство обязательно нужно держать в голове при выборе прибора – **максимальное выходное напряжение прибора должно соответствовать задаче! Его переизбыток может привести к очень плохим последствиям! Будьте особенно внимательны и аккуратны при работе с высоковольтными потенциостатами**). Можно попробовать изменить конструкцию ячейки – увеличить по типоразмеру разделительный кран, следить за прослойкой в нем электролита (нужно чтобы краны можно было легко вращать, но при этом

- они должны быть зафиксированы, они не должны быть сухими), попробовать сменить тип разделителя (например, пористое стекло или др. вместо крана), снизить рабочие токи (уменьшить площадь электрода), понизить сопротивление электролита (более концентрированный раствор).
- 4) Возбуждение прибора. Возникает по массе причин. В основном из-за высокого сопротивления в цепи электрода сравнения. Также может возникать на некоторых “провоцирующих” образцах с ярко выраженным емкостным характером при почти полном отсутствии омической составляющей (например, запустить потенциостатический режим без переходных процессов на хорошем высокочастотном конденсаторе бывает сложно, по этой же причине большинство методов IR компенсации не работают на 100%). Обусловлено частотными или другими свойствами исследуемого объекта. Иногда помогает работа на более грубом диапазоне тока и (или) потенциала. Если у прибора есть настройки быстрогодействия, то можно попробовать поменять их (не обязательно на самые медленные, это может только ухудшить ситуацию, быстрогодействие потенциостата должно быть оптимальным для конкретной электрохимической ячейки, в общем же случае, чем оно выше – тем лучше). Можно попробовать включить в разрыв Counter электрода постоянный резистор, с сопротивлением, сопоставимым (можно меньшим, можно большим) с суммарным сопротивлением электролита. Если есть возможность, можно попробовать работать в гальваностатическом режиме. Также есть ряд специальных методов по борьбе с возбуждением, но практически всегда ему есть определенные негативные причины, устранение которых в любом случае улучшит ситуацию и приведет к более стабильной работе прибора.

5. Четырехэлектродная схема



Это не самая сложная и экзотическая схема подключения, как может показаться на первый взгляд. Вместо одного электрода сравнения используются два. Они оба вводятся обязательно между токовыми электродами. При этом потенциостат регистрирует только падение потенциала на объемном сопротивлении электролита. Соответственно изучаются при этом только объемные свойства электролита.

Чаще всего эта схема применяется при исследовании твердых электролитов и расплавов (например, их проводимости, чтобы исключить падение потенциала на электродах или токоподводах, причем как при очень высоких, так и наоборот при очень низких сопротивлениях). Также используется и в других случаях. Часто возникающие ошибки в общем те же, что и для трехэлектродных ячеек, но со спецификой рабочего электролита и конструкцией конкретной ячейки. Чаще всего наблюдаются разрывы в цепях потенциальных (измерительных) электродов, как следствие поляризация электродов, неправильное подключение или использование прибора, недостаточно высокий входной импеданс электрометров прибора (входов потенциальных электродов), недостаточный контакт электродов сравнения с электролитом.

6. Основные характеристики потенциостата

- 1) Максимальное выходное напряжение. С одной стороны это в некотором смысле показатель класса и универсальности прибора, а также и профессионализма его разработчика (что конечно ограничено экономическими особенностями или специализацией производителя прибора). С другой стороны, потенциостат, как и любой другой прибор, это во многих случаях компромисс стоимости и характеристик. Поэтому “Electrochemical Instruments” выпускает потенциостаты с различным выходным напряжением, и настоятельно рекомендует **выбирать выходное напряжение сообразно поставленной задаче**. Например, при разряде ХИТ, классическим потенциостатом большой избыток напряжения смертельно страшен, тк приводит к перегреву прибора. Не нужно использовать прибор с выходным напряжением 50В для работы с единичной ячейкой ХИТ (1-4В). Вероятнее всего все это выходное напряжение будет падать на выходном усилителе прибора и будет приводить к его перегреву. Гораздо лучше в этом случае выбрать прибор с напряжением 15В, к тому же, при той же мощности прибора при этом будет существенно больший запас по току, что всегда крайне положительно. С другой стороны, прибор с выходным напряжением 50В прекрасно справится, например, с препаративным электролизом, где от него может понадобится выходное напряжение 30-40В (в памяти автора есть эксперимент, когда потенциостат с максимальным напряжением 80 В и током 2 ампера реализовал все свои возможности, при проведении отнюдь не самого масштабного электролиза). Также, следует понимать, что более высокое выходное напряжение потенциально более опасно как для исследуемого образца, так и для экспериментатора в случае возникновения ошибок и нештатных ситуаций (по этой причине “Electrochemical Instruments” не выпускает приборы более чем на 50В, хотя первые экземпляры потенциостатов обладали выходным напряжением в 100 В). В случае быстрой смены рабочего режима более высоковольтному прибору понадобится больше времени, чтобы изменить выходное напряжение до требуемого значения ввиду конечной скорости нарастания напряжения усилителя прибора (скорость же нарастания определяется быстродействием прибора, которое определяется устойчивостью прибора. В общем случае, требования высокого быстродействия и устойчивости противоположны). Поэтому, из двух однотипных приборов меньший переходный (потенциально вредный для исследуемой системы) период будет у более низковольтного прибора. В то же

время, есть целый ряд классических электрохимических жидкостных и твердотельных задач, в которых высоковольтные приборы незаменимы.

- 2) Максимальный выходной ток. Определяется усилителем мощности потенциостата. У классического усилителя мощности, работающего в режиме АВ максимальный нагрузочный ток должен быть вдвое меньше поляризующего тока. У усилителя мощности, работающего в классе G или H, или если это электронная нагрузка, зарядный и разрядный ток одинаковы. Рекомендуем внимательно смотреть характеристики прибора в документации к нему.
- 3) Минимальный рабочий ток. Чем он ниже, тем обычно лучше, универсальнее потенциостат. Зависит от количества диапазонов тока. В общем случае определяется качеством токоизмерительных узлов потенциостата, а также разрешением АЦП прибора (последнее справедливо, если рассматривается самый тонкий диапазон тока). Понятие достаточно условное, зависит от того, с какой точностью экспериментатору необходимо задавать и регистрировать ток, однако оно в значительной степени определяет круг задач, которые способен решить прибор.
- 4) Количество диапазонов тока и потенциала. В общем случае, чем их больше, тем лучше, универсальнее, но и дороже прибор. При работе рекомендуется выбирать диапазоны в соответствии с рабочими электрическими параметрами (ток и потенциал). Не следует работать, без явных на то причин, в интервале 0-0,5В на диапазоне 15В, если, например, есть диапазон 2,5В. Аналогично и стоком. Во первых, на более грубом диапазоне прибор будет задавать потенциал (ток) менее точно, как из-за конечного разрешения ЦАП, так и из-за конечной точности аналоговых микросхем (например, из-за сдвига нуля, в том числе и тепловых операционных усилителей, или из-за их шума). Во вторых, прибор менее точно будет и регистрировать данные тока и потенциала (по тем же причинам, только теперь из-за АЦП).
- 5) Быстродействие потенциостата (сюда относятся: Rise time, Slew rate, скорость нарастания выходного напряжения, длительность переходных процессов, частота единичного усиления). Очень важный параметр, но в большинстве случаев полезен только для разработчика прибора или хорошего электрохимика, специализирующегося на быстрых, импульсных измерениях. Не то же самое, что быстродействие АЦП. К сожалению, высокий показатель может таить в себе несколько подводных камней. Если Вы мало знакомы с приборами – потенциостатами, и у Вас нет специальных требований к аналоговому быстродействию, то лучше не обращать на этот параметр внимания. Высокое быстродействие может быть

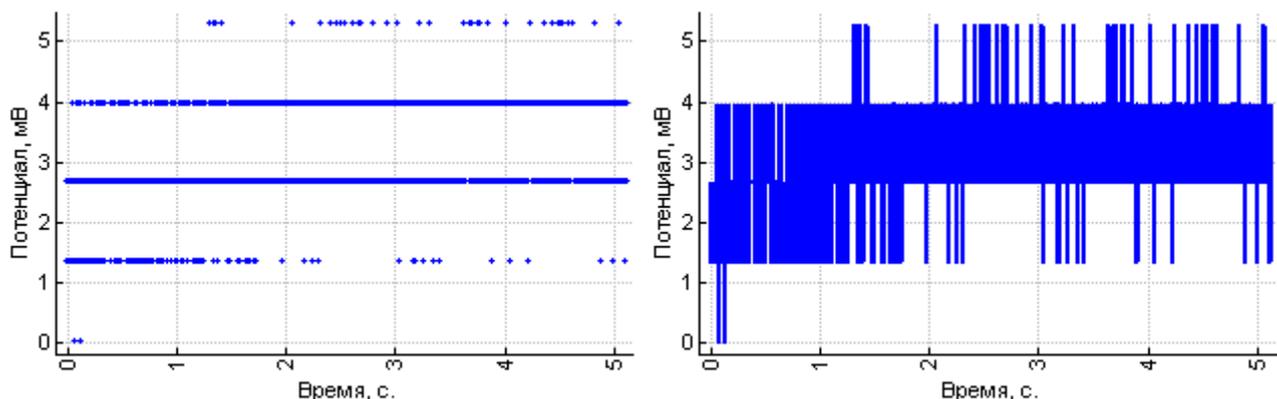
достигнуто ценой ухудшения других параметров, прежде всего стабильности. Лучше всего, когда прибор имеет настройки аналогового быстродействия, хорошо, если несколько ступеней. Потенциально это позволяет более тонко настроить прибор, предотвратить возбуждение, или наоборот, получить максимальное быстродействие в, например, импульсных измерениях.

- 6) Быстродействие АЦП. Как правило, все АЦП работают в двух режимах – потоковом, когда данные регистрируются непрерывно и Вы в режиме реального времени видите изменения тока и потенциала на экране монитора. В этом режиме как правило быстродействие не превышает нескольких килогерц (или сотен герц). Второй режим – пакетный, он же осциллографический. В нем прибор сначала регистрирует массив данных (в котором, например, может находиться один цикл развертки потенциала или пакет импульсов), а затем пересылает его в компьютер и программа отображает его на экране. В этом режиме быстродействие чаще указывается как период регистрации данных и может достигать единиц микросекунд и менее.
- 7) Максимальная скорость развертки потенциала (или тока). Этим параметром принято характеризовать общее быстродействие прибора. Выбирается целесообразно задаче. Большинство современных потенциостатов позволяют производить развертки до сотен милливольт в секунду в потоковом режиме, и до совсем заоблачных тысяч вольт в секунду в осциллографических режимах. Гораздо интереснее параметр минимально возможной скорости развертки потенциала. Некоторые производители указывают его равным нулю, что очень неправильно. Все нынче доступные способы синтеза линейно изменяющегося напряжения ограничены снизу. Если это аналоговый метод – при помощи интегратора (он же заряд конденсатора), то ограничение снизу связано прежде всего с утечками этого конденсатора и массой других сложных особенностей (равно как и линейность такой развертки). Хорошие аналоговые синтезаторы обеспечивают самую прецизионную развертку (уважение, например, вызывает такой узел у компании Autolab). Но они достаточно дороги, и некоторые их типы требуют частой перекалибровки. Если используется цифровой синтез развертки, то есть прямая создается из маленьких ступенек (в пределе равным одному отсчету ЦАП), то в некоторых, крайне редких случаях электрохимическая система может на них откликнуться, так как минимальная скорость развертки определяется длительностью одной ступеньки. При заряде некоторых ХИТ, а также и во многих других измерениях могут использоваться скорости разверток вплоть до десятков микровольт в секунду.
- 8) Разрешение АЦП и ЦАП. От этого параметра зависит то, на сколько, например, широкий интервал токов можно измерить на одном фиксированном диапазоне тока.

Практически все современные производители потенциостатов используют 16-тиразрядные преобразователи (примерно 30 тысяч значений в каждой полярности), что вполне достаточно. Например, это означает, что на диапазоне тока 30 мА, с точностью 0,004% может быть измерен ток 20-30 мА, и с точностью 1% ток 100 мкА.

7. Часто задаваемые рабочие вопросы и возникающие проблемы

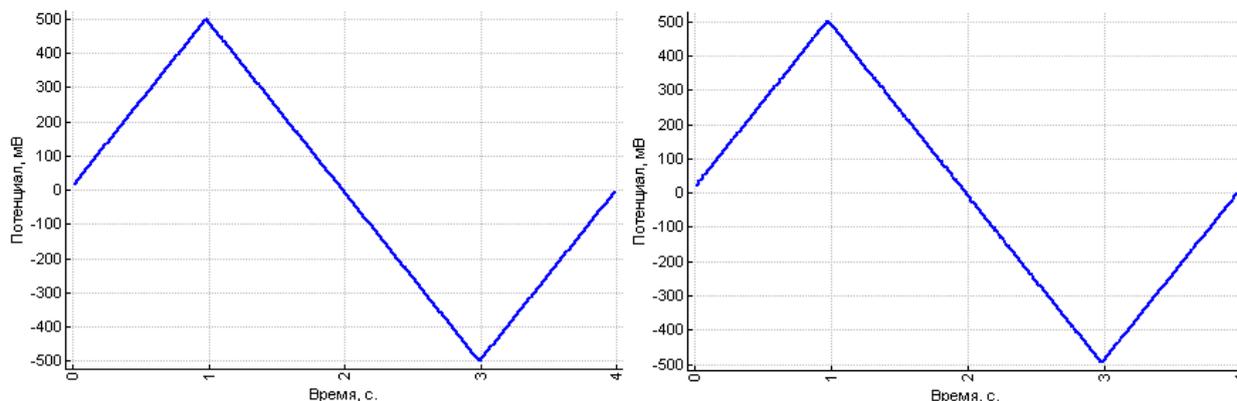
7.1. Почему прибор регистрирует несколько параллельных прямых линий?



Это проявление дискретности АЦП. Входной сигнал постоянен, у диаграммы включено автомасштабирование, если увеличить пределы диаграммы до максимума используемого диапазона потенциала, то получится ровная прямая линия. Значения АЦП колеблются, поэтому получаются такие зависимости. Совершенно нормальное явление. Если бы это были зависимости тока от времени, и позволяла ситуация, то можно было бы выбрать более тонкий диапазон тока.

