



Производство и поставка приборов для
электрохимических исследований

“Electrochemical Instruments”

Как правильно пользоваться потенциостатом, чтобы измерять хорошие
вольтамперограммы

AN19-AN19-how to use potentiostat to measure good voltamperograms

Астафьев Е.А.

Черноголовка 2016

www.potentiostat.ru

Уважаемый пользователь! Этот документ является небольшим пособием и поможет Вам правильно организовать электрохимический эксперимент и настроить потенциостат для того, чтобы получать хорошие экспериментальные данные. В основном речь будет идти о работе с трехэлектродными жидкостными ячейками по методу ЦВА, как наиболее наглядному, однако общие идеи можно распространить на любые другие типы электрохимических ячеек и методов исследований.

“Рецепт” измерения “красивых” циклических вольтамперограмм достаточно прост и состоит из трех основных, на самом деле очень несложных требований:

- 1) Обязательно используйте экранирование ячейки!
- 2) Используйте качественные исправные электроды сравнения!
- 3) Правильно выбирайте рабочие диапазоны и другие настройки потенциостата.

К сожалению, даже опытные электрохимики зачастую пренебрегают некоторыми из этих рекомендаций, особенно первым. При этом использование экрана является одним из самых важных и обязательных условий корректной работы потенциостата по трехэлектродной схеме!

Наглядные примеры того, что получается, если следовать приведенным в этом документе рекомендациям, или если ими наоборот пренебрегать, приведены в большом количестве в примере использования 13 (AN13-What is Potentiostat and how to use it), а также несколько примеров касательно импедансных измерений, есть в примере использования 18 (AN18 P-40X + FRA24M).

Экранирование электрохимической ячейки

Любой потенциостат обладает очень большим входным сопротивлением электрометра потенциала. Это необходимо для корректной работы электрода сравнения, чтобы потенциостат не отбирал с него большой ток и не искажал его равновесный потенциал. Однако, некоторый, очень небольшой ток на уровне единиц-десятков пикоампер всегда течет в цепи электрода сравнения.

Побочным следствием высокого входного сопротивления является то, что вся цепь электрода сравнения является очень чувствительной к внешним наводкам и помехам. Для защиты от этих помех применяются металлические экраны. По этой же причине корпуса всех потенциостатов “Electrochemical Instruments” изготавливаются из металла – для экранирования внутренних узлов прибора от внешних помех.

Экран должен быть выполнен из электропроводящего материала и быть электрически соединен с разъемом заземления потенциостата. Заземлять потенциостат и экран или нет – зависит от качества заземления, и от многих других факторов и подбирается в каждом конкретном случае индивидуально. Все потенциостаты “Electrochemical Instruments”, спроектированные на приборной платформе ES8, всегда имеют соединение своего корпуса и измерительной земли с заземляющим выводом розетки 220 В (с силовым или защитным заземлением).

В первую очередь в экранировании нуждается электрод сравнения. Некоторые модели электродов даже имеют свой внутренний собственный экран. Такие электроды можно подключать ко всем потенциостатам “Electrochemical Instruments” используя кабель не с крокодилом, а с BNC разъемом на конце, или если у такого электрода есть свой BNC разъем, (что бывает чаще), то его можно сразу подключать к соответствующему разъему потенциостата.

В самом простом случае, если никакого экрана нет, и никак его не сделать, соедините с разъемом заземления прибора штатив, который держит Вашу ячейку. Если несоединенный штатив работает фактически как антенна, так как он достаточно большой и высокий и хорошо ловит внешние помехи, то теперь он будет выполнять роль хоть какого-то экрана и из сборщика помех превратится в помощника!

В качестве небольшого, но наглядного эксперимента, попробуйте прикоснуться одной рукой к передней панели потенциостата (лучше всего к металлической части разъема заземления, чтобы обеспечить с ним электрический контакт), а вторую руку поднесите как

можно ближе к электроду сравнения, но не касаясь его. Если при этом будет идти эксперимент, то Вы уже увидите снижение помех и шумов на вольтамперограмме. Представьте, что будет, если экранировать всю ячейку!

Экранировать необходимо также все неэкранированные провода или их части, или зажимы – крокодилы, подключаемые к электродам ячейки. Чем бОльшая часть ячейки будет экранирована, тем эффективнее он будет работать.

В качестве экрана можно использовать, к примеру, пустой корпус от компьютера, корпус от старого списанного и разобранного прибора, подходящий по размеру электромонтажный ящик-щиток, самодельные сварные или иначе собранные металлические конструкции (например, из хозяйственной металлической сетки с малым размером ячейки). Важно, чтобы все экранирующие элементы имели надежный электрический контакт с заземляющим разъемом прибора, а все узлы и части измерительной ячейки находились внутри экрана.

Также постарайтесь размещать потенциостат и электрохимическую ячейку по возможности максимально удаленно от источников электрических помех.

Выбор электрода сравнения

От качества электрода сравнения очень сильно зависит то, на сколько достоверный сигнал будет передан потенциостату в качестве обратной связи. Этот сигнал усиливается потенциостатом, сравнивается с задаваемым, снова усиливается, и передается на электрохимическую ячейку. Напомним, что хоть и малый, но в цепи электрода сравнения все же протекает ток.

