



Пример использования ANS2 - How Potentiostat and FRA work

Как устроен потенциостат с анализатором частотного отклика

Как за рубежом, так и в России, для электрохимических исследований специально выпускаются, установки на основе потенциостатов с анализаторами частотного отклика. Это законченные промышленные высокоавтоматизированные приборы, которые могут измерять импеданс любых электрохимических ячеек на частотах от единиц мегагерц до единиц и сотен микрогерц в самых различных режимах. Поляризующие напряжения и токи установок на основе таких приборов бывают самые разные, в зависимости от назначения и стоимости. Также эти приборы комплектуются специализированным программным обеспечением, как для регистрации импедансных спектров, так и для их обработки (последнее не всегда).

Современные потенциостаты состоят из двух функциональных блоков. Первый из них, это преимущественно аналоговое устройство, которое собственно и является самим потенциостатом. Его еще называют электрохимическим интерфейсом и ранее у некоторых производителей он выпускался отдельным блоком. Этот блок имеет в своем составе прецизионный усилитель, собственно и являющийся потенциостатирующим узлом. Он управляет усилителем мощности, а сигналы получает от электрометров потенциала и преобразователя ток-напряжение (измеряющего ток). Также на его входы подаются переменные и постоянные сигналы от второго блока – модуля управления и АЦП.

Современные потенциостаты-гальваностаты, такие как SmartStat имеют достаточно быстродействующие АЦП (частота оцифровки 250 кГц) высокой точности (чистые 20 бит без потери разрядов, что достигается использованием АЦП разрядностью 24 бита с округлением младших 4 разрядов для удобства хранения данных). Так как всего в блоке управления SmartStat имеется 4 синхронных канала такого АЦП, то можно без проблем работать с сигналами на уровне десятков микровольт при аналоговых частотах до 100 кГц (до такой частоты все приборы SmartStat программировались и испытывались разработчиками. Для серийного же выпуска, частота была, по ряду причин, занижена до 50 кГц). То есть, с помощью такого АЦП можно уверенно регистрировать с высокой точностью, синусоидальные сигналы амплитудой в сотни микровольт и выше, на фоне постоянной составляющей 5 В, что, например идеально подходит для измерения электрохимического импеданса любых современных химических источников тока, модельных систем (электродов) для них, а также исследования кинетики любых электродных процессов, где наибольший интерес представляют вообще средние и низкие частоты. То есть, такая система сбора данных, в совокупности с мощным ARM микроконтроллером представляет собой и традиционную систему управления потенциостатом (как например, в приборах Electrochemical Instruments) и прецизионный среднечастотный анализатор частотного отклика FRA (раньше он обычно являлся дополнительным достаточно дорогим узлом).

Для расширения же частотного диапазона вверх, в тех случаях когда это необходимо, в SmartStat традиционно применяется высокочастотный модуль частотного анализатора FRA. Обычно в нем используется быстродействующий АЦП разрядностью 12 бит и более (SmartStat использует преобразователь разрядностью 14 бит). Для его эффективной работы требуется предварительное усиление переменного сигнала и вычитание постоянной составляющей (ничего этого не нужно в средне- и низкочастотном варианте SmartStat). Как следствие, модуль частотного анализатора

является достаточно сложным и дорогим устройством, но позволяет измерять импедансы на частотах до нескольких мегагерц. Ниже показана упрощенная схема потенциостата с высокочастотным анализатором FRA.

