



Пример использования ANS4 - Potentiostat Cell connection types in EIS

Схемы подключения электрохимических ячеек при измерении импеданса

Импеданс электрохимической ячейки состоит из довольно большого числа компонентов. В относительно простом виде его можно изобразить в следующем виде:

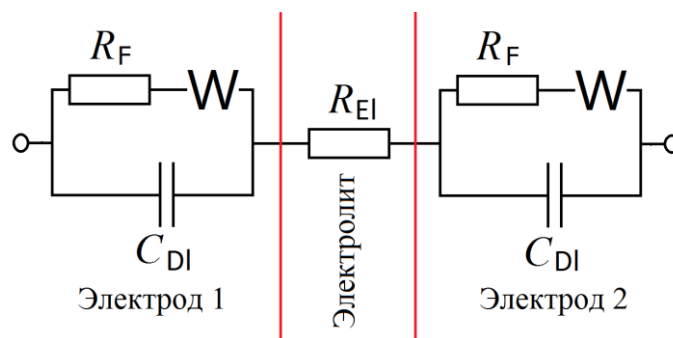


Рис. 1. Пример полной эквивалентной схемы электрохимической ячейки.

Полный импеданс всей ячейки можно разделить на три главные части – импеданс первого электрода, электролита и второго электрода. В самом простом виде подключение потенциостата производится по двухэлектродной схеме – к краям всей эквивалентной схемы:

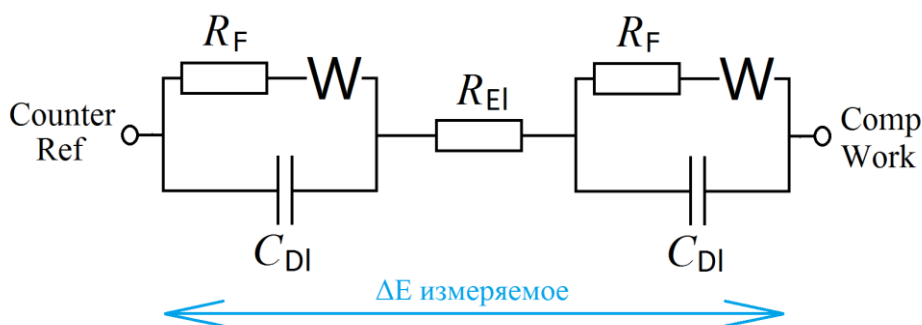


Рис. 2. Схема двухэлектродной электрохимической ячейки.

Так как потенциостат измеряет разницу постоянных и переменных потенциалов между потенциальными входами Ref и Comp, то в двухэлектродной схеме регистрируется импеданс всей ячейки. То есть, в результате на годографе получается суперпозиция из импедансов двух электродов и импеданса электролита. Такое подключение целесообразно применять для симметричных ячеек. В этом случае на эквивалентной схеме изображают усредненный импеданс в виде одного комплекта электродного импеданса и импеданса электролита. Дальнейшее исследование сводится к подбору или варьированию условий для выделения одних компонент импеданса и ослаблению других, чтобы их разделить. Также выполняются измерения с различными геометриями – с разными толщинами ячеек и площадью электродов. Как правило, эксперименты проводят при отсутствии постоянноточковой поляризации, чтобы сохранить симметрию.

Еще одним из подходов, для разделения компонентов электродного импеданса, является увеличение импеданса одного из электродов и уменьшение другого. Это можно сделать, например, геометрически. В этом случае используется несимметричная ячейка специальной конструкции, например с цилиндрическим электродом, рассмотренная далее. Также можно задавать химический состав электродов так, чтобы один из них имел более низкий импеданс. В обоих случаях, чем меньше будет импеданс одного электрода, тем сильнее он будет маскирован на спектре импеданса

более крупным импедансом другого электрода и последний можно будет изучить с более высокой точностью. В тех же случаях, когда полностью подавить импеданс одного из электродов не удастся, для радикального его элиминирования, а также объема электролита, существует трехэлектродная схема подключения:

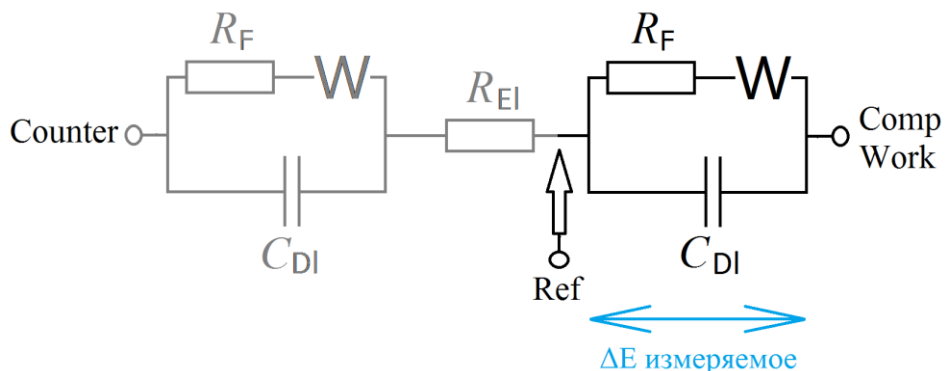


Рис. 3. Схема трехэлектродной электрохимической ячейки.

В трехэлектродной ячейке, в дополнение к двум токовым электродам, вводится один потенциальный электрод – электрод сравнения. К нему подключается измерительный вход потенциостата Ref. В результате прибор, измеряя разницу потенциалом между выводами Ref и Comp, регистрирует импеданс только одного из электродов. Характеристики же второго электрода и объема электролита оказываются скрыты. Чаще всего такие ячейки используются в жидкостной электрохимии, но бывают и в твердотельной. Относительно часто их используют в макетах химических источников тока, изучая один из электродов.

В том же случае, когда необходимо точное исследование характеристик объема электролита, полностью исключив импеданс электродов, используется четырехэлектродная ячейка, например при измерении проводимости:

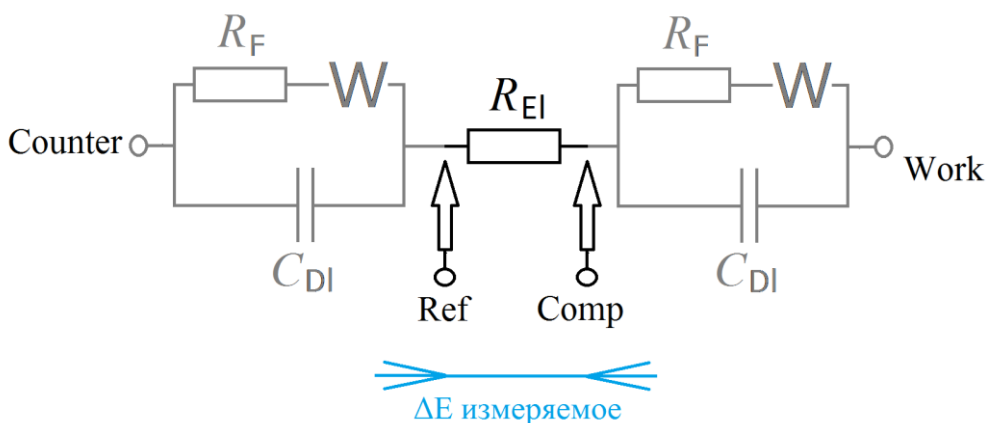


Рис. 4. Схема четырехэлектродной электрохимической ячейки.

В четырехэлектродной ячейке имеется уже два электрода сравнения. К ним подключаются токовые выводы потенциостата Ref и Comp. Измеряя между ними переменную (и постоянную) разницу потенциалов, прибор регистрирует спектр импеданса только для объема электролита. Часто, полноценные электроды сравнения заменяют так называемыми потенциальными. На них не

устанавливается точного значения определенного электрохимического потенциала, но их достаточно для того, чтобы обозначить границы регистрируемой разницы потенциалов, то есть импедансов в ячейке.

Как видно, все перечисленные схемы позволяют либо изучить импеданс всей ячейки сразу, но в суперпозиции всех ее компонентов, то есть не всегда очень точно. Либо более точно, но только по отдельности. Это не всегда бывает удобно, поэтому существуют различные разновидности так называемых шестиэлектродных схем, которые позволяют детально и точно изучить все составляющие полного импеданса ячейки в одном эксперименте. Эта задача крайне актуальна, например, при исследовании литий-ионных аккумуляторов. В них импедансы катода и анода имеют очень похожие эквивалентные схемы (состоят из очень схожего набора компонентов, да еще и проявляющихся в пересекающихся частотных полосах), и их невозможно разделить, работая по двухэлектродной схеме. Шестиэлектродная схема позволяет решить эту задачу.

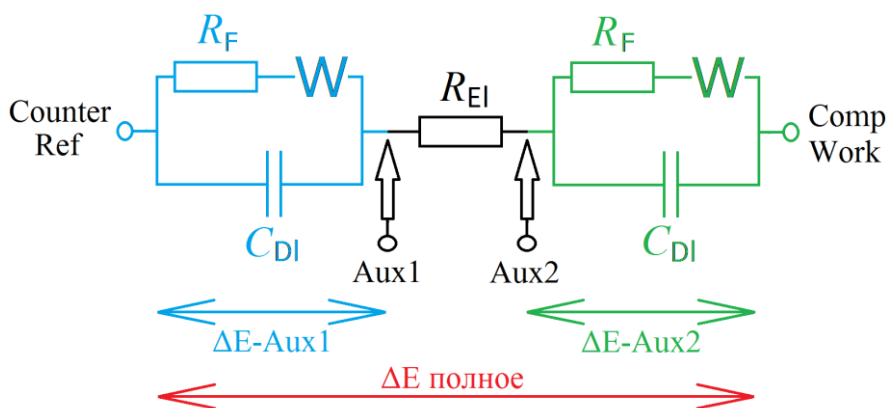


Рис. 5. Схема шестиэлектродной электрохимической ячейки.

В каноническом варианте шестиэлектродной схемы используется также два электрода сравнения (потенциальных электрода), к которым подключаются два дополнительных входа потенциостата, так называемые Auxiliary потенциальных входа. Остальные четыре стандартных входа потенциостата при этом подключаются как в двухэлектродной схеме. Для работы с такой ячейкой требуется специальный шестиэлектродный потенциостат, такой, например, как SmartStat PS-50. У него в базовой комплектации имеется 6 входов для работы по такой схеме. Все остальные потенциостаты SmartStat имеют возможность подключения двойного дифференциального электрометра, при этом получается восьмиэлектродная схема, позволяющая ввести еще два Aux электрода (такие задачи встречаются в твердотельной электрохимии).

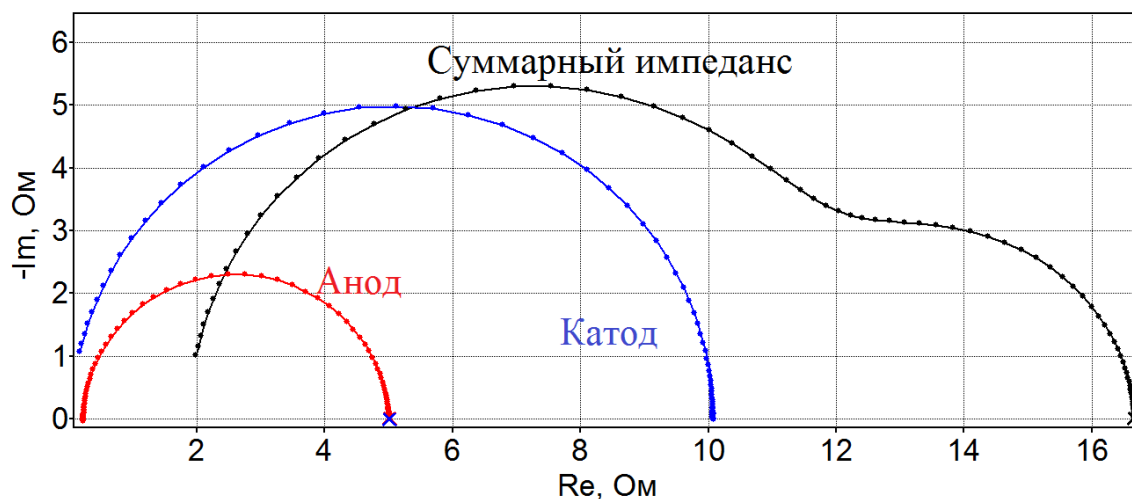


Рис. 6. Пример разделения суммарного импеданса всей ячейки на составляющие катода и анода при измерении шестиэлектродным потенциостатом SmartStat PS-50. Пятиэлектродная схема.

Шестиэлектродный потенциостат, помимо регистрации основной разности потенциалов между традиционными входами Ref и Comp, синхронно с ней, регистрирует еще две разности потенциалов, между входами Ref и Aux1, а также Aux2-Comp. Таким образом, в дополнение к полному импедансу всей ячейки, имеется возможность точного измерения отдельно импеданса первого электрода и второго электрода в одном эксперименте. Программа SmartSoft позволяет по ходу измерения или после, настроить вывод данных в виде различных разностей, чтобы, например, получить сразу три спектра – первого электрода, второго, и объема электролита. Также, потенциальные входы прибора можно комбинировать на ячейке и в других вариантах, получая, например, пятиэлектродную схему (импеданс каждого из электродов без электролита, используя один электрод сравнения), а также множество других вариантов подключений, как в потенциостатическом, так и гальваностатическом режиме.

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