



Пример использования ANS14-Solving Experimental Problems in Electrochemistry

Решение наиболее часто встречающихся экспериментальных ошибок и проблем при работе с
потенциостатами
(или: как правильно пользоваться потенциостатом)

2024

www.smart-stat.ru

Уважаемый Коллега! Этот пример использования является одним из разделов книги «Оборудование для электрохимических исследований, практическое руководство» Астафьева Е.А.. 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.

В этом примере использования будут рассмотрены некоторые наиболее часто встречающиеся экспериментальные проблемы и ошибки, которые могут возникнуть при работе с потенциостатом, и будут разобраны способы их решения. Практически все рассмотренные экспериментальные проблемы справедливы для потенциостатов любых марок и стран производства. Перед изучением собственно особенностей электрохимических экспериментов, мы кратко вспомним устройство потенциостата.

Основные термины

- **Токовый выход потенциостата** – разъем, вывод или провод, по которому прибор передает в исследуемый объект рабочий ток (в любом режиме – потенциостатическом или гальваностатическом). По токовым выводам течет измеряемый через электрохимическую ячейку ток.
- **Потенциальный вход потенциостата** – разъем, вывод или провод, с помощью которого прибор измеряет напряжение. Считается, что по этому проводу течет пренебрежимо малый ток. Обычно он составляет доли пА или немного больше.
- **Рабочий электрод** – токовый электрод электрохимической ячейки с подключенным к нему выходом Work, электрохимические процессы и явления на котором (или на границе этого электрода с электролитом) исследуются.
- **Вспомогательный электрод** – второй токовый электрод электрохимической ячейки (к нему подключен Counter выход прибора). Нужен для поляризации рабочего электрода. Проще говоря, требуется как минимум два провода и электрода, чтобы пропустить через исследуемый объект электрический ток.
- **Электрод сравнения**, он же референсный электрод. К нему подключен вход потенциостата Ref. Электрохимику он нужен как точка отсчета абсолютного значения потенциала в трехэлектродной ячейке. Потенциостату он требуется как точка ввода в его усилитель сигнала обратной связи от электрохимической ячейки.
- **ЦВА** – циклическая вольтамперометрия (развертка потенциала). Специализированный исследовательский режим использования потенциостата, в котором к тестируемой ячейке (точнее к ее рабочему электроду) прикладывается линейно-изменяющийся во времени потенциал.
- **Возбуждение (самовозбуждение) усилителя** – ситуация, когда усилитель потенциостата еще исправен и работает, но можно сказать перестает выполнять точно то, что от него

требуется. При этом он начинает вести себя как генератор – на выходе появляется переменное напряжение высокой частоты, неопределенной (плавающей) амплитуды. Одно из самых неприятных явлений в эксплуатации потенциостата, не считая перегрузки по току. Для экспериментатора возбуждение потенциостата выглядит так, будто прибор сошел с ума – не держит потенциал, потенциал нестабилен, искажен, плавает, сигнал тока и (или) потенциала как будто зашумлен. При этом экранирование может менять (не обязательно улучшать) ситуацию, а может и не влиять вовсе. В случае ЦВА развертка потенциала кажется нелинейной – с шумом, заметными изгибами, дребезгом и тп. Потенциально возбуждение может быть опасно для усилителя и крайне опасно для исследуемого образца. В общем случае может привести к протеканию через усилитель мощности потенциостата большого сквозного тока, что может вывести его из строя. Как правило, возникает из-за проблем с электродом сравнения.

- **Устойчивость** – способность усилителя противостоять возбуждению, не попадать в него или быстро из него выходить, то есть работать в штатном линейном режиме, отрабатывая заданную программу.
- **Переходный процесс** – выброс в сигнале тока или напряжения сразу после или в момент изменения входного и выходного сигналов усилителя. Содержит большое число вредных высокочастотных гармоник мешающих и загрязняющих полезный сигнал.
- **АЦП** – аналого-цифровой преобразователь. Преобразует физический, аналоговый сигнал напряжения, например, с щупов мультиметра в цифровой код, который хранится в памяти цифрового устройства и при необходимости выводится на экран электронно-вычислительной машины в виде цифр и графиков.
- **ЦАП** – устройство обратное по действию АЦП. Преобразует цифровой код из памяти или программы электронно-вычислительной машины в аналоговый сигнал, используемый в случае потенциостатов качестве задатчика сигнала тока или потенциала.

Упрощенное устройство потенциостата

Современный потенциостат имеет 4 основных измерительных разъема (провода) для подключения электрохимической ячейки, и дополнительный пятый – заземление, используемый для подключения экрана. В зависимости от того, как будут подключены 4 измерительных провода, будет получена одна из трех конструкций электрохимических ячеек. 2 потенциальных входа Ref и Comp служат для измерения между ними разности потенциалов. Ток, текущий через эти электроды пренебрежимо мал (составляет доли - единицы пА) по сравнению с рабочим током электрохимической ячейки. Два токовых выхода потенциостата – Work и Counter служат для пропускания и измерения рабочего тока через электрохимическую ячейку. Work – это рабочий электрод, Counter – вспомогательный. К потенциальному входу Ref подключается электрод сравнения в трехэлектродной ячейке. Потенциальный вход Comp служит для компенсации падения потенциала на проводах и контактах цепи Work. Также он используется в четырехэлектродной ячейке для работы со вторым электродом сравнения.

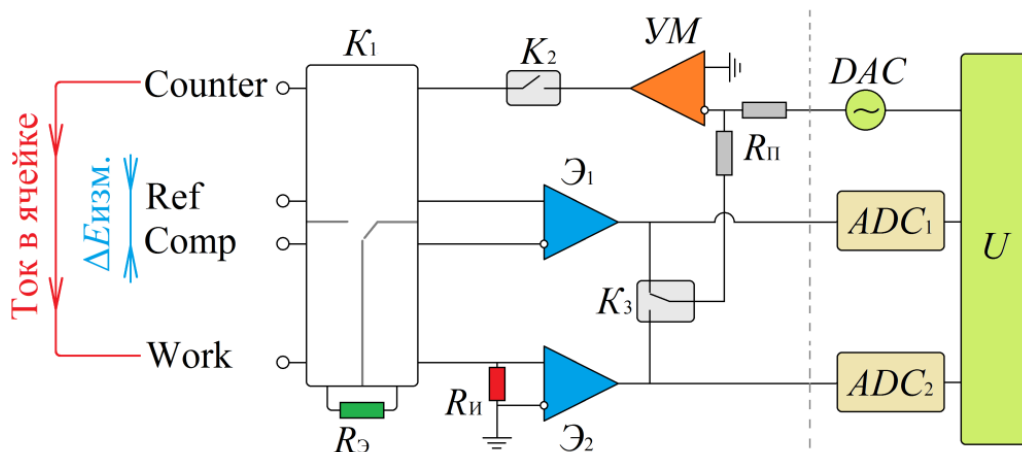


Рис. 1. Упрощенная блок-схема потенциостата SmartStat. Левее пунктирной линии находится электрохимический интерфейс, а правее узлы управления.