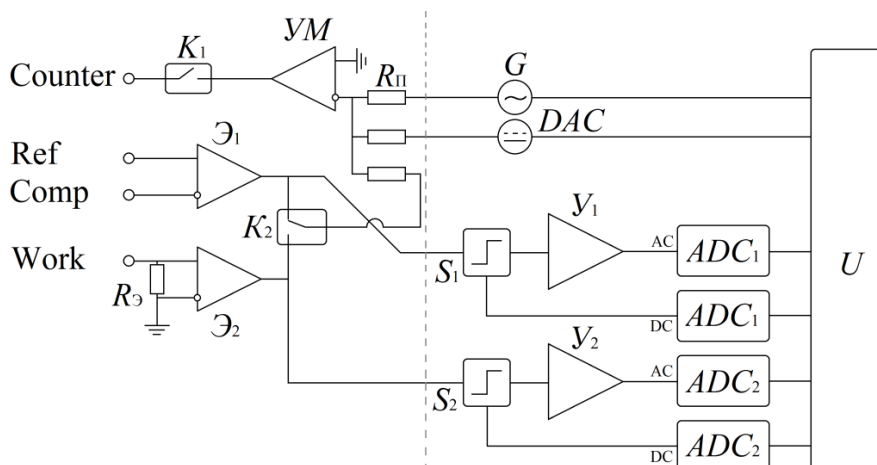


Рис. 1. Блок схема потенциостата с анализатором частотного отклика. Левее вертикальной пунктирной линии находятся узлы потенциостата, правее – анализатора частотного отклика. Y_1 и Y_2 – электрометрические усилители потенциала и тока соответственно. R_3 – магазин эталонных токоизмерительных резисторов. K_1 – коммутатор ячейки. UM – усилитель мощности и потенциостатический узел – сумматор. K_2 – селектор типа обратной связи (режим – потенциостат/гальваностат). R_{Π} – резисторы сумматора потенциостата. G – генератор переменного сигнала. DAC – источник постоянного низкочастотного смещающего сигнала. S_1 и S_2 – узлы сдвига сигналов и разделения постоянных и переменных составляющих. Y_1 и Y_2 – программируемые усилители переменных сигналов. ADC_1 и ADC_2 (с индексами AC и DC) – АЦП тока и потенциала переменных и постоянных сигналов. U – управляющий узел.

Потенциостаты SmartStat могут работать в двух режимах – с использованием штатного АЦП для регистрации среднечастотной и низкочастотной частей спектра импеданса, или с использованием высокочастотного модуля FRA. В том случае, когда пользователь выбирает работу без FRA (или он не установлен), все измерение ведется штатным АЦП от нижнего частотного предела до 50 кГц. Если же пользователь включает использование высокочастотного модуля FRA, то от максимальной частоты FRA (мегагерц и более) до 250 Гц используется FRA, а ниже происходит автоматическое переключение на штатный АЦП. Для пользователя переключение происходит незаметно и измерение ведется одним запуском, на выходе формируется один целый спектр импеданса без разрывов.

Анализатор частотного отклика (англ. FRA – Frequency Response Analyzer) представляет собой электронную систему сбора данных, как правило, на основе микропроцессора или микрокомпьютера. Современные блоки частотного анализа активно используют методы цифровой обработки сигнала. В его состав входят: система сдвига постоянного сигнала, необходимая для выделения из сигналов тока и потенциала переменных и постоянных составляющих. К ней исходные сигналы тока и потенциала подаются с потенциостата. Как правило, этот узел построен на основе суммирующего

усилителя и нескольких микросхем сдвиговых ЦАП. От его точности во многом зависит качество регистрации постоянноточковых характеристик. В некоторых RLC-метрах этот фильтрующий узел выполнен на RC-фильтрах, что в общем действительно допустимо при низшей рабочей частоте в несколько десятков герц (и непригодно для потенциостатов). Постоянноточковые составляющие подаются на низкочастотные АЦП. Эти низкочастотные сигналы обычно штатно используются в режимах постоянноточковых потенциостатических измерений.

После отделения постоянных составляющих, переменные сигналы тока и потенциала подаются на масштабирующие широкополосные прецизионные усилители. От точности и быстродействия этих усилителей зависит в конечном счете точность и качество работы всего блока частотного анализатора на переменном токе. Усиленные сигналы тока и потенциала подаются на быстродействующие АЦП. Считается, что согласно критерию Найквиста, частота работы этих АЦП должна быть по крайней мере вдвое выше синусоидального аналогового сигнала, но на самом деле, это не всегда так. Требования к точности этих АЦП не самые высокие, как правило, их разрядность составляет 12-16 бит, так как существуют специальные методы подавления помех и расширения динамического диапазона путем накопления данных и усреднения.

