



Пример использования ANS9-Pulse Methods and EIS

Импульсные методы и электрохимический импеданс

2024

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 или www.potentiostat.ru.

Самый простой способ применения импульсного метода заключается в измерении омического сопротивления. В программное обеспечение SmartSoft такая процедура встроена в виде автоматической функции для простых режимов в последней одноименной вкладке их настроек. Суть метода заключается в том, чтобы в момент включения поляризации электрода быстро измерить перепады потенциала и тока. При работе в потенциостатическом режиме исходно, до включения ячейки, исследуемый объект находится при потенциале разомкнутой цепи. Прибор обязательно измеряет его, так как ему соответствует нулевой ток. После включения ячейки задается точно такой же потенциал, чтобы ток через ячейку был максимально близок к нулевому. После этого потенциостат обновляет состояние постоянноточкового задатчика так, чтобы создать на ячейке потенциал, заданный пользователем, который должен отличаться от потенциала разомкнутой цепи. В результате, самый первый скачок тока, который потечет через образец, будет сдержан только омическим сопротивлением, так как через него будет заряжаться емкость двойного слоя. Если сделать в этот момент достаточно быстрое измерение, то весь перепад потенциала придется на омическое сопротивление, так как емкость еще не успеет перезарядиться. Если же подождать, то емкость начнет заряжаться и часть потенциала начнет падать уже на ней и результаты будут искажены.

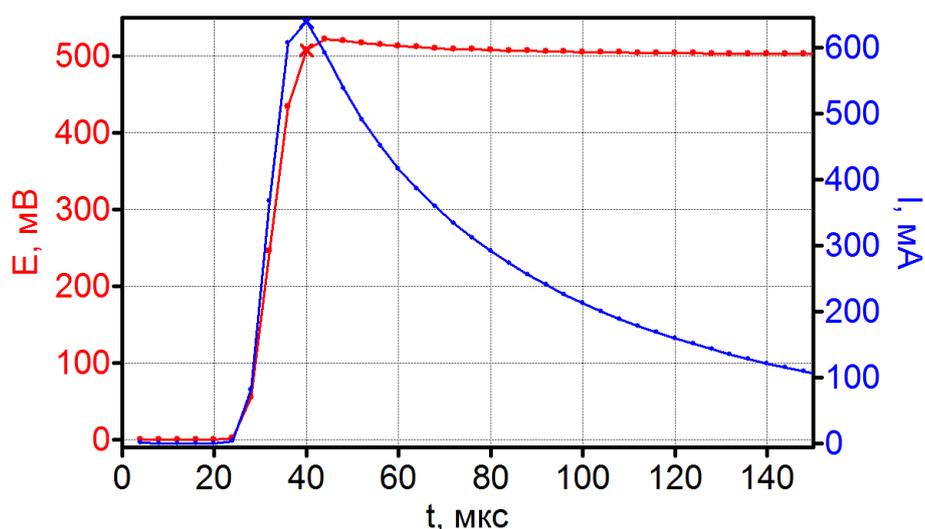


Рис. 1. Профили потенциала и тока при измерении омического сопротивления в импульсном потенциостатическом режиме (в момент включения заданного потенциала 500 мВ).

Схожие процессы происходят и в случае гальваностатического режима. Но здесь не требуется предварительное измерение потенциала разомкнутой цепи, так как прибор может сразу задать

нулевой ток. После этого надо запустить регистрацию данных и обновить задатчик тока до значения, заданного пользователем (ненулевого). В результате в первый момент времени, пока емкость двойного слоя еще не зарядилась, весь измеренный прибором потенциал будет падать только на омическом сопротивлении. Счет по времени идет обычно на микросекунды или десятки микросекунд. Суть измерения основана на том, что эквивалентная схема всей ячейки упрощена только до высокочастотных составляющих – омического сопротивления, стоящего последовательно с параллельной цепью из емкости двойного слоя, и фарадеевского сопротивления.