Любое АЦП устроено так, что входному аналоговому сигналу оно подбирает наиболее подходящее цифровое значение. У АЦП можно сказать есть табулированный набор таких цифровых значений. Например, для 16-тиразрядного АЦП при диапазоне потенциала 3,2В в положительной полярности возможные цифровые выходные значения будут: 0 мВ, 1 мВ, 2 мВ, 3 мВ и тд до 32000 мВ. Такое АЦП, откалиброванное на такой диапазон, не может показать значение, например, 1,5 мВ, поэтому, при входном напряжении 1,5 мВ оно будет колебаться от 1 до 2 мВ, что Вы и увидите на диаграмме. Также, следует понимать, что приведенный пример 1-2 мВ несколько идеализированный, и на практике возможен только при очень чистом входном сигнале и при относительно низкой скорости регистрации – несколько точек в секунду. На практике, при более высоких скоростях АЦП будет колебаться не в пределах одного разряда, а сильнее – как в приведенных диаграммах в пределах 4-5 разрядов, или более. Это нормальное явление.

7.2. Как должна выглядеть развертка потенциала?



На правой диаграмме можно видеть небольшие микрошероховатости, это нормальное явление и обусловлено тем, что правая развертка получена на диапазоне потенциала 35В (явно избыточно грубом), левая - 6В. Именно так (с точностью до того, какие Вы выберете пределы развертки, скорость, направление, стартовое значение и тп) и должна выглядеть зависимость потенциала от времени, когда нет возбуждения, помех и тп искажений и проблем.

7.3. Как бороться с помехами?

Самое простое и действенное, это использовать металлический экран. Его необходимо соединить с заземляющим разъемом прибора, при этом важно обеспечить надежный контакт. В крайнем случае, если у Вас трехэлектродная ячейка закреплена в штативе, то соедините с заземлением прибора для начала его.

Остальные методы зависят от конкретной ситуации и могут как улучшить ее, так и ухудшить:

- 1) заземление прибора и (или) экрана. Если Вы точно знаете, что это действительно хорошее заземление, что к нему точно не подключена никакая чужая мощная установка, то заземление улучшит ситуацию. Не всегда заземление на батарею или водопровод делает ее лучше, тк Вы не знаете – кто еще таким же образом и что заземлил. Из практики есть очень неприятные примеры, когда от заземления на батарею прибор постоянно терял связь с компьютером, не говоря уже об аналоговых искажениях потенциала и тока.
- 2) Если Ваш прибор имеет гальваническую развязку интерфейса от компьютера, то иногда ситуация может стать лучше, если его заземлить или соединить с корпусом этого компьютера напрямую, или лучше через высокоомный (10Ком-10МОм) постоянный резистор (чтобы не нивелировать наличие развязки, тк она тоже бывает полезна).

7.4. Почему низкоомные ячейки нужно исследовать в гальваностатическом, а не в потенциостатическом режиме?

Причин несколько:

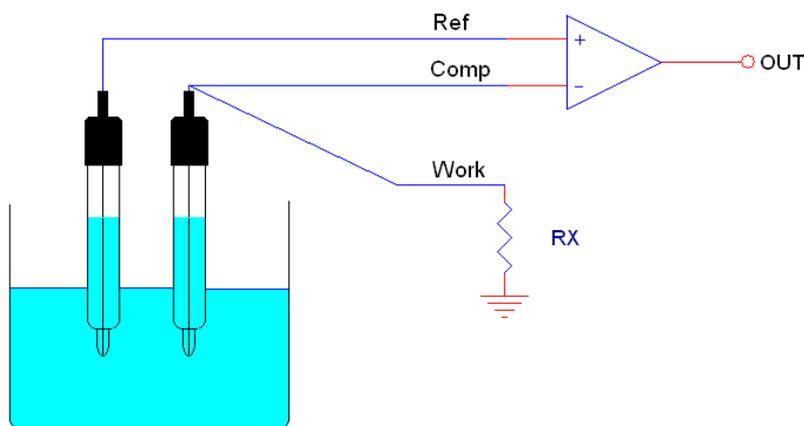
- 1) Потенциостат это усилитель, любой усилитель больше всего не любит короткое замыкание его выхода. Но только в режиме потенциостата. В режиме гальваностата прибору все равно. Он будет работать до тех пор, пока ему хватает выходного напряжения (а его нехватка для него совершенно не критична). Если рассмотреть эту причину более серьезно. Допустим у нас есть конденсатор большой емкости, и его нужно зарядить до напряжения 1 В, а затем разрядить. В потенциостатическом режиме прибор будет воспринимать этот конденсатор как короткое замыкание, и если мы сразу подадим на него 1 В с потенциостата, то в приборе активируется защита по току, и прибор будет работать в как бы гальваностатическом режиме, в котором ток сдерживать будет только защита прибора (или прибор будет вовсе отключен этой защитой). О точности и разумности постановки такого эксперимента говорить в общем-то нельзя. В случае же использования гальваностатического режима, конденсатор будет заряжаться точно известным фиксированным током, напряжение на нем будет расти линейно со временем, пока не достигнет заданного 1 В. Казалось бы, в этом случае можно применить линейную развертку напряжения от нуля вольт до заданного? Действительно можно, но только в том случае, если конденсатор имеет достаточно высокое омическое сопротивление. В этом случае все будет нормально (более того, именно так устроен метод ЦВА, в котором исследуются в том числе различные процессы заряжения электродов, то есть, грубо говоря, те же емкости, но в классической электрохимии всегда есть достаточное омическое сопротивление электролита). Если же мы имеем конденсатор с очень низким внутренним сопротивлением, то в момент включения потенциостатического режима может иметь место очень большой переходный процесс в потенциостате. Это может создать ряд проблем, в том числе, и возбуждение прибора, и невозможность входа его в нормальный рабочий режим, так как он будет переходить из режима с разомкнутой обратной связью, в режим с замкнутой. В гальваностатическом же режиме таких явлений не будет. Также, в случае развертки потенциала критичной станет следующая причина: (она справедлива для любого потенциостата, будут лишь несколько отличаться конкретные цифры, общая же картина останется та же)
- 2) В случае потенциостатов “Electrochemical Instruments” максимальной загрузке диапазона тока соответствует падение напряжения на токоизмерительном резисторе 2,4 В (например 10 А диапазон потенциостата серии P-150). Если, например, при этом

токе к прибору подключен образец с сопротивлением 1 МОм (нормальное явление, для например суперконденсатора на несколько сотен фарад), то на нем будет падать напряжение всего в 10 мВ. Самый тонкий диапазон потенциала у этой серии приборов 2,4 В. Если использовать потенциостатический режим, то сигналу обратной связи в суммирующем усилителе потенциостата будет составлять всего 10 мВ, тогда, как в гальваностатическом режиме, в этом случае будет соответствовать 2,4 В (точно такие же сигналы придется задать и ЦАПу). Понятно, что погрешность как регистрации такого сигнала, так и его задания в гальваностатическом режиме будет в сотни раз выше: погрешность задания в потенциостатическом режиме составит примерно 1%, тогда, как в гальваностатическом менее 0,005% (рассматривая только АЦП). Сигнал в 10 мВ в сотни раз ниже и во столько же раз сильнее будет подвержен влиянию всевозможных помех и дрейфов параметров узлов потенциостата. Может показаться, что теоретический чисто ЦАП-овый 1% - это вполне достаточная точность, но на практике все станет гораздо (в разы) хуже из-за влияния других узлов и явлений, которые мы не учли для простоты расчета.

- 3) Малейшая неточность подключения потенциальных электродов или изменение сопротивления экстремально низкоомного образца (сопротивление контактов и точность их позиционирования может создать погрешности в десятки милиом) в потецниостатическом режиме может привести к изменению выходного тока в десятки раз - от одного ампера до 10-ти, и в конечном счете может привести к срабатыванию защиты прибора и даже аварии. В гальваностатическом же режиме ток будет постоянен и точно определен.

7.5. Правильное подключение прибора в режиме вольтметра, или зачем нужен в этом случае провод work?

Правильная схема подключения потенциостата в качестве вольтметра, например, при сравнении потенциалов двух электродов сравнения показана ниже:



Здесь выводы Ref и Comp используются в качестве отрицательного и положительного щупов вольтметра соответственно. Подключение же вывода work обязательно нужно для того, чтобы создать для прибора точку отсчета, к которой он сможет привязать электрометрические измерительные входы Ref и Comp. Если провод work не подключить, то ввиду очень большого входного сопротивления эти входы будут подвержены очень большому влиянию любых внешних помех и достаточно быстро отклонятся к какому либо из полюсов питания электрометра (обычно близкого к максимальному выходному напряжению потенциостата), перейдут в насыщение, и по крайней мере один из них перестанет работать в линейном режиме. Это приведет к сильному искажению регистрируемой разности потенциалов. Подключение же вывода Work (который через токоизмерительный резистор внутри прибора соединен с нулевым проводом) привяжет один из входов к земле, потенциал обоих входов будет определен, и насыщений и искажений не возникнет.

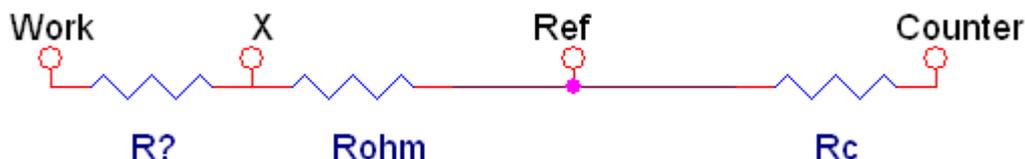
7.6. Почему для трехэлектродной ячейки на циклической вольтамперограмме часто сигнал потенциала чистый, а тока с помехами?

Любой потенциостат является усилителем. Если он подвержен влиянию внешних помех, то вошедший в него сигнал потенциала по электроду сравнения во вход Ref будет им усилен и выдан в виде напряжения на электрод Counter. Ввиду относительно постоянного сопротивления электролита, ток, регистрируемый потенциостатом, оказывается по закону Ома пропорционален именно выходному напряжению на Counter электроде, на котором может присутствовать усиленный сигнал помехи.

Наиболее чувствительным узлом любой классической жидкостной электрохимической является электрод сравнения. Наиболее чувствительным к помехам узлом потенциостата является электрометр электрода сравнения (вход Ref). Поэтому электрод сравнения обязательно должен быть помещен в экран. Наиболее эффективным решением является применение клетки (ячейки) Фарадея, которая по внешнему виду более всего напоминает металлический сейф, с вводами для измерительных проводов, а по сути является хорошим металлическим экраном, защищающим электрохимическую ячейку и неэкранированные части измерительных проводов от внешних помех (в основном 50 Гц сети переменного тока 220В).

8. IR-Компенсация

Рассмотрим простую трехэлектродную ячейку при наличии в ней заметного омического сопротивления:



Омическое сопротивление возникает из-за того, что электрод сравнения невозможно подвести близко к рабочему электроду настолько, чтобы между ним и электродом не осталось прослойки электролита. Эта прослойка будет обладать конечным сопротивлением, и в некоторых случаях им нельзя пренебрегать. На этой схеме это сопротивление обозначено как R_{ohm} . Было бы хорошо, если бы электрод сравнения Ref можно было подключить в точку X, но на практике это невозможно.

Понятно, что в такой схеме, при протекании тока от вспомогательного Counter электрода к рабочему Work будет иметь место падение напряжения на омическом сопротивлении. Причем это падение в некоторых случаях может быть очень значительным и сильно исказить экспериментальные данные. Есть несколько способов борьбы с влиянием омического сопротивления, а также его снижения. В настоящем документе мы не будем подробно их рассматривать, укажем лишь основные идеи.

Проще всего, но не всегда правильнее всего измерить омическое сопротивление, и скомпенсировать на него уже полученные экспериментальные данные. Для измерения омического сопротивления можно применить импульсные методы, метод разрыва цепи или импедансный метод. Для потенциостатов “Electrochemical Instruments” возможные методы измерения и принципы, заложенные в них, подробно описаны в инструкции к программному обеспечению Ps_Pack.

Более точный способ заключается в том, чтобы измерив омическое сопротивление компенсировать его прямо во время эксперимента. Для этого применяют, например, метод разрыва цепи (в классическом варианте он на самом деле компенсирует не омическое сопротивление, а падение потенциала на нем). Омическое сопротивление измеряется прямо по ходу выполнения эксперимента многократно с некоторой периодичностью и сразу же вводится поправка в значение потенциала. Этот метод удобен тем, что выполняется автоматически, и если омическое сопротивление меняется по ходу эксперимента, то прибор будет это отслеживать и компенсировать нужное падение потенциала. Однако, этот метод

сложен в реализации, в определенном смысле скрыт от пользователя, и может создать большие проблемы в том случае, если автоматика ошибется и попытается скомпенсировать слишком большое сопротивление (перекомпенсирует его). Эксперимент в этом случае будет испорчен тк потенциостат возбудится. Также этот метод работоспособен только в медленных экспериментах, по сути в стационарных, или развертках со скоростями до десятков милливольт в секунду.

Более современный способ заключается в компенсации не падения потенциала, а в компенсации самого омического сопротивления, например, методом положительной обратной связи (ПОС). В этом случае, до эксперимента производится измерение омического сопротивления любым доступным или желаемым методом. Полученное значение омического сопротивления задается прибору, и он сам автоматически его компенсирует. У этого метода (как и у метода разрыва цепи) есть определенные ограничения. Ни один прибор не способен компенсировать омическое сопротивление на 100%. Он лишь может максимально близко приблизиться к 100%. В большинстве случаев хорошей компенсацией считается 80-90%. При 100% компенсации или при перекомпенсации прибор возбуждается и теряет работоспособность. Поэтому очень важно правильно определить максимально допустимое значение компенсируемого омического сопротивления. Правильнее всего, если прибор будет его измерять пусть автоматически, но под контролем вдумчивого экспериментатора. Достоинством метода ПОС является то, что он практически не ограничивает быстродействие прибора так как является аналоговым методом без участия цифровой обработки сигнала или процессов переключения сигнала.