Коммутатор ячейки K_1 (на основе нескольких реле) служит для переключения всех входов потенциостата от внутреннего встроенного эквивалента $R_{\text{э}}$ к разъемам подключения внешней ячейки. Дифференциальный электрометрический усилитель Э_1 служит для измерения разности потенциалов между потенциальными входами потенциостата – Ref и Comp (или +Ref и -Ref). Узел измерения тока Э_2 , с магазином токоизмерительных резисторов, каждый из которых соответствует своему диапазону тока, служит для измерения тока.

С выходов узлов измерения потенциала и тока, сигналы поступают на АЦП (ADC_1 и ADC_2), а также на коммутатор K_3 . Этот коммутатор позволяет выбрать тип обратной связи прибора – по току или напряжению, то есть режим гальваностата или потенциостата. Выбранный сигнал подается на суммирующий узел $R_{\text{п}}$ главного усилителя прибора УМ, который и является самым потенциостатирующим узлом. Также на этот суммирующий вход подается задаваемый сигнал с цифро-аналогового преобразователя DAC. С выхода главного усилителя потенциостата сигнал поступает на вспомогательный электрод ячейки Counter через коммутатор включения ячейки K_2 . Ток ячейки через вход Work втекает через токоизмерительный резистор $R_{\text{и}}$. Электрометр Э_2 измеряет на нем падение напряжения выдавая сигнал пропорциональный величине тока.

Все перечисленные узлы имеют связь с микропроцессором потенциостата U , который осуществляет управление ими посредством цифровых сигналов, а также связан с компьютером через цифровой интерфейс. Здесь приведена обобщенная, наиболее часто встречающаяся схема, у разных производителей могут быть свои схемотехнические решения, но общие идеи примерно одинаковы.

Режим работы **потенциостатический или гальваностатический** означает одно – что стабилизирует (регулирует) прибор – потенциал (разницу потенциалов или напряжение) или ток. С точки зрения прибора при этом меняется тип обратной связи – по напряжению или по току соответственно. В общем случае, в потенциостатическом режиме цепью обратной связи для усилителя потенциостата является электрохимическая ячейка (в основном электрод сравнения), а в случае гальваностатического режима – его же собственный токоизмерительный резистор. Ввиду

того, что электрохимическая ячейка существенно более сложна и непредсказуема, чем токоизмерительный резистор прибора, а также по некоторым другим причинам, зачастую, гальваностатический режим оказывается более устойчив и прост в работе.

В **режиме вольтметра** потенциостат не использует свой усилитель мощности и суммирующий усилитель (можно сказать, что при этом он потенциостатом не является). Коммутатор ячейки при этом разомкнут, ток в цепи Counter электрода не протекает. Поэтому такой режим работы называют режимом регистрации потенциала разомкнутой цепи.

В режиме вольтметра входы потенциостата Ref и Comp используются в качестве отрицательного и положительного щупов вольтметра соответственно. Также обязательно требуется подключение выхода Work для того, чтобы создать для прибора точку отсчета, к которой он сможет привязать электрометрические измерительные входы Ref и Comp. Если провод Work не подключить, то ввиду очень высокого входного сопротивления эти входы будут подвержены очень сильному влиянию всех внешних помех и достаточно быстро отклонятся к какому либо из полюсов питания электрометра (обычно близкого к максимальному выходному напряжению потенциостата), перейдут в насыщение, и по крайней мере один из них перестанет работать в линейном режиме. Это приведет к сильному искажению регистрируемой разности потенциалов. Подключение же выхода Work (который через токоизмерительный резистор внутри прибора соединен с нулевым проводом) привяжет один из входов к земле, потенциал обоих входов будет определен, и насыщений и искажений не возникнет.

В процессе работы потенциостат задает потенциал или ток, а также обязательно регистрирует и потенциал и ток на подключенном образце (управляющая программа выводит их значения на экран компьютера).

Независимо от режима работы – 2, 3 или 4 электрода используются в электрохимической ячейке, потенциостат всегда работает по четырехпроводной схеме. В зависимости от того, как экспериментатор объединит или подключит измерительные провода на исследуемом объекте, получится тот или иной вариант схемы – 2, 3, или 4 электрода (типы ячеек подробно описаны в примере использования ANS-13).

Разрывы и замыкания цепей

Разрыв цепи электрода сравнения. Самое худшее, что может произойти при работе с трехэлектродной ячейкой. В этом случае на Counter электроде окажется максимальное выходное напряжение потенциостата, так как потенциостат не сможет контролировать потенциал. Это может привести к совершенно фатальным последствиям на рабочем электроде – он может быть необратимо окислен и испорчен. Чаще всего разрыв цепи происходит из-за образования воздушного пузыря в солевом мостике, высыхания крана солевого мостика в процессе работы, некачественного (неисправного) электрода сравнения, обрыва токоподвода электрода сравнения. Для предотвращения таких явлений необходимо внимательно проверять ячейку перед запуском рабочего режима. Для дополнительной проверки можно провести простую регистрацию потенциала разомкнутой цепи (режим мониторинга или вольтметра), так как обычно значение потенциала разомкнутой цепи заранее предсказуемо. Разрыв цепи электрода сравнения может произойти и в процессе эксперимента, например из-за вытекания электролита из крана мостика. Для быстрого реагирования на это явление и экстренную защиту ячейки от опасных последствий можно включить специально предусмотренную защиту в атрибутах эксперимента в SmartSoft. Также для предотвращения таких ситуаций стоит выставить адекватные пределы пользовательской защиты по току в дополнительных атрибутах эксперимента в SmartSoft.

Разрыв цепи вспомогательного электрода приведет лишь к отсутствию поляризации рабочего электрода, так как через ячейку не будет протекать рабочий ток. Эквивалентно режиму вольтметра, то есть регистрации потенциала разомкнутой цепи. Легко устранимая ошибка, не имеющая последствий. Диагностируется тем, что при попытке включения потенциостатического или гальваностатического режима отсутствует рабочий ток, и регистрируется потенциал, схожий со значением потенциала разомкнутой цепи для рассматриваемой системы. Не удастся задать требуемый потенциал.

Разрыв цепи рабочего электрода приведет также к отсутствию рабочего тока через ячейку, но визуально (но не электрохимически) будет отрабатываться заданный потенциал. Фактически вспомогательный и рабочий электрод окажутся соединены друг с другом через имеющиеся компоненты ячейки. Рабочий же электрод будет существовать сам по себе, не имея с ними контакта, то есть фактически будет получена двухэлектродная схема без подключенного объекта исследования. Такая ошибка не имеет фатальных последствий.