Помимо тракта регистрации данных, в частотном анализаторе имеется программируемый генератор переменного сигнала, для которого можно задавать частоту и амплитуду синусоидального сигнала. С него переменный сигнал подается на суммирующий вход потенциостата. Как правило, этот узел использует технологии цифрового синтеза. Помимо его бесспорных достоинств, таких как высокая стабильность во времени, хорошая воспроизводимость параметров в серийном производстве, независимость от внешних условий, у них есть лишь несколько недостатков, которые легко преодолимы. Например, синусоидальный сигнал получается несколько искаженной формы, так как генерируется дискретными уровнями ЦАП. Особенно это заметно на высоких частотах, где однако цифровые ступеньки легко сглаживаются простыми фильтрами, а также, наоборот на очень низких частотах, которые полностью сгладить весьма затруднительно. К методическим недостаткам цифрового синтеза переменного сигнала можно отнести невозможность задания непрерывного спектра частот, но эта проблема легко решается делением тактовой частоты такого генератора. В результате, в современных приборах, таких, как SmartStat шаг между соседними частотами оказывается на столько мал, что частотный набор фактически является непрерывным с точки зрения пользователя (этот шаг принято выносить в документируемые параметры прибора, хотя по сути это лишено смысла, на столько малым он является, однако это актуально для RLC-метров). Также дискретным оказывается и набор амплитуд переменного сигнала, что особенно заметно при малых амплитудах. Поэтому переменный сигнал также может создаваться и аналоговыми генераторами, однако такой генератор требует регулярной калибровки, либо иного специального обслуживания, и поэтому применяется крайне редко.

Постоянноточковые параметры эксперимента задаются основным ЦАП потенциостата и селектором обратной связи.

Также в состав блока частотного анализатора непосредственно перед АЦП могут входить управляемые аналоговые фильтры. Это достаточно дорогие сложно коммутируемые аналоговые устройства, подверженные, к сожалению, всем недостаткам аналоговых устройств – это непостоянство их характеристик во времени и зависимость от внешних условий. Особенно это относится к конденсаторам (индуктивности как правило заменяются гираторами – электронными аналогами индуктивностей на основе операционных усилителей и конденсаторов). В зависимости от стоимости этого устройства сильно зависят его возможности, эффективность и сложность обслуживания. В современной технике все чаще применяются либо исключительно цифровые фильтры, либо программно-аппаратные решения, чаще входящие в состав уже самого АЦП.

Как правило, в состав частотного анализатора входит микрокомпьютер или иное устройство (микроконтроллер, DSP-процессор, индустриальный одноплатный компьютер), которое производит математический анализ полученных с АЦП сигналов переменного тока и потенциала. Этот анализ обычно происходит в несколько этапов. Сначала, если это необходимо, выполняется нормировка сигнала и предварительная фильтрация. После этого выделяется постоянная составляющая. В случае нестационарных сигналов здесь могут возникнуть определенные сложности и погрешности как методического, так и математического характера. От качества отделения постоянной составляющей будет зависеть качество всего последующего анализа. В потенциостатах SmartStat модуль частотного анализатора основан на быстродействующем ARM микроконтроллере с большим объемом памяти, позволяющем быстро обрабатывать относительно большие объемы данных (недоступные в более ранних разработках), что позволило ввести достаточно большое усреднение на высоких частотах без снижения скорости измерения. Это в свою очередь положительно сказалось на точности измерения высоких частот. На низких же частотах эту задачу взяло на себя прецизионное АЦП, что совокупно позволило SmartStat регистрировать высококачественные спектры импеданса при амплитудах до 4-5 мВ даже в режиме быстродействия измерения импеданса, а не только точности.

Далее, в процессе обработки данных, производится обычно, Фурье – анализ спектра (преобразование Фурье - ПФ). С его помощью рассчитывается мнимая и действительная часть для текущей частоты. На этом же этапе применяются так называемые реактивные калибровки прибора. Эти калибровки по переменному току учитывают паразитные емкостные и индуктивные эффекты самого прибора (подробнее описаны далее).

