

Федеральное агентство по образованию
САРАТОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМ. Н.Г. ЧЕРНЫШЕВСКОГО
Институт дополнительного профессионального образования

Кафедра естественно-математических дисциплин

КОНЦЕПЦИЯ СПЕЦИАЛЬНОГО ПРАКТИКУМА ПО ТЕОРЕТИЧЕСКОЙ И ПРИКЛАДНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИИ

(направление-химия)

Выпускная квалификационная работа
слушателя группы 94.1,
ИВАНИЩЕВА АЛЕКСАНДРА
ВИКТОРОВИЧА,

Научный руководитель
д.х.н., профессор
ДМИТРИЕНКО АЛЕКСАНДР
ОЛЕГОВИЧ

К защите допускается
Зав. кафедрой
д.физ-мат.н., профессор
_____ В.П. Рябухо
«__» _____ 2009 г.

САРАТОВ

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
1. Подготовка электрохимического эксперимента	4
2. Приборное оформление	7
3. Классификация и краткая характеристика электрохимических методов исследования	11
4. Лабораторный учебно-исследовательский эксперимент Лабораторная работа «Измерение импеданса эквивалента электрохимической ячейки с помощью частотного анализатора FRA»	14
Список литературы	26

ПРЕДИСЛОВИЕ

Электрохимия играет важную роль в современном промышленном производстве. Основу современной прикладной электрохимии составляют электрометаллургия, гальванотехника, электросинтез неорганических и органических соединений, производство химических источников тока, методы защиты металлов от коррозии, электрохимическая размерная обработка металлов и сплавов и т.д. Эффективное использование электрохимических процессов в промышленных производствах и технологиях невозможно без изучения кинетики электродных процессов и освоения методов исследования электрохимических реакций. Поэтому специализация студентов-химиков в области электрохимии предусматривает наряду с глубокой теоретической подготовкой также практическое освоение классических электрохимических методов, используемых для решения фундаментальных и прикладных задач.

Представленная концепция положена в основу методического пособия «Специальный практикум по теоретической и прикладной электрохимии», предназначенного для студентов химического факультета, специализирующихся в области электрохимии. Концепция включает рассмотрение техники электрохимического эксперимента, методов исследования электрохимических процессов. Приводится описание ряда оригинальных лабораторных работ по всем разделам электрохимической кинетики и некоторым разделам прикладной электрохимии. Отличительной особенностью лабораторных работ является использование современного цифрового электрохимического оборудования во всех лабораторных работах. Освоение этого оборудования является одной из важнейших методических задач специального практикума.

Выполнение практикума по теоретической и прикладной электрохимии позволит студентам научиться грамотно применять различные электрохимические методы на практике, учитывая условия протекания реакций; применять экспериментальные критерии лимитирующих стадий процесса на практике; научиться рассчитывать из экспериментальных данных важнейшие кинетические параметры реакций: ток обмена, коэффициенты переноса, коэффициенты диффузии, константы скорости.

Переоснащение специального практикума и подготовка данного методического пособия проведено в рамках Инновационной образовательной программы Саратовского государственного университета 2007-2008 гг.

1. ПОДГОТОВКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ЭКСПЕРИМЕНТА

Общие правила проведения электрохимических измерений. Как правило, используется трехэлектродная электрохимическая ячейка, содержащая рабочий электрод (РЭ), вспомогательный электрод (ВЭ) и электрод сравнения (ЭС). К электрохимической ячейке предъявляются следующие требования:

- Материал, из которого выполнена ячейка, не должен взаимодействовать с электролитом. Чаще всего ячейки изготавливают из стекла. Кроме того, возможно применение винипласта, фторопласта и других химически стойких материалов.
- Ячейка должна иметь внешнюю термостатирующую «рубашку» для проведения измерений при различных температурах.
- Ячейка должна быть выполнена в герметичном исполнении с приспособлением для барботирования газов через рабочий электролит.
- Пространство между рабочим и вспомогательным электродами разделяется пористой диафрагмой, которой может служить стеклянный фильтр Шотта.

Требования, предъявляемые к электролиту и реактивам:

- Используются реактивы марки чда или хч. В случае необходимости проведения особо точных измерений при малых токах производится дополнительная очистка реактивов, например, перекристаллизация.
- Растворитель (вода) требует многократной перегонки (бидистиллат, тридистиллат). Однако данный способ всё же не дает требуемой степени очистки. С этой целью проводят так называемый предэлектролиз. Удаление окисляемых или восстанавливаемых примесей с помощью предэлектролиза впервые применили Льюис и Джексон в 1906 г. Количественные условия применения предэлектролиза были изучены Бокресом и Конвеем. Время, необходимое для уменьшения содержания примесей ниже заданного уровня, оценивалось ими по толщине диффузионного слоя Нернста при интенсивном перемешивании - 10^{-3} см. Коэффициент диффузии примесей принимался равным $10^{-5} \div 10^{-6}$ см²/с. Для понижения концентрации окисляемой или восстанавливаемой примеси ниже $10^{-8} \div 10^{-9}$ моль/л обычно достаточно 24 ÷ 28 часов предэлектролиза. При этом рабочий электрод должен иметь видимую площадь поверхности примерно 1 см² на 100 см³ раствора. Уменьшение концентрации примеси в некоторых случаях происходит вследствие того, что при предэлектролизе формируется поверхность, способная адсорбировать примесь. В соответствие с этим истинная площадь поверхности электродов должна быть как можно большей. Это достигается путем использования электродов из губчатой платинированной платины. Предэлектролиз следует проводить в потенциостатических условиях. Во избежание таких нежелательных процессов как растворение материала электрода, разложение растворителя и/или растворенного вещества, потенциал обычно выбирается в той области, в которой планируется проводить кинетические исследования.
- Помехи, вызываемые органическими загрязнениями, можно устранить путем пропускания раствора через слой активированного угля высокой чистоты.

Электроды:

Широкое использование ртутного электрода в фундаментальных исследованиях объясняется возможностью высокой очистки ртути. Для получения воспроизводимых результатов в большинстве случаев достаточно предварительно обработать ртуть разбавленной азотной кислотой, удаляющей амальгамы, а далее провести тройную перегонку

при пониженном давлении. Важность чистоты электродной фазы была убедительно показана в исследованиях Багоцкой на жидком галлии чистотой около 99,9998%.

Еще сильнее кинетические результаты зависят от степени чистоты при использовании твердых электродов. В фундаментальных исследованиях необходимо применять материалы самой высокой чистоты. Чистоту возможно определять методами атомной абсорбции, эмиссионной спектроскопии, масс-спектропии или спектроскопии с индуцированной электронной эмиссией.

Даже в случае ультрачистых материалов кинетические данные обычно весьма чувствительны к их структуре (монокристалл или поликристалл) и подготовке поверхности (тип и концентрация структурных дефектов, кристаллографическая ориентация). Во многих исследованиях по кинетике электродных процессов использовались поликристаллические электроды из твердого металла. Подготовка поверхности состояла из механической полировки корундом или оксидом алюминия с последующей промывкой органическим растворителем или окисляющей минеральной кислотой (для удаления органической примеси). После этого электрод хранили в дистиллированной воде или растворе электролита, использовавшемся для дальнейших кинетических исследований. Но такая подготовка часто оказывается недостаточной. Для улучшения качества подготовки поверхности электродов применяется также химическая и электрохимическая полировка.

Форма электродов

Форма электрода обсуждается здесь в связи со специальной техникой измерения вольтамперных характеристик (особенно в прямых стационарных методах). Для кинетических исследований на жидких или поликристаллических твердых электродах предпочтительны сферические электроды (рис. 1.1*б*), поскольку изолированный токоподвод оказывает мешающее (экранирующее) воздействие лишь на малую долю поверхности электрода. Поэтому для сферических электродов характерно почти равномерное распределение тока. Равномерное распределение тока на плоских электродах можно получить с помощью диска, окруженного концентрическим цилиндрическим электродом в качестве экрана. С помощью отдельного потенциостата на экран подается тот же потенциал, что и на диск. Для монтажа таких электродных систем в большинстве кинетических исследований подходит фторопласт, не загрязняющий раствор как в кислых, так и в щелочных электролитах.

Довольно часто в качестве электрода использовали короткую проволочку, которую легко впаять в стекло (например, никелевую или платиновую). Чтобы не оставлять при этом острых концов, конец проволочки оплавляют в виде шарика, либо наплавляют на него капельку стекла.

Вспомогательный электрод выполняется либо из инертного материала (платина, стеклогуглерод), либо из того же материала, что и рабочий электрод. Если площадь поверхности вспомогательного электрода намного больше, чем рабочего электрода, поляризация ВЭ будет намного меньше, чем РЭ.

В качестве электрода сравнения используются полуэлементы, представляющие из себя электроды второго рода с большим током обмена и величиной потенциала, неизменной во времени и мало зависящей от температуры (электроды: хлорсеребряный, оксидно-ртутный, каломельный, сульфатно-ртутный и др.). Полуячейка электрода сравнения соединяется с рабочим электролитом солевым мостиком с насыщенным раствором хлорида калия, загущенным агар-агаром. КСl в данном случае применяется вследствие близких величин чисел переноса ионов K^+ и Cl^- . Чтобы минимизировать омическое падение напряжения в растворе, часто пользуются одним из капиллярных приборов Луггина, показанных на Рис. 1.1. Электрод сравнения помещают в специальную камеру, соединенную с рабочей ячейкой солевым мостиком. Конец мостика с раствором (капилляр Луггина) помещают в непосредственной близости от рабочего электрода. Наиболее часто используемые установки показаны на Рис. 1.1*а* (для плоских электродов) и

1.1в (для сферических электродов). В большинстве исследований более предпочтительны электроды второй формы, поскольку они дают более равномерное распределение тока.