Слишком большое сопротивление в цепи электрода сравнения. Является промежуточной ситуацией между разрывом и нормальным режимом работы потенциостата. Очень часто приводит к возбуждению потенциостата. Осложняет использование большинства методов IR-компенсации. Приводит к зашумленности и искажениям вольтамперных кривых, появляются переходные (осциллирующие) процессы. Происходит из-за высыхания кранов мостика электрода сравнения. Также причиной может быть плохой (испорченный) электрод сравнения. Рекомендуется использовать солевые мостики с хорошо притертыми заливными кранами. Также рекомендуется поддерживать электрод сравнения в рабочем состоянии. Способ поддержания зависит от типа

электрода сравнения, например, хлорсеребрянный должен храниться в соответствующем растворе, а сетка водородного электрода должна регулярно подвергаться чистке и при необходимости переплатинированию. Также можно порекомендовать периодически проверять электрод сравнения путем измерения его потенциала относительно эталонного, заведомо исправного электрода сравнения. Это удобно делать в режиме вольтметра или мониторинга по двухэлектродной схеме. Counter электрод при этом подключать не нужно.

Замыкание токовых электродов Counter и Work в потенциостатическом режиме вызовет срабатывание защиты прибора по току и остановку эксперимента в любой схеме подключения (2, 3, 4 электрода). В качестве причины завершения SmartSoft выведет превышение максимально допустимого тока. Такая проблема не вызовет никаких последствий с штатными измерительными проводами потенциостата, так как защита будет отрабатываться при токе лишь на 10% больше максимально допустимого. Потенциал при этом регистрируется с шумом и будет близок к нулю как в потенциостатическом, так и в гальваностатическом режиме. В последнем случае перегрузки не возникнет, потенциостат сочтет это штатным режимом работы и будет без проблем отрабатывать ток. Диагностировать ошибку в этом случае можно по поведению потенциала. Электрохимической ячейке вреда при этом причинено не будет.

Замыкание потенциальных электродов Ref и Comp в потенциостатическом режиме для любой ячейки вызовет появление непредсказуемого поляризующего напряжения на токовых выходах и скорее всего необратимо испортит любой электрод в трехэлектродной ячейке, или иной исследуемый объект (химический источник тока) в двухэлектродной. Фактически ток, текущий через ячейку при этом будет сдерживаться только аппаратной защитой прибора. Для предотвращения таких ситуаций стоит выставить адекватные пределы пользовательской защиты по току в дополнительных атрибутах эксперимента в SmartSoft. В гальваностатическом режиме ток будет отрабатываться штатно, а потенциал регистрироваться практически равным нулю, прибор без настроенной пользовательской защиты не сочтет это проблемой.

Замыкание поляризующего токового электрода Counter с потенциальным Ref переведет трехэлектродную ячейку в режим двухэлектродной ячейки. Потенциал при этом будет отрабатываться штатно, но токи будут регистрироваться некорректные, скорее всего заниженные по сравнению с тем, какие ожидалось. Форма ЦВА кривых не будет соответствовать ожидаемой.

Если **перепутать местами потенциальные электроды Ref и Comp**, то для любой ячейки в потенциостатическом режиме потенциал отрабатываться не будет, на вспомогательном электроде окажется любое непредсказуемое напряжение. Для предотвращения таких ситуаций стоит выставить адекватные пределы пользовательской защиты по току в дополнительных атрибутах эксперимента в SmartSoft, так как вероятно ток будет сильно завышен по сравнению с ожидаемым. В гальваностатическом режиме ток будет отрабатываться штатно, но потенциал будет регистрироваться с противоположным знаком (умноженным на минус единицу).

Если **перепутать местами поляризующий Counter электрод и электрод сравнения Ref**. В этом случае прибор попытается приложить непредсказуемое поляризующее напряжение к

электроду сравнения. Если импеданс цепи последнего будет низким (хороший электрод без мостиков), ниже 1-3 кОм, то это может вызвать протекание через него вредного постоянного тока достаточно большой величины и скорее всего испортит его. Если же с ним используются разделительные ключи и мостики, то их сопротивление ограничит этот ток и причиненный вред будет снижен, но все равно длительное (более т 10-60 с) воздействие вероятно исказит собственный потенциал электрода и может вызвать его последующий дрейф, что не позволит нормально с ним потом работать. Рабочий ток ячейки в такой ситуации будет непредсказуем.

Если **перепутать местами электроды Work и Counter** в потенциостатическом режиме, то в зависимости от того, какая используется ячейка и перепутаны ли при этом потенциальные электроды, будут и последствия. Если испытывается химический источник тока по двухэлектродной схеме, то произойдет его переполюсовка (если каждый потенциальный электрод находится со своим токовым), или будет приложено непредсказуемое напряжение и ток (если каждый потенциальный электрод находится на чужом токовом). В жидкостной трехэлектродной ячейке рабочий и вспомогательный электроды поменяются местами (если электрод сравнения подключен правильно, то есть к Ref) и если площадь вспомогательного сильно больше площади рабочего, то в ячейке с неразделенными пространствами это вызовет очень избыточную поляризацию рабочего электрода и может его необратимо испортить. В ячейке с разделенными пространствами плохих последствий почти не будет, так как токи будут сильно заниженными по сравнению с ожидаемыми. В гальваностатическом режиме ток будет отрабатываться штатно, но потенциал будет регистрироваться неправильно. Аварийной ситуации при этом не возникнет.

Резюмируя этот раздел можно дать следующие универсальные советы:

- Проверяйте подключение измерительных проводов после сборки ячейки перед запуском эксперимента.
- Проверяйте состояние мостиков электрода сравнения и периодически сам электрод сравнения (его потенциал и импеданс, описано в других разделах книги).
- Выставляйте адекватные пределы пользовательской защиты, как по току, так и по потенциалу для предотвращения переполюсовки.
- Пользуйтесь защитой (включите ее) от обрыва цепи электрода сравнения в атрибутах эксперимента в управляющем ПО SmartSoft.
- Перед запуском любого эксперимента в любой ячейке запускайте измерение потенциала разомкнутой цепи при помощи кнопки OCV ON (находится в левом верхнем углу SmartSoft), чтобы убедиться в его адекватности.
- При работе с высоковольтными потенциостатами последствия от любых экспериментальных ошибок многократно возрастут и могут быть совершенно фатальными и необратимыми для компонентов ячейки. Не включайте высокое напряжение этих приборов без необходимости (возможно только для SmartStat, больше ни один производитель не предлагает такой опции).

Насыщение выходного напряжения

Бывают ситуации, когда в трехэлектродной ячейке потенциостату не хватает выходного напряжения (максимального поляризующего напряжения), чтобы преодолеть высокое сопротивление в цепи вспомогательного электрода. Чаще всего это происходит из-за соответствующего разделительного крана (или иного разделителя в цепи вспомогательного электрода), либо слишком низкой проводимости электролита. Выглядит это явление так, будто прибор не держит определенные потенциалы. Очень наглядно эта проблема проявляется в режиме ЦВА – в области малых токов развертка линейна, а в области больших токов она насыщается, останавливается, или имеются провалы. Для диагностирования этой и многих других проблем в режимах с развертками, очень полезно при запуске эксперимента выполнить просмотр регистрируемых данных в координатах потенциала от времени, чтобы убедиться в отсутствии нелинейностей, зашумленности, всплеском или иных искажений. Должна наблюдаться идеальная и предсказуемая зависимость.