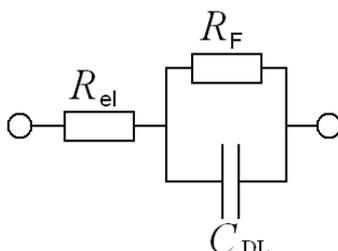


Рис. 2. Эквивалентная схема электрохимической ячейки, в рамках которой ведется импульсное измерение омического сопротивления (R_{el}).

По сути, прибору нужно вывести из равновесия исследуемый объект и успеть провести измерение до того, как емкость двойного слоя перезарядится. То, насколько быстро это будет происходить зависит от постоянной времени параллельной RC -цепи. Самая большая она, например, в суперконденсаторах (так как там вместо фарадеевского сопротивления выступает очень большое сопротивление саморазряда). поэтому для грубого измерения омического сопротивления в них не требуется высокого быстродействия, в отличие от других химических источников тока с сильно выраженной составляющей фарадеевского тока или иных систем, например, трехэлектродных ячеек. После измерения перепадов тока и потенциала, прибор автоматически рассчитывает омическое сопротивление по закону Ома:

$$R_{Ohm} = \Delta E / \Delta I \quad (1)$$

где ΔI – перепад тока от нулевого до максимального измеренного значения. Значение потенциала нужно взять в тот же момент, в который считывается максимум тока. ΔE – перепад потенциала от потенциала разомкнутой цепи до измеренного в момент измерения тока (в точке, выделенной звездочкой на рис. 1, это будет потенциал, к которому осуществляется скачек при измерении). Важно, чтобы ток и потенциал считывались в один и тот же момент, и не на фронтах, а при уже достигнутом плато потенциала. На рис. 1. он соответствует 40-й микросекунде.

Для успешной работы импульсного метода необходимо точно выбрать наиболее подходящий момент для регистрации тока и потенциала. Если выполнить его слишком рано, то можно попасть или на фронт импульса, или на переходный процесс, который может иметься при работе с большими токами, что искажает результаты. Если же выбрать его слишком поздно, то можно попасть на значительно изменившийся потенциал или ток в силу уже активно идущего процесса перезаряда

емкости двойного слоя. Все это не всегда удобно на практике, особенно при отсутствии опыта, поэтому гораздо проще использовать встроенную в SmartSoft функцию измерения омического сопротивления при помощи метода импеданса. В нем практически нет настроек кроме амплитуды синусоидального сигнала, и с ним всегда получаются более достоверные результаты более простым путем (проще с точки зрения пользователя, что в данном случае полностью оправдано, раз в приборе есть такая функция).

Стоит заметить, что такой метод измерения омического сопротивления как разрыв цепи, основан на том же принципе и на той же упрощенной эквивалентной схеме ячейки (рис. 2), что и в импульсном методе. В нем рабочий ненулевой ток прерывается для измерения на короткое время. Это эквивалентно заданию нулевого тока или потенциала разомкнутой цепи, но сопровождается гораздо большими переходными процессами, так как разрывает петлю обратной связи потенциостата и заставляет его усилитель уходить на некоторое время в насыщение. Выход же из него всегда занимает гораздо больше времени (на порядок и более), чем запланированная отработка какого-либо нового значения тока или потенциала задатчиком и усилителем, находящемся в штатном рабочем режиме. С точки зрения даже самого прецизионного быстродействующего усилителя и результирующих переходных процессов, такой подход можно назвать очень грубым и допустимым только в крайних случаях использования совсем простой аппаратуры.

Более глубокое использование импульсных методов состоит в том, чтобы применить их для получения параметров более интересных компонентов импеданса. Результаты применения импульсных методов часто представляют в частотной области, то есть их можно напрямую сравнить с данными электрохимического импеданса. Выглядит заманчивым и логичным попробовать изучить отклики электрохимических систем на различные ступенчатые и импульсные воздействия. Форма этих откликов будет определяться ни чем иным, как постоянными времени компонент импеданса этой системы. То есть нужно понимать, что используя такие подходы, априори нельзя получить информации больше, чем эквивалентная схема исследуемой ячейки.