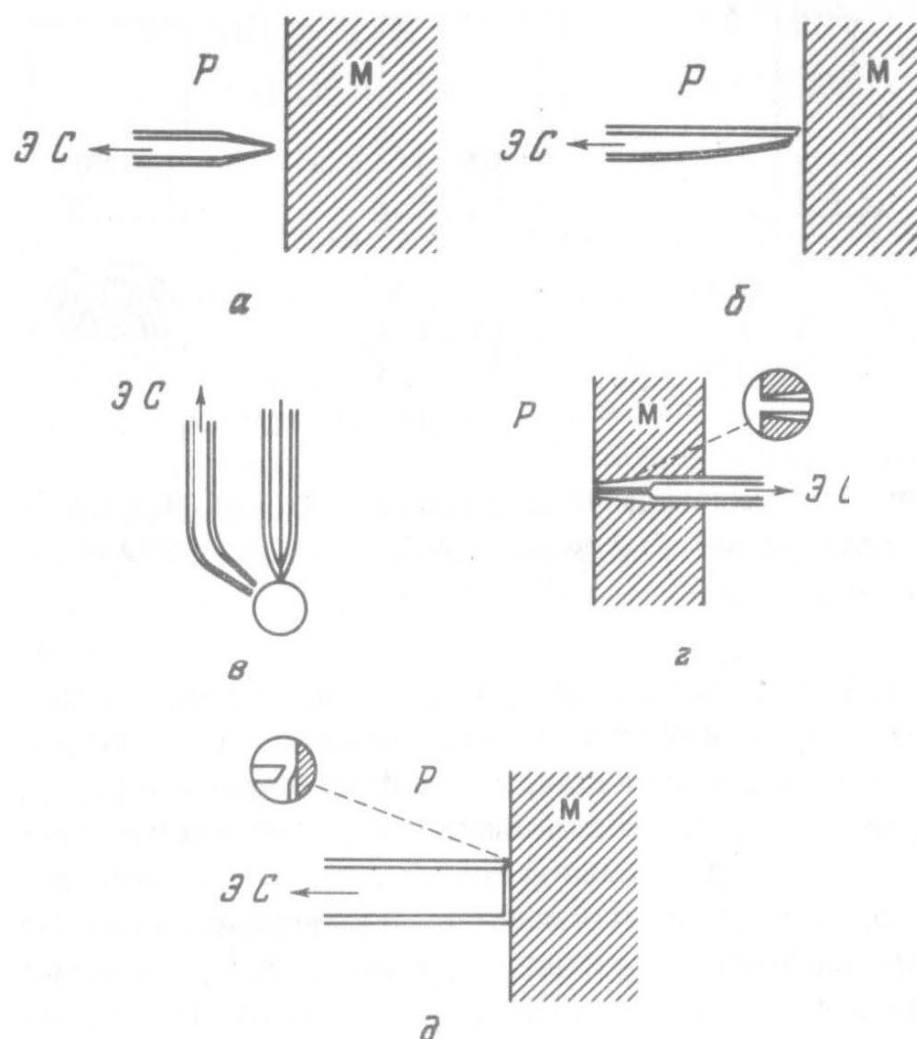


Рис.1.1 Установка с капилляром Луггина для прямых поляризационных измерений (ЭС - электрод сравнения, М - металл, Р - раствор).

Как правило, кончик капилляра не следует приближать к рабочему электроду на расстояние, меньшее, чем внешний диаметр капилляра, поскольку это может повлиять на распределение тока по поверхности электрода. Кроме того, близкое расположение кончика капилляра к поверхности электрода отрицательно влияет на естественную и вынужденную конвекцию. С помощью капилляров Луггина, изображенных на Рис. 1.1а или 1.1б, удобно измерять потенциал при уменьшении расстояния до электрода вплоть до примерно четырех внешних диаметров капилляра. Капилляр Луггина можно также вводить с тыльной стороны электрода, как показано на Рис. 1.1г. Ячейки с таким капилляром Луггина следует считать лучшими по сравнению с капиллярами, помещаемыми в непосредственной близости от поверхности электрода. Тем не менее, здесь тоже есть вопросы, связанные с неоднородным распределением тока, изменением массопереноса вблизи капилляра, а также включением омических потерь в измеряемую величину потенциала.

2. ПРИБОРНОЕ ОФОРМЛЕНИЕ

2.1. Лабораторные программно-аппаратные комплексы. Общая информация, технические характеристики, управление комплексом и обработка экспериментальных данных.

Исполнительные устройства потенциостат / гальваностат (P/G) серии IPC позволяют проводить электрохимические исследования в стационарном и импульсном режиме контроля тока или потенциала рабочего электрода. В зависимости от объекта исследования применяются следующие модификации P/G серии IPC: IPC Micro, IPC Compact, IPC PRO M. Они различаются максимальной величиной контролируемого выходного электрического сигнала. P/G IPC Micro и P/G IPC Compact целесообразно использовать при электрохимических измерениях на микроэлектродах, гладких электродах с ограниченной поверхностью, а также при работе с модулем ЕМ-04 и установкой ВЭД-06.

Принципы управления программно-аппаратным комплексом (ПАК) для всех модификаций IPC построены одинаковым образом. Для правильного осуществления электрохимического эксперимента с помощью ПАК целесообразны следующие тренировочно-обучающие упражнения:

1. Ознакомление с руководством по эксплуатации программно-аппаратного комплекса.
2. Осуществление калибровки P/G в режиме встроенного эквивалента.
3. Проверка работы P/G при ручном управлении в режиме встроенного эквивалента.
4. Настройка программатора по заданию преподавателя, сочетающая линейное и ступенчатое изменение E и I .

2.1.1 Потенциостат / Гальваностат (P/G) IPC

P/G серии IPC позволяют проводить электрохимические исследования в стационарном и импульсном режиме контроля тока или потенциала рабочего электрода.

Потенциостат / Гальваностат IPC-Micro является программно-аппаратным комплексом, состоящим из измерительного блока потенциостата и персонального компьютера с установленной программой. P/G IPC предназначены для исследования процессов осаждения и растворения металлов, электродных процессов в химических источниках тока, характеристики коррозионной стойкости различных материалов, вольтамперметрического, кулонометрического определения состава веществ и проведения других электрохимических измерений. P/G IPC разработан на базе операционного усилителя с управлением от встроенного микропроцессора с выходом на персональный компьютер. Прибор обеспечивает работу с трехэлектродной электрохимической ячейкой (далее ЭХЯ). Возможна работа с двухэлектродной ЭХЯ, что осуществляется внешней коммутацией электродов (вспомогательного (С) и электрода сравнения (R)).

На Рис. 2.1 и 2.2 представлен внешний вид P/G IPC-Compact. На лицевой панели прибора расположены разъемы для рабочего и вспомогательного электродов (обозначение **work** и **counter**, соответственно) и электрода сравнения (обозначение **reference**). Гнезда для электродов, расположенные слева на лицевой панели предназначены для проведения проверки прибора (обозначение C+R и W) и для электрохимических измерений не используются. На задней панели прибора расположены гнездо подключения сетевого адаптера и разъем для нуль-модемного кабеля, соединяющего компьютер с потенциостатом. Управление прибором полностью осуществляется программой, установленной на ПК – IPC-2000.



Рис. 2.1 Внешний вид потенциостата - гальваностата IPC-Compact.

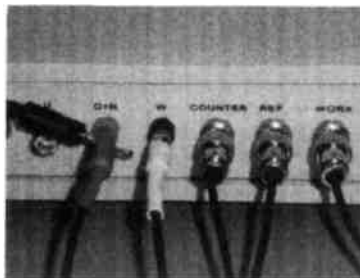


Рис. 2.2 Подключение кабелей для режима «встроенного эквивалента».

Для запуска программы необходимо выбрать и запустить файл *IPC2000.exe* в той папке, где установлена программа, либо запустить ее из меню **Пуск**.

Программа IPC2000 предназначена для обслуживания программно-аппаратного комплекса Потенциостат IPC-Compact + ПК IBM PC. Программа обеспечивает пользователю следующие возможности:

- управление процессом измерений на потенциостате - гальваностате;
- прием данных от потенциостата (по последовательному каналу);
- сохранение данных на диске ПК для последующей обработки;
- одновременное отображение и математическую обработку полученных данных, а также распечатку исходной графической информации на принтере;
- возможность импорта исходных данных в другие стандартные программные пакеты, например Microsoft Excel.

После запуска программы на экране появляется главное окно (Рис.2.3), включающее в себя следующие элементы (строки, поля)

- основное меню;
- кнопочное меню;
- панель измерения
- поле вывода графиков регистрируемых данных;
- строка состояния прибора.

Все функции управления прибором и обработки результатов измерений выбираются в основном меню программы. Элементы кнопочного меню частично дублируют пункты основного меню. В центре главного окна программы находится поле вывода графиков регистрируемых кривых. Выше поля вывода графиков отображается панель измерения с информацией о значениях потенциала (мВ) и тока (мА) на текущий момент измерений. Строка состояния, находящаяся в нижней части основного окна, позволяет контролировать состояние связи прибора с компьютером и электрохимической ячейкой.