Электрод сравнения обладает собственным внутренним сопротивлением, чем оно ниже, тем с электродом сравнения легче работать, и тем в большей степени можно (и иногда получается, или по крайней мере до некоторых пор “везет”) пренебречь экранированием. Это внутреннее сопротивление тем ниже, чем большей поверхностью обладает рабочий элемент электрода сравнения. По этой причине, например, при использовании водородного электрода сравнения, применяют платинированную, с развитой истинной поверхностью, а не гладкую, платиновую сетку.

Также сопротивление электрода сравнения (его цепи) растет при применении электролитических ключей – кранов, асбестовых или пористо-стеклянных разделителей. Чтобы понизить сопротивление, краны должны быть хорошо смочены электролитом. Ни в коем случае нельзя их смазывать! Это создает гидрофобный слой, препятствующий созданию пленки электролита и изолирующей электрод сравнения. Кран должен иметь хорошую прослойку электролита, для этого не стоит его зажимать очень сильно, он должен легко проворачиваться, но при этом не быть способным провернуться самопроизвольно.

Наилучшим современным материалом для создания электропроводящего механического разделителя является пористое стекло или прессованная стеклянная крошка или пыль. Современные электроды сравнения, как импортные, так и отечественные изготавливаются с использованием этой технологии. Устаревшие модели на основе стеклоткани и асбеста, обладают существенно худшими характеристиками и не обеспечивают на столько качественной работы, как первые. К сожалению, импортные электроды весьма дороги, однако среди отечественных имеются недорогие модели очень хорошего качества (в общем, не уступающие импортным, но в десятки раз дешевле), с помощью которых можно регистрировать очень качественные вольтамперограммы. Мы рекомендуем обратить внимание на хлорсеребряные двухключевые электроды производства ООО Измерительная техника <http://www.izmtekh.ru/>, в частности модель ЭСр-10101. Устаревшие же модели, использовавшиеся с советскими ламповыми и другими

потенциостатами – не рекомендуются. С их помощью невозможно получить на столько качественные вольтамперограммы, как это потенциально возможно, даже на дорогих зарубежных потенциостатах.

Единственный недостаток некоторых современных электродов сравнения состоит в том, что применяется очень длинный (более 50 см!) неэкранированный кабель, который является превосходным сборщиком внешних помех и наводок. Рекомендуется либо укоротить такой кабель до 3-5 см, либо свернуть его в небольшой и плотный моток как можно меньшего размера.

Для получения более полной и подробной информации Вам будет полезно руководство по эксплуатации к Вашему потенциостату.

Настройки потенциостата

Основными приборными настройками потенциостата являются: диапазона тока, диапазон потенциала, настройки быстродействия (если таковые имеются), а также скорость регистрации данных.

Если Вы не уверены, какие параметры лучше задать, выбирайте их автоматические настройки, когда это возможно. Например, автоматический диапазон тока и скорость регистрации данных.

Чтобы максимально облегчить потенциостату работу, даже при использовании автоматических диапазонов тока, выбирайте начальный диапазон максимально достоверным и приближенным к характеристикам Вашей рабочей системы. У всех потенциостатов “Electrochemical Instruments”, спроектированных на платформе ES8, включение автоматического диапазона тока лишь разрешает потенциостату переход на более тонкий диапазон, если возникнет такая необходимость. Переход же на более грубый диапазон (в случае возникновения перегрузки по току на текущем диапазоне) разрешен всегда, даже когда автоматический диапазон тока отключен. Такой подход на много упрощает работу и меньше отвлекает пользователя. У потенциостатов предыдущей платформы Ps_Pack имеется настройка разрешения перехода автоматического диапазона на более тонкий диапазон (это делает функционально приборы этой платформы похожими на ES8).

В программе ES8 при использовании автоматической скорости регистрации данных, при работе с циклической или линейной разверткой потенциала, скорость регистрации данных стандартно выбирается из расчета - одна точка данных, на каждые 4 милливольты скорости развертки (к примеру, 100 точек в секунду при развертке 400 мВ в секунду). В стационарных и других режимах, без развертки, скорость регистрации данных выбирается так, чтобы в одном шаге или цикле эксперимента зарегистрировать около 1000 точек данных. В импульсных режимах и режиме измерения электрохимического импеданса, скорость регистрации выбирается более сложным образом и всегда является автоматической.

Если у Вашего потенциостата имеется несколько настроек быстродействия, то с хорошим электродом сравнения в общем случае рекомендуется использовать самую высокую (быстродействующую) настройку. Это позволит потенциостату максимально точно отрабатывать потенциал, сократить потенциально возможные переходные процессы, быстрее реагировать на изменения состояния рабочего электрода. В сложных ситуациях, при

неустойчивой работе, можно попробовать применить более низкие настройки быстродействия, Они могут помочь, например, определенным образом скомпенсировать высокий импеданс (в цепи) электрода сравнения.