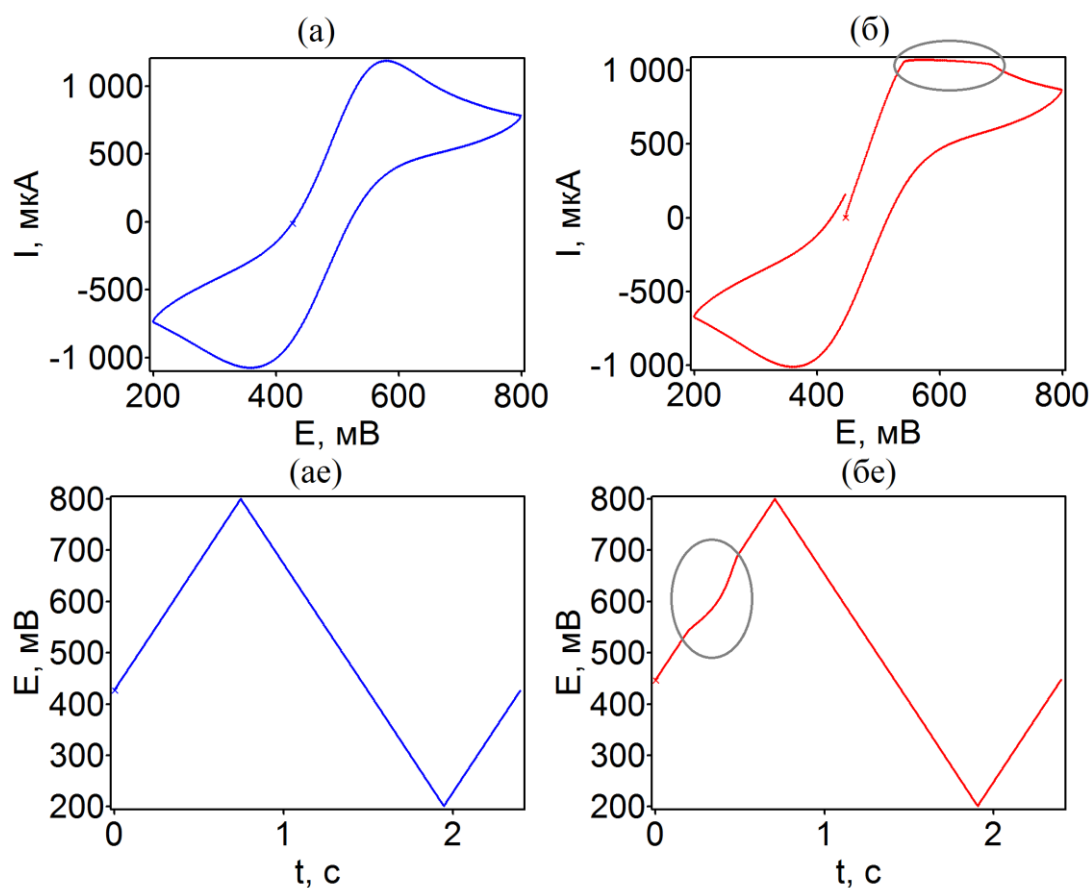


Рис. 1. Вольтамперограмма (а) и зависимость потенциала от времени (ae) в штатном режиме работы. Насыщение по напряжению на вольтамперограмме (б) и на зависимости потенциала от времени (бе).

Для предотвращения этого явления можно рекомендовать следующие решения:

- Выбрать прибор с более высоким выходным напряжением, приняв во внимание, что это потребует более аккуратной работы (в целях безопасности исследователя, и из-за более неприятных последствий экспериментальных ошибок для компонентов ячейки);

- Можно попробовать изменить конструкцию ячейки – увеличить по типоразмеру разделительный кран, следить за прослойкой в нем электролита – нужно чтобы краны можно было легко вращать, но при этом они должны быть зафиксированы, а также они не должны быть сухими;
- Попробовать сменить тип разделителя, например, на пористое стекло вместо крана;
- Снизить рабочие токи, например уменьшив площадь электрода;
- Понизить сопротивление раствора повысив концентрацию фонового электролита;
- Добавить второй вспомогательный электрод, также существенно улучшив равномерность поляризации рабочего электрода с разных сторон, соответственно расположив второй электрод (с противоположной стороны от первого). Второй вспомогательный электрод электрически соединяется с первым.
- Для высоковольтного потенциостата SmartStat проверьте – включено ли высокое поляризующее напряжение или нет в первой вкладке SmartSoft. По умолчанию оно выключено и может быть включено только при новом включении ячейки (его нельзя включить в ходе уже выполняемого эксперимента пока не будет выключена ячейка и не запущен новый эксперимент с обновленным параметром максимума поляризующего напряжения).

Потенциостаты SmartStat лабораторной серии начиная с комплектации «В» позволяют регистрировать напряжение на вспомогательном электроде. Помимо регистрации поляризации вспомогательного электрода, одно из назначений этой функции как раз состоит в том, чтобы отслеживать наличие запаса поляризующего напряжения.

Выбор настроек потенциостата

Помимо собственных настроек выполняемой техники эксперимента, например скорость развертки, максимум и минимум потенциала в методе ЦВА, есть некоторые настройки определенных аппаратных или программных узлов потенциостата, актуальные независимо от выполняемой техники эксперимента. Например, это диапазоны тока и скорость регистрации. Рассмотрим то, как влияет выбор этих настроек на качество эксперимента. Во многом они могут показаться очевидными. Однако для неопытного пользователя будет полезно запомнить внешний вид приведенных рисунков для диагностирования подобных ошибок.

Первая настройка это **диапазон тока**. Его можно задать фиксированным, или автоматическим. На рис. 1 (в) и (г) показаны примеры работы с фиксированными диапазонами тока. На первый взгляд, кривая рис. 1 (в), снятая на фиксированном диапазоне тока 200 мА, кажется приемлемой. Однако, если рассмотреть ее внимательно, то станут видны дискретности АЦП разрядностью 20 бит. Для потенциостатов SmartStat на этом диапазоне тока они равны примерно 1 мкА и они заметны. Потенциостат со стандартным разрешением АЦП 16 бит имел бы еще большую дискретность в 8 мкА. Для нормальной работы такую кривую в любом случае использовать нельзя. На рис. 1 (г) показан утрированный пример плохого выбора диапазона тока 4000 мА. На нем явно

видно дискретность АЦП и такую кривую нельзя использовать ни для чего. Очевидно, в этом случае диапазон тока вообще никак не выбирался пользователем, что можно считать грубой экспериментальной ошибкой.