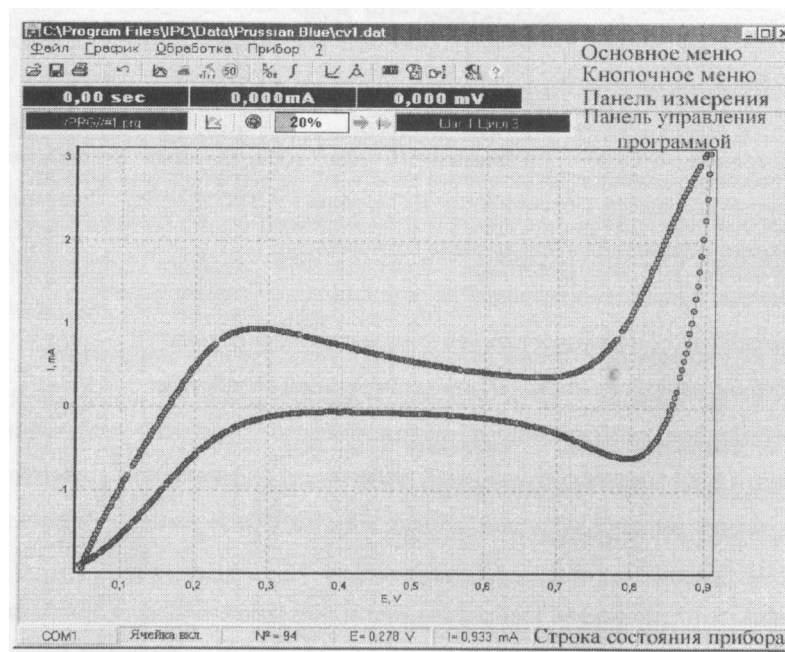


Рис.2.3 Главное окно программы.

2.1.2 Модуль ЕМ-04, ВЭД-06

Модуль ЕМ-04 и установка ВЭД-06 – специальные технические устройства для реализации метода вращающегося дискового электрода при проведении электрохимических исследований. Приборы оборудованы магнитоэлектрическими датчиками обратной связи, что позволяет плавно регулировать скорость вращения дискового электрода: 500÷2500 об/мин (ЕМ-04) и 1000÷5000 об/мин (ВЭД-06). Управление приборами ЕМ-04 и ВЭД-06 предельно просто. Установить необходимую частоту вращения можно с помощью кнопок "-" (уменьшение) и "+" (увеличение) на панели управления, отслеживая результат по цифровому индикатору. Изменение частоты вращения возможно как при остановленном, так и при включенном двигателе (в этом случае фактическое изменение происходит по окончании данной операции). Запуск и остановка двигателя осуществляется с помощью красной кнопки на панели управления прибора.

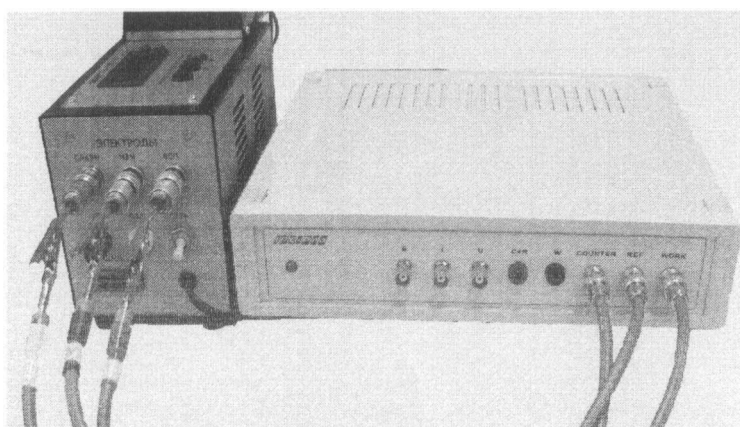


Рис.2.4. Модуль ЕМ-04 (разъемы расположены на задней панели прибора): Рабочий электрод - разъем "ИЗМ"; Вспомогательный электрод - разъем "ВСП"; Электрод сравнения - разъем "СПАВН".

Изготовителями рекомендуется совмещение ЕМ-04 и ВЭД-06 с P/G IPC PRO. В данном случае соединение осуществляется по общепринятой схеме, как показано на Рис. 2.4.

В тех случаях, когда не требуется или технически неосуществимо компьютерное сопровождение электрохимического эксперимента, необходимо отметить, что приборы ЕМ-04 и ВЭД-06 могут успешно совместно работать со многими электронными устройствами, обеспечивающими контроль потенциала или тока: потенциостатами П5848 и П5827, устройствами типа БП и др.

2.1.3 Генератор/анализатор частотного отклика (FRA)

Современная электроника предлагает широкий выбор методов для автоматического измерения комплексного сопротивления (импеданса) или комплексной проводимости (адмиттанса). Большинство методов основано на потенциостатическом контроле потенциала рабочего электрода. Вместо компенсации реальной и мнимой компонент импеданса (как в мостовой схеме определения R и C), измеряется гармоническая составляющая тока, проходящая через ячейку.

Общий принцип работы анализатора частотного отклика (FRA) отображен схемой Рис. 2.5. Корреляционное устройство (интегратор) сравнивает электрический сигнал исследуемого объекта с двумя эталонными сигналами генератора, различающимися по фазе на $\pi/2$. В итоге регистрируется действительная и мнимая части функции $I(t)$.

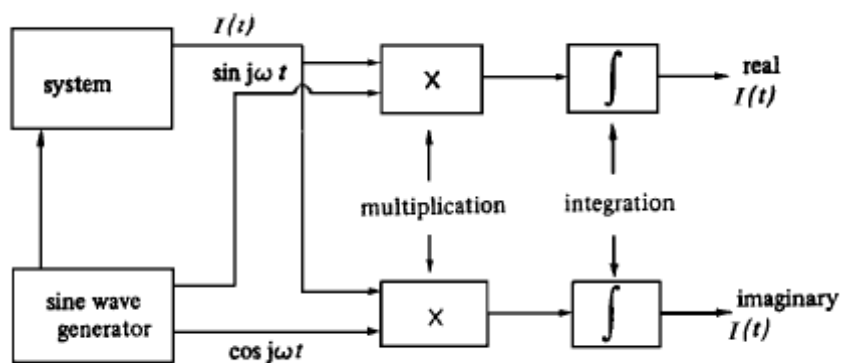


Рис. 2.5. Схема коррелятора синусоидальных волн, иллюстрирующая процесс перемножения входного сигнала $I(t)$ с эталонными сигналами.

Эталонные сигналы являются синфазными или реактивными составляющими по отношению к возбуждающему сигналу. Результирующий сигнал интегрируется через значительное число циклов, что позволяет получить реальную и мнимую части функции $I(t)$.

Для выполнения электрохимических измерений FRA требует подключения к потенциостату, который осуществляет поляризацию электродов при заданном потенциале с наложением синусоидального напряжения и передает в прибор аналоговые сигналы частотного отклика по каналам «ток» и «потенциал».

Соединение приборов FRA и IPC осуществляется тремя коаксиальными кабелями, как показано на Рис.2.6.

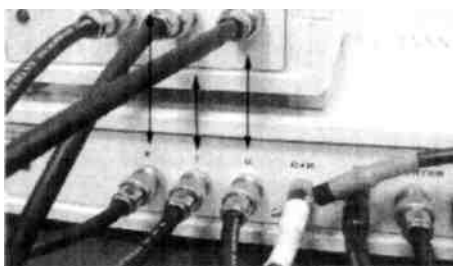


Рис.2.6. Схема соединения FRA и IPC

Для подключения к исследуемой ячейке используется комплект проводов потенциостата с маркировкой на лицевой панели прибора **WORK** - рабочий электрод, **REF** - электрод сравнения, **COUNTER** - вспомогательный электрод.

В зависимости от цели эксперимента лабораторный комплекс FRA + IPC PRO M позволяет провести измерение частного спектра импеданса при фиксированном значении потенциала рабочего электрода (W) в интервале частот от 0.01 до 50000 Гц, либо импеданса электрохимической ячейки при фиксированной частоте в режиме дискретной линейной развертки потенциала (напряжения). При каждом измерении регистрируются следующие параметры:

- частота гармонической составляющей сигнала – «F», Hz (Гц)
- действительная (активная) составляющая импеданса – «Z_{Re}», Ohm (Ом)
- мнимая (реактивная) составляющая импеданса – «Z_{Im}», Ohm (Ом)
- потенциал рабочего (W) электрода – «E», mV (мВ)
- амплитуда гармонической составляющей сигнала – «~A», mV (мВ)
- время измерения (час, мин, сек)

2.1.4 Управление ЛП-АК и обработка экспериментальных данных

Управление ЛП-АК, за исключением приборов «Модуль ЕМ-04» и «ВЭД-06», осуществляется через ПК с помощью программ IPC-2000 и FRA.

Перед запуском программного управления на ПК следует выполнить следующие операции:

- Включение исполнительных устройств – P/G IPC, FRA не менее чем за 30 мин до начала проведения измерений.
- Подготовка электрохимической ячейки и соединение ее с исполнительным устройством в соответствии с маркировкой кабелей.

Далее, в соответствии с целью учебно-исследовательского эксперимента, задается необходимая программа в основном меню и осуществляется ее запуск.

Управление приборами «Модуль ЕМ-04» и «ВЭД-06» реализуется в кнопочном варианте и подробно описано в сопроводительных эксплуатационных документах.

При обработке экспериментальных данных, записанных в виде текстового ANSI файла, можно использовать опции меню программного обеспечения, такие как «График», «Обработка» или произвести необходимые расчеты и преобразования после импорта исходных результатов измерений в другие стандартные программные пакеты, например, Excel, Grapher.