На этом этапе некоторые приборы позволяют рассчитывать характеристики не только для основной обрабатываемой частоты, но и для других частот, на которых находятся искажения, возникающие при Фарадеевском выпрямлении синусоидального сигнала из-за нелинейности вольтамперной характеристики электрохимических процессов. Эта функция в большинстве случаев оказывается не оправдана, так как из-за малости амплитуды переменного сигнала приходится постоянно бороться с помехами и наводками, амплитуда которых может быть даже выше основного полезного синусоидального сигнала (измерение всегда происходит, как говорят, на грани). Соответственно амплитуда гармоник, которая обычно в несколько раз ниже амплитуды основного

сигнала, оказывается на столько мала, что достоверно ее отследить не представляется возможным. Как следствие, ориентироваться на нее, для принятия решения о завышенности амплитуды возбуждающего переменного сигнала и присутствии значительных искажений, на практике не представляется возможным (или успешно удается это сделать только в идеализированных простых условиях, где это фактически и не требуется).

Использование быстрого преобразования Фурье (БПФ, на него иногда ссылаются учебники по импедансу), по сравнению с традиционным ПФ, в случае измерения импеданса, не имеет смысла. При измерении импеданса обработка фактически нужна только на одной частоте, а не на всем спектре (который как раз прореживается в БПФ), доступном исходя из количества точек данных в оцифрованном массиве на текущей частоте.

В рамках небольшого отступления, к сожалению, стоит сказать, что реальные алгоритмы цифровой обработки сигналов (ЦОС), используемые разработчиками серийных FRA, имеют мало общего с тем, что обычно пишут в учебниках. Эти алгоритмы не используют готовые библиотеки ПФ или БПФ, а сами процедуры обработки больше схожи с аппаратными решениями, и несут в себе скорее идеологию и стиль программирования программируемой логики (ПЛИС, FPGA), что необходимо для обеспечения быстродействия расчетов за счет очень высокой оптимизации (что кстати совершенно никак не сказывается на их качестве при соблюдении некоторых правил). Обычная C++ или любая другая библиотека по цифровой обработке данных, выполняла бы стандартную обработку одной частоты в сотни раз медленнее на том же микроконтроллере (причем даже не используя ПФ или БПФ, а лишь выполнив синус-косинус преобразования на заданной частоте, что, например, является значительно более правильной терминологией и ближе к реальному алгоритму обработки, однако, обычно не используемому учебниками по импедансу). Поэтому, экспериментатору, не стоит, уделять большое внимание алгоритмам ЦОС из учебников и статей при освоении метода импеданса. Настоящие алгоритмы, по целой массе причин, никогда в них не будут опубликованы. Ни к чему пытаться в них детально разобраться. Это никак не поможет профессиональной карьере электрохимика. Лучше уделить больше внимания пониманию взаимосвязи прибора с электрохимической ячейкой и обработке самих спектров импеданса. Поэтому, в настоящем пособии, вопросам ЦОС в импедансе, мы уделим только этот абзац.

Следует заметить, что в электрохимическом импедансе никогда не анализируется самый первый, приложенный к рабочему объекту, период переменного сигнала. Даже на самых низких частотах он отбрасывается и служит для прихода переменного сигнала на ячейке к периодическому виду. Даже на конденсаторе первая четверть периода всегда сильно искажена. С другой стороны, использование слишком большого количества периодов переменного сигнала на низких частотах может привести к побочной постоянноточковой поляризации образца, особенно при недостаточно малой амплитуде переменного сигнала. Также избыточное время регистрации импеданса может быть вредно для метастабильных образцов каковыми является большое множество электрохимических систем. Наконец, нижний частотный предел измерения импеданса (а как следствие и длительность всего измерения), в случае исследований электродных процессов,

например интеркаляции, всегда ограничен временем, которое на него готов выделить экспериментатор.

