



Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
ФЕДЕРАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР ПРОБЛЕМ
ХИМИЧЕСКОЙ ФИЗИКИ И МЕДИЦИНСКОЙ ХИМИИ
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

Астафьев Е.А.

ПРАКТИЧЕСКОЕ РУКОВОДСТВО

по методу электрохимического импеданса

Издание II

переработанное и дополненное



Черноголовка 2024

www.smart-stat.ru

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и
медицинской химии Российской академии наук

Астафьев Е.А.

**Практическое руководство
по методу электрохимического импеданса**

Издание II, переработанное и дополненное

Черноголовка 2024
www.smart-stat.ru

Руководство предназначено для обучения студентов старших курсов и аспирантов химических и физических специальностей в рамках учебного курса «Ионика твердого тела» (специализации: 01.10.05 – физическая химия, 01.10.19 – электрохимия, 01.10.29 – химическое материаловедение). Также руководство может быть полезно для научных сотрудников, инженеров и других исследователей, работающих в области электрохимии и занимающихся освоением метода электрохимического импеданса.

В пособии приведено подробное и всестороннее описание метода электрохимического импеданса. Рассмотрены компоненты эквивалентных схем, принципы их построения и интерпретации физического смысла. Проанализировано большое число методических аспектов метода, касающихся искажений спектров импеданса, а также влияние на них внешних условий и оборудования. Помимо этого, в пособии подробно описана аппаратура для измерения электрохимического импеданса: ее устройство, характеристики, нюансы использования и способы подключения к электрохимическим ячейкам.

Рекомендовано
Секцией ученого совета №6 ФИЦ ПХФ и МХ РАН

ISBN 978-5-91845-110-6
Тираж: 700 экземпляров

© Астафьев Е.А., 2024

Содержание

Введение	5
Глава 1. Теоретические основы метода электрохимического импеданса	7
1.1. Основные термины и определения	12
1.2. Основные компоненты импеданса электрохимических систем	15
1.3. Примеры построения эквивалентных схем	22
1.4. Искажения, возникающие при переходе от теоретических элементов к практическим	34
Глава 2. Аппаратура для измерения электрохимического импеданса	39
2.1. Мост переменного тока	39
2.2. Потенциостат с анализатором частотного отклика	43
2.3. Наиболее важные характеристики потенциостатов с анализатором частотного отклика	53
2.3.1. Рабочий интервал частот и измеряемых значений импеданса	53
2.3.2. Количество диапазонов тока	61
2.3.3. Рабочие амплитуды переменного сигнала	52
Глава 3. Методические особенности метода электрохимического импеданса	71
3.1. Основные схемы подключения электрохимических ячеек	71
3.2. Искажения спектров импеданса	78
3.2.1. Геометрические искажения	78
3.2.2. Искажения, связанные с электродами сравнения	86
3.2.3. Искажения из-за неправильного выбора точек подключения	88
3.2.4. Искажения из-за нестационарности	91
3.2.5. Искажения из-за нелинейности	99
3.2.6. Омические искажения	104
3.2.7. Омические искажения, пример с ТОТЭ	113
3.3. Методические подходы в измерении электрохимического импеданса	126
Глава 4. Конструкции электрохимических ячеек	135
4.1. Ячейки для исследования твердых электролитов	135
4.2. Ячейки для испытаний материалов аккумуляторов	142
4.3. Ячейки для исследования мембран	145

4.4.	Жидкостные ячейки	149
4.5.	Импеданс ячеек с электродами сравнения	154
Глава 5.	Импеданс некоторых электрохимических систем	160
5.1.	Импеданс покрытий	160
5.2.	Импеданс коррозионных систем	162
5.3.	Суперконденсатор	165
5.4.	Водородно-воздушный топливный элемент	167
5.5.	Литий-ионные аккумуляторы	178
5.6.	Особенности исследования плохопроводящих сред	189
Глава 6.	Сопоставление с результатами других ЭХ методов	195
6.1.	Циклическая вольтамперометрия	195
6.2.	Импульсные методы	204
6.3.	Методы прерывистого титрования РИТТ и ГИТТ	211
6.4.	Электрохимический шум	215
6.4.1.	Виды шумов	217
6.4.2.	Шумы аппаратуры	220
6.4.3.	Электрохимические шумы	228
Приложение		244
П.1.	Направление развертки частоты	245
П.2.	Форма сигнала возбуждения	244
П.3.	Разделение электронной и иной проводимостей	246
П.4.	Выбор режима потенциостатический или гальваностатический	247
П.5.	Пользовательский контроль аварийных ситуаций	251
П.6.	Подтверждение типа проводимости	253
П.7.	С чего начать работу и как решить простые проблемы	254
П.8.	Организация рабочего места	257
П.8.1.	Трассировка кабелей и установка оборудования	258
П.8.2.	Экранирование	262
П.9.	Конструкции термостатируемых установок	266
П.10.	Практическая работа – измерение импеданса аккумулятора	270
П.11.	Практическая работа – измерение импеданса Pt электрода	273
Заключение		277
Список литературы		278