3. КЛАССИФИКАЦИЯ И КРАТКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ МЕТОДОВ ИССЛЕДОВАНИЯ

При изучении кинетики электродных процессов электродную систему обычно выводят из равновесия одним из следующих способов:

- 1) Потенциостатические методы. Контролируемое смещение электродного потенциала от обратимого значения и измерение электродного отклика электрода, т.е. тока, заряда или электрического импеданса.
- 2) Гальваностатические методы. Пропускание через электрод контролируемого тока и измерение потенциала.
- 3) Кулоностатические методы. Пропускание контролируемого заряда через электродную систему и измерение потенциала.

Таблица 3.1. Различные методы исследования электродных процессов

Возмущаемая переменная (отклоняемая от равновесия)	Измеряемая переменная	Наименование
Потенциал	Ток Заряд	Хроногальванометрия (хроноамперометрия) Хронокулонометрия
Ток	Потенциал	Хронопотенциометрия
Заряд	Потенциал	Хронопотенциометрия

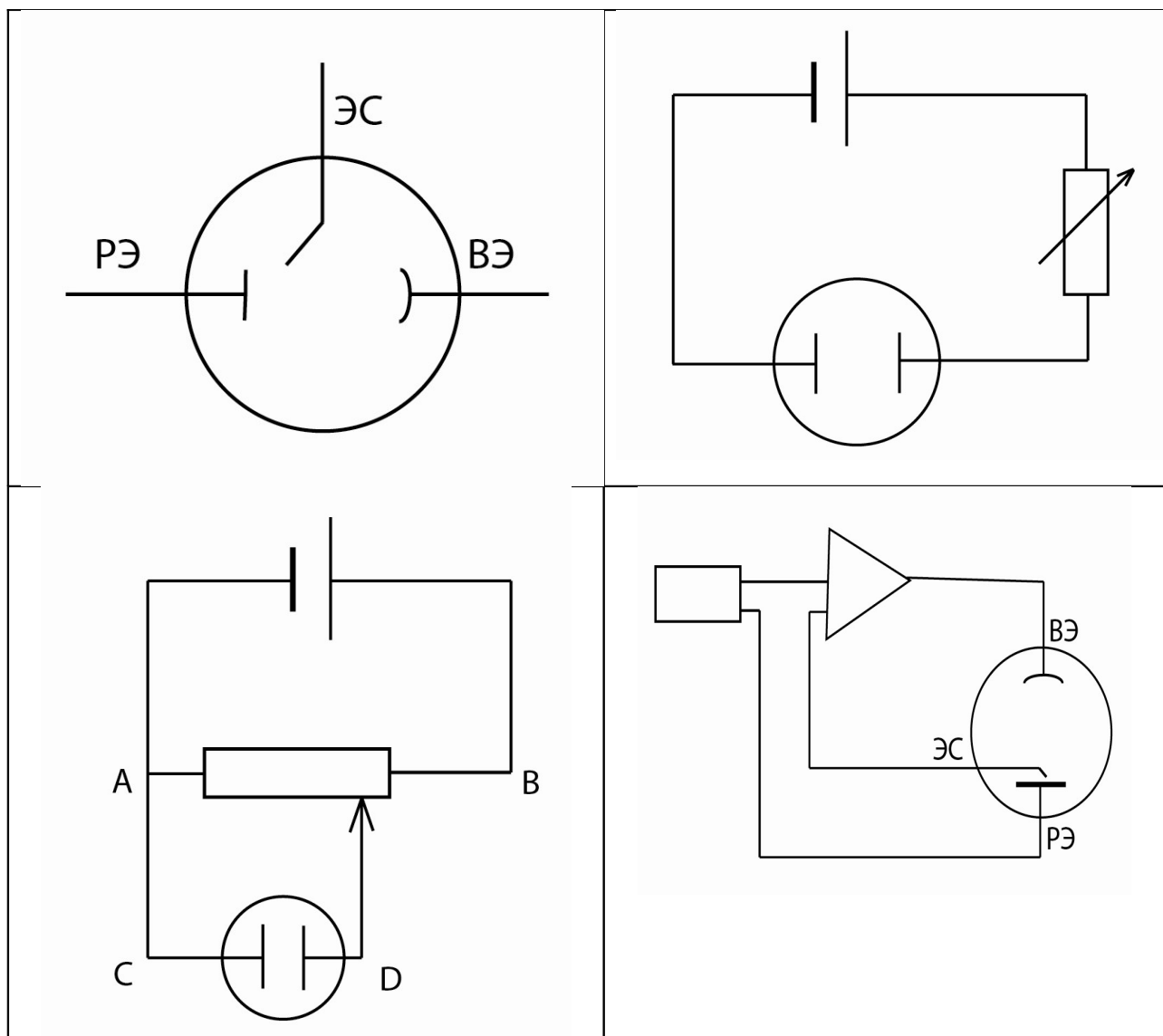
Эти методы, основанные на том или ином возмущении системы, можно дополнительно подразделить на стационарные и переходные. В стационарных методах подразумевается не только стационарность переноса заряда и связанных с ним химических процессов, но и постоянство структуры поверхности электрода и непосредственно примыкающих к нему областей в течение всего времени измерения. Не должны изменяться и концентрационные градиенты как в электроде, так и в электролите, а вместе с ними и ионный двойной слой в электролите. В случае полупроводникового электрода постоянной должна быть также область объемного заряда внутри электрода. На твердых электродах в течение эксперимента постоянной должна быть и микроструктура электродной поверхности (ориентация, истинная площадь, плотность центров зародышеобразования). По этой причине многие электрохимики предпочитают изучать растворение и осаждение переходными методами, в которых измерения занимают достаточно короткое время и микроструктуру электрода можно считать постоянной.

Эволюция электрических схем и оборудования, применявшихся в электрохимическом эксперименте.

Для поддержания постоянного значения тока использовалось последовательное соединение источника задающего напряжения электрохимической ячейки и внешнего нагрузочного сопротивления, при этом сопротивление ячейки должно быть намного меньше внешнего нагрузочного сопротивления. В этом случае общий ток цепи будет, согласно закону Ома, определяться величиной внешнего нагрузочного сопротивления, т.е. он будет независимым от изменения сопротивления ячейки вследствие протекания электрохимических процессов.

Для поддержания постоянного уровня потенциала рабочего электрода электрохимическая ячейка подключалась параллельно калиброванному потенциометру к источнику постоянного напряжения. Через калиброванный потенциометр протекает постоянный ток, неизменный во времени, что обеспечивает постоянную величину падения напряжения на клеммах потенциометра. Данное напряжение подается на электрохимическую ячейку. Таким образом, поддерживается постоянная разность потенциалов между рабочим и вспомогательным электродами.

Задача потенциала рабочего электрода в виде какой-либо функции от времени, например, линейной (потенциодинамическая кривая) требует специального электронного оборудования (потенциостата). В потенциостате существуют блок задающих напряжений и блок усиления. Блок задающих напряжений соединен непосредственно с рабочим электродом и через блок усиления - со вспомогательным. Электрод сравнения соединен с блоком усиления. Блок усиления может быть исполнен либо на электровакуумных лампах, либо на интегральных микросхемах. Независимо от конструкции



блока усиления принцип его работы один и тот же. Разность потенциалов между электродами сравнения и рабочим в блоке усиления управляет величиной и направлением тока в поляризующей цепи между рабочим и вспомогательными электродами.

4. ЛАБОРАТОРНЫЙ УЧЕБНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

«ИЗМЕРЕНИЕ ИМПЕДАНСА ЭКВИВАЛЕНТА ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ С ПОМОЩЬЮ FRA»

Теоретическая часть

Метод переменного тока относится к обширной группе релаксационных методов, т.е. в его основе лежит изучение реакции (отклика) электрохимической системы, находящейся в стационарном или равновесном состоянии, на действие внешних возмущений (тока или напряжения). Другими релаксационными методами являются, например, хронопотенциометрический, хроноамперометрический, вольтамперометрический. Все они позволяют, изучая реакцию системы, сделать заключение о природе происходящих в ней процессов (диффузия, миграция, реакция, их стадийность) и определить различные характеристики этих процессов.

Связь между откликом и возмущением в общем случае не является линейной, поскольку ток и напряжение на электрохимической ячейке связаны экспоненциальными уравнениями (типа уравнения замедленного разряда или уравнения концентрационной поляризации; см. соответствующие разделы теории). Однако если возмущения достаточно слабы (малые отклонения от стационарного состояния), электрохимические системы проявляют линейные свойства. Количественной характеристикой линейных электрохимических цепей служит полное (или комплексное) сопротивление – **импеданс**. Поэтому данный метод также называют **методом электрохимического импеданса**.

Переменный ток и напряжение

Для проведения измерений через электрод (ячейку) пропускают переменный ток. Напомним, что переменным называется ток, меняющийся во времени по гармоничному закону, т.е. описываемый функцией вида

$$I(t) = I_0 \cos \omega t, \dots \dots \dots (1)$$

где $I(t)$ – мгновенное значение тока в момент времени t , I_0 – амплитуда, ω – круговая частота, измеряемая числом радиан в секунду или сек^{-1} ($\omega = 2\pi f$, где f – частота переменного тока в Гц). То же самое можно записать и для напряжения. Ток в электрической цепи рассматривается как некоторое возмущение, накладываемое на систему. Откликом системы являются переменные колебания потенциала (поляризации) ΔE той же частоты ω и с амплитудой U_0 . Измерение проводят так, чтобы система проявляла линейные свойства. Для этого амплитуда колебаний потенциала должна быть достаточно мала (не более 10 мВ).

