

Министерство образования Российской Федерации



УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМ.
А.М.ГОРЬКОГО

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Методическое пособие для студентов и аспирантов
специализации «Химия твердого тела»



Екатеринбург
2000

Методическое пособие подготовлено кафедрой
аналитической химии и отделом перспективных
материалов НИИ ФПМ при УрГУ

Составители: проф. В.М. Жуковский и снс, кхн О.В. Бушкова

Утверждено учебно-методической комиссией химического факультета 4. 09. 2000 года, протокол № 15.

Свойства разнообразных физических, физико-химических, электрохимических и многих других систем удобно изучать путем наблюдения за их откликом на слабое внешнее воздействие. Импедансный метод позволяет это сделать с высокой эффективностью. В последние десятилетия он утвердился в качестве одного из основных методов исследования электрохимических объектов. В сравнении с другими электрохимическими методами, этот метод обеспечивает наивысшую точность для исключительно широкого диапазона частот воздействующего сигнала и дает обширную информацию, как о кинетике электрохимических процессов, так и о свойствах поверхности и объема исследуемого объекта.

Возникновение электрохимического импедансного метода следует отнести к концу прошлого века, когда Варбургом были выполнены исследования диффузионного импеданса, связанного с возникновением нестационарной диффузии при наложении на электрод переменной разности потенциалов.

Теоретическое развитие импедансного метода, прежде всего, было связано с определением емкости двойного электрического слоя и обеспечено научной школой, возглавляемой академиком А.Н. Фрумкиным. Двойной электрический слой в первом приближении рассматривали в виде конденсатора с определенным значением емкости. Основное отличие электрохимической системы от обычного конденсатора состоит в том, что на границе между электродом и раствором помимо процесса заряжения двойного слоя может протекать электрохимическая реакция. Поэтому в общем случае ток I , протекающий через границу электрод — раствор, складывается из двух составляющих: тока заряжения двойного слоя I_c и так называемого фарадеевского тока I_f , связанного с протеканием электрохимической реакции:

$$I=I_z+I_\phi. \quad (1)$$

Соответственно, количество электричества q , подведенное к границе раздела между электродом и раствором, также можно разделить на затраченное на заряднение двойного слоя и израсходованное на электрохимическую реакцию:

$$q=q_s + q_\phi. \quad (2)$$

Протекание электрического тока всегда вызывает изменение гальвани-потенциала p - p Эл-д, которое получило название *поляризации электрода*. Предположим, что току I соответствует поляризация ΔE . Разделив левую и правую части соотношения (2) на ΔE и введя обозначения: $C_{пол.} = q/\Delta E$: $C_{д.с.} = q_s/\Delta E$ и $C_{н.е.} = q_\phi/\Delta E$, получим:

$$C_{пол.} = C_{д.с.} + C_{н.е.}, \quad (3)$$

где $C_{пол.}$ — общая поляризационная емкость электрода; $C_{д.с.}$ — емкость двойного слоя, $C_{н.е.}$ — псевдоемкость, связанная с протеканием электрохимической реакции.

В 1940—1947 гг. П.И. Долиным, Б.В. Эршлером и А.Н. Фрумкиным в Советском Союзе и независимо Дж. Рэндлсом в Англии был разработан метод разделения $C_{пол.}$ на $C_{д.с.}$ и на $C_{н.е.}$. Метод основывался на предположении, что емкость двойного слоя и псевдоемкость реакции независимы, т.е. фарадеевский процесс не изменяет емкости двойного слоя. В течение 20 лет эта точка зрения была общепризнанной, и лишь в 1966—1967 гг. П. Делахей показал, что такое предположение в общем случае неправильно.

Чтобы проиллюстрировать идею Делахея, обозначим через A_i поверхностную концентрацию i -го компонента, участвующего в электрохимической реакции. Протекающий через систему ток I_ϕ является некоторой функцией поверхностной концентрации разряжающегося вещества и потенциала, т.е. $I_\phi = f(A_i, \Delta E)$.

Это соотношение можно переписать в виде $A_i = f_i(I_\phi, \Delta E)$. Поэтому если емкость двойного слоя является функцией не только потенциала, но и концентрации компонента i , что может быть, например, при его специфической адсорбции на поверхности электрода, то

$$C_{д.с.} = f_2(\Delta E, A_i) = f_3(\Delta E, I_\phi) = f_4(\Delta E, C_{н.е.}). \quad (4)$$

Таким образом, фарадеевский и нефарадеевский процессы оказываются взаимосвязанными, а разделение общей поляризационной емкости на емкость двойного слоя и псевдоемкость носит условный характер.

Этот важный вывод следует из зависимости емкости от частоты переменного тока ω . Вполне естественно, что $C_{n.e}$ является функцией ω , так как при низких частотах электрохимический процесс успевает проходить на определенную глубину, а при увеличении ω из-за конечной скорости электродной реакции это условие нарушается. С другой стороны, в связи с очень высокой скоростью процесса заряжения двойного слоя, обычно предполагалось, что $C_{d.c}$ от ω не зависит. Как следует из соотношений (4), эти два предположения в общем случае несовместимы: если $C_{n.e}$ зависит от ω , а $C_{d.c} = f(A_i)$, то и емкость двойного слоя является функцией частоты переменного тока.

Таким образом, представление о независимости фарадеевского и нефарадеевского процессов можно рассматривать лишь в качестве первого приближения, которое выполняется тем лучше, чем меньше зависит емкость двойного электрического слоя от поверхностной концентрации реагирующего вещества.

Реальные, экспериментально исследуемые электрохимические системы, в общем случае являются многомерными, нелинейными, частично необратимыми, большими статистическими системами с распределенными параметрами в макро- и микро масштабе. В них протекают сложные процессы обмена энергии и массы, которые изменяют их параметры и структуры, вследствие чего они способны проявлять себя как нестационарные системы с памятью. Полное исследование таких сложных систем очень затруднительно. Очевидно, для их исследования необходимо ввести некоторые упрощения и постоянно искать методы и средства, как для проверки достоверности рабочих гипотез, так и для коррекции допущенных методических ошибок.

Развитие теории электрохимического импеданса предъявило повышенные требования к измерительной технике. В 70-е годы ознаменовались применением для измерения импеданса цифровых корреляционных анализаторов. Это

привело к повышению точности измерений и расширению диапазона частот. Импедансные исследования нашли широкое применение в области создания новых химических источников тока и разнообразных технических процессов: коррозионных, электрокристаллизации, и др. Последнее стимулировало их автоматизацию. В начале 80-х годов появляются компьютеризированные системы для импедансных исследований, что стало реальной предпосылкой для создания новых информационных технологий анализа экспериментальных данных.

В конечном итоге, развитие техники эксперимента, методов анализа и теории импедансного моделирования привело к качественно новому этапу и к созданию метода, который обобщенно называют *электрохимической импедансной спектроскопией*.

Вводные понятия в теорию измерений на переменном токе.

Поскольку импедансные измерения свойств электрохимических ячеек осуществляются на *a.c.* – синусоидальном, зависимом от времени переменном токе, рассмотрим некоторые базовые