Введение

Метод электрохимического импеданса является одним из самых мощных современных методов исследований в электрохимии. С его помощью изучают свойства межфазных границ, кинетику электрохимических реакций, электропроводящие свойства материалов, коррозионные, биохимические и многие другие процессы [1-5]. Широкое применение метода в последние годы стало возможным благодаря распространению и доступности автоматизированной аппаратуры для электрохимических исследований.

По сравнению с другими электрохимическими методами исследований импеданс дает максимально подробную информацию об исследуемом объекте, но при этом он и наиболее сложен в аппаратурном обеспечении, а также в обработке и интерпретации экспериментальных данных.

Основную идею метода проще всего понять, рассмотрев самую простую эквивалентную схему электрохимической ячейки, состоящую из емкости двойного слоя и сопротивления электролита (невозможно представить себе электрохимическую ячейку с меньшим количеством компонентов). Известно, что по отдельности емкость и сопротивление при протекании через них переменного тока ведут себя по-разному. На идеальной емкости существует сдвиг фаз между синусоидальным током и напряжением равный 90° . На идеальном же резисторе сдвига фаз нет. В случае последовательного или параллельного соединения емкости и сопротивления для полученной цепи будет наблюдаться некоторое промежуточное значение сдвига фаз, зависящее от частоты переменного сигнала и значений, рассматриваемых емкости и сопротивления.

В самом простом случае в методе электрохимического импеданса к исследуемому объекту прикладывают переменную разность потенциалов синусоидальной формы определенной частоты и регистрируют протекающий переменный ток. Исследуемый образец, как правило, представляет собой электрохимическую ячейку, которая состоит из как минимум двух электродов и электролита, то есть в самом простом случае имеются два компонента импеданса: резистивный и емкостной, характеризующие свойства электролита и электродов, соответственно.

Прикладывание переменной разности потенциалов к электродам электрохимической ячейки вызывает протекание в ней переменного тока некоторой амплитуды, который в общем случае оказывается сдвинут по фазе относительно переменной разности потенциалов. В методе переменноточковой импедансометрии анализируют отношение амплитуд сигналов переменного тока и потенциала, а также величину сдвига фаз

между ними для нескольких частот. Из них рассчитываются так называемые действительная и мнимая части комплексного сопротивления для каждой частоты, то есть импеданс представляют в виде комплексного числа. Набор таких комплексных чисел для нескольких частот и называют спектром импеданса. Чаще всего его анализируют в координатах Найквиста – зависимость мнимой части от действительной, а измерение проводят в достаточно широком интервале частот. Из анализа спектра импеданса делаются количественные выводы о состоянии исследуемой системы путем описания поведения отдельных ее компонентов математическими моделями, например, в самых простых случаях на основе упомянутых выше базовых физических компонентов – сопротивления и емкости, а также более сложных элементов.

Настоящее руководство рассматривает метод электрохимического импеданса с целью научить неспециалиста, знакомого, однако, с электрохимией, пользоваться им на практике и извлекать из него полезную информацию. Также оно будет полезно и опытным ученым для повышения квалификации путем углубления понимания некоторых практических сторон применения метода электрохимического импеданса.

Отличительной особенностью настоящего руководства, помимо традиционного рассмотрения необходимых теоретических основ, является широкий и достаточно углубленный обзор методических и аппаратных особенностей метода с целью научить читателя прежде всего правильно измерять электрохимический импеданс. В отличие от теории, подобную информацию практически невозможно найти в литературе и других источниках, однако именно она оказалась крайне востребована в научной среде ввиду большого распространения метода электрохимического импеданса за последние годы.

Второе издание является значительно дополненным по сравнению с первым и включает рассмотрение некоторых новых аспектов электрохимического эксперимента не только на переменном, но и на постоянном токе. Поэтому оно может быть полезно и для углубления понимания некоторых методических особенностей вольтамперометрических методов исследований.

Настоящее пособие распространяется только в бумажном виде. Если вы заинтересовались им, то пожалуйста обратитесь в службу поддержки компании SmartStat на сайте www.smart-stat.ru или www.potentiostat.ru.