Подходы с аппроксимацией отклика, так или иначе закладывают конечное количество постоянных времени в такой анализ (задается определенное ограниченное количество экспоненциальных спадов тока). То есть работа все равно ведется в рамках одной эквивалентной схемы, где количество реактивных элементов (а значит и постоянных времени) тоже ограничено. Отсюда можно сделать заключение о том, что метод импульсных измерений при анализе его результатов в частотной области (на самом деле и во временной тоже, так как это эквивалентно), на какую бы модель или идею он не опирался, всегда будет ограничен эквивалентной схемой исследуемого объекта. В методе анализа времен релаксации тоже оперируют некоторым конечным числом постоянных времени, каждая из которых соответствует паре из реактивного и активного компонентов, что и дает один элемент Войта, то есть параллельную RC -цепь, то есть эквивалентную схему, просто не выраженную визуально.

Одним из подходов использования импульсных методов является применение δ -импульса. Он представляет собой единичный импульс заданной амплитуды. Во всем же остальном рассматриваемом интервале времени имеется плато нулевой высоты. Теоретически импульс может находиться в любом положении этого плато, но на практике его располагают в начале, чтобы на длительности последующего плато наблюдать отклик исследуемой системы на воздействие импульса. δ -импульс имеет теоретически бесконечный спектр, на практике ограниченный по частоте сверху – длительностью самого импульса (в любом эксперименте она не нулевая, а всегда конечна), а снизу продолжительностью рассмотрения реакции исследуемой системы на его воздействие (она тоже всегда конечна). Подвергнув преобразованию Фурье задаваемый сигнал и отклик, можно получить спектр импеданса в явном виде.

Фактически этот импульсный подход эквивалентен методу электрохимического импеданса, но использует импульсное возбуждение исследуемой системы одновременно всеми частотами, которые планируется проанализировать. Чтобы получить годограф в координатах импеданса, необходимо вести измерение в гальваностатическом режиме с обработкой δ -импульса по току. В потенциостатическом режиме получается годограф в координатах адмиттанса.

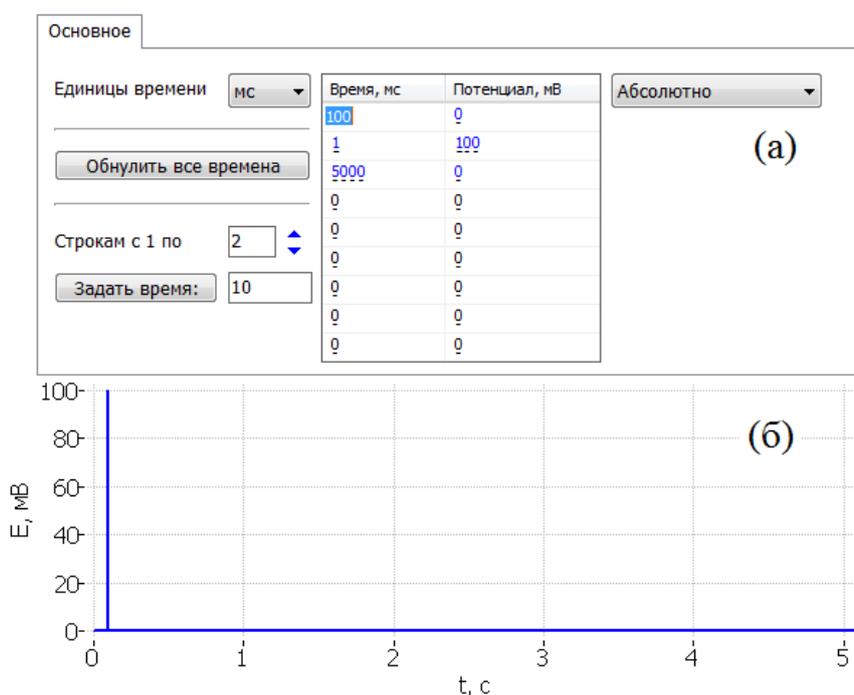


Рис. 3. Настройки произвольного хроно-режима при генерировании δ -импульса в программном обеспечении SmartSoft (а), и внешний вид задаваемого сигнала (б).