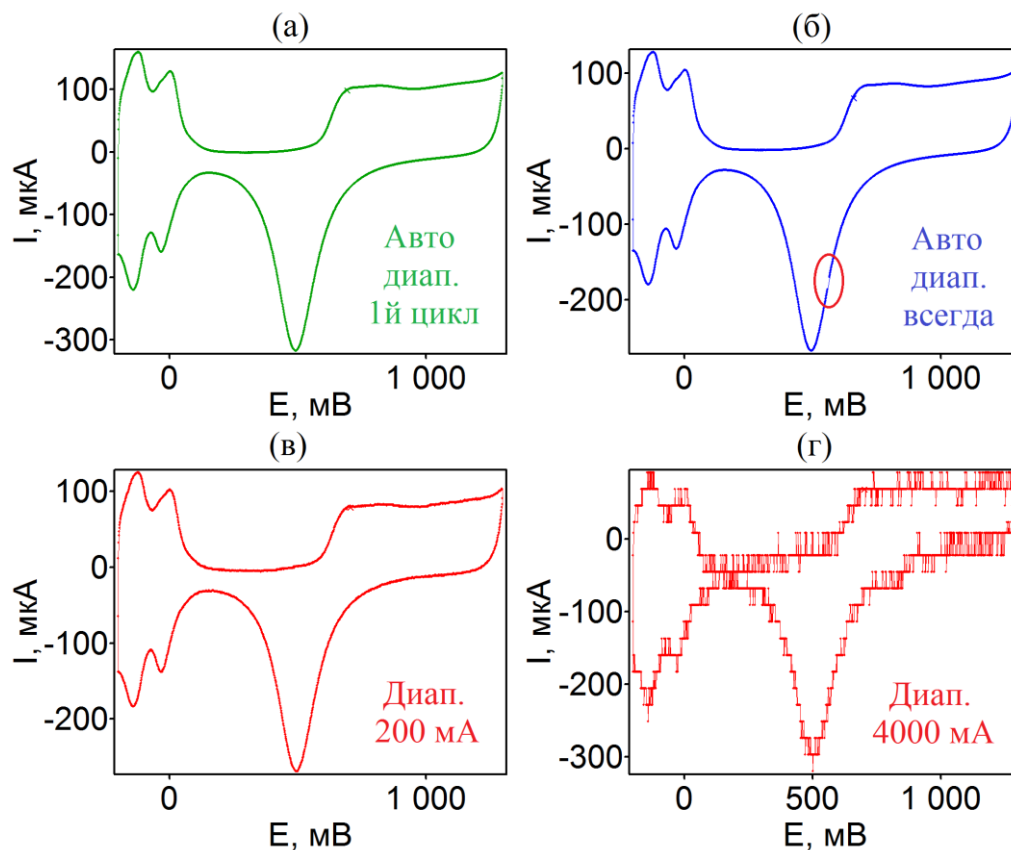


Рис. 2. Примеры ЦВА, снятые с различными настройками диапазонов тока. Скорость развертки 500мВ/с. Второй цикл развертки.

ЦВА кривая рис. 1 (б) была получена с включенным автоматическим диапазоном тока. На ней видно небольшой разрыв в данных, возникший в момент переключения диапазона. Переключение длится 5-10 мс, что требуется для коммутации реле. На большой скорости развертки такие промежутки становятся видны. На низкой скорости менее 50 мВ/с разрыв был бы незаметен. Чтобы исключить разрывы и переключения диапазонов, потенциостаты SmartStat имеют настройку, которая разрешает переключать диапазоны тока только в первом цикле развертки. В этом случае, на первом цикле работы будет подобран подходящий диапазон тока, а все последующие циклы будут зарегистрированы без разрывов.

Функция автоматического диапазона тока разрешает потенциостату SmartStat только одно действие – переход на более тонкий диапазон тока. Переход на более грубый диапазон, в случае возникновения потенциальной угрозы перегрузки на текущем диапазоне, срабатывает всегда независимо от настроек пользователя, так как это единственный способ продолжить эксперимент. Альтернатива, это дожидаться когда на текущем диапазоне тока возникнет перегрузка, получить

искаженные (как бы обрезанные) данные или остановить эксперимент. Ни то не другое не является приемлемым.

Помимо этого, при автоматическом выборе диапазона тока есть возможность задать ограничение – до какого минимального диапазона тока можно переключаться, чтобы потенциостат не уходил на слишком тонкие диапазоны. Это ограничение может потребоваться в нескольких ситуациях:

- Когда работа потенциостата на каком-то очень тонком диапазоне тока может оказаться неустойчивой (хотя обычно устойчивость на более тонких диапазонах возрастает).
- Если используется динамичный режим работы и ожидается, что может произойти резкий скачек тока, который требуется зарегистрировать без разрывов. В этом случае минимально-разрешенный диапазон тока задают таким, чтобы ожидаемый пик тока был полностью в его рамках. Это ограничение не даст прибору перейти на слишком тонкий диапазон тока при малых подготовительных токах.
- В подготовительных стадиях ожидания стационарности перед измерением спектра импеданса. Например, регистрируется спектр импеданса в трехэлектродной ячейке при малом отклонении постоянного потенциала от равновесного. В предварительной стадии потенциостатического достижения стационарных условий, так как постоянный ток низкий, прибор может уйти в наноамперные диапазоны. Последующая же стадия измерения импеданса, чтобы зарегистрировать высокочастотную часть, которая соответствует омическому сопротивлению обычно в несколько Ом, потребует переключения на более грубый диапазон тока, способный точно измерять такие импедансы, то есть на диапазон 20-200 мА. В результате нескольких последовательных переключений диапазонов, будет выполнено несколько кратковременных (менее 5 мс) разрывов цепи, которые всегда имеют место при переключении диапазона тока. Это не улучшит достигнутую стационарность. В данном примере правильнее и гораздо проще воспользоваться длительностью установления в самом режиме импеданса, в ходе которой автодиапазон не используется и переключений не будет. Можно запустить измерение импеданса сразу на подходящем диапазоне 200 мА (наилучший для измерения импедансов в несколько Ом), выставив установление на требуемое время достижения стационарности.
- Похожая ситуация, но с последующим импульсным режимом (в том числе и электроаналитическим), в котором ожидается большой скачек тока, после достижения стационарности при малых токах, в ходе которой возможен потенциальный уход прибора на слишком тонкие диапазоны.
- Самые тонкие диапазоны тока имеют ограниченное аналоговое быстродействие. Чем тоньше диапазон, тем хуже его частотные характеристики. Иногда для обеспечения требуемого быстродействия, может оказаться выгоднее записать ЦВА кривую на более грубом диапазоне, чем требуется. Высокое разрешение SmartStat позволяет отступить в таком случае на один диапазон без какой либо потери качества (в этом случае он станет эквивалентен потенциостату с АЦП 16 бит, которые все еще применяются в большинстве дорогих зарубежных приборов).