Если бы поведение электрода соответствовало активному (омическому) сопротивлению R , то для любых мгновенных значений тока и поляризации (напряжения) наблюдалась бы связь, определяемая законом Ома

$$\frac{\Delta E}{I} = \frac{U_0}{I_0} = R. \quad (2)$$

На самом деле это не так: между переменным током и переменной поляризацией появляется сдвиг фаз θ , аналогичный сдвигу фаз в электрической цепи, содержащей реактивные элементы – емкость и индуктивность. В электрохимической системе изменение потенциала почти всегда отстает от изменения тока, т.е.

$$\Delta E = U_0 \cos(\omega t - \theta), \quad (3)$$

что соответствует электрической цепи с емкостными звеньями. Физической причиной этого отставания является замедленность электрохимических процессов. Необходимость использования индуктивности в электрохимии возникает редко и в дальнейшем не рассматривается. Заметим еще, что емкости электрохимических цепей могут быть как положительными, так и отрицательными.

Если гармонический ток протекает через конденсатор емкостью C , то напряжение на его обкладках определяется зарядом q , который в свою очередь можно рассматривать как интеграл от пропущенного тока, заданного уравнением (1), то есть $q = \int Idt$, и тогда

$$\Delta E = \frac{q}{C} = \frac{1}{C} \int Idt = \frac{1}{C} \int I_0 \cos \omega t dt = \frac{I_0}{\omega C} \sin \omega t = \frac{I_0}{\omega C} \cos(\omega t - \frac{\pi}{2}). \quad (4)$$

Таким образом, при прохождении переменного тока через емкость возникает сдвиг фаз $\theta = \pi/2$.

Значения θ , встречающиеся в практике электрохимических измерений на переменном токе, почти всегда заключены в диапазон $0 \leq \theta \leq \pi/2$, т.е. от чистого активного сопротивления ($\theta = 0$) до чистой емкости ($\theta = \pi/2$). Множитель перед косинусоидой в итоговом выражении (5.24), очевидно, представляет собой амплитуду напряжения, т.е.

$$U_0 = I_0 / \omega \cdot C. \quad (5)$$

Равенство (5) выражает пропорциональность между амплитудами тока и напряжения в цепи, содержащей емкость (как и равенство (2) выражает ту же пропорциональность для чистой R -цепи).

Таким образом, в цепях переменного тока также действует закон Ома, связывающий линейным соотношением ток и напряжение. Однако записать закон Ома в простой форме для мгновенных значений тока и напряжения нельзя (попробуйте разделить (4) на (1) – никакого простого выражения не получится!). Определение реакции реактивных цепей на гармоническое возмущение требует весьма громоздких вычислений при решении интегро-дифференциальных уравнений с тригонометрическими функциями. Расчеты, однако, можно сильно упростить с помощью специального математического приема, основанного на свойствах функции комплексного переменного.

Метод комплексных амплитуд.

Выражения для импеданса и адмиттанса

Известно, что любое комплексное число Z можно записать в алгебраической, тригонометрической или экспоненциальной форме:

$$Z = \text{Re} + j \text{Im} = a + jb = r(\cos \varphi + j \sin \varphi) = r \exp(j\varphi), \quad (6)$$

где $j = \sqrt{-1}$ – мнимая единица, $r = \sqrt{a^2 + b^2}$ и $\varphi = \arctg \frac{b}{a}$ – соответственно модуль и аргумент комплексного числа. Поэтому любую косинусоиду типа (3) и любую синусоиду $\Delta E = U_0 \sin(\omega t - \theta)$ можно рассматривать как соответственно мнимую и вещественную часть более общей комплексной функции вида

$$\tilde{U} = U_0 \exp[j(\omega t - \theta)] = \tilde{U} \exp(j\omega t) \quad (7)$$

с зависящим от времени аргументом $\varphi = \omega t - \theta$ и постоянной комплексной амплитудой $\tilde{U} = U_0 \exp(-j\theta)$.

Можно убедиться непосредственным расчетом, что дифференцирование комплексной функции (7) по времени сводится к ее умножению на $j\omega$, а интегрирование – к делению на $j\omega$. Соответственно переход от синусоидальных токов и напряжений к

комплексным отвечает замене при вычислениях интегро-дифференциальных уравнений простыми алгебраическими уравнениями.

В качестве примера рассмотрим расчет цепи *a* на рис. 1 (приложение), состоящей из последовательно включенных активного сопротивления R_s и емкости C_s . Эта простая цепочка описывает тем не менее поведение металлического электрода в растворе индифферентного электролита. Электрод в этом случае ведет себя как идеально-поляризуемый, т.е. его электрические свойства полностью определяются емкостью двойного электрического слоя (ДЭС). Тогда C_s имеет смысл емкости ДЭС, а R_s – омического сопротивления электролита. Наложим на такую систему возмущение в виде переменного тока (1). Напряжение на концах цепи будет складываться из разностей потенциалов на последовательно включенных участках цепи, т.е.

$$\Delta E = IR_s + \frac{1}{C_s} \int Idt. \quad (8)$$

Заменяя реальные напряжения ΔE и токи I соответствующими им комплексными $\tilde{U}$ и $\tilde{I}$, получаем

$$\tilde{U} = \tilde{I}R_s + \tilde{I}j\omega \cdot C_s = \tilde{I}(R_s + j\omega \cdot C_s) = \tilde{I}Z. \quad (9)$$

Коэффициент пропорциональности Z между комплексным током и напряжением представляет собой полное сопротивление электрической цепи переменному току и, как говорилось выше, называется импедансом. Он является комплексной величиной и в данном случае равен

$$Z = R_s + j\omega \cdot C_s = R_s - j/\omega \cdot C_s. \quad (10)$$

В общем случае

$$Z = \frac{\tilde{U}}{\tilde{I}} = \frac{U_0}{I_0} \exp(-j\theta) = |Z| \exp(-j\theta), \quad (11)$$

где $|Z| = U_0/I_0$ – модуль импеданса. В соответствии с (6) модуль комплексного числа равен

$r = \sqrt{a^2 + b^2}$, а фаза $-\theta = \arctg \frac{b}{a}$, поэтому для схемы *a* имеем

$$|Z| = \sqrt{R_s^2 + (\omega C_s)^{-2}}; \quad \text{tg} \theta = (\omega C_s R_s)^{-1}. \quad (12)$$

Таким образом, электрохимический импеданс можно представить в соответствии с формулой (10), состоящим из последовательно соединенных активной (вещественной) компоненты R_s и емкостной (мнимой) компоненты $X_s = (\omega C_s)^{-1}$. Размерность обеих компонент [Ом] (или [Ом·см²], если расчет ведется на единицу площади электрода).

Величина Y , обратная импедансу

$$Y = Z^{-1} = \frac{\tilde{I}}{\tilde{U}} = \frac{I_0}{U_0} \exp(j\theta) = |Y| \exp(j\theta), \quad (13)$$

называется комплексной проводимостью, или **адмиттансом**. Если импеданс можно представить как последовательное соединение сопротивления и емкости, то адмиттанс представляется параллельным соединением активного сопротивления R_p и емкости C_p (схема *b* на рис. 1, приложение). Для него справедливы формулы

$$Y = R_p^{-1} + j\omega C_p, \quad (14)$$

$$|Y| = \sqrt{R_p^{-2} + (\omega C_p)^2}; \quad \text{tg} \theta = \omega C_p R_p. \quad (15)$$

Однако, поскольку речь идет об одном и том же сопротивлении электрической цепи переменному току, так что $Z = 1/Y$, то, комбинируя (10) и (14), и исключая из них j , получаем формулы пересчета элементов параллельной схемы в последовательную и обратно:

$$R_s = R_p [1 + (\omega \cdot C_p R_p)^2]^{-1}, \quad C_s = C_p [1 + (\omega \cdot C_p R_p)^2]; \quad (16 a)$$

$$R_p = R_s [1 + (\omega C_s R_s)^2]^{-1}, \quad C_p = C_s [1 + (\omega C_s R_s)^2]^{-1}. \quad (16 б)$$

Из последних формул следует, что если «последовательные» R_s и C_s постоянны (частотно-независимы), то соответствующие им «параллельные» значения R_p и C_p будут разными на каждой частоте (будут частотно-зависимы). И наоборот, при постоянных R_p и C_p будут зависеть от частоты R_s и C_s . **Параметры, не зависящие от частоты измерительного воздействия, могут считаться «истинными» характеристиками исследуемого объекта.** Ясно, что в методе переменного тока последовательное и параллельное представления цепи не могут быть одновременно частотно-независимыми.

Таким образом, поведение исследуемого электрода при определенной частоте ω может быть описано любой из следующих пар параметров: $(R_e; Im)$, $(|Z|; \theta)$, $(|Y|; \theta)$, $(R_s; C_s)$ или $(R_p; C_p)$. Каждая пара может быть пересчитана в другую пару. Кроме того, при использовании последовательной схемы вместо емкостей C_s часто записывают (или регистрируют) емкостные сопротивления $Im = X_s = 1/\omega C_s$, а при использовании параллельной вместо сопротивления R_p записывают (регистрают) проводимость $G_p = 1/R_p$. Размерность проводимости $[Om^{-1}]$ (или $[Om^{-1} \text{ см}^{-2}]$ если расчет ведется на единицу площади электрода).

