



Пример использования ANS7-Potentiostatic and Galvanostatic EIS

Потенциостатический и гальваностатический режим при измерении  
электрохимического импеданса

2024

[www.smart-stat.ru](http://www.smart-stat.ru)

*Уважаемый Коллега! Этот пример использования является одним из разделов книги «Практическое руководство по методу электрохимического импеданса» Астафьева Е.А., второго, переработанного и дополненного издания. Эта книга распространяется только в бумажном виде. Если вы заинтересовались ею, пожалуйста обратитесь в службу поддержки компании SmartStat на сайте [www.smart-stat.ru](http://www.smart-stat.ru) или [www.potentiostat.ru](http://www.potentiostat.ru).*

При исследовании низкоомных образцов необходимо работать в гальваностатическом режиме, а не в потенциостатическом. К таким объектам относятся, например химические источники тока, высокопроводящие, особенно электронпроводящие композитные электролиты с электропроводностью на уровне металлов. Современные приборы, такие, как SmartStat позволяют измерять импеданс как при постоянном потенциале (потенциостатически), так и при постоянном токе (гальваностатически).

Гальваностатическому режиму стоит отдать предпочтение если омическое сопротивление ячейки меньше 5-30 мОм, в зависимости от максимального тока прибора. Здесь имеется ввиду сопротивление электролита с сопротивлением всех токоподводов и контактов, или ее высокочастотная отсечка, или ее ESR (equivalent serial resistance – технический параметр промышленных батарей, соответствующий действительной части импеданса, измеренному на частоте 1 кГц). Это касается как импедансных, так и других электрохимических методов работы (разверток напряжения, импульсных, стационарных и других).

В гальваностатическом режиме у прибора будет гораздо выше степень контроля над низкоомной ячейкой, эксперимент будет проходить безопаснее и точнее в плане поддержания рабочей точки. Например, пусть имеется ячейка с импедансом 1 мОм и потенциостат с диапазонами потенциала 5 вольт и тока 15 ампер, а каждый диапазон имеет погрешность  $\pm 0.01\%$  от максимума диапазона. Для исследования такой ячейки можно в потенциостатическом режиме задать 10 мВ с погрешностью  $\pm 0.5$  мВ (что соответствует 5% от заданного значения) и получить отклик тока 10 ампер  $\pm 0.5$  ампер. Либо в гальваностатическом режиме задать 10 ампер с погрешностью  $\pm 15$  мА (что соответствует 0.15% от заданного значения) и получить отклик потенциала 10 мВ  $\pm 15$  мкВ. Очевидно, что вторая ситуация гораздо лучше при прочих равных условиях.

Определенным ограничением в гальваностатическом режиме является отсутствие автоматических диапазонов тока, однако они, как правило, и не требуются, так как на весь спектр хватает одного самого грубого диапазона тока потенциостата. Эксперимент следует запускать именно на этом диапазоне. В иных же случаях, если импедансы ячейки начинаются с десятых долей Ом на высоких частотах и уходят в Ом и выше на низких частотах, гораздо удобнее пользоваться потенциостатическим режимом. Прибор сам при этом сможет переключать диапазоны тока-сопротивления на более подходящие для поддержания хорошей точности измерения.

Есть еще одно важное различие между потенциостатическим и гальваностатическим режимами измерения импеданса. Для большинства электрохимических систем характерен рост импеданса с понижением частоты. Соответственно, при выполнении развертки от высоких частот к

низким, в случае гальваностатического режима, будет иметь место повышение амплитуды переменного потенциала. На очень низких частотах это может привести к относительно большим амплитудам, даже если вначале они были низкими и приводили к зашумленности годографа.

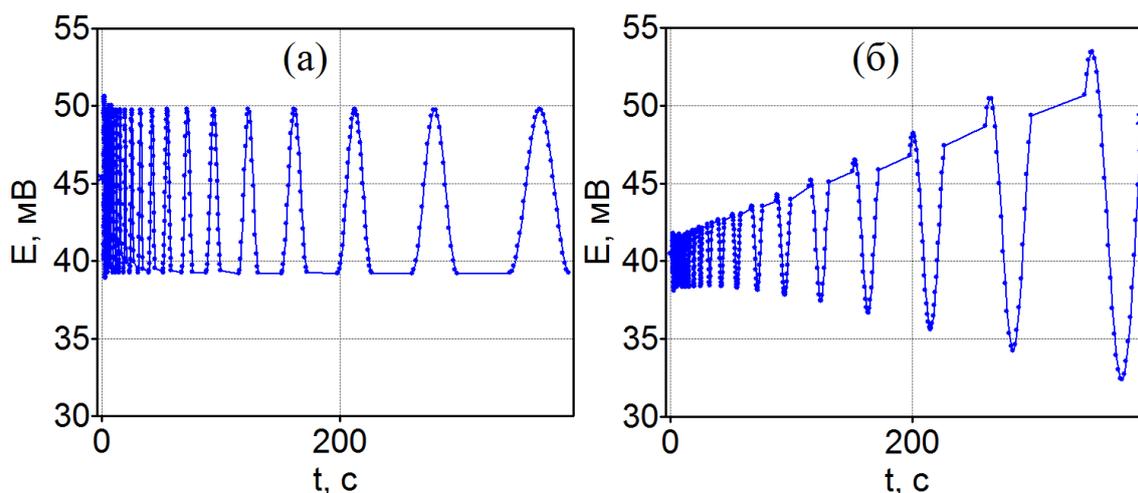


Рис. 1. Профили потенциала при измерении импеданса суперконденсатора емкостью 50 Ф в потенциостатическом режиме при амплитуде 5 мВ (а), и в гальваностатическом режиме при амплитуде переменного сигнала 50 мА (б).

В экспериментах на рис. 1 в обоих режимах – потенциостатическом и гальваностатическом получились идентичные годографы, как в низкочастотной, так и высокочастотной частях. Фактическое значение амплитуды переменного напряжения в гальваностатическом режиме составило менее 2 мВ на высоких частотах и более 10 мВ на низких. Высокочастотная отсечка по действительной оси 20 мОм. Использован потенциостат PS-65 в диапазоне частот 3 кГц - 20 мГц. В гальваностатическом режиме работа велась на самом грубом диапазоне тока 2 А.

Довольно часто исследования импеданса выполняют в бестоковом режиме. Для химического источника тока это означает, что потенциостатом задается постоянное напряжение равное напряжению разомкнутой цепи. Для трехэлектродной ячейки выполняется все то же самое, но с потенциалом, а не напряжением. В техническом плане для этого удобно использовать опцию задания нулевого значения потенциала относительно потенциала разомкнутой цепи. Для пассивных ячеек, не обладающих разностью потенциалов, можно использовать значение постоянного напряжения равное нулю.

В гальваностатическом же режиме, для получения бестокового потенциала, нужно задать нулевое значение постоянного тока. Но нужно понимать, что любой прибор обладает конечной точностью и нулевое значение задается с некоторой погрешностью, то есть всегда имеется небольшой постоянный ток. Чем более тонкий диапазон тока используется, тем меньше будет эта погрешность по абсолютной величине. Наличие небольшого постоянного тока практически не критично для топливного элемента, но может сказаться на суперконденсаторе и аккумуляторе. Постоянный ток будет все время подзаряжать такой источник тока и постепенно сдвигать значение постоянного напряжения. Это приведет к нестационарности, со всеми вытекающими проблемами –

зашумленностью и даже фундаментальным искажениям (в случае суперконденсаторов это будет фактически только увеличение разброса). В потенциостатическом режиме небольшая погрешность задания потенциала решается установлением, в течение которого аккумулятор или суперконденсатор подстроится под нее и постоянный ток снизится до близкого к нулю значения. То есть ситуация стабилизируется.

В гальваностатическом же режиме все будет наоборот, уход от стартовых условий и стационарности будет только усиливаться. Ситуация будет тем хуже, чем более грубый диапазон тока используется. Более мощный потенциостат с более мощным максимальным диапазоном тока (например, PS-250 с диапазоном 25 ампер) потенциально покажет в этой задаче более сильный уход от стационарности, чем менее мощный (например, PS-50 с диапазоном 4 ампера). Это не означает, что мощным прибором нельзя пользоваться. Наоборот, в данном случае он даст больше возможностей в получении высококачественных спектров импеданса, но при работе в потенциостатическом, а не гальваностатическом режиме. Более мощный прибор можно запускать в потенциостатическом режиме при более низких значениях омического сопротивления, так как он сможет «переварить» без срабатывания защиты потенциально более высокий бросок тока в момент включения потенциостатического режима. Также он сможет без перегрузок поддерживать и измерять и более высокие размахи переменного тока на высоких частотах, где импеданс объекта минимален. Например, сам по себе потенциостат-гальваностат PS-65 с максимальным током 2 ампера, на суперконденсаторе емкостью более 500 Ф однозначно стоит запускать в гальваностатическом режиме, при этом нужно будет использовать максимально возможное для него значение амплитуды переменного тока. Погрешность нулевого постоянного тока на его двухамперном диапазоне при этом будет минимальна и не вызовет критичного дрейфа напряжения (хотя зарегистрировать его возможно удастся, но только благодаря высокому разрешению прибора по потенциалу). Но лучшие результаты даст использование этого же прибора с усилителем тока BS-150, который рассчитан на токи в 15 ампер. С ним будет больше свободы действий, то есть в зависимости от омического сопротивления исследуемого суперконденсатора, можно будет попробовать запустить потенциостатический режим на малой амплитуде переменного напряжения до 5 мВ, или в гальваностатическом режиме при переменном токе в несколько ампер. В любом случае, с внешним усилителем тока будут получены более точные спектры в одном или другом рабочем режиме, так как используется более подходящее для исследуемого объекта оборудование.

На рис. 2 приведен пример «экстремального» эксперимента на суперконденсаторе емкостью 1200 Ф с омическим сопротивлением 260 мкОм в потенциостатическом режиме. Обратите внимание, на сколько снизилась амплитуда переменного тока в этом случае при уменьшении частоты в ходе выполнения ее развертки. Использован потенциостат PS-65 с усилителем тока BS-150. Амплитуда переменного сигнала составила 4 мВ, это значение привело к размаху переменного тока до 15 ампер на высоких частотах. Диапазон частот на фрагменте годографа, показанном на рис. 2 (б) соответствует 23 Гц – 0.68 Гц, полный диапазон частот годографа рис. 2 (а) составляет 200 Гц – 20 мГц. Без усилителя измерение запускалось при амплитуде не более 1 мВ, при этом размах тока

достигал полутора ампер и более в каждой из полярностей. Работа с усилителем дала более точный результат омического сопротивления. Без усилителя в высокочастотной области наблюдался минимальный разброс данных.

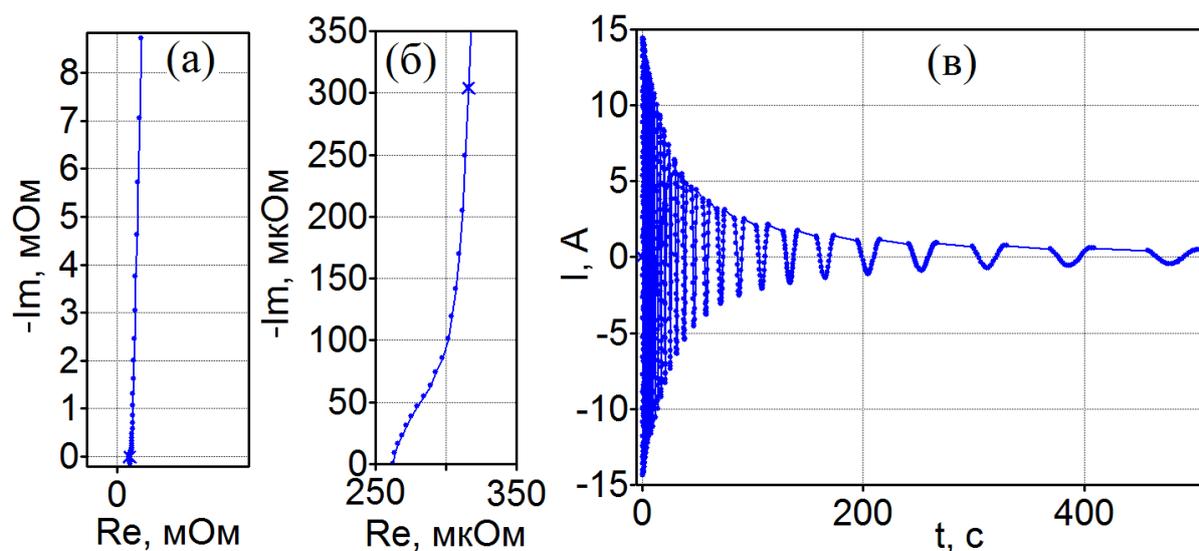


Рис. 2. Годограф импеданса суперконденсатора емкостью 1200 Ф (а), увеличенный высокочастотный фрагмент (б) и профиль тока в потенциостатическом режиме (б).

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](mailto:potentiostat@mail.ru)

[www.smart-stat.ru](http://www.smart-stat.ru)