Хорошим дополнением метода ПОС является установка в прибор узла, который позволяет измерять омическое сопротивление по ходу выполнения эксперимента (на тот случай, если оно меняется) для того, чтобы узел ПОС периодически обновлял значение компенсируемого омического сопротивления. В качестве такого измерительного узла может выступать например, тот же узел разрыва цепи, или еще лучше импедансный метод, или импульсный метод (прикладывается небольшой высокочастотный импульс или синусоидальная волна, или пачка импульсов и тд) из которого рассчитывается омическое сопротивление.

9. Что делать, если ничего не получается или с чего начать.

Рассмотрим достаточно простой и обычный случай. Вам необходимо снять **циклическую вольтамперограмму в жидкостной ячейке** по трехэлектродной схеме. Но при этом у Вас вместо красивой кривой получается что-то совсем не то...

Общий принцип работы и освоения прибора – от простого к сложному.

Прежде всего, Вам необходимо разобраться в теоретической основе искомой Вами вольтамперограммы. Вам необходимо точно знать, **как именно должна выглядеть вольтамперограмма** в Ваших условиях работы, на Вашем рабочем электроде (хотя бы основные моменты).

Не стоит сразу браться за сложную электрохимическую систему. Для начала лучше всего, например, **снять фоновую кривую**, то есть только основной электролит (например, серная кислота 0,1-2М) без растворенных в нем реагентов. Так Вам будет легче найти в литературе типичную для Ваших условий эталонную вольтамперограмму, приготовить рабочий раствор тоже будет легче, а система станет более предсказуемой и понятной.

Также стоит воздержаться от механических усложнений. Например, если Ваша основная работа планируется на **вращающемся дисковом электроде**, то на первом этапе не стоит включать вращение. Для фоновой кривой, как правило (ввиду обычно отсутствия явных фарадеевских процессов и наличия в основном процессов заряжения и подобных), отсутствует влияние вращения. Также вращение не делает электрический контакт штифта вращающегося дискового электрода с токосъемом лучше. При неправильном подключении это может вызвать существенные помехи. Гораздо лучше включить вращение позже, когда Ваша система не будет вызывать у Вас проблем и вопросов, обсуждаемых в настоящем документе.

Прежде, чем подключать **прибор** к вашей электрохимической ячейке, стоит его **проверить**. Описание проверки прибора есть в конце нашего примера использования номер 8. Для этого используется двухэлектродная схема подключения без исследуемого объекта (можно взять постоянный резистор известного номинала и проверить на нем выполнение закона Ома. При этом важно правильно выбирать диапазоны тока и потенциала!).

При сборке электрохимической ячейки особое внимание нужно уделить электроду сравнения. Важно правильно его соединить с емкостью рабочего электрода. Как правило, используется **солевой мостик или ключ**. Если Вы используете разделительные краны, то они не должны быть пересушены. Краны должны быть заливными. Электролит должен выступать как бы в роли смазки и кран должен свободно от руки вращаться (но не самопроизвольно!). Прослойка электролита должна хорошо просматриваться на шлифе

крана без пузырей и подобных разрывов. Именно через эту прослойку электрод сравнения оказывается электрически связан с рабочим электродом. Сам же кран нужен только для механического разделения как правило разных электролита рабочего электрода, и электролита, в котором работает электрод сравнения. При заполнении солевого мостика нужно следить за отсутствием в нем пузырей и других разрывов и механических примесей.

Электрод сравнения должен быть исправен. Он должен храниться в надлежащих условиях, в нем должен присутствовать заложенный в него конструктивно, электрический контакт с окружающим раствором. Например, носик широко распространенного хлорсеребряного электрода не должен быть высушен, этот электрод должен быть заполнен надлежащим раствором и выдержан в нем несколько часов для уравнивания и прихода в рабочее состояние.

Также необходимо проверить контакты и других электродов – рабочего и вспомогательного. На первом этапе, возможно, не стоит отделять **вспомогательный электрод** в отдельный сосуд. Это усложнило бы систему и может вызвать пока не нужные начинающему экспериментатору проблемы и вопросы – насыщение потенциостата по напряжению (тк часть его пойдет на преодоление сопротивления этого крана) потенциальную потерю контакта, сложность заполнения ячейки растворами и тп.

Рабочий электрод должен быть чистым, иметь надежный электрический контакт, а также, особенно в первых экспериментах (далее, накопленный опыт поможет Вам понять, что электрод не тот) Вы должны быть точно уверены в том, что материал электрода именно тот, что Вам нужен (также, хорошо бы представлять какой он шероховатости – гладкий, шероховатый или пористый – это позволит выбрать верхний предел скорости развертки, при котором на вольтамперограмме еще будут различимы искомые Вами особенности – пики, наклоны и тп).

Подключив потенциостат к электрохимической ячейке, не стоит сразу запускать развертку. Для начала обязательно измерьте **потенциал разомкнутой цепи**. Для потенциостатов “Electrochemical Instruments” можно просто запустить мониторинг. Регистрируемый потенциал в идеале должен быть постоянен. Допускается небольшой (разумный, объяснимый, зависит от свойств системы, ее предистории и аккуратности экспериментатора) дрейф. Если регистрируется неразумное по величине значение - несколько вольт, насыщение диапазона потенциала прибора, большой шум, нестабильность, то продолжать работу далее нельзя! Необходимо тщательно проверить контакты, электрод сравнения, правильность подключения и тп. Для, например, платинового рабочего электрода в серной кислоте этот потенциал должен лежать в интервале 600-1000 мВ в

зависимости от количества растворенного (не удаленного) в рабочем растворе кислорода или других примесей.

В случае же, если потенциал разомкнутой цепи оказался хотя бы примерно тем, что ожидался, можно запустить развертку. **Скорость регистрации** прибора при развертке следует выбирать из простого правила – 4 мВ скорости развертки на одну регистрируемую точку. То есть, например, при скорости развертки 500 мВ/с можно выбрать скорость регистрации 100-200 точек в секунду. При более низких скоростях регистрации могут не прописаться некоторые пики, а при более высоких скоростях регистрации, может не хватить объема данных прибора или слишком сильно будут влиять помехи и внешние шумы (точнее, будут недостаточно подавлены. В потенциостатах “Electrochemical Instruments” низкие скорости регистрации получаются из более высоких путем усреднения, что ведет к ослаблению влияния помех).

В качестве **стартового потенциала** развертки следует выбирать потенциал максимально близкий к потенциалу разомкнутой цепи.

Далее следует выбрать **скорость развертки**. 300-500 мВ/с - достаточно удобная скорость развертки на первых порах при работе с гладкими электродами. На более высоких скоростях развертки на вольтамперограмме могут прописаться не все пики. На более низких скоростях регистрации могут сильнее проявиться побочные явления, а также, на такой скорости кривая регистрируется достаточно быстро и Вы сможете быстро увидеть всю кривую или некоторую ее характерную часть, и оценить ее качество.

При первом запуске эксперимента следует выбрать максимально **грубый диапазон** тока. Это убережет прибор от перегрузок и дополнительных причин для возбуждения. Как правило, чем более грубые диапазоны потенциала и тока выбраны, тем более устойчив прибор. Но тем ниже и точность.

На диаграмме в первую очередь нужно обратить внимание на **зависимость потенциала от времени**. Эта зависимость должна быть прежде всего линейна. Не должно быть помех, шумов, признаков самовозбуждения и тп. Если имеются значительные помехи, выбросы, нелинейность, то работать дальше нельзя! Необходимо немедленно остановить эксперимент, так как бесконтрольное значение потенциала (типичное явление при самовозбуждении) может быть очень вредно для поверхности рабочего электрода.

Если развертка потенциала хорошая, то далее следует посмотреть на **значения тока**. Если нет перегрузок (прибор не отключил эксперимент сам), то зависимость тока от времени должна быть монотонна, без беспричинных резких выбросов шумов и тп. На грубых диапазонах тока Вы будете видеть колебания разрядов АЦП, и возможно очень незначительные изменения тока, связанные с уже свойствами вашей ЭХ системы.

Если все в порядке, то далее следует выбрать **более тонкий диапазон** тока. При этом линейная зависимость потенциала от времени обязательно должна сохраняться, а на зависимости тока от времени должны более отчетливо проявиться свойства электрохимической системы, а разряды АЦП должны быть менее заметны.

Таким образом, последовательно подберите **наиболее подходящий диапазон тока**. Если возникли перегрузки, то вернитесь на предыдущий диапазон тока. Однако лучше заранее оценить ситуацию и без необходимости (точнее по случайности) не допускать работу с перегрузками.

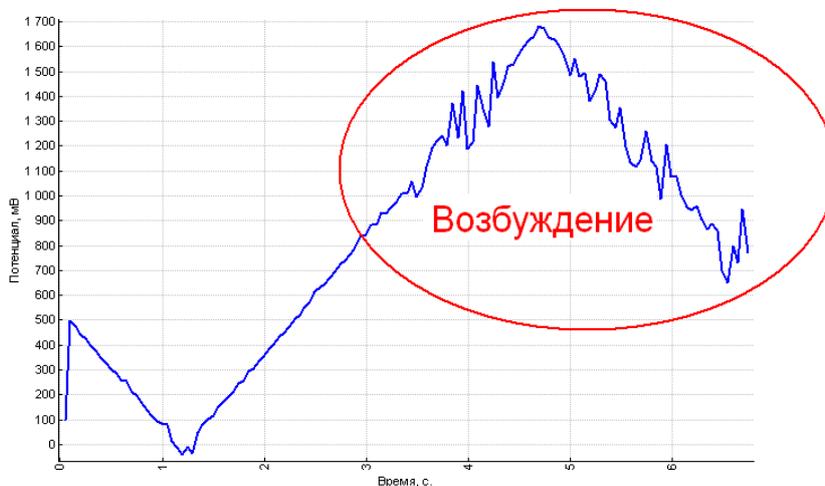
Если у Вас все получилось, то Вы можете попробовать **поменять скорость развертки** (при этом скорее всего изменяться токи, токи заряжения например, пропорциональны скорости развертки), а также другие условия эксперимента – пределы развертки и тп. Можно включить вращение и посмотреть – возникнут ли новые сложности (помехи, плохой контакт и тп).

Также следует обратить внимание на **защиту от помех**. В процессе регистрации вольтамперограммы можно попробовать изменить условия и контакт экранирования, заземления и тп. При этом на диаграмме наглядно будут видны изменения и улучшения.

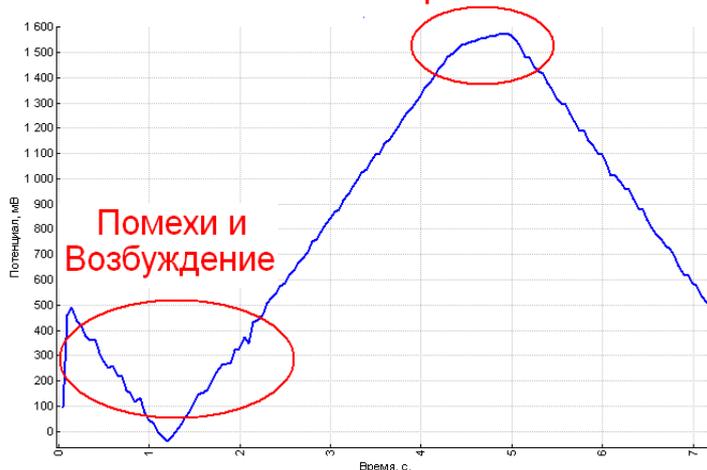
Важно иметь ввиду, что во многих случаях циклические вольтамперограммы на первом цикле развертки не получаются такими красивыми, как в учебниках и хороших статьях. Например платиновый электрод обычно приходится циклировать многократно, прежде, чем вольтамперограмма приобретет правильный вид. В некоторых случаях так же может потребоваться электрохимическая очистка или подготовка электрода.

9. Примеры хороших и проблемных вольтамперограмм.

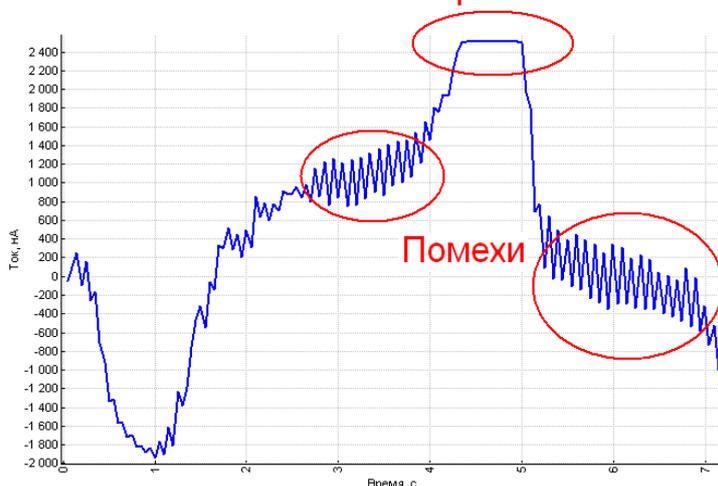
Примеры циклических вольтамперограмм с очень ярко выраженными проблемами:



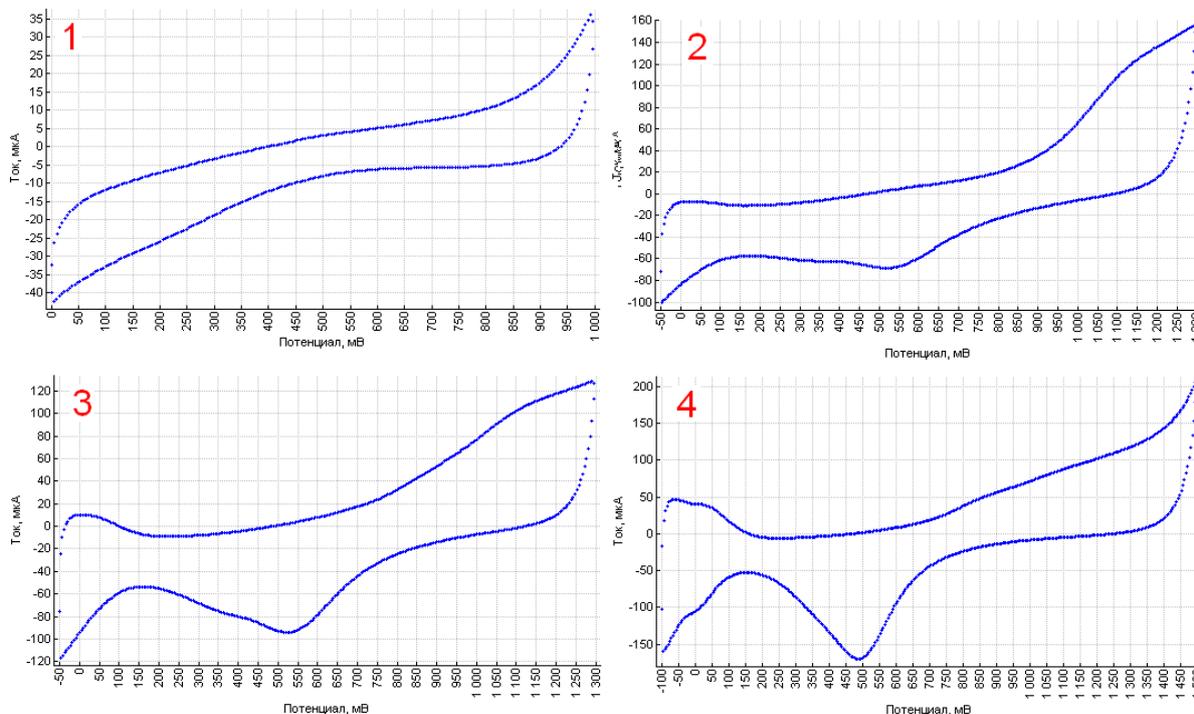
Насыщение потенциостата по напряжению



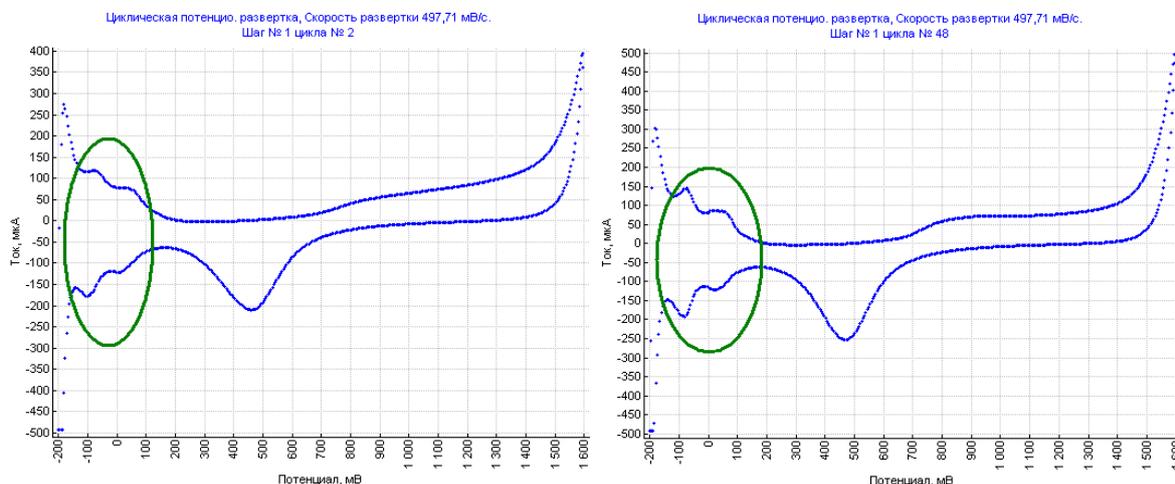
Перегрузка по току или насыщение по напряжению



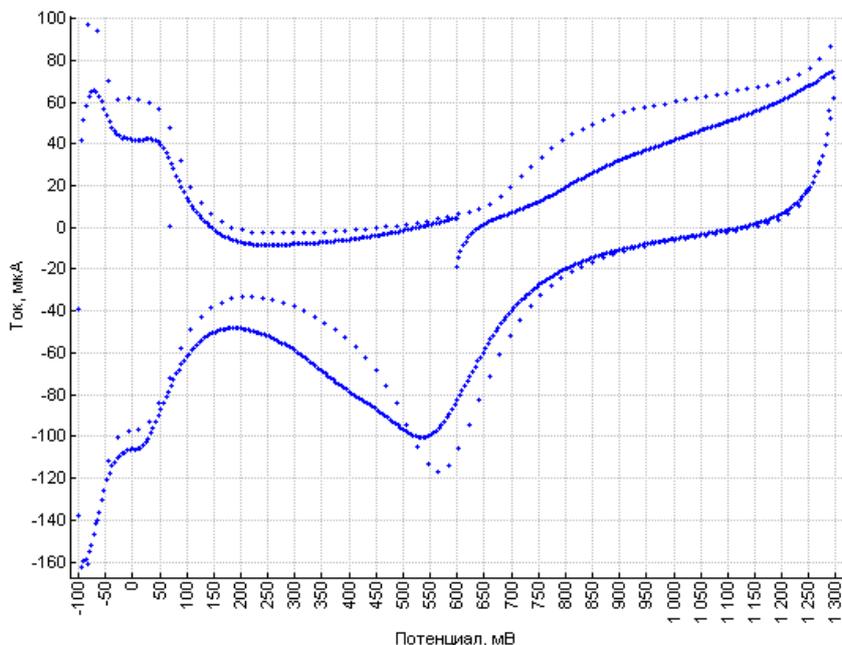
Эволюция циклической вольтамперограммы платины в 1N серной кислоте в процессе циклирования. Эл. Сравнения насыщенный хлор-серебряный, раствор не продували, скорость развертки 500 мВ/с, скорость регистрации 100 течек в секунду. Диаграммы демонстрируют, что красивые правильные вольтамперограммы иногда получаются не сразу, а требуют подготовки электрода:



Эволюция циклической вольтамперограммы платины в 1N серной кислоте в процессе электрохимической очистки – циклирования в широком интервале потенциалов. Эл. Сравнения насыщенный хлор-серебряный, раствор не продували, скорость развертки 500 мВ/с, скорость регистрации 100 течек в секунду. Обратите внимание на более явное выделение пиков адсорбции и десорбции водорода после очистки:

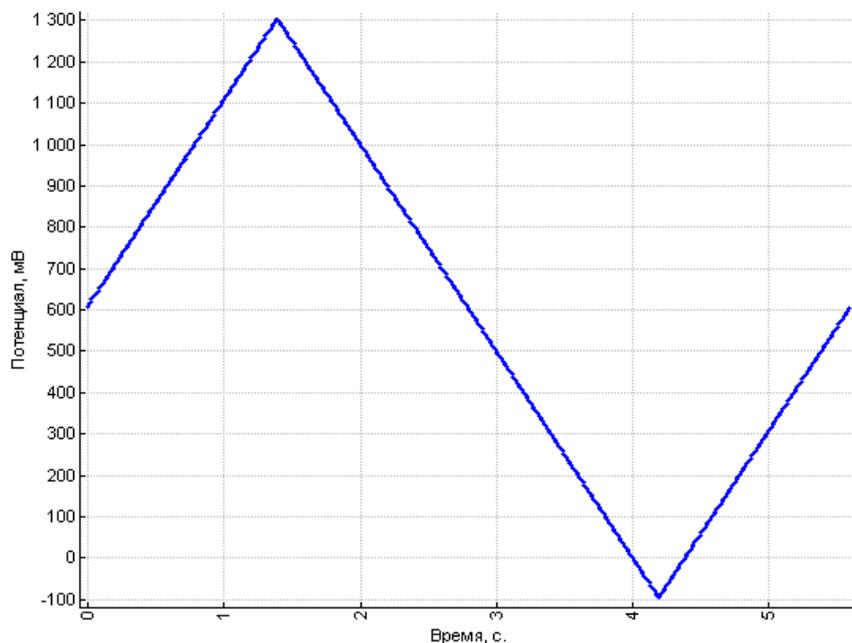


Эволюция циклической вольтамперограммы платины в 1N серной кислоте в процессе циклирования. Эл. Сравнения насыщенный хлор-серебряный, раствор не продували, скорость развертки 500 мВ/с, скорость регистрации 100 течек в секунду. Сплошная кривая – до начала циклирования, пунктирная – после. Обратите внимание на более явное выделение всех электрохимических особенностей в процессе циклирования:



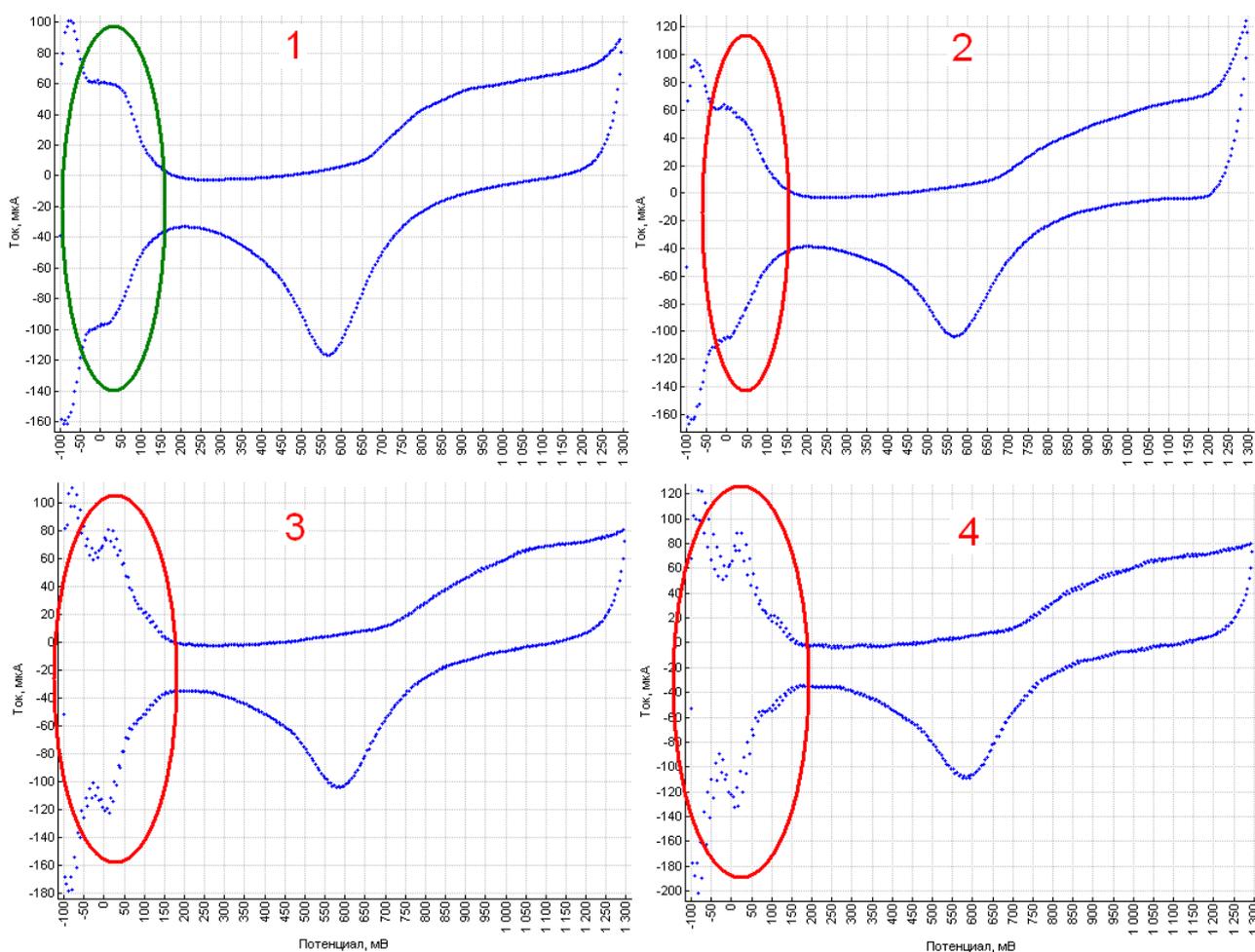
Зависимость потенциала от времени в рассматриваемых вольтамперограммах. Нет никаких признаков шумов, помех, возбуждения и тп. Развертка начинается в двойнослойной области при потенциале близком к потенциалу разомкнутой цепи:

Циклическая потенцио. развертка, последний цикл № 3, Скорость развертки 497,71 мВ/с.
Шаг № 1 цикла № 3



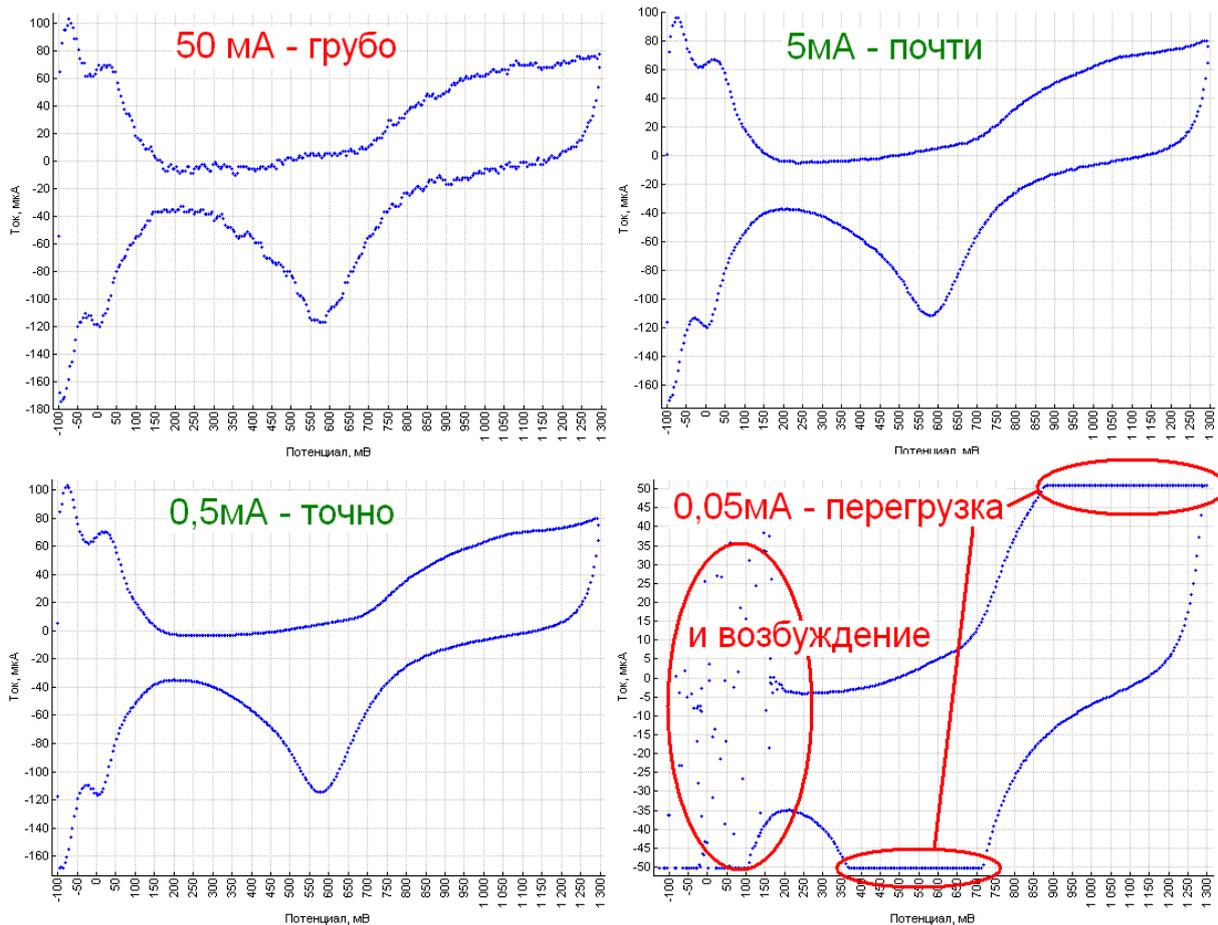
Циклические вольтамперограммы платины в 1N серной кислоте при разном воздействии внешних помех. Эл. Сравнения насыщенный хлор-серебрянный, раствор не продували, скорость развертки 500 мВ/с, скорость регистрации 100 течек в секунду:

- 1 – ячейка в экране, соединенном с заземляющим разъемом прибора и более ни с чем,
- 2 – ячейка без экрана,
- 3 – без экрана и добавлен неэкранированный провод длиной 1 м в разрыв подключения электрода сравнения (для “ловли” внешних наводок и помех),
- 4 – без экрана и добавлен неэкранированный провод длиной 2 м в разрыв подключения электрода сравнения.



В этих примерах неэкранированный провод выполняет роль антенны, которая ловит вредные внешние помехи и передает их в прибор. Наиболее сильно страдает водородная область, тк в ней прибор использует наибольшее усиление сигнала потенциала и наиболее подвержен влиянию внешних помех.

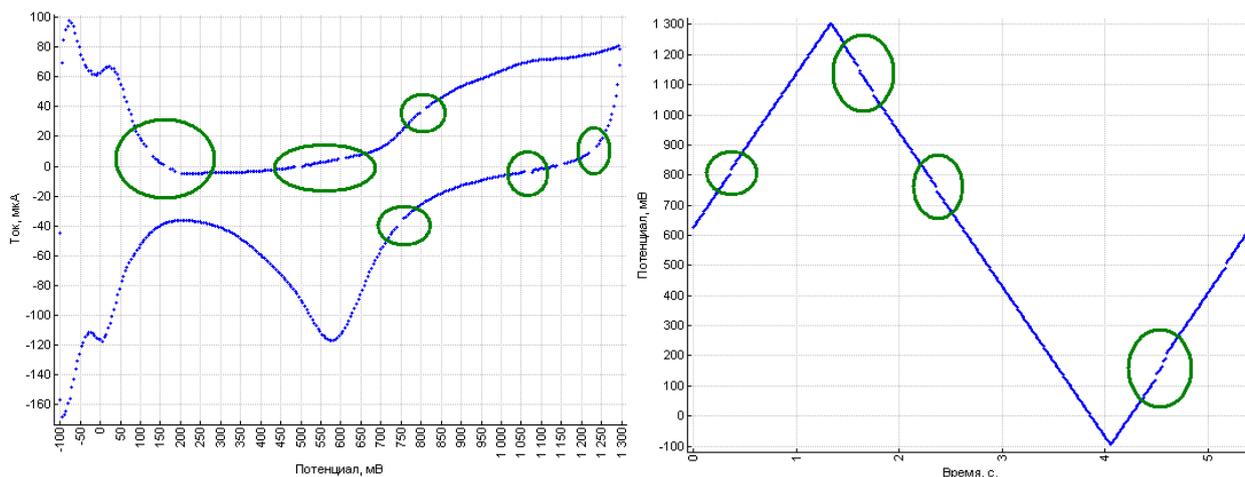
Циклические вольтамперограммы платины в 1N серной кислоте при различных диапазонах тока. Эл. Сравнения насыщенный хлор-серебряный, раствор не продували, скорость развертки 500 мВ/с, скорость регистрации 100 течек в секунду. На рисунках подписаны номиналы используемых диапазонов тока. На отдельной диаграмме внизу зависимость потенциала от времени для последней кривой с перегрузками и возбуждением:



Как видно перегрузка только в водородной области привела к возбуждению прибора, в остальных же областях перегрузки никак не отразились на приложенном потенциале:

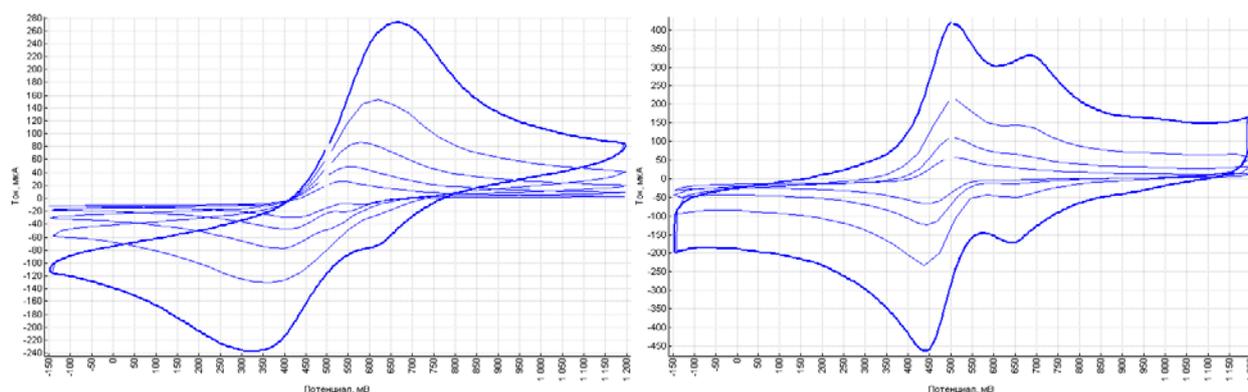


Циклические вольтамперограммы платины в 1N серной кислоте при автоматическом диапазоне тока. Эл. Сравнения насыщенный хлор-серебряный, раствор не продували, скорость развертки 500 мВ/с, скорость регистрации 100 течек в секунду. Выделены пустые промежутки, которые образовались в моменты переключения диапазонов тока, это нормальное явление для такой скорости развертки и скорости регистрации (при более низких скоростях развертки и регистрации они были бы менее заметны):

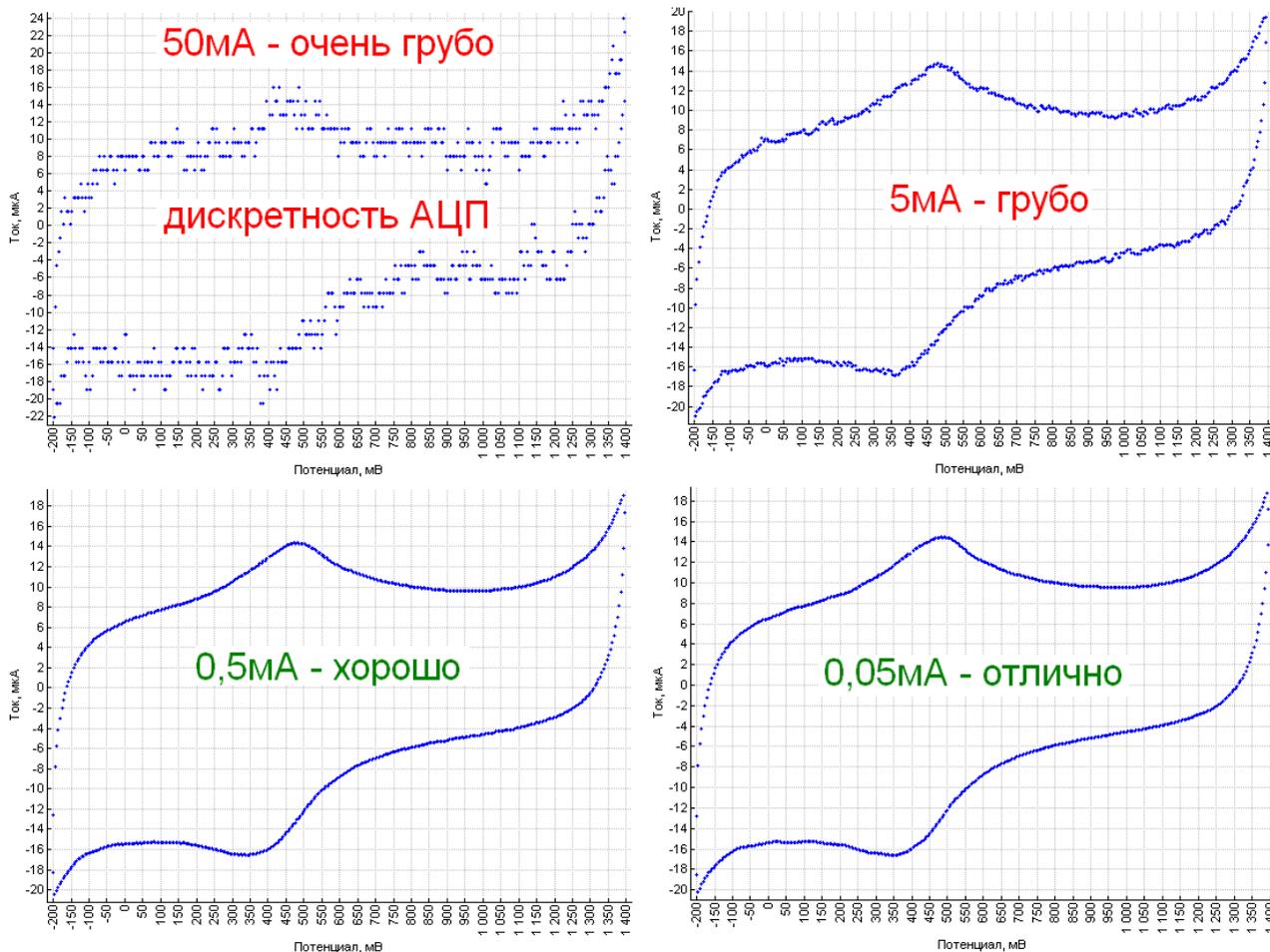


Циклические вольтамперограммы стеклоуглерода в 1N серной кислоте с раствором гексацианоферрата калия при автоматическом диапазоне тока. Эл. Сравнения насыщенный хлор-серебряный, раствор не продували, скорости развертки 500-5 мВ/с, скорость регистрации автоматически.

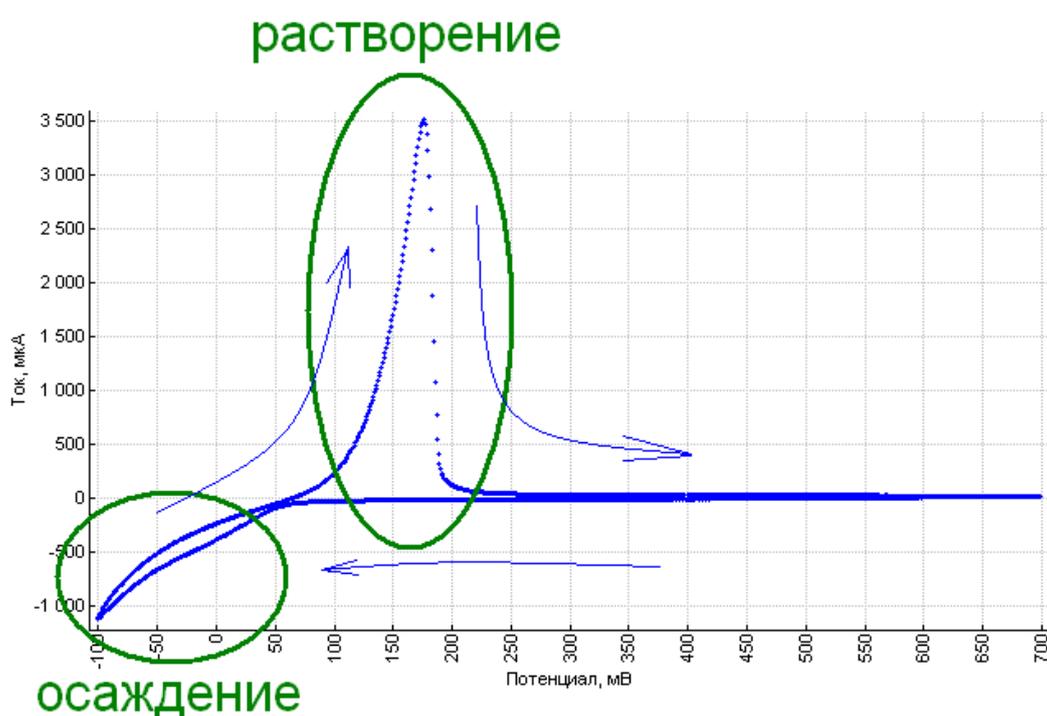
В растворе, для наглядности, так же присутствует посторонняя примесь в небольшом количестве (раствор не размешан после добавки этой примеси и она постепенно диффундирует к поверхности рабочего электрода, чтобы наглядно показать, как эксперимент может быть испорчен неаккуратностью мытья ячейки и приготовления раствора). Постепенно, со временем, ее влияние проявляется все больше, так как на повторно снятой серии кривых уже отчетливо наблюдаются два обратимых процесса, а не один:



Циклические вольтамперограммы стеклоуглерода в 1N серной кислоте при различных диапазонах тока. Эл. Сравнения насыщенный хлор-серебряный, раствор не продували, скорость развертки 500 мВ/с, скорость регистрации 100 течек в секунду. На рисунках подписаны номиналы используемых диапазонов тока. На еще более тонком диапазоне тока (0,005 мА) эксперимент был остановлен прибором ввиду сильной и не преодолимой перегрузки. Две последние диаграммы практически неотличимы друг от друга:

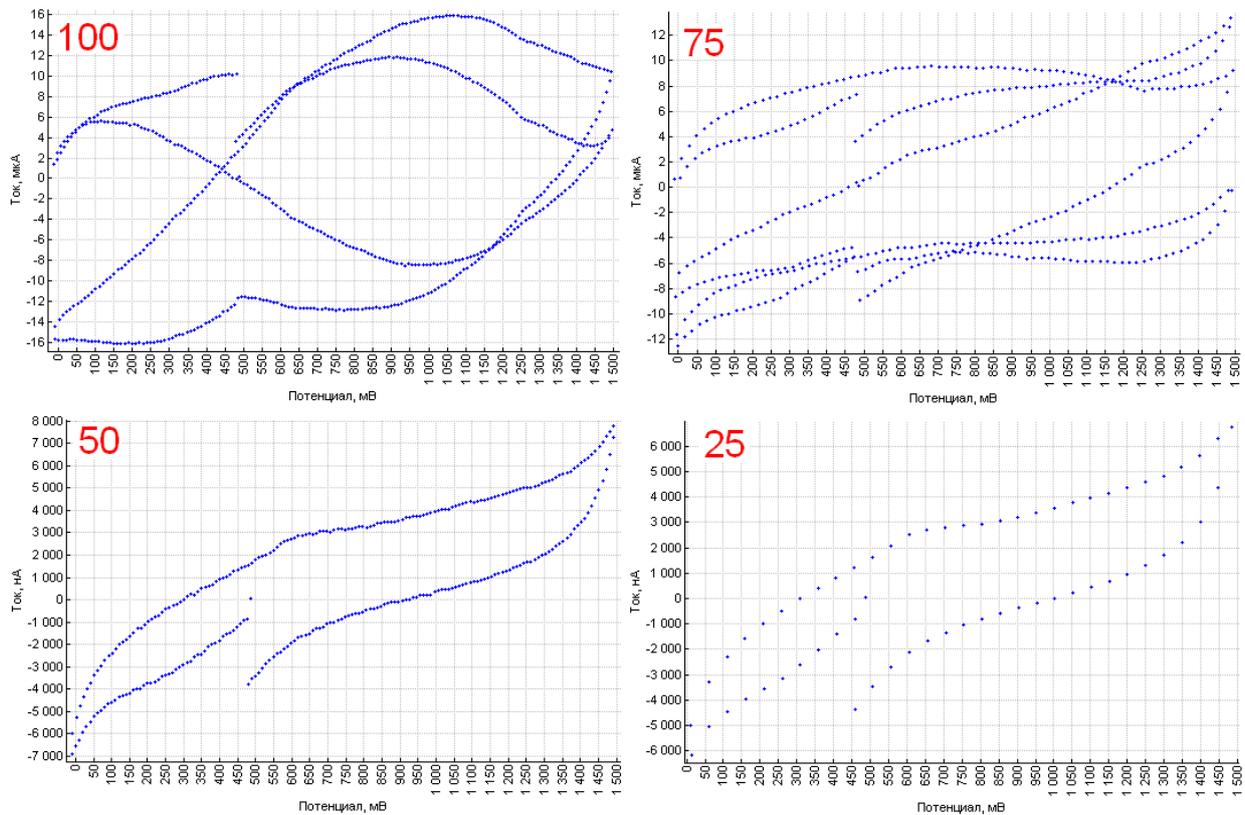


Циклическая вольтамперограмма платины в растворе серной кислоты 1N с растворенным в нем сульфатом меди. Эл. Сравнения насыщенный хлор-серебряный, раствор не продували, скорость развертки 100 мВ/с, скорость регистрации 100 течек в секунду. Отчетливо наблюдается резкий пик растворения меди, осевшей на электроде ранее в отрицательной области потенциалов. Стрелками показан ход вольтамперограммы. Скорость регистрации относительно высокая для такой скорости развертки – это необходимо для того, чтобы четко прописать достаточно резкий пик растворения меди.

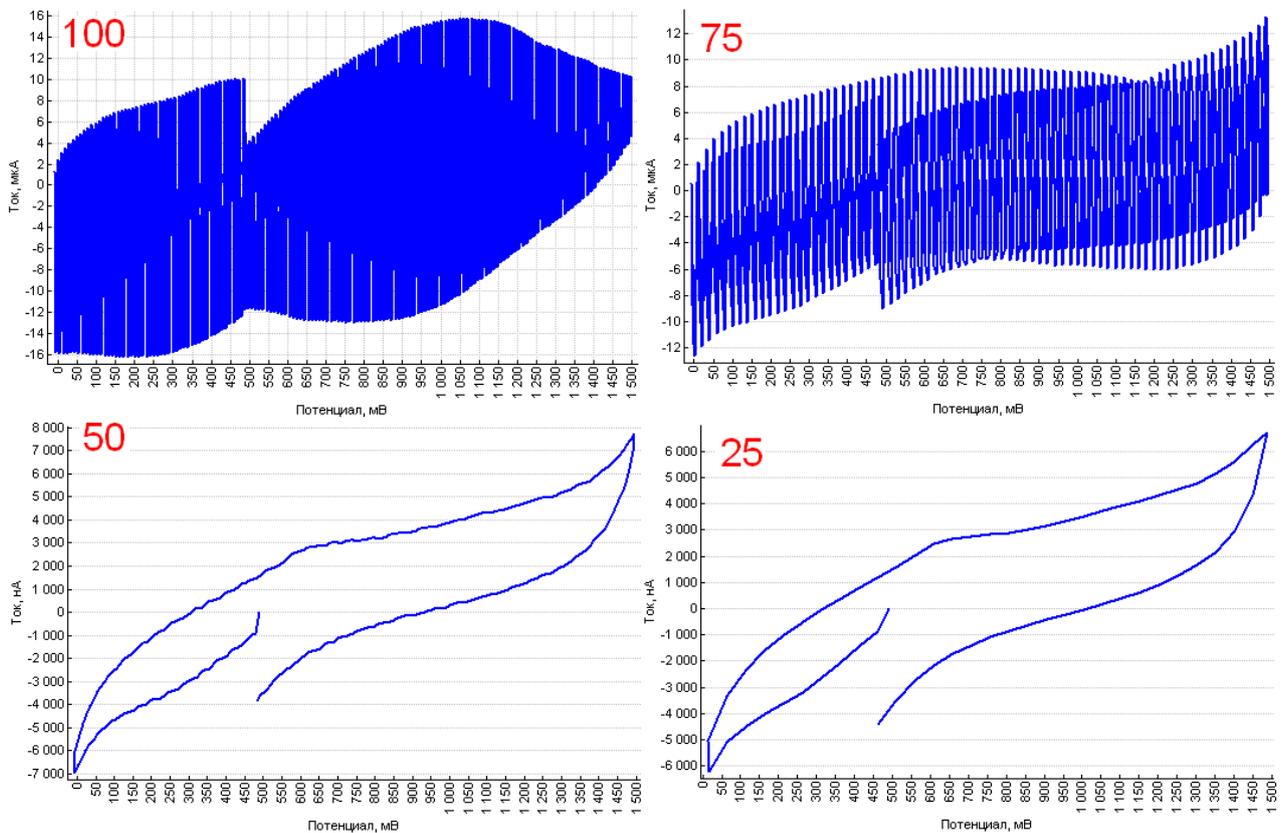


Циклические вольтамперограммы при очень больших наводках для различных скоростей регистрации данных. На низких скоростях регистрации наводки маскируются усреднением данных (низкие скорости регистрации данных получаются из более высоких путем усреднения). Работать в таких условиях нельзя! Ниже приведены примеры с маркерами диаграммы - точки, а затем - прямые. На рисунках подписана скорость регистрации данных:

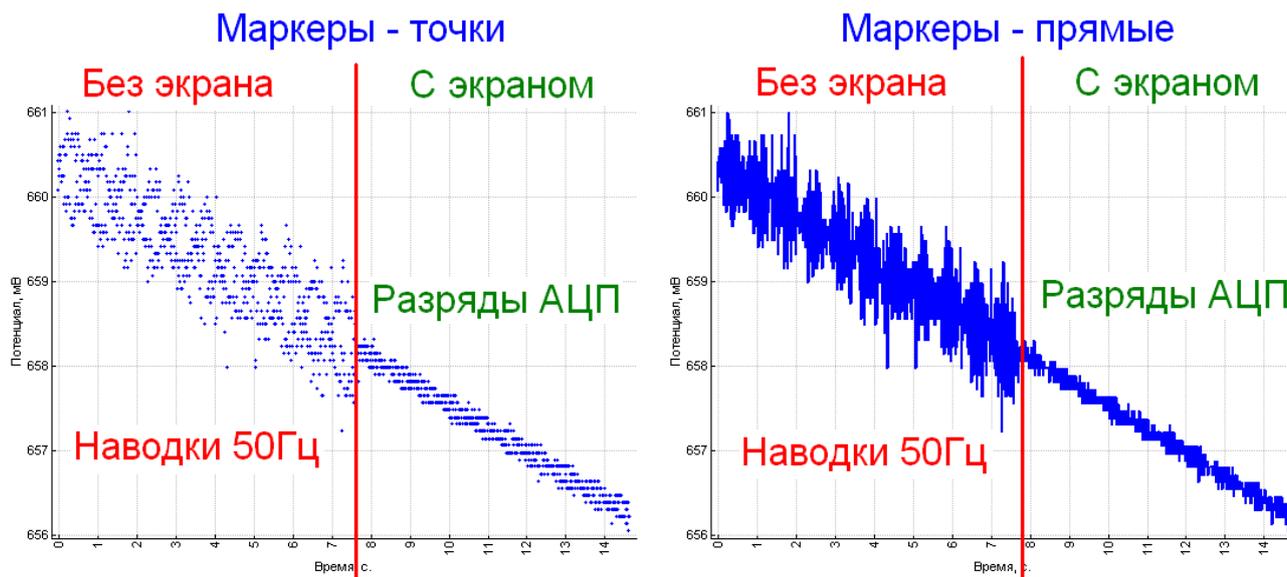
Маркеры – точки:



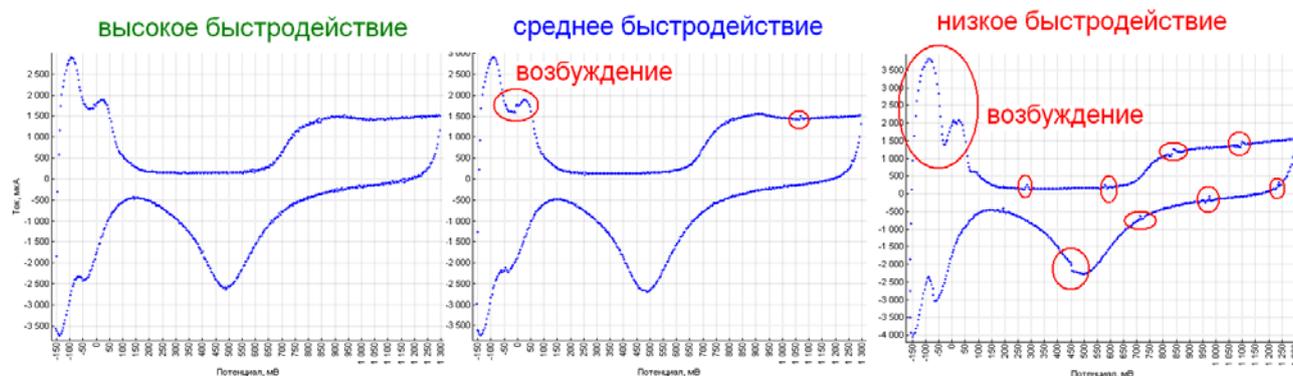
Маркеры – прямые:



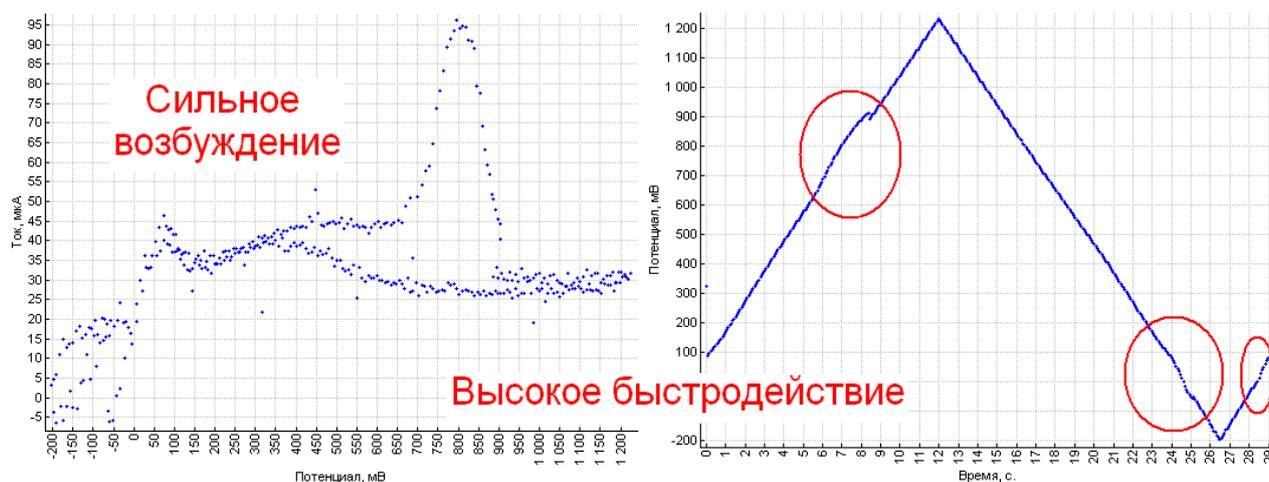
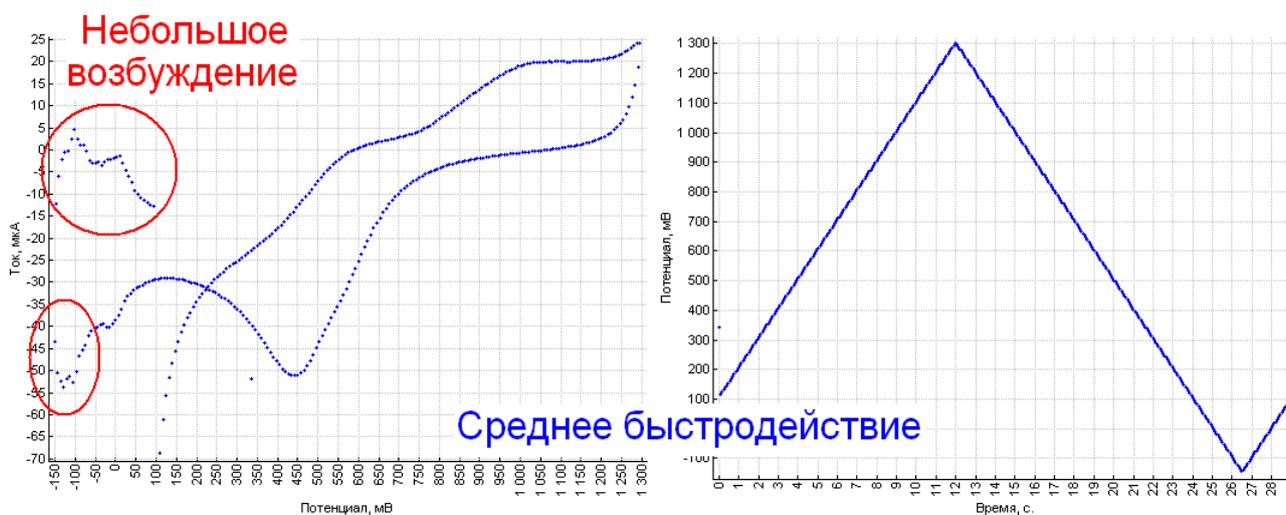
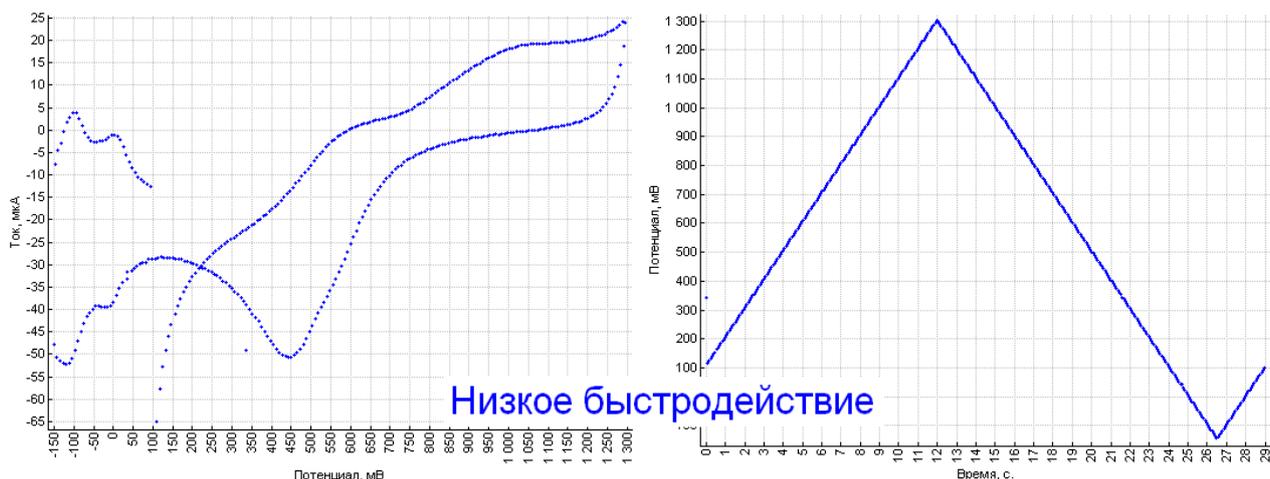
Регистрация потенциала разомкнутой цепи (режим вольтметра) с экраном и без него с различными маркерами диаграммы. Экран был подключен к разъему GND прибора примерно на 8-й секунде после запуска измерения. По своей величине наводки достаточно небольшие даже без экрана. Обычно, если разряды АЦП хорошо, как здесь, различимы на уровне наводки, то она в целом допустима:



Циклические вольтамперограммы при различных настройках аналогового быстродействия прибора. Намеренно используется очень плохой электрод сравнения, чтобы спровоцировать возбуждение, которое проявило себя как заметную осцилляцию на низком быстродействии прибора. При использовании хорошего электрода сравнения обычно разницы практически не заметно. Достаточно высокая скорость развертки - 13 В/с:

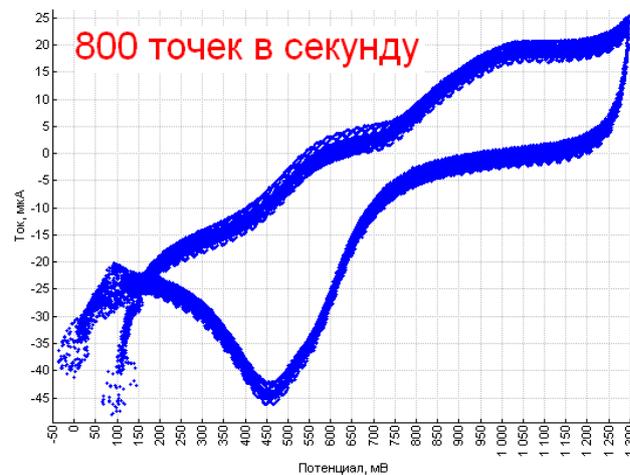
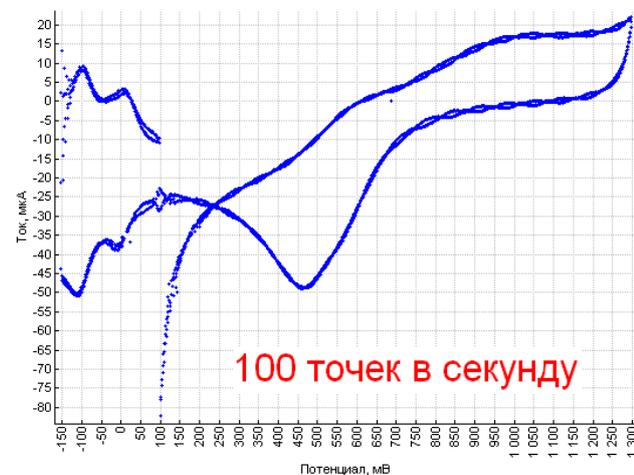
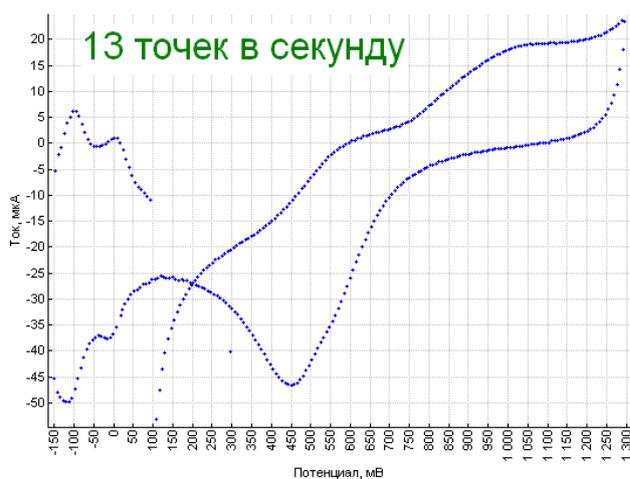


Циклические вольтамперограммы при различных настройках аналогового быстрого действия прибора. Намеренно используется очень плохой электрод сравнения, чтобы провоцировать возбуждение прибора. На низком быстродействии прибор так и не смог войти в рабочий режим, хотя зависимость потенциала от времени имеет относительно линейный вид (но с заметными искажениями). Скорость развертки относительно невысокая - 100 мВ/с:

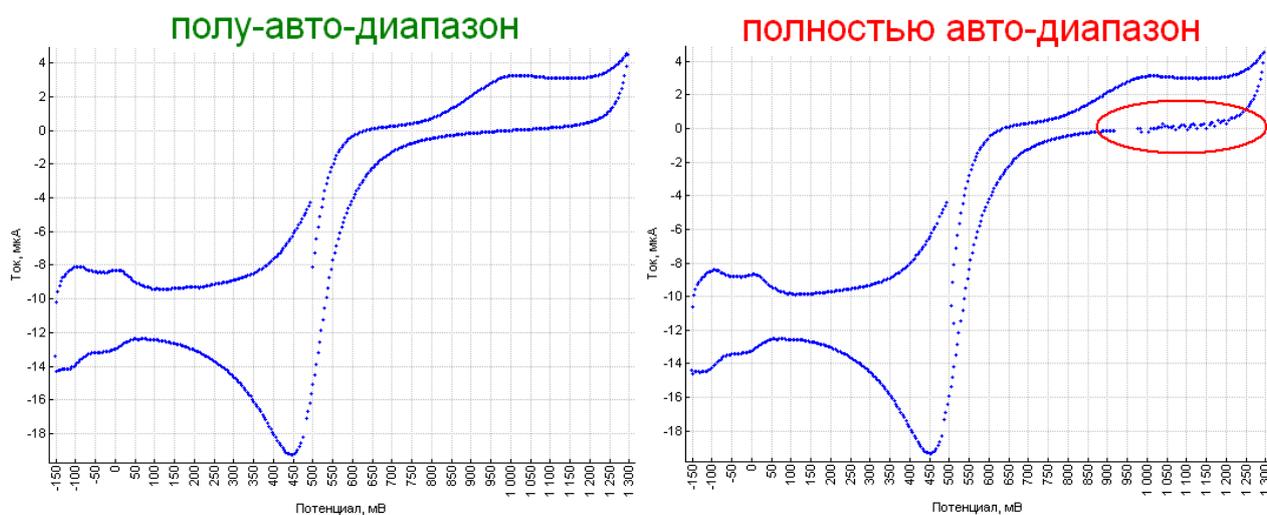


Циклические вольтамперограммы при различных скоростях регистрации. Намеренно используется очень плохой электрод сравнения для создания небольшого возбуждения прибора. Видно, что на низких скоростях регистрации пики плохо прописываются, на средних возбуждение маскируется, но пики прописаны хорошо. На избыточно высокой скорости регистрации стало заметно наличие небольшого (допустимого) возбуждения, также при этом на запись полного цикла развертки не хватило объема данных. Скорость развертки

100 мВ/с:



Циклические вольтамперограммы на полностью автоматическом диапазоне тока, и на полу-автоматическом диапазоне (авто-диапазон с запретом понижать диапазон тока – срабатывать только на перегрузку диапазона). Намеренно используется очень плохой электрод сравнения для провоцирования небольшого возбуждения, которое приводит к ложным срабатываниям автодиапазона (его дребезгу - зацикленным переключениям, выделено красным). В водородной и двойнослойной областях кривая сильно просажена в отрицательную область токов из-за наличия растворенного кислорода. Скорость развертки 10 мВ/с:



11. Сравнение нескольких потенциостатов “Electrochemical Instruments” при варьировании качества электрода сравнения.

Далее следует несколько сравнений различных потенциостатов “Electrochemical Instruments” в различных условиях. Для наглядности варьировался электрод сравнения, так как чаще всего именно он наиболее сильно влияет на качество всей работы потенциостата и как следствие на качество регистрируемой вольтамперограммы.

Для демонстрации стандартных проблем использовали два экземпляра электродов сравнения – один хорошего качества, второй очень плохого (также в конце добавили еще один промежуточного качества). Сравняются потенциостаты пятого поколения – Пи-50PRO3, P-30J, P-8Nano как между собой, так и с одним из приборов предыдущего 4го поколения.

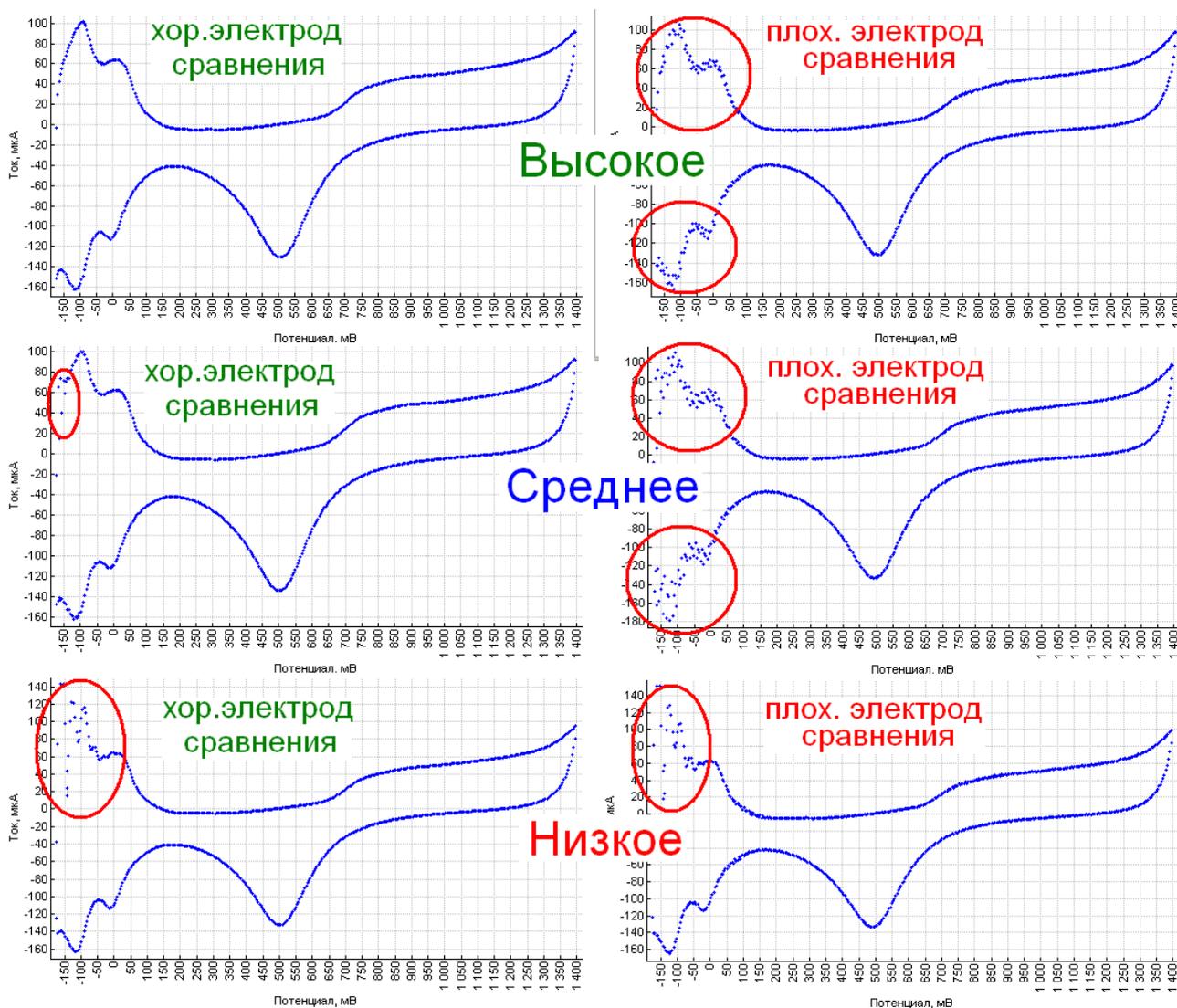
Электрод сравнения (хлор-серебрянный) использовался всегда с мостиком с двумя кранами. Ячейка экранирована. Записывали ЦВА в одном и том же растворе 1N серной кислоты на одном и том же рабочем платиновом электроде. Скорость развертки 500 мВ/с, рабочий раствор предварительно не продували.