Вместе с тем свойства реального электрода в широком интервале частот зачастую не могут быть описаны простыми схемами *a* или *б*, называемыми соответственно последовательной и параллельной схемами замещения. Это проявляется в том, что реальная зависимость $|Z|$ и θ от частоты не подчиняется уравнениям (12) или (15). Другими словами, реальные измеренные значения $(R_s; C_s)$ или $(R_p; C_p)$ не постоянны, а зависят от частоты: на каждой частоте получается своя пара. Дальнейшая обработка этих данных должна быть связана с поиском более сложных схем (так называемых **электрических эквивалентных схем замещения**), которые передавали бы опытные частотные зависимости импеданса и состояли бы из **фиксированных элементов**. Задачей теории является интерпретация полученных схем и объяснение физического смысла отдельных ее звеньев.

Способы графического представления импеданса

Существует несколько способов графического представления данных по электрохимическому импедансу. Один вариант – диаграммы Боде (рис. 2, приложение). Они представляют собой комбинацию двух графиков: частотной зависимости модуля импеданса $|Z|$ и частотной зависимости фазового угла θ . Как следует из формулы (11), эта пара параметров полностью характеризует импеданс, а два графика необходимы, чтобы передать, как меняются с частотой две величины. Поскольку в процессе электрохимических измерений частота меняется очень сильно (обычно перекрывается несколько порядков частоты), используют логарифмическую шкалу абсцисс $\lg \omega$. Если при этом сильно (более чем в 10 раз) меняется модуль импеданса, по оси ординат также откладывают $\lg |Z|$. Таким образом, диаграмма Боде состоит из графиков $\lg |Z| - \lg \omega$ и $\theta - \lg \omega$.

Гораздо более часто, чем диаграммы Боде, используется предложенная Слюйтерсом комплексная плоскость. Идея состоит в следующем. Очевидно, импеданс как и всякое комплексное число можно представить точкой на комплексной плоскости, т.е. представить в координатах «мнимая часть – действительная часть» или $X_s - R_s$ (см. рис. 1, приложение). Расстояние от этой точки до начала координат равно модулю импеданса $|Z|$, а угол с действительной осью равен фазе θ . При изменении частоты эта точка опишет траекторию, называемую годографом импеданса (или частотным спектром импеданса). Внешний вид годографа импеданса в некоторых случаях позволяет быстро и достаточно надежно определять элементы эквивалентной схемы из экспериментальных данных.

Следует заметить, что было бы не вполне правильно рассматривать годограф импеданса как зависимость емкостного сопротивления X_s от активного сопротивления R_s , так как оба сопротивления на самом деле являются функциями частоты, которая в явном виде не отражена в этой системе координат (зато хорошо видна в координатах Боде). При необходимости около отдельных точек на комплексной плоскости указывают соответствующие значения частоты.

Рассмотрим вид годографа для некоторых конкретных случаев (см. рис. 1, приложение). Очевидно, постоянное сопротивление R отображается точкой на действительной оси $R_s=R$, положение которой не меняется с частотой. Годограф для чистой емкости C представляет собой вертикальную линию, совпадающую с мнимой осью; увеличение частоты соответствует перемещению точки по этой линии в направлении к началу координат. Годограф для схемы *а* также представляет собой вертикальную прямую, но смещенную вправо на расстояние, равное величине постоянного последовательного сопротивления. При увеличении частоты точка перемещается по этой прямой сверху вниз.

Выражение для импеданса параллельной RC -цепочки (схема *б*) получим из формулы (14). Имеем

$$Z = \frac{1}{Y} = \frac{1}{R_p^{-1} + j\omega C_p} = \frac{R_p}{1 + j\omega C_p R_p} = R_p \frac{1 - j\omega C_p R_p}{1 + (\omega C_p R_p)^2}, \quad (17 \text{ а})$$

и в итоге получаем

$$Z = \frac{R_p}{1 + (\omega C_p R_p)^2} - j \frac{\omega C_p R_p^2}{1 + (\omega C_p R_p)^2} = R_s - jX_s, \quad (17 \text{ б})$$

$$R_s = \frac{R_p}{1 + (\omega C_p R_p)^2}; \quad X_s = 1/\omega C_s = \frac{\omega C_p R_p^2}{1 + (\omega C_p R_p)^2}. \quad (17 \text{ в})$$

Преобразования в этих дробях произведены следующим образом. Дробь, содержащая в знаменателе комплексное число $(a+jb)$, приводится к стандартному виду путем домножения числителя и знаменателя на комплексно-сопряженное число $(a-jb)$ с использованием тождества

$$(a + jb) \times (a - jb) = a^2 + b^2.$$

После этого «мнимость» в знаменателе исчезает. Затем итоговую дробь в (17а) разделяем на действительную и мнимую части, получаем выражение (17б). Два комплексных числа равны друг другу тогда и только тогда, когда одновременно попарно равны их действительные и мнимые части. В итоге получаем пару уравнений (17в), которые эквивалентны формулам (16а).

Заметим, что итоговые уравнения не содержат никаких мнимых чисел. Это связано с тем, что, как говорилось выше, аппарат комплексных чисел является лишь подходящим математическим методом. В электрических цепях существуют реальные, действительные токи и напряжения.

Описываемый уравнениями (17) годограф имеет характерную форму полуокружности с центром на оси абсцисс. В этом можно убедиться, если исключить член $(\omega C_p R_p)$ из выражений (17в). После небольших преобразований получаем уравнение

$$X_s^2 + \left(R_s - \frac{R_p}{2} \right)^2 = \left(\frac{R_p}{2} \right)^2, \dots\dots\dots (18)$$

которое в координатах $X_s - R_s$ (и при положительных значениях X_s и R_s) представляет собой аналитическое уравнение полуокружности с центром в точке $X_s=0$; $R_s = R_p/2$ и с радиусом $R_p/2$. Увеличение частоты соответствует движению точки по этой полуокружности справа налево. Для точки, лежащей в максимуме годографа, выполняется соотношение

$$\omega C_p R_p = 1. \quad (19)$$

Частоту максимума $\omega^* = (C_p R_p)^{-1}$ называют характеристической. Частоты ω^* легко можно определить из максимумов графика Боде $\theta - \lg \omega$ (см. рис. 2, приложение).

Если мы подключим к схеме б последовательно активное сопротивление (схема в), то это приведет к параллельному смещению всего годографа вдоль действительной оси на величину этого сопротивления. Импеданс схемы в равен

$$Z = R_{эл} + R_{\phi} \frac{1 - j\omega C_{\phi} R_{\phi}}{1 + (\omega C_{\phi} R_{\phi})^2}. \quad (20)$$

Таким методом, вообще говоря, можно составить уравнения импеданса для любой, даже очень сложной эквивалентной электрической схемы, поскольку сопротивления (импедансы) суммируются при последовательном соединении, а проводимости (адмиттансы) суммируются при параллельном соединении. Например, для схемы з импеданс равен

$$Z = R_{эл} + \frac{R_1}{1 + j\omega C_1 R_1} + \frac{R_2}{1 + j\omega C_2 R_2}. \quad (21)$$

Пусть $C_1 R_1 \ll C_2 R_2$ (или в других обозначениях $\omega_1^* \gg \omega_2^*$). Тогда годограф имеет вид, изображенный на рис. 1 (приложение) сплошной линией. Если же характеристические частоты двух полуокружностей различаются менее чем в 100 раз, резкая граница между полуокружностями сменяется плавным переходом.

Импеданс наиболее простых электрохимических цепей

Импеданс реакции. Рассмотрим переменноточковое поведение электрода, на котором протекает электрохимическая реакция в кинетическом режиме (без диффузионных ограничений) в области малых поляризаций. Последовательно с активным сопротивлением электролита $R_{эл}$ включен импеданс рабочего электрода. Ток, проходящий через электрод, разделяется на фарадеевскую и нефарадеевскую составляющие. Фарадеевская составляющая тока вызывает периодические колебания потенциала электрода, которые связаны друг с другом уравнением теории замедленного разряда. В области малых поляризаций при $\Delta E \ll RT/nF$ это уравнение линеаризуется и принимает форму

$$i = \frac{i_0 n F}{RT} \Delta E = R_{\phi} \Delta E \quad (22)$$

Здесь i_0 – ток обмена, R_{ϕ} – фарадеевское сопротивление переноса заряда, остальные обозначения имеют обычный смысл. Таким образом, электрохимическая реакция моделируется всего одним электрическим элементом – активным сопротивлением R_{ϕ} , реактивных элементов нет. Нефарадеевский ток заряжения связан уравнением (4) с периодическим изменением количества зарядов в ДЭС при колебании потенциала и определяется дифференциальной емкостью ДЭС (C_d). Ток заряжения проходит через цепь самостоятельно, независимо от фарадеевского тока, поэтому участок цепи с емкостью C_d включен параллельно сопротивлению R_{ϕ} . В результате мы получаем схему в, рассмотренную выше. Таким образом, схема в моделирует электрод, кинетика которого полностью определяется переносом заряда.