При измерении электрохимического импеданса очень актуальна проблема борьбы с помехами, шумами и наводками. На уровне блока частотного анализатора наиболее простым способом, заложенным, как правило, разработчиками, является увеличение выборки обрабатываемого массива данных. Как правило, обрабатываются объемы данных от одной тысячи до нескольких десятков тысяч точек (в SmartStat высокочастотный модуль FRA обрабатывает до 64 тысяч точек данных). Применение цифровых фильтров не очень оправдано, так как все они так или иначе основаны на Фурье-преобразовании, которое и так является основным расчетным методом при первой же обработке массивов данных. Другие методы борьбы с помехами не зависят от приборных особенностей и будут рассмотрены в последующих разделах.

Принято считать, что спроектировать прибор для измерения высоких частот сложнее, чем для низких. На практике это не всегда так. Работа с низкими частотами тоже имеет ряд особенностей. Помимо того, что регистрация частот на уровне единиц миллигерц занимает значительное время, может возникнуть ряд неприятных сюрпризов, связанных с постоянными низкочастотными дрейфами и иными особенностями аналоговых схем, зависящих от конкретных особенностей прибора.

Необходимо специально упомянуть, что именно медленный постоянный дрейф недостаточно стационарного образца, чаще всего, на самом деле, приводит к низкочастотному разбросу точек на спектре импеданса. Это важнейший аспект в правильной работе частотного анализатора.

Однако стоит отметить и один положительный факт. Дело в том, что работа Фурье – анализа (не важно, в какой форме) наиболее легко может быть испорчена введением паразитных периодических сигналов на частотах близких или кратных анализируемому сигналу. Поэтому наибольшую сложность представляет область частот в окрестности 50 Гц ввиду того, что эта частота выбрана в качестве основной в сети питания переменного тока и производит максимальное количество наводок и помех. Однако на очень низких частотах, например ниже 50 мГц эта частота практически не влияет. Также результаты Фурье - анализа могут быть заметно искажены одним случайным апериодическим выбросом, особенно это заметно на небольшой выборке данных. Вероятность такого одиночного выброса максимальна в среднечастотной области и зависит от многих факторов, в основном от количества дополнительного окружающего электрического оборудования. На крупных же и продолжительных низкочастотных выборках подобные выбросы становятся неединичными и подавляются Фурье-анализом на столько же эффективно, как и случайные но постоянные шумы. Периодических же инфранизкочастотных сигналов на частотах в единицы - десятки миллигерц в окружающем мире, как правило, не так уж много, чтобы они сильно сказывались в виде помех (все это сказано в основном затем, чтобы убедить читателя, что низкочастотный разброс точек на годографе, определяется прежде всего именно нестационарностью измерения, то есть постановкой эксперимента и его параметрами).

Потенциостат, как электрохимический интерфейс, является посредником между блоком частотного анализа и электрохимической ячейкой, поэтому от его частотных и фазовых характеристик во многом зависит точность и качество регистрации спектров импеданса. Это влияние настолько сильно, что далеко не все потенциостаты могут работать с анализатором частотного отклика. Недорогие модели, как правило, вовсе не адаптированы для этого. По этой причине частотный анализатор может успешно работать только с тем потенциостатом, который специально под него спроектирован.