В программном обеспечении SmartSoft для работы с δ -импульсом предусмотрены два режима – произвольный хроно, и импульсный. Первый рассчитан на работу в низкочастотной области (большие длительности, разрешение по времени до 0.5 мс, что дает максимальную частоту импеданса 1 кГц). Второй же в высокочастотной, с разрешением в 4 микросекунды (соответствует максимальной частоте 125 кГц). Согласно критерию Найквиста, максимально-допустимая к обработке частота должна быть вдвое меньше частоты оцифровки данных.

Для параметров, заданных в качестве примера на рис. 3, после обработки результатов будет получен диапазон частот от 500 Гц до 0.2 Гц, если при расчете не выполнять усреднений по временным отрезкам, на которые можно разбить массив зарегистрированных данных. С усреднениями нижний частотный предел будет увеличиваться пропорционально усреднению. Очень важно правильно выбрать диапазон тока, чтобы во время измерения не происходило переключений диапазонов тока, так как они очень сильно исказят результаты.

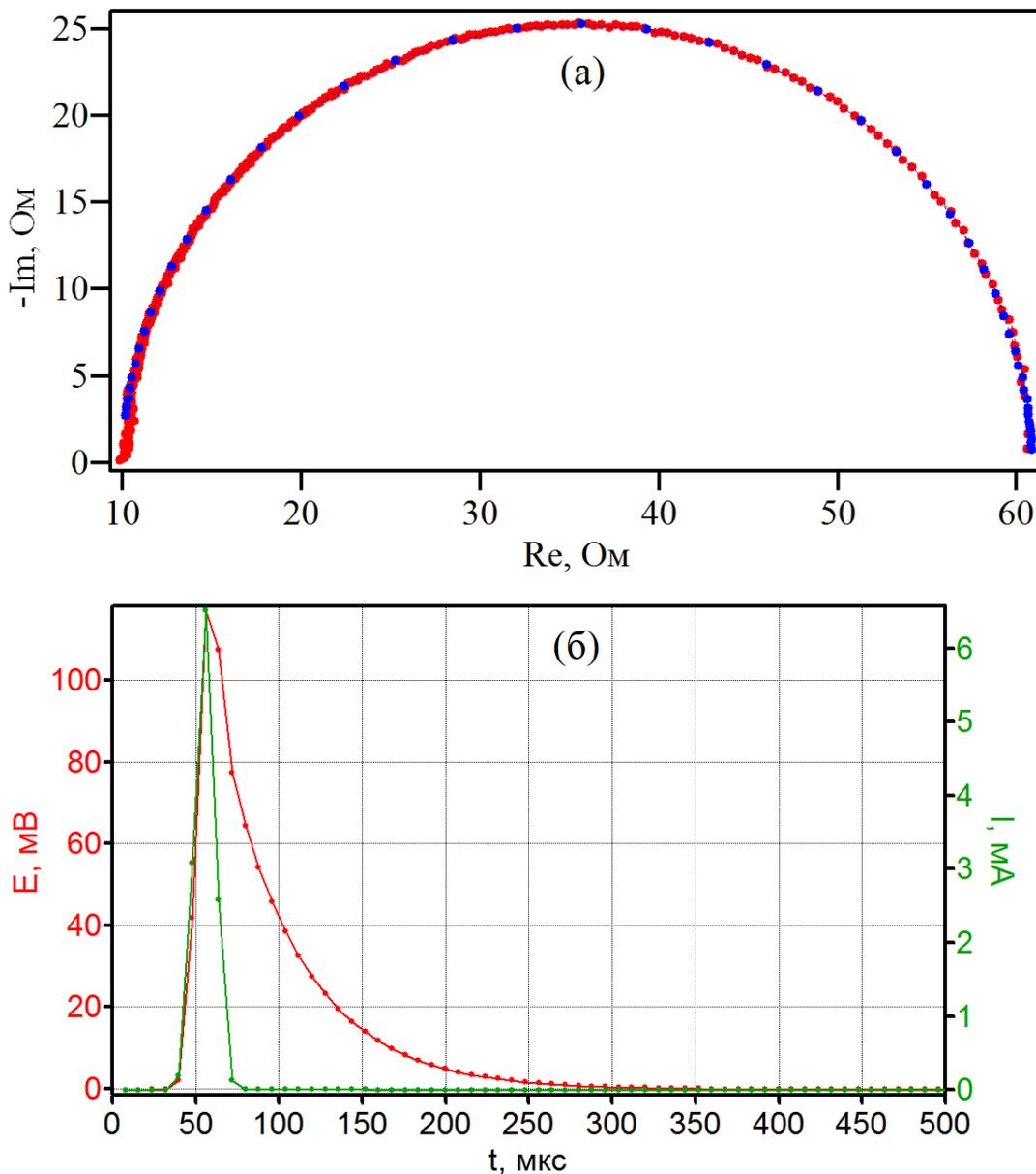


Рис. 4. Годографы импеданса (а) и форма сигналов тока и потенциала (б) при измерении спектра импеданса импульсным методом с возбуждением δ -импульсом. Импульс состоит из трех ступеней: 10 мкс – 0 А, 10 мкс – 10 мА, 20000 мкс – 0 мА, скорость регистрации 8 мкс, регистрируется 2508 точек, прибор SmartStat PS-20. Импеданс измерен в диапазоне частот расчета спектра: 63 кГц – 48 Гц, 50 частот на высоком быстродействии, за 7 секунд при амплитуде 5 мВ. Исследуемая модельная RC -цепь состоит из параллельной цепи 1 мкФ и 51 Ом последовательно с резистором 10 Ом. Красные точки – измерение импульсом, синие – импедансом.

Как видно из рис. 4, импульсный метод может дать очень неплохие результаты. Фактически оба годографа, полученные с помощью импульса и из импеданса, совпадают, и можно сказать, что импульсный годограф практически лишен разброса точек данных, что говорит об очень хорошем качестве измерения. Однако, на высоких частотах имеется небольшое искажение. Емкость 1 мкФ должна иметь реактивный импеданс 2.64 Ома на частоте 63 кГц. Годограф из импеданса дал значение 2.6 Ом, тогда, как