Импеданс диффузии. Более сложно ведет себя электрохимическая система, в которой кинетика электрохимической реакции полностью контролируется диффузией активных частиц к границе раздела электрод|электролит, что соответствует идеально обратимому электроду ($i_0 \rightarrow \infty$). Предполагается, что концентрация активных частиц мала по сравнению с концентрацией индифферентных ионов фона, так что участием первых в переносе тока через объем электролита можно пренебречь. В этом случае отклонения

потенциала электрода от равновесного значения определяются отклонением концентрации активных частиц вблизи электрода c_s от ее равновесного значения c_0 в соответствии со вторым основным уравнением диффузионной кинетики

$$\Delta E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{c_s}{c_0} = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 + \frac{\Delta c_s}{c_0} \right) \approx \frac{RT}{nF} \frac{\Delta c_s}{c_0}, \quad (23)$$

где $\Delta c_s = c_s - c_0$ и $\Delta c_s \ll c_0$. Значения Δc_s определяются из решения диффузионного уравнения (второго закона Фика)

$$\frac{\partial \Delta c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \Delta c}{\partial x^2}, \quad (24)$$

где D – коэффициент диффузии активных частиц, а отклонение концентрации Δc рассматривается как функция времени и координаты x , направленной перпендикулярно поверхности электрода вглубь раствора. В силу линейности системы при $\Delta c \ll c_0$, накладываемые на нее небольшие гармонические колебания тока вызывают гармонические колебания концентрации и напряжения, которые можно записать в комплексной форме, например

$$\Delta c = \Delta \dot{c} \exp(j\omega t), \quad (25)$$

где $\Delta \dot{c}$ – комплексная амплитуда колебаний концентрации. Подставляя это выражение в (24) и выполняя дифференцирование, получаем

$$j\omega \Delta \dot{c} = D \frac{d^2 \Delta \dot{c}}{dx^2}. \quad (26)$$

Так как $\Delta \dot{c}$ не зависит от времени, частные производные заменяются полными. Такое уравнение очень легко интегрируется. Граничными условиями к нему служит заданное значение амплитуды тока I через границу электрод|раствор и условие затухания колебаний концентрации в глубине раствора. Решение для амплитуды колебаний концентрации у поверхности электрода имеет вид

$$\Delta \dot{c}_s = \frac{I}{nF \sqrt{j\omega D}}. \quad (27)$$

В то же время по уравнению (23)

$$\Delta \dot{c}_s = \frac{nF}{RT} c_0 \Delta E. \quad (28)$$

Тогда, стало быть,

$$Z_W = \frac{\Delta E}{I} = \frac{RT}{(nF)^2 c_0 \sqrt{j\omega D}}. \quad (29)$$

Импеданс Z_W называют **диффузионным импедансом**, или **импедансом Варбурга**. В силу известного соотношения

$$\frac{1}{\sqrt{j}} = \frac{1-j}{\sqrt{2}}, \quad (30)$$

которое выводится из самого определения комплексного числа (6), импеданс Z_W можно представить в стандартной форме $R_s - jX_s$:

$$Z_W = \frac{W}{\sqrt{\omega}} - j \frac{W}{\sqrt{\omega}}, \quad (31)$$

где величина, называемая **постоянной Варбурга**, равна

$$W = \frac{RT}{(nF)^2 c_0 \sqrt{2D}}. \quad (32)$$

Ее размерность [Ом $s^{-1/2}$] (или [Ом $cm^2 s^{-1/2}$]).

Вышеприведенные уравнения для диффузионного импеданса соответствуют диффузии одного вида частиц, например разряду ионов металла на одноименном металле. Если же в диффузионном процессе участвует два сорта частиц, например, *Ox* и *Red*, то

суммарный импеданс снова приводится к виду (31), но только при этом постоянная Варбурга имеет вид

$$W = \frac{RT}{(nF)^2 \sqrt{2}} \left(\frac{1}{c_{ox} \sqrt{D_{ox}}} + \frac{1}{c_{Red} \sqrt{D_{Red}}} \right). \quad (33)$$

Сравнивая уравнение (5.51) со стандартным выражением для импеданса (10), можно сделать вывод, что диффузионный импеданс удобно представлять последовательным соединением частотно-зависимого сопротивления R_W и частотно-зависимой емкости C_W , причем

$$R_W = \frac{W}{\sqrt{\omega}}; \quad C_W = \frac{1}{W \sqrt{\omega}}. \quad (34)$$

С тем же успехом импеданс Варбурга можно представить параллельным соединением частотно-зависимых сопротивления и емкости, если сравнить (31) с (34). Невозможно смоделировать диффузию, соединяя конечное число постоянных элементов R и C . Поэтому в эквивалентных схемах замещения импеданс Варбурга изображают специальным символом $-W-$. Однако следует добавить, что диффузионный импеданс можно смоделировать полубесконечным R, C -кабелем (одна сторона его включается в цепь), который ведет себя аналогично в электрическом отношении.

Из соотношений (31) и (34) вытекает, что $X_W = R_W$ и, следовательно, $\tan \theta = 1$ и $|Z_W| = R_W \sqrt{2}$. На комплексной плоскости импеданс Варбурга изображается прямой линией, выходящей из начала координат и составляющей угол 45° с осью абсцисс. Если в схему добавить еще активное сопротивление электролита $R_{эл}$ (схема δ), то весь годограф сдвинется вдоль действительной оси, и будет отсекал на ней отрезок, равный $R_{эл}$. Увеличение частоты соответствует уменьшению $|Z_W|$ и перемещению точки вдоль годографа сверху вниз.

Импеданс более сложных процессов. Если в схему δ добавить сопротивление переноса заряда R_Φ последовательно с диффузионным импедансом и емкость двойного слоя C_d параллельно импедансу электрода, то получится так называемая схема Эршлера – Рэндлса (схема ϵ), отражающая электрохимическую реакцию, протекающую в смешанном диффузионно-кинетическом режиме. Выражение импеданса для схемы ϵ имеет вид

$$Z = R_{эл} + \frac{1}{j\omega C_d + \frac{1}{R_\Phi + \frac{W(1-j)}{\sqrt{\omega}}}}. \quad (35)$$

Уже для такой схемы форма годографа импеданса становится достаточно неопределенной и может меняться в широких пределах в зависимости от соотношения значений элементов. Для реальных электродов эквивалентные схемы могут быть еще более сложными, в частности, сильно усложняет схему наличие адсорбции.

Для составления эквивалентных схем, моделирующих электрохимические процессы, кроме рассмотренных выше элементов R , C и W , в последние годы все чаще используют специальный элемент, называемый «элемент постоянной фазы» (*constant phase element* – **CPE**). Он определяется выражением

$$Z_{CPE} = A(j\omega)^{-\alpha}, \quad (36)$$

где A – частотно-независимая постоянная, $0 \leq \alpha \leq 1$. Элемент CPE можно рассматривать как обобщение C , W и R элементов. Действительно, при $\alpha = 1$ выражение (36) совпадает с формулой для импеданса емкости, если положить $A = 1/C$. При $\alpha = 1/2$ выражение (36) становится адекватным диффузионному импедансу, а константа A имеет размерность и смысл постоянной Варбурга. Наконец, при $\alpha = 0$ элемент CPE вырождается в обычное сопротивление и $A = R$. Название «элемент постоянной фазы» связано с тем, что его годограф на комплексной плоскости представляет собой прямую линию, расположенную под углом θ к оси абсцисс, причем $\theta = \alpha\pi/2$. Таким образом, импеданс CPE при всех

частотах характеризуется одним и тем же сдвигом фаз θ . Годографы такого вида часто наблюдаются в электрохимическом эксперименте, однако исчерпывающего теоретического объяснения для промежуточных значений α пока не найдено.

Методы измерения

В реальных условиях измерения в переменном токе позволяют определить не электродный импеданс, а так называемый входной импеданс ячейки $Z_{\text{я}}$, относящийся к электрохимической ячейке в целом и включающий импедансы двух электродов и сопротивление электролита между ними ($Z_{\text{Э1}}$, $Z_{\text{Э2}}$ и $R_{\text{эл}}$). Поскольку электрический ток проходит через эти элементы ячейки последовательно, входной импеданс равен их сумме:

$$Z_{\text{я}} = R_{\text{эл}} + Z_{\text{Э1}} + Z_{\text{Э2}}. \quad (37)$$

Этой ситуации отвечает схема z на рис. 1 (приложение). Чтобы из результатов измерений получить импеданс одного определенного электрода, на практике используют два приема. Либо оба электрода делают совершенно одинаковыми, т.е. $Z_{\text{Э1}} = Z_{\text{Э2}}$, и тогда

$$Z_{\text{я}} = R_{\text{эл}} + 2Z_{\text{Э}}, \quad (38)$$

либо конструируют ячейку таким образом, чтобы площадь поверхности одного из электродов (рабочего) была существенно меньше площади поверхности второго электрода (вспомогательного). Поскольку электродный импеданс, как и всякое сопротивление, обратно пропорционален поверхности электрода, и если $S_{\text{РЭ}} \ll S_{\text{ВЭ}}$, то

$$Z_{\text{я}} \approx R_{\text{эл}} + Z_{\text{РЭ}}. \quad (39)$$

Первый из описанных приемов используют обычно при измерениях с твердым электролитом, на таблетку из которого с двух сторон напрессовывают или напыляют одинаковые электроды. Второй – при определении электрохимического импеданса в растворах электролитов и в расплавленных солях.

Важную роль играет конструкция ячейки. Это связано с тем, что результаты измерений импеданса могут быть корректно интерпретированы, только если обеспечено равномерное распределение переменного тока по поверхности электрода. Фактически равномерное распределение тока можно получить лишь для полностью симметричных систем электродов, каковыми являются: 1) система двух одинаковых плоскопараллельных электродов при условии, что электролит между ними ограничен по бокам изолирующими параллельными стенками; 2) система коаксиальных (находящихся один внутри другого на общей оси) цилиндрических электродов. Все другие типы электродов, в частности рабочий электрод в форме диска, не обеспечивают равномерного распределения линий тока по поверхности. При измерениях это приводит к перераспределению линий тока при изменении частоты, в результате чего имеет место ложная дисперсия (ложная частотная зависимость) емкости и сопротивления. Такие эффекты обычно проявляются при высоких частотах.