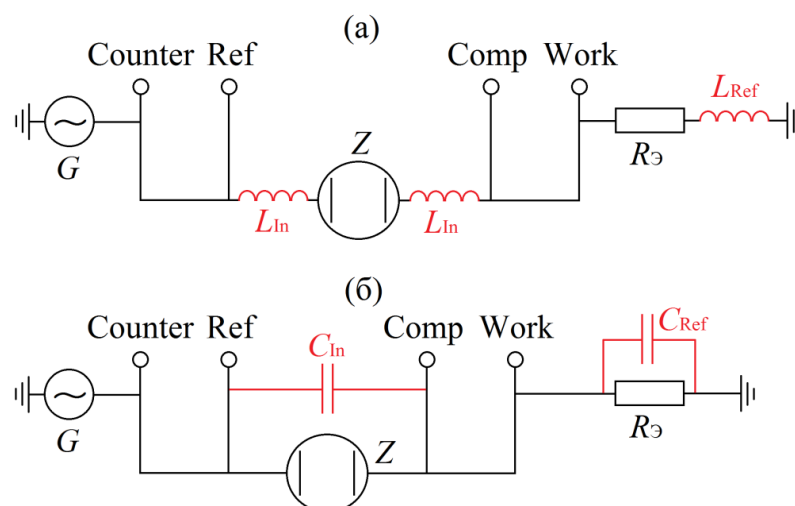


Рис. 2. Схематическое изображение входных узлов потенциостата и измеряемого образца для реактивных калибровок низкоомного образца (а), и высокоомного (б). Выше пунктирной линии изображена приборная часть, ниже – исследуемого образца. G – выход усилителя мощности, Z – электрохимическая ячейка, R_{Ref} – сопротивление токоизмерительного резистора, L_{Ref} – индуктивность токоизмерительного резистора, C_{Ref} – емкость токоизмерительного резистора, L_{in} – индуктивность проводов, C_{in} – входная емкость прибора.

Электронные компоненты, из которых построен потенциостат, какими бы прецизионными, отобранными и дорогими они не были, все равно не идеальны. У любого резистора есть паразитная параллельная емкость, и последовательная индуктивность. У любого конденсатора есть конечное активное сопротивление, индуктивность выводов, а также краевые эффекты. Помимо этого, в электронных схемах существуют паразитные емкости между дорожками. По этим и другим причинам, у потенциостата, работающего с анализатором частотного отклика, помимо калибровок по постоянному току, существуют калибровки по переменному току, в которые входит учет всех перечисленных факторов для конкретного экземпляра потенциостата и анализатора частотного отклика. По этой причине, нельзя просто так отсоединить частотный анализатор от одного потенциостата и подключить его к другому. Также, по этим же причинам невозможно подключить анализатор частотного отклика к потенциостату, не рассчитанному на это. Эти калибровки особенно сильно сказываются на высоких частотах и при работе с очень высокими или наоборот очень низкими импедансами. Также, в калибровки по переменному току входят параметры измерительных кабелей. По этой причине их нельзя заменять самодельными, удлинять их или еще как-то на них

воздействовать или менять на кабели другого производителя. На рис. 2 показаны основные паразитные составляющие импеданса внутренних узлов потенциостата, которые подвергаются калибровкам по переменному току.

Входная емкость C_{in} включает в себя входные емкости электродов потенциала, емкости цепей их защит, коммутаторов ячейки, различные паразитные емкости, некомпенсированные аппаратно, емкость входных кабелей. Также она может возникнуть на исследуемом образце в качестве геометрической емкости и емкости токоподводов. Последовательная индуктивность является более абстрактным понятием, она всегда проявляется на высоких частотах при работе с низкими импедансами. Индуктивность и емкость, сопряженные с токоизмерительным резистором, являются следствиями паразитных составляющих его импеданса.

Следует обращать внимание на то, что паразитные емкости и индуктивности, возникающие на исследуемом образце, зачастую носят распределенный характер и не всегда подчиняются законам емкостей для плоского конденсатора и идеальной индуктивности, а требуют более сложной математической интерпретации в расчетах. Поэтому не во всех случаях удастся корректно скомпенсировать их программно. Для элиминирования таких погрешностей, следует ставить эксперимент таким образом, чтобы по возможности снизить вероятность их возникновения.

К достоинствам электрохимической установки на основе потенциостата и анализатора частотного отклика можно отнести ее высокую степень автоматизации, которая в пределе достигает возможности полностью автономной работы и самоконтроля без присутствия экспериментатора, от которого требуется только начальная настройка и запуск рабочей программы.

Высокоточное оборудование для электрохимических исследований

SmartStat®

Изготовитель: Electrochemical Instruments

Россия, Московская область, г. Черноголовка

Телефон: 8(495)720-31-57

Адрес тех. поддержки: potentiostat@mail.ru

www.smart-stat.ru