Помимо этого, стоит отметить, что на всех диапазонах тока кроме самого старшего, потенциостаты SmartStat обладают перегрузочной способностью в 2.5 Раза. Для диапазонов тока динамический диапазон составляет 200 тысяч раз, тогда как для биполярного сигнала разрядность 20 бит означает размах в 500 тысяч. Отношение в 2.5 раза как раз требуется для обеспечения перегрузочной способности. Она означает, что, например, диапазон тока 20 мА может без искажений и угрозы для себя кратковременно регистрировать токи до 50 мА. Это востребовано в импульсных режимах с быстро меняющимися сигналами. Программное обеспечение SmartSoft предупредит пользователя, если обнаружит выход тока за номинал диапазона.

Также у многих потенциостатов имеется не один, а несколько **диапазонов потенциала**. Он должен соответствовать задаваемым и измеряемым потенциалам. При этом более тонкий диапазон всегда будет обеспечивать более высокое качество регистрации данных и точность. На рис. 3 приведено сравнение качества работы диапазонов потенциала 5 В и 12 В потенциостата SmartStat PS-50 для регистрации ЦВА в очень узком интервале потенциалов двойнослойной области. Обе кривые обеспечивают высокое качество, но для младшего диапазона 5 В наблюдается меньшая шумность, связанная в данном случае с меньшим шагом развертки потенциала (10 мкВ для диапазона 5 В против 26 мВ диапазона 12 В). Для лучшей демонстрации различий, скорость регистрации данных выбрана повышенной, хотя в реальном эксперименте актуальнее была бы более низкая, для дополнительного снижения зашумленности.

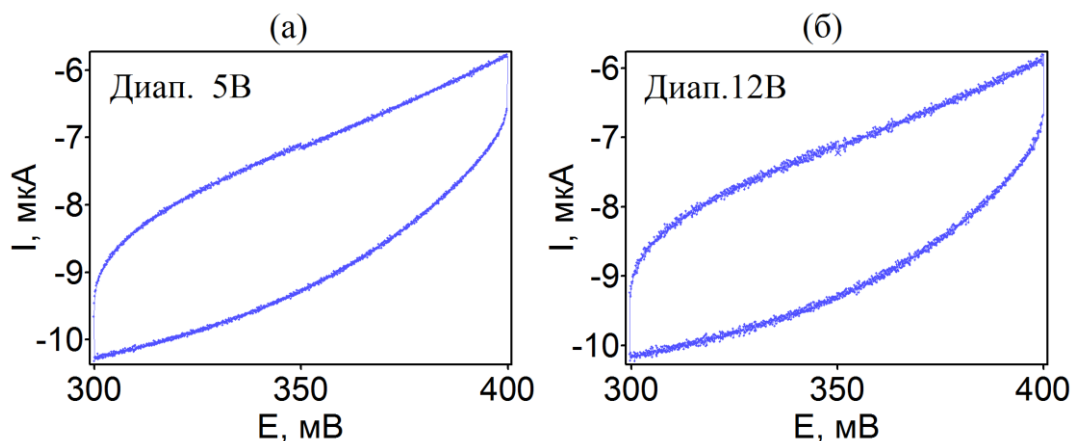


Рис. 3. Применение разных диапазонов потенциала для регистрации ЦВА в двойнослойной области потенциалов, Pt рабочий электрод, скорость развертки 50 мВ/с.

Как и в постоянноточковых методах, потенциостаты, как правило, обеспечивают менее высокое качество работы на грубых диапазонах потенциала и в методе электрохимического импеданса. Поэтому не стоит выбирать диапазон потенциала с запасом.

Помимо всего сказанного, более низковольтные диапазоны потенциала всегда отличаются более высоким быстродействием. Более высоковольтные диапазоны обладают большей

устойчивостью, что можно использовать при работе с высокими сопротивлениями цепей электродов сравнения.

Автоматических диапазонов потенциала не бывает, так как изменения потенциала не столь динамичны, и гораздо более предсказуемы, чем токи в электрохимических системах. Но потенциостаты SmartStat обладают защитной функцией, которая отслеживает потенциально возможные перегрузки по потенциалу на младших диапазонах и автоматически переключает их на более грубый диапазон для продолжения выполнения эксперимента.

Следующий тип настроек это **скорость регистрации данных**. Пользователь может задать ее вручную, если точно знает, какой она должна быть. Однако, это не всегда удобно и очевидно. Для этого существуют автоматические настройки. В стационарных режимах программное обеспечение SmartSoft выбирает автоматическую скорость из расчета 1000 точек данных на один массив (один шаг или один цикл, что соответствует точности-разрешению по времени 0.1%, то есть базовой точности SmartStat). Помимо этого, можно выбрать ускоренный или замедленный вариант автонастройки, которые будут отличаться в 4 раза быстрее (4000 точек), или в 4 раза медленнее (250 точек). Первый вариант рекомендуется для более динамичных сигналов, а второй для экономии памяти прибора и более быстрой прорисовки диаграмм. Также с меньшими скоростями регистрации получают более чистые формы сигналов и кривых из-за большего усреднения.