Ложная дисперсия параметров электродного импеданса может быть связана и с другими причинами, в первую очередь с неоднородностью поверхности рабочего электрода – геометрической или химической неоднородностью. Применение химической и электрохимической полировки твердых электродов, оплавление их поверхности в подходящей атмосфере позволяет существенно снизить дисперсию емкости и сопротивления.

Измерение электрохимического импеданса проводится с помощью специальной аппаратуры. Наиболее точный метод измерения импеданса применяется в уравновешенных мостах переменного тока. Принцип их действия аналогичен используемому в мостовых схемах постоянного тока. Легко установить, что условием баланса моста постоянного тока, составленного из четырех активных сопротивлений (рис. 3,а, приложение), т.е. условием отсутствия тока в измерительной диагонали, является

$$R_1 R_3 = R_2 R_4. \quad (40)$$

Основу моста переменного тока составляет аналогичный замкнутый контур с четырьмя импедансами Z_1, Z_2, Z_3 и Z_4 (рис. 3,б, приложение). Условие баланса имеет вид:

$$Z_1 Z_3 = Z_2 Z_4. \quad (41)$$

Одним из этих импедансов является измеряемая ячейка (например, $Z_1 = Z_{\text{я}}$). Тогда, регулируя Z_2 , добиваются баланса моста. Вспомогательные же импедансы Z_3 и Z_4 остаются неизменными в процессе измерений, и в практически применяемых измерительных схемах они оба являются либо резисторами (сопротивлениями), либо конденсаторами (емкостями).

Поскольку импедансы, входящие в уравнение (41), в общем случае представляют собой комплексные величины, фактически условие равновесия моста распадается на два уравнения (как говорилось, два комплексных числа равны друг другу только тогда, когда в отдельности равны их действительные и мнимые части). Например, если используется последовательная схема замещения, т.е. $Z = R - jX$, а $Z_3 = R_3$ и $Z_4 = R_4$, то, разделяя вещественные и мнимые слагаемые в выражении (41), имеем

$$R_1 = R_2 \frac{R_4}{R_3} \text{ и } X_1 = X_2 \frac{R_4}{R_3}. \quad (42)$$

Поэтому фактически в уравнивании моста используются два регулируемых параметра R_2 и X_2 . Процесс уравнивания сводится к тому, что каждый из этих параметров поочередно меняется до тех пор, пока отклонение указателя равновесия не достигнет минимума. С каждым циклом регулировки этот минимум приближается к нулю, а схема – к балансу.

Так как импеданс и адмиттанс взаимосвязаны, обычно в измерительном приборе предусмотрена возможность работать либо по последовательной схеме замещения, измеряя импеданс, либо по параллельной схеме замещения, измеряя адмиттанс. Выбор между ними – дело вкуса исследователя.

Область частот, в которой можно работать с мостом переменного тока, обычно ограничена сверху частотой 100000 Гц (100 кГц), снизу частотой 20 Гц. Для измерений вне этого диапазона требуются специальные приборы. Далее, процесс ручного уравнивания моста весьма трудоемок и длителен.

В последние годы фирмы, производящие измерительное оборудование для электрохимических исследований, выпускают приборы, в которых измерение электрохимического импеданса основано на иных принципах. Такие приборы имеют существенно расширенный частотный диапазон, особенно в области низких частот, и обычно полностью компьютеризированы. В нашей работе используется такой прибор: генератор/анализатор частотного отклика (FRA)

Обработка результатов измерений электрохимического импеданса

Задачей импедансных измерений является установление эквивалентной схемы переменного тока, адекватно описывающей исследуемую электрохимическую систему, и нахождение параметров этой схемы. Затем на основании полученных данных могут быть вычислены термодинамические и кинетические коэффициенты, характеризующие электродную реакцию и ДЭС, определены параметры диффузии. Обычно обработка производится с представлением данных на комплексной плоскости.

Если импеданс моделируется простыми схемами *a* – *d* (см. рис. 1, приложение), то все входящие в них элементы могут быть легко определены непосредственно из графика. Так, параметры схемы *a* должны быть частотно-независимы при использовании последовательной схемы замещения. Активные сопротивления, входящие в схемы *b* и *в*, определяются по точкам пересечения дуги полуокружности с осью абсцисс. Затем, зная характеристическую частоту ω^* , соответствующую максимуму годографа, определяют

параллельно включенную емкость по формуле (5.39). Также поступают и в отношении схемы z . Если же по внешнему виду годографа ясно, что он включает диффузионный импеданс (схема d), то постоянную Варбурга определяют, представляя экспериментальные значения R_s и X_s в координатах $R_s - \omega^{-1/2}$ и $X_s - \omega^{-1/2}$ (см. формулу (34)). Должны получиться две параллельные прямые, одна из которых отсекает на оси ординат отрезок $R_{эл}$, а другая уходит в начало координат. Наклоны обеих прямых должны быть одинаковы и равны W .

Для более сложных схем замещения применяют метод последовательного определения и вычитания элементов. Например, для схемы e поступают следующим образом:

1) строят годограф в координатах $X_s - R_s$, определяют сопротивление $R_{эл}$ экстраполяцией высокочастотной ветви годографа на ось абсцисс и вычитают $R_{эл}$ из всех измеренных значений R_s ;

2) остаточные элементы, т.е. C_s и R_p (или $R_{эл}$), пересчитывают в параллельную схему, пользуясь соотношениями (16 б);

3) строят годограф в координатах $C_p - 1/\omega R_p$, из которого экстраполяцией высокочастотной ветви на ось ординат находят емкость C_d ;

4) из всех значений параллельной схемы вычитают R_p и C_p , находят остаток, т.е. элементы R_ϕ и C_ϕ , пересчитывают в последовательную схему, пользуясь соотношениями (16 а);

5) строят график зависимости X_s от R_s , который должен представлять собой две параллельные прямые, наклон которых равен W .

Недостаток этого метода заключается в погрешностях определения параметров схемы путем экстраполяции. Эти погрешности последовательно накапливаются, и при каждом вычитании параметров последовательно-параллельной схемы замещения оказывают все более сильное влияние на достоверность определения последующих параметров. Поэтому после выполнения процедуры 1) – 5) необходимо проводить обратный расчет теоретического годографа по уравнению (35).

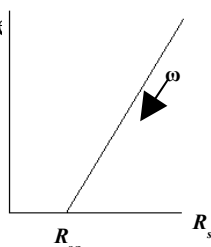
В последние годы все шире применяется моделирование электрохимических цепей путем компьютерного совмещения вычисленного и экспериментально измеренного годографов импеданса. Существуют программы, выполняющие эту процедуру автоматически и имеющие большой выбор возможных эквивалентных схем.

Лабораторная работа по электрохимической ячейке выполняется на эквиваленте электрохимической ячейки.

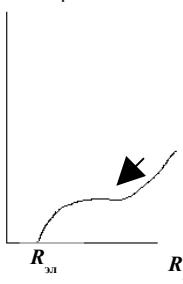
- максимальная граница развертки частоты при сканировании 100 Гц
- минимальная граница развертки 0.1 Гц
- режим варьирования частоты логарифмический, 10 точек на декаду
- направление развертки от большей к меньшей частоте

После установления параметров и подключения эквивалента ЭЯ к лабораторному комплексу (электрод сравнения коммутируется в цепь с исследуемым объектом) снимается частотный спектр исследуемого объекта.

Из анализа частотного спектра X_s и R_s в координатах $Re - Im X_s$ и R_s определяются параметры исследуемой схемы.



d



e

Литература

1. Федорович Н.В., Дамаскин Б.В. Руководство к практикуму по теоретической электрохимии. Ч.1. - М.:Изд-во МГУ, 1965.
2. Феттер К. Электрохимическая кинетика./К. Феттер; пер. с нем. – М.: Химия, 1967. – 856 с.
3. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. – М.; Л., 1967. – 472 с.
4. Серянов Ю.В., Фоменко Л.А., Барабанов С.Н., Родионов В.В. Методы электрохимических исследований: учеб. пособие. – Саратов, Саратов. гос. техн. ун-т, 2005.
5. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. М.: Наука, 1977.
6. Галюс З. Теоретические основы электрохимического анализа. – М.: ..., 1974. – 552 с.
7. Егер Э. Методы измерения в электрохимии. Т.1 / Э. Егер, А. Залкинд; пер. с англ. под ред. Ю.А. Чизмаджева. М.: Мир, 1977.-585 с.
8. Корята И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. – М.: ..., 1977. – 472 с.
9. Кравцов В.И., Красиков Б.С., Цвентарный Е.Г. Руководство к практическим работам по электрохимии. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1979. – 216 с.
10. Левин А.И., Помосов А.В. Лабораторный практикум по теоретической электрохимии. – М.: Металлургия, 1979. - ...
11. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М.: Высшая школа, 1983. - ...
12. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Подловченко Б.И. и др. Практикум по электрохимии: учеб. пособие для хим. спец. вузов. М.: Высш. шк., 1991. – 288 с.
13. Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: В2 т. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000. Т.1. – 616 с.
14. Чуриков А.В., Степанов А.Н. Спектроскопия электрохимического импеданса: учеб. пособие для студентов химического факультета. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2007. – 32 с.
15. Чуриков А.В., Волгин М.А., Степанов А.Н. Теория и практическое приложение метода хронопотенциометрии: учеб. пособие для студентов химического факультета. – Саратов: Изд-во Саратов. ун-та, 2007. – 28 с.