Аналоговые настройки быстродействия есть только у потенциостатов серии PRO. Поэтому для них также проведено сравнения влияния этой настройки с целью показать, что наиболее правильно использование максимального быстродействия, однако в некоторых случаях (как видно и из приведенных выше примеров) более низкие настройки аналогового быстродействия могут сильно помочь исправить сложную ситуацию с электродом сравнения.

Также для потенциостатов серии PRO (как у наиболее сложных и требовательных к качеству постановки эксперимента) приведено сравнение как на полностью автоматическом диапазоне тока, так и на фиксированном. Работа на фиксированном диапазоне тока менее удобна, однако позволяет записать более качественные вольтампрограммы.

Циклические вольтамперограммы с различными электродами сравнения при различных аналоговых настройках быстродействия прибора. Прибор ПИ-50PRO3, фиксированный диапазон тока-200 мкА. На вольтамперограммах подписано быстродействие прибора.

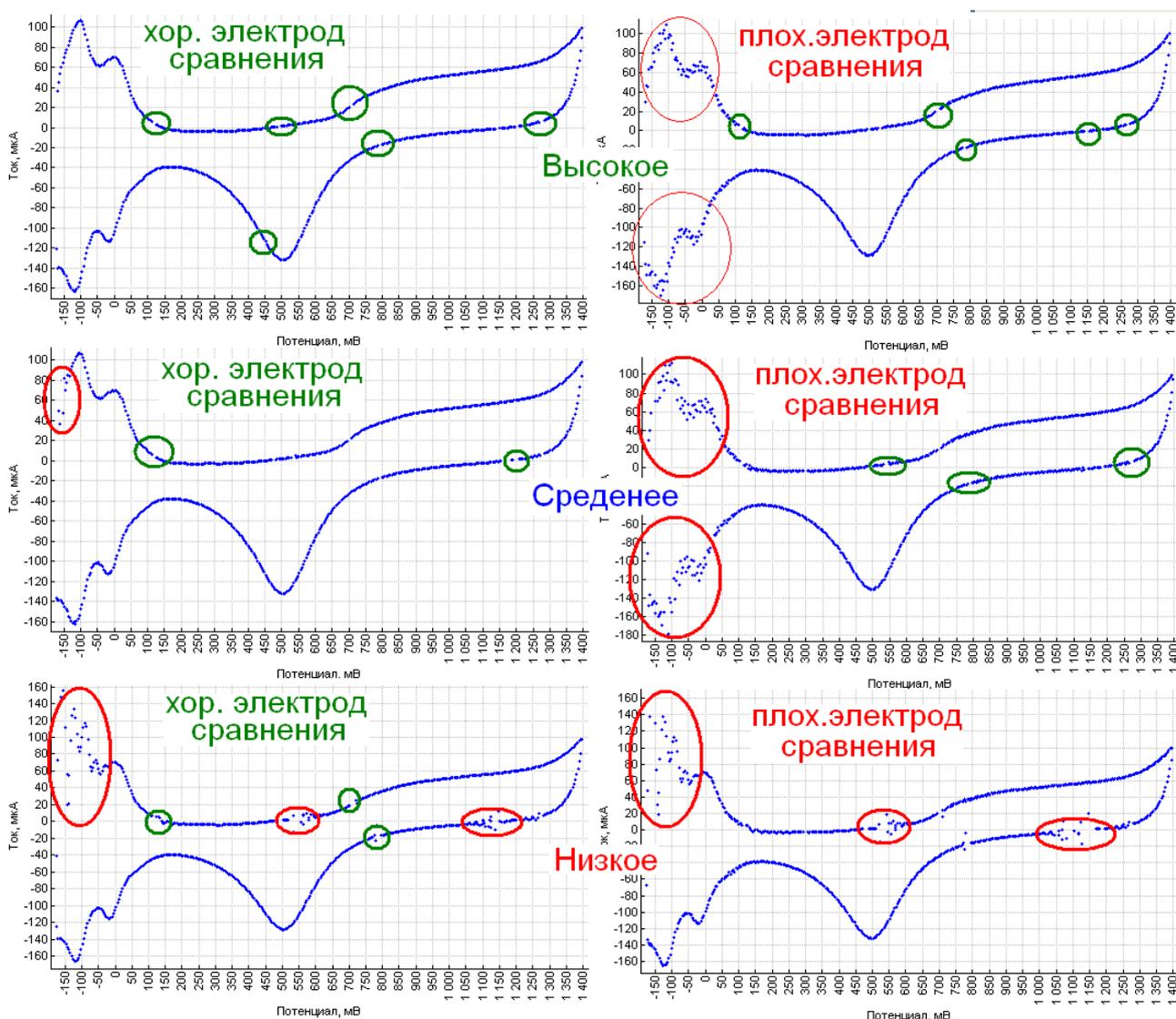
Идеальная вольтампрограмма получится при максимально высоком быстродействии прибора при использовании хорошего электрода сравнения. Однако, настройка низкого быстродействия позволяет несколько снизить вероятность возбуждения прибора при использовании плохого электрода сравнения (на низкой скорости развертки переходный процесс на нижних диаграммах будет визуально уменьшаться пропорционально снижению скорости развертки):



Циклические вольтамперограммы с различными электродами сравнения при различных аналоговых настройках быстродействия прибора. Прибор ПИ-50PRO3, полностью автоматический диапазон тока. На вольтамперограммах подписано быстродействие прибора.

Идеальная вольтамперограмма получается на максимально высоком быстродействии прибора при использовании хорошего электрода сравнения. Плохой электрод сравнения вызывает небольшое возбуждение прибора, и как следствие, на низком быстродействии иногда возникают ложные срабатывания авто-диапазона тока.

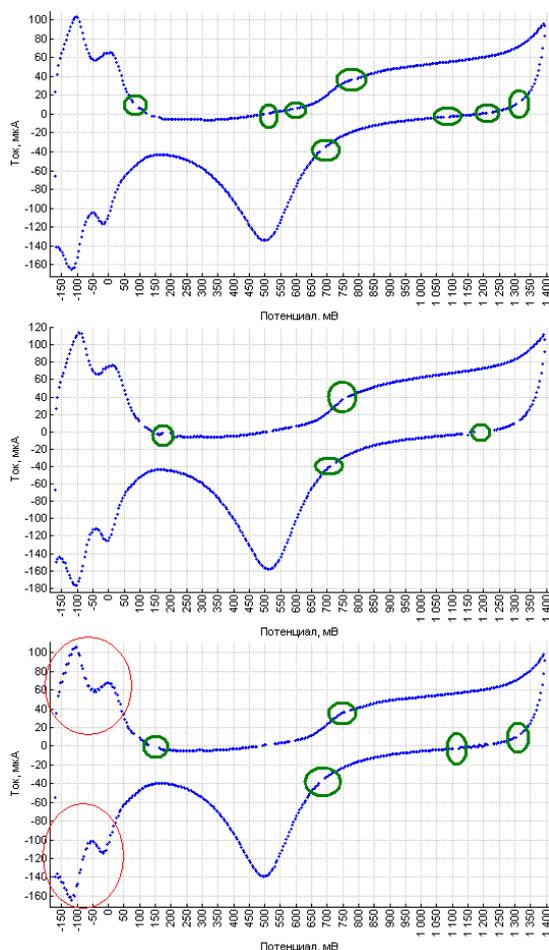
Зеленым цветом выделены заметные на глаз переключения диапазонов тока (нормальное явление):



Циклические вольтамперограммы с различными электродами сравнения. Прибор P-8Nano (практически такое же поведение наблюдается и у P-30J), полностью автоматический диапазон тока. Идеальная вольтамперограмма получается при использовании хорошего и среднего по качеству электрода сравнения.

Плохой электрод сравнения вызывает совсем небольшое (абсолютно допустимое) возбуждение прибора без ложных срабатываний авто-диапазона тока. Видно, что более простые потенциостаты (по сравнению с ПИ-50PRO, см. диаграммы с высоким быстродействием) чуть менее требовательны к качеству электрода сравнения. Они ориентированы на менее опытного пользователя, их более простая конструкция и схемотехника не столь критична к аккуратности постановки эксперимента. Однако при этом их возможности и характеристики существенно уже (при необходимости см. инструкцию к приборам). Прибор ведет себя абсолютно адекватно в плане переключения диапазонов тока со всеми электродами сравнения.

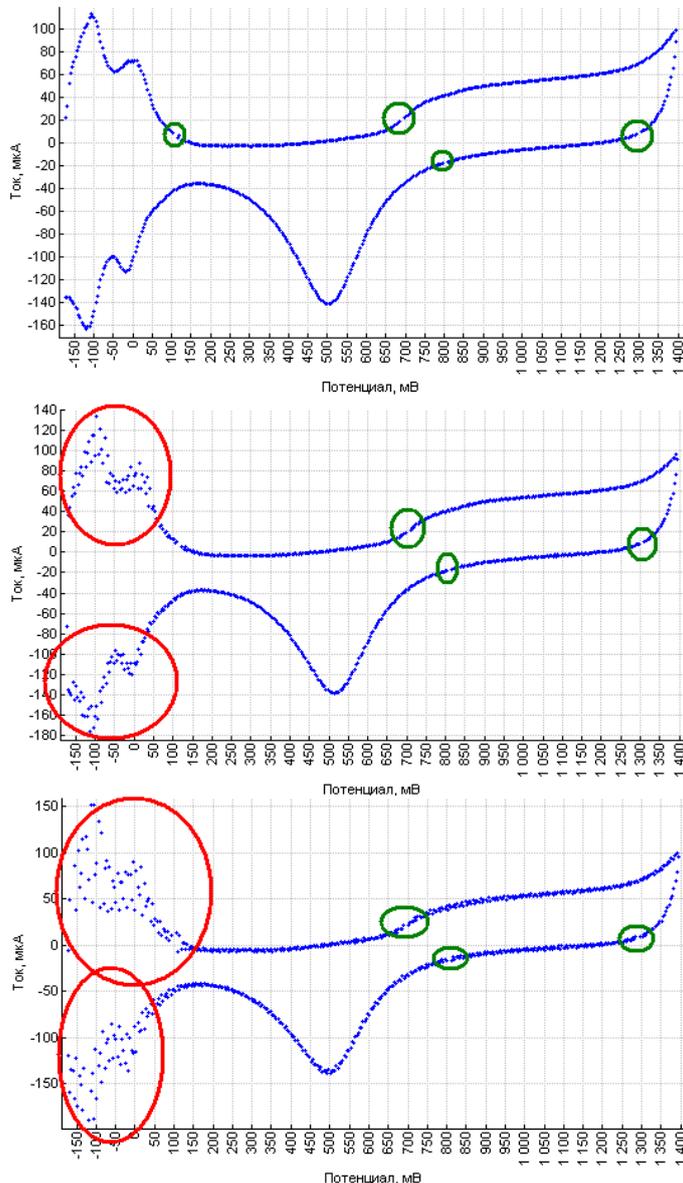
Диаграммы приведены по мере ухудшения качества электрода сравнения сверху вниз (по сравнению с тестами ПИ-50PRO3 добавлен еще один промежуточный по качеству электрод сравнения):



Циклические вольтамперограммы с различными электродами сравнения. Прибор 4-го поколения, полностью автоматический диапазон тока. Идеальная вольтамперограмма получается при использовании хорошего по качеству электрода сравнения.

Средний по качеству электрод сравнения вызывает небольшое (еще приемлемое) возбуждение прибора без ложных срабатываний авто-диапазона тока. Видно, что 4-е поколение приборов несколько более критично к качеству электрода сравнения по сравнению с 5-м поколением. Наблюдается рост возбуждения по мере ухудшения качества электрода сравнения. Прибор ведет себя абсолютно адекватно в плане переключения диапазонов тока со всеми электродами сравнения.

Диаграммы приведены по мере ухудшения качества электрода сравнения сверху вниз (по сравнению с тестами ПИ-50PRO3 добавлен еще один промежуточный по качеству электрод сравнения):



12. Еще раз про защиту от помех.

Ввиду крайней важности этого вопроса, а также того, что даже опытные электрохимики не всегда обращают на него внимание, приводим две кривые, снятые в одних и тех же условиях, но в момент регистрации второй кривой просто был отключен, использовавшийся до этого металлический экран. Электрод сравнения использовался относительно невысокого качества. Все остальные условия аналогичны предыдущим экспериментам. Экран представляет собой корпус от компьютера. Он электрически соединен с разъемом заземления прибора и более ни с чем. Результат абсолютно идентичен на всех четырех приборах, рассматривавшихся в предыдущем разделе. (прим. автора: более каноничную вольтамперограмму платины, автору довелось видеть лишь однажды, во времена молодости на кафедре в Университете – там, конечно, раствор был предварительно продут).