Глава 1. Теоретические основы метода электрохимического импеданса

Суть метода электрохимического импеданса заключается в том, чтобы путем незначительного выведения электрохимической или иной системы из равновесия малосигнальным воздействием тем или иным способом получить ее отклик в частотной области в виде спектра импеданса, состоящего из действительной и мнимой частей:

$$Z = \text{Re} + i \cdot \text{Im} \quad (1)$$

где Z – импеданс электрохимической системы, Re – действительная составляющая импеданса, Im – мнимая составляющая импеданса, i – мнимая единица, квадрат которой равен минус единице. [6]. Обратная величина импеданса – адмиттанс.

Наиболее часто в качестве возбуждающего воздействия в современной исследовательской аппаратуре используется синусоидальный сигнал малой амплитуды, хотя существуют и иные виды возмущений: наборы гармоник, шумовой сигнал или импульсы различной формы [7-10]. Форма сигнала не оказывает принципиального влияния на последующие методы обработки данных и устройство аппаратуры. Поэтому далее речь будет всегда идти об одной гармонике синусоидального возбуждающего сигнала (если иное не оговорено специально).

Изменение потенциала (напряжения) в ячейке (на рабочем электроде) при этом будет иметь следующий вид:

$$E(t) = E_{\text{DC}} + E_a \cdot \sin(\omega \cdot t) \quad (2)$$

где E_{DC} – значение постоянноточкового потенциала (напряжения), E_a – амплитуда переменного возмущающего сигнала, ω – его круговая частота, t – время. При этом отклик электрохимической системы по току будет иметь следующий вид:

$$I(t) = I_{\text{DC}} + I_a \cdot \sin(\omega \cdot t + \varphi) \quad (3)$$

где I_{DC} – значение постоянного тока, I_a – амплитуда переменного тока (возникшего в цепи исследуемой системы в результате возмущающего воздействия переменным сигналом на частоте ω), φ – сдвиг фаз между переменным током и потенциалом (в общем случае он является ненулевым). Графически форма сигналов показана на рисунке 1.1. Период T (в секундах) синусоидального сигнала определяется выражением:

$$T = 2 \cdot \pi / \omega \quad (4)$$

Круговая частота:

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot F \quad (5)$$

где F – частота переменного сигнала в Гц.

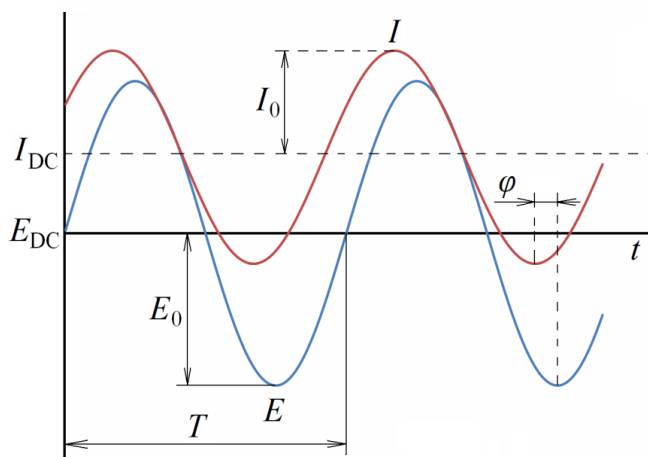


Рис. 1.1. Сдвиг фаз между током и потенциалом в электрохимической ячейке в методе электрохимического импеданса. Рисунок взят из [11].

Современные потенциостаты, например SmartStat, могут вести работу с исследуемым объектом как в потенциостатическом режиме (задается-регулируется напряжение или потенциал), так и в гальваностатическом (задается-регулируется ток). В первом случае в процессе работы прибор прикладывает к исследуемой электрохимической ячейке постоянную разность потенциалов (иногда нулевую), а также переменный возмущающий сигнал по напряжению, измеряет сигналы тока и напряжения в аналоговой непрерывной форме, регистрирует их с помощью аналого-цифрового преобразователя в дискретном виде. Аналогично работа ведется и в гальваностатическом режиме, но прикладываются сигналы постоянного и переменного тока (регистрируются же всегда оба сигнала: и тока, и напряжения).

Аналого-цифровой преобразователь, как правило, связан с тем или иным управляющим элементом (например, микроконтроллером) и памятью, в которой хранятся оцифрованные данные (более подробно аппаратура будет рассмотрена в соответствующем разделе). Эти два элемента используются в дальнейшей базовой (аппаратурной) обработке. Обычно она выполняется с помощью Фурье-анализа, в ходе которого рассчитывается

импеданс для одной частоты. Затем процедура повторяется для следующей частоты и так далее, пока не будет пройден весь заданный спектр в случае применения развертки частоты.

Исторически первыми приборами, применявшимися для измерения электрохимического импеданса, были мосты переменного тока [11, 12]. В них имелся магазин высокоточных резисторов и конденсаторов с хорошими на то время частотными характеристиками. В процессе измерения импеданса экспериментатор подбирал резистор и конденсатор так, чтобы сбалансировать мост. В этом случае импеданс ячейки представлялся в виде:

$$Z = R_m + 1/(i \cdot \omega \cdot C_m) \quad (6)$$

где R_m – величина сопротивления выбранного резистора, C_m – величина емкости выбранного из магазина конденсатора. Для наиболее простых измерений удобно было отождествить сопротивление выбранного резистора с сопротивлением электролита электрохимической ячейки, а емкость конденсатора – с емкостью двойного слоя. Однако работа с мостом переменного тока представляла множество технических сложностей для экспериментатора и занимала очень много времени. Также мосты были ограничены по диапазону рабочих частот и измеряемых модулей импеданса. Поэтому современные приборы для измерения электрохимического импеданса построены на основе такого прибора, как потенциостат, к которому подключается так называемый анализатор частотного отклика. При этом потенциостат является электронным устройством, служащим для точного поддержания постоянного потенциала или тока. Он выполняет аналоговое измерение сигналов тока и потенциала, подбирает диапазоны тока и обеспечивает остальные необходимые экспериментальные условия, необходимые для работы с электрохимической ячейкой. Анализатор же частотного отклика осуществляет генерацию возбуждающего сигнала нужной частоты и амплитуды, а также выделение, необходимое усиление и оцифровку переменноточковых откликов тока и потенциала. Все требуемые математические этапы обработки данных алгоритмизированы и осуществляются программно, как правило, без участия экспериментатора. На выходе получается два спектра: для действительной и мнимой составляющих импеданса.

Дальнейшим этапом исследования после измерения спектра импеданса обычно является обработка данных. Существует несколько подходов для ее выполнения. В настоящее время наиболее активно используются метод анализа эквивалентных схем [13, 14] и метод анализа распределения времен релаксации [15, 16].

В методе эквивалентных схем электрохимической ячейке ставится в соответствие ее математическая модель, основанная на элементарных электрических эквивалентах: сопротивление, емкость, индуктивность. Существуют также и специализированные электрохимические элементы: диффузионный импеданс Варбурга, импеданс Геришера и другие [17, 18]. Эквивалентная схема и величины ее элементов подбираются таким образом, чтобы ее импедансный спектр максимально точно совпадал со спектром исследуемой электрохимической ячейки в рассматриваемом диапазоне частот. При построении эквивалентной схемы каждый из ее элементов ставится в соответствие модельному представлению о поведении того или иного физического, химического, электрохимического или иного процесса или явления в электрохимической ячейке. Например, активное сопротивление соответствует сопротивлению переноса заряда или объемному сопротивлению электролита, емкость – емкости двойного слоя. Также некоторые элементы импеданса соответствуют физическим и вспомогательным объектам в электрохимической ячейке (например, импеданс токоподводов, геометрическая емкость ячейки, сопротивление пористого разделителя электролита) [19]. Зная величины элементов эквивалентной схемы, можно рассчитать физические параметры соответствующих им физико-химических процессов и явлений [20]. Например, можно вычислить величину проводимости из сопротивления электролита, коэффициент диффузии из элемента Варбурга. Основная сложность обычно заключается в правильном подборе и интерпретации элементов эквивалентной схемы. Для успешного решения этой проблемы необходимо иметь как можно больше информации о составе, строении и микроструктуре исследуемой электрохимической системы. Задачей же метода электрохимического импеданса является лишь предоставление количественных величин параметров исследуемой электрохимической ячейки, определенных экспериментатором в виде эквивалентной схемы или иной модели.

В методе анализа распределения времен релаксации каждому электрохимическому процессу, например перезаряду емкости двойного слоя, ставится в соответствие своя постоянная времени [15]. Если рассмотреть эквивалентную схему, состоящую из параллельно соединённых емкости двойного слоя C_{D1} и фарадеевского сопротивления R_F , то время релаксации τ такой цепи будет определяться выражением:

$$\tau = R_F \cdot C_{D1} \quad (7)$$

Результатом исследования спектра импеданса в методе анализа времен релаксации является функция распределения времен релаксации.

Она несет в себе информацию о количестве релаксационных процессов, проявляющихся в частотном отклике импеданса, а также временах (частотах) релаксации при описании спектра импеданса схемой, собранной из последовательного включения элементов Войта. Последние состоят из параллельно соединенных сопротивлений и емкости [16]. Импеданс исследуемой системы связан с функцией распределения времен релаксации следующим уравнением:

$$Z(\omega) - Z(\infty) = R_{pol} \int_0^{\infty} \frac{\gamma(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \quad (8)$$

где $Z(\infty)$ – омическое сопротивление, R_{pol} – общее сопротивление поляризации, $\gamma(\tau)$ – функция распределения времен релаксации. При таком представлении импеданс может быть описан как последовательное соединение бесконечного числа элементов Войта с сопротивлением $R_{pol} \gamma(\tau) d\tau$ и емкостью $\tau/R_{pol} \gamma(\tau) d\tau$, так что величина $R_{pol} \gamma(\tau) d\tau$ характеризует общее сопротивление поляризации, связанное со временами релаксации в интервале $[\tau, \tau + d\tau]$. Функция распределения времен релаксации $\gamma(\tau)$ обычно выглядит как последовательность колоколообразных пиков различной ширины, распределенных по оси времени. Положения пиков определяют характерные времена релаксации соответствующих процессов или стадий, а площадь под ними – величину парциальных поляризационных сопротивлений этих процессов [21].

Считается, что главными отличиями метода распределения времен релаксации от метода эквивалентных схем является то, что он дает более высокую разрешающую способность по сравнению с методом анализа эквивалентных схем, а также не требует создания эквивалентной схемы [22]. Определенной сложностью является то, что в настоящий момент нет до конца устоявшихся подходов в определении функции распределения времен релаксации. Это накладывает определенные ограничения на распространение метода. Возможно, наиболее интересные результаты можно ожидать от сочетания обоих подходов [23]. В этом случае метод анализа распределения времен релаксации используется для синтеза эквивалентной схемы, посредством предсказания тех или иных релаксационных процессов с определенными временами релаксации, для которых потом строится эквивалентная схема. На этапе освоения метода электрохимического импеданса подход с анализом эквивалентных схем является более наглядным и простым. Поэтому настоящее руководство будет оперировать им.

В методическом плане в методе электрохимического импеданса наиболее важными параметрами эксперимента и аппаратуры являются диапазон рабочих частот, интервал измеряемых значений модуля импеданса, а также амплитуда переменного сигнала. Все они определяются типом исследуемого объекта. Современные приборы позволяют измерять импеданс в диапазоне частот от нескольких МГц до мкГц. Диапазон измеряемого модуля импеданса варьируется от ГОм (и выше) до долей МОм. Таких возможностей аппаратуры достаточно для подавляющего большинства электрохимических исследований. Требование минимизации амплитуды переменного сигнала обусловлено нелинейностью электрохимических систем [24]. Применение большого по амплитуде переменного сигнала может вызвать фарадеевское выпрямление, появление высокочастотных гармоник и искажение спектра импеданса [25]. Для проверки корректности используемой амплитуды применяют соотношения Крамерса-Кронига [26]. Они связывают между собой спектр действительной части импеданса и мнимой и позволяют пересчитать одну из них в другую.

Мы бегло прошли по основам метода электрохимического импеданса. Более подробно упомянутые аспекты будут рассмотрены в последующих разделах.

Об авторе:

Астафьев Евгений Андреевич в 2003 окончил Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова, химический факультет, кафедра электрохимии с дипломной работой по жидкостному электрокатализу.

В 2003 поступил в аспирантуру в ИПХФ РАН (ныне ФИЦ ПХФ и МХ РАН) и в 2006 году защитил кандидатскую диссертацию по среднетемпературным твердым электролитам на основе гидросульфата цезия.

В 2020 году там же защитил докторскую диссертацию «Электрохимические шумы химических источников тока».

Является основателем и директором по науке компаний Electrochemical Instruments и SmartStat (известной в прошлом как ООО «Элинс», основанной в 2004 году) специализирующихся на разработке и серийном производстве высокоточного оборудования для электрохимических исследований.

Рецензенты: д.х.н. Бронин Д. И., д.ф.-м.н. Укше А. Е., к.х.н. Лысков Н.В.

Высокоточные потенциостаты SmartStat
Московская область, г. Черноголовка
Телефон: 8(495)720-31-57
sales@potentiostat.ru
www.smart-stat.ru
www.potentiostat.ru