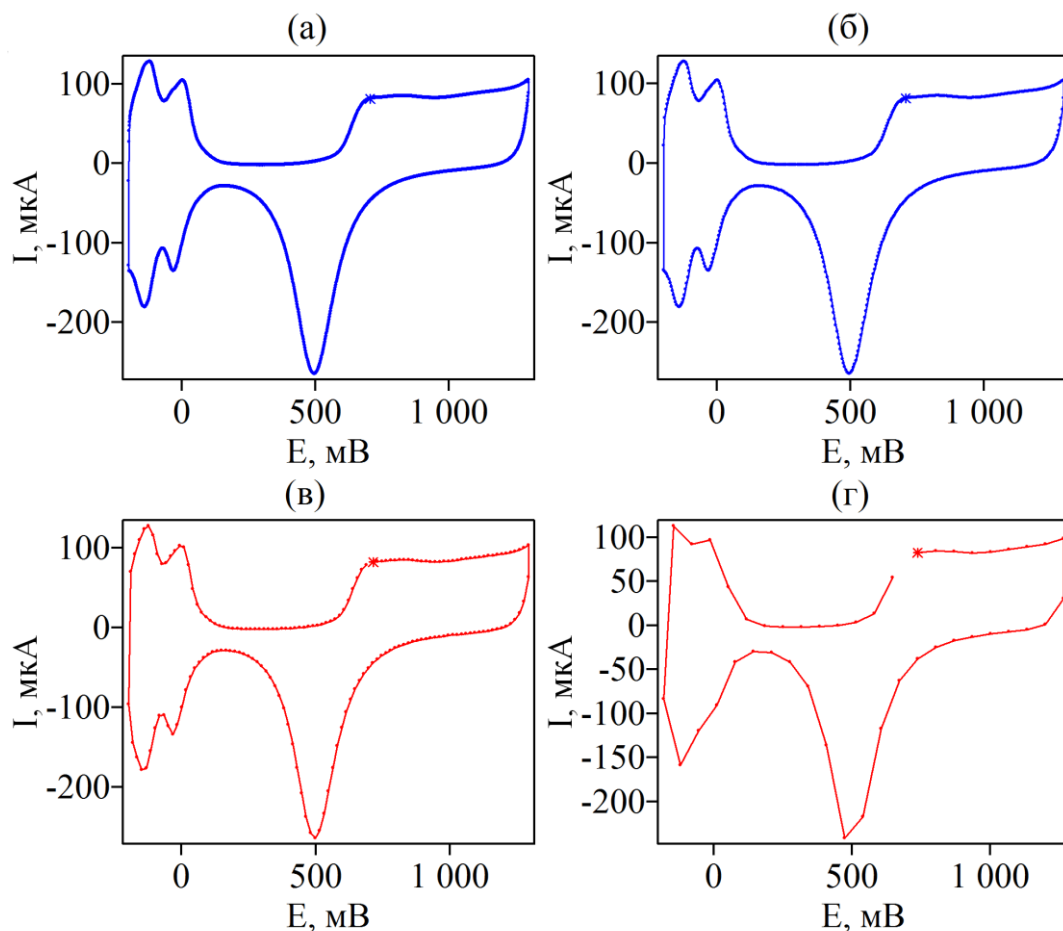


Рис. 4. Примеры ЦВА кривых, снятые на различных скоростях регистрации данных. Скорость развертки 500 мВ/с. (а) – 500 точек/с; (б) – 125 точек/с; (в) – 31 точек/с; (г) – 4 точки/с.

На рис. 4 показаны примеры того, как выбор скорости регистрации влияет на качество записи ЦВА кривых. В режимах с развертками программное обеспечение считает нормой регистрировать одну точку данных на каждые 4 мВ развертки (каждая точка данных будет регистрироваться при приращении потенциала в среднем на 4 мВ). Этой скорости регистрации соответствует рис. 2 (б). В общем случае при этом получается нормальный вид ЦВА кривых.

Но также пользователь может выбрать и вариант более быстрой регистрации, в 4 раза быстрее, как на рис. 2 (а). Такая настройка подходит для более динамичных ЦВА кривых, например, с осаждением металлов или адатомов, для которых регистрируются острые высокие пики. Также повышенная скорость регистрации рекомендуется в тонких экспериментах с хорошо поставленной техникой выполнения и качественным экранированием. В этом случае помехи не будут мешать, а более низкую скорость регистрации всегда легко получить из более высокой усреднением на этапе обработки.

Помимо этого имеется настройка замедленной скорости регистрации, в 4 раза медленнее нормальной. Пример для нее приведен на рис. 1 (в). На первый взгляд может показаться, что все в порядке, но если посмотреть внимательно на пики адсорбции и десорбции водорода, то можно увидеть, что они прописаны грубо. Для этой ЦВА такая настройка не годится. Однако, медленная автоматическая скорость регистрации может быть полезна при измерении двойнослойных кривых, в которых сигналы крайне нединамичны, а токи часто регистрируются зашумленными из-за ступенчатой развертки (актуально для потенциостатов со стандартными ЦАП 16 бит, и сильно менее заметно для 18 бит и практически невозможно обнаружить для 20 бит).

Наконец, в качестве примера грубой экспериментальной ошибки приведен рис. 4 (г), для записи данных которого использована крайне низкая скорость регистрации, совершенно непригодная для работы.

Резюмируя этот раздел, пользователю всегда рекомендуется пользоваться всеми возможными автоматическими настройками прибора, за исключением специальных случаев, когда есть явная необходимость в их отключении из-за обоснованных особенностей проводимого эксперимента. Как видно, неправильное использование даже самого качественного и дорогого потенциостата может привести к очень плохим экспериментальным данным.

Экранирование

Наличие экрана (клетки Фарадея) является обязательным для всех трехэлектродных ячеек. На следующем рисунке приведен пример вольтамперограммы, полученной без использования экрана. Это весьма мягкий случай, обычно уровень наводок и зашумленность данных оказываются гораздо выше, а вольтамперограмма выглядит сильно грязнее и хаотичнее.

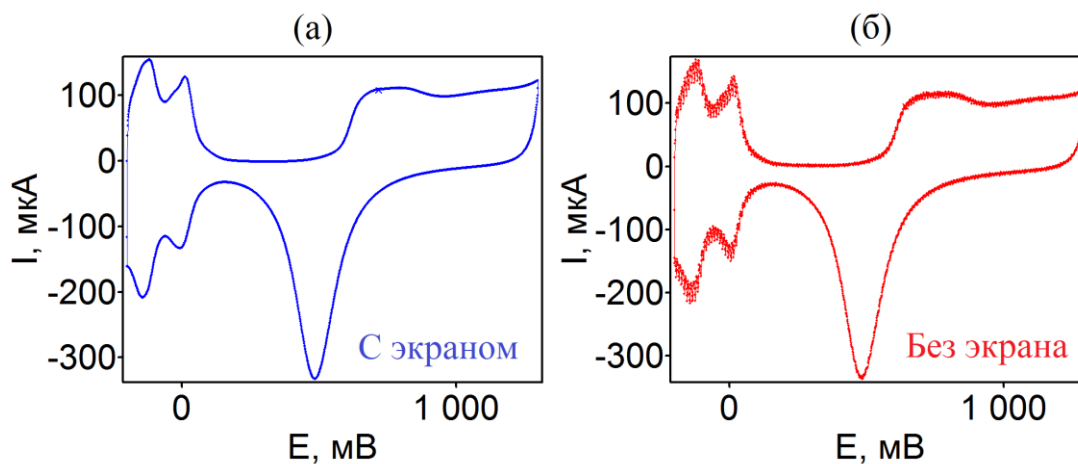


Рис. 5. Примеры ЦВА кривых полученных с применением экранирования (а), и без него (б).

В общем случае, при работе с вольтамперометрическими методами экран необходимо применять всегда, когда в электрохимической ячейке имеется импеданс выше 1 кОм на любом из ее электродов или функциональных участков электролита. В случае жидкостных ячеек с электродами сравнения это условие реализуется всегда для цепи электрода сравнения. Именно она оказывается наиболее сильно подвержена влиянию наводок и помех. При измерении электрохимического импеданса экран рекомендуется при импедансах уже от 10 Ом, так как значительно снижаются по амплитуде обрабатываемые сигналы. При измерении электрохимических шумов экран необходим всегда.

Рассмотрим более детально, что происходит с постоянноточевыми сигналами при наличии наводок и помех.