из импульса около 0.1 Ом, то есть несколько завалил всю высокочастотную часть. Это обусловлено тем, что в методе электрохимического импеданса автоматически, на уровне аппаратуры, всегда вносятся корректировки на реактивные калибровки прибора, исправляющие неидеальность его частотных свойств. Казалось бы, частота 63 кГц небольшая, но и на ней уже начинаются искажения, если их не скомпенсировать. Это одна из самых больших проблем импульсных методов, которую никогда не учитывают ученые. Более того, редко когда о них вообще знают. В методе электрохимического импеданса разработчики оборудования уже позаботились о решении этой проблемы самым лучшим образом. Поэтому он всегда даст более точные результаты.

В остальном стоит отметить один единственный плюс импульсного метода – это время измерения. В импульсном измерении оно заняло чуть более 20 миллисекунд, что соответствует периоду самой низкой измеренной частоты. В методе же импеданса измерение заняло 7 секунд, то есть в 350 раз больше. Это некритично на средних частотах, но может оказаться очень заметным при низкочастотных исследованиях. В них, однако, может сильно ухудшиться качество измерения, так как отклик системы будет уже весьма мал.

Еще одним недостатком импульсного измерения является сложность подбора условий измерения – длительность возбуждающего δ -импульса, продолжительность релаксации после него, количество точек данных и скорость регистрации, высота импульса. Все эти параметры влияют на качество измерения спектра и их бывает весьма сложно подобрать. Также в методе электрохимического импеданса все расчеты, необходимые для построения спектра, выполняет прибор. В импульсном же подходе необходимо самостоятельно аккуратно выполнить элиминирование постоянной составляющей из сигнала отклика (потенциала для гальваностатического режима), а также сделать операции, связанные с Фурье-преобразованием. Приведенные в этом разделе примеры расчетов выполнены в инженерном режиме программного обеспечения ES-8 Electrochemical Instruments, а измерения – на потенциостатах SmartStat. Ниже будут приведены результаты измерения на реальной электрохимической системе.