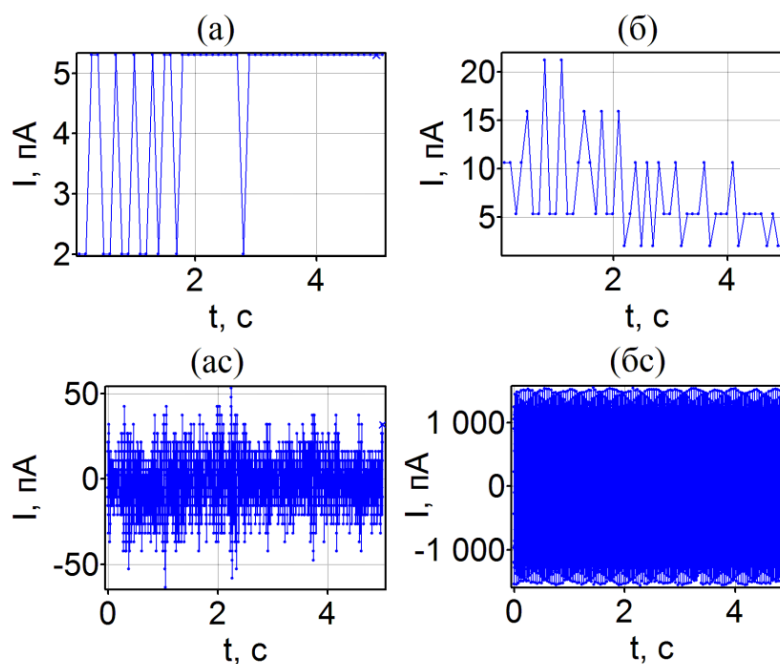


Рис. 6. Измерение высокоомной ячейки в экране (а, ac), а также без экрана (б, bc). (а, б) – скорость регистрации 10 точек в секунду. (ac, bc) – скорость регистрации 2000 точек в секунду.

При работе в экране на низкой скорости регистрации (рис. 6 (а)) наблюдается только дискретность АЦП. Измеряемое значение тока находится на уровне 4-5 пА. Все что можно сделать для улучшения качества эксперимента, это выбрать более тонкий диапазон тока, если таковой имеется. При работе на низкой скорости регистрации (частота АЦП 10 Гц, что ниже частоты наводки 50 Гц) происходит усреднение более высокочастотных наводок (в данном случае 50 Гц) и сигнал представляется максимально чистым. В результате даже при измерении без экрана (рис. 6 (б)) данные выглядят приемлемо, однако среднее значение измеряемого тока составляет около 10 пА, что заметно отличается от данных без наводок.

Наблюдаемая погрешность возникла из-за того, что сигнал без экрана, если рассмотреть его более детально на высокой скорости регистрации (2 кГц, рис. 6 (ас, бс)) при наличии экрана имеет некоторую зашумленность, обусловленную в данном случае несовершенством экрана, а в случае без экрана он представляет собой синусоиду с размахом более 2000 пА. При измерении на низкой скорости регистрации эта синусоида наводки была усреднена с конечной точностью, что и вызвало отклонения от действительного значения, полученного из измерения с экраном.

Подобные явления могут наблюдаться и на несколько порядков более высоких токах (до десятков мкА). Они часто служат причиной недостоверной регистрации ЦВА-кривых, в которых происходят искажения пиков и как следствие их площадей. В разных потенциостатах с разными АЦП (в том числе и разных производителей) эти погрешности будут отличаться. Также, при большой амплитуде наводки, в одной из полярностей может возникнуть насыщение по току максимумом диапазона, которое еще сильнее исказит усредненный сигнал.

Часто из-за наличия наводок, прибор не может перейти на более тонкий диапазон тока для достижения лучшего разрешения. Все это приводит к тому, что площади пиков на ЦВА кривых, а иногда и их формы могут получаться разными на различных приборах. Измерение в экране решит эту проблему. Другой причиной является нелинейность синтеза развертки потенциала, а точнее высота ее ступени, что решается выбором более качественного и профессионального прибора.

В качестве экрана (или клетки Фарадея, Faraday cage) лучше всего использовать специализированное готовое изделие, например экранирующие шкафы Electrochemical Instruments. Помимо выполнения функции экрана, шкаф хорошо организует рабочее место. В нем можно хранить хрупкие компоненты ячейки и электроды. Также он защищает находящуюся в нем ячейку от механических повреждений.

Экранирующий шкаф должен быть соединен с заземляющим разъемом потенциостата. Все потенциостаты SmartStat имеют на своей передней панели разъем «GND», специально установленный для этого. Заземляющий разъем на задней панели предназначен для подключения сигнального заземления при отсутствии или исключении силового заземления розетки 220 В.



Рис. 7. Специализированный экранирующий шкаф Electrochemical Instruments с гибкими неэкранированными токоподводами, терминалом подключения прибора, алюминиевым окном в основании для магнитной мешалки, вводами для шлангов подачи газов и термостата.

Альтернативным и весьма бюджетным решением может стать использование металлической мебели, стальных шкафов для серверной стоечной аппаратуры подходящего размера (можно приобрести в компьютерных супермаркетах), а также более компактных металлических щитков для монтажа электрики (автоматов и счетчиков, они продаются в строительных магазинах). Эти изделия есть самых разных размеров начиная с компактных для малогабаритных ячеек, заканчивая крупными шкафами. Применив небольшие доработки, в них можно установить резьбовую шпильку М12 для организации вертикального штатива. Также во всех этих изделиях необходимо самостоятельно соединить дверцу с корпусом шкафа при помощи провода с клеммами.

Если установить экран нет никакой возможности, то стоит соединить с заземлением прибора штатив, в котором закреплена ячейка. Высококачественного измерения при этом выполнить не удастся, но уровень помех будет заметно снижен нулевым полем штатива (незаземленный штатив наоборот служил антенной для сбора помех).

При проведении измерений в стальном сухом боксе или в металлической тяге, необходимо заземлить бокс или тягу. Для этого необходимо проконсультироваться с их установщиком. Тяга или бокс будут выполнять функцию экрана, а будучи заземленными станут представлять меньшую электрическую опасность. При этом внутри них не должно находиться шнуров питания 220 В и другого неэкранированного оборудования, потенциально являющегося источником помех. Или они должны быть также экранированы.

Настоящий пример использования не рассматривает такие экспериментальные проблемы и ошибки, как падение потенциала на омическом сопротивлении и способы его компенсации. Также не обсуждалось явление возбуждения и специфика конструкций электрохимических ячеек (в частности, особенности правильного расположения электродов). Этим проблемам посвящены специальные и довольно крупные разделы издания, упомянутого в начале этого документа, так как они более сложны и требуют более глубокого рассмотрения и понимания. Здесь же были рассмотрены только базовые особенности электрохимических экспериментов в вольтамперометрических техниках. Многие из них справедливы и для метода электрохимического импеданса, но он имеет также целый ряд специальных тонкостей, которым посвящено еще одно дополнительное издание.

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