Как видно, в случае работы с большими токами сложнее получить хорошие результаты на высоких частотах. При импульсном измерении все данные выше 1 кГц оказались искажены и имеют разброс. Тем не менее на средних частотах получился очень хороший годограф, совпадающий с данными импеданса. Незначительное расхождение на низких частотах обусловлено конечной точностью аппроксимации постояннотоковых данных потенциала при компенсации постоянной составляющей (из всех данных потенциала вычтено конечное значение потенциала, что необходимо

для элиминирования постоянной составляющей, иначе расчет не удастся). При желании можно подобрать более удачные условия измерения, варьируя форму импульса и получить менее зашумленный на высоких частотах спектр, но целью настоящего руководства было показать, в том числе и недостатки метода и продемонстрировать то, какие проблемы могут возникнуть при его реализации.

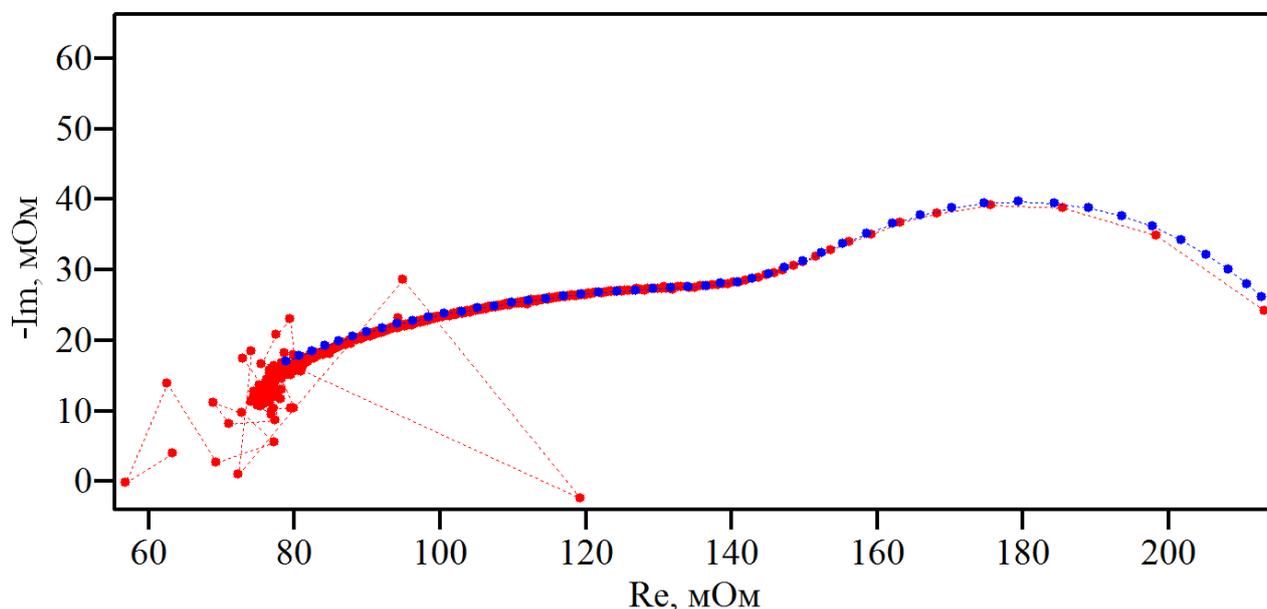


Рис. 5. Годографы импеданса, полученные импульсным методом (красная зависимость), и импедансом (синяя) для литий-ионного аккумулятора. Диапазон частот в импедансе 800 Гц – 1 Гц, амплитуда 5 мВ, режим быстрого действия. В импульсном режиме использована следующая форма трехступенчатого импульса: 1 мс – 0 А, 1 мс – 2 А, 1000 мс – 0 А, зарегистрировано 3919 точек при скорости регистрации 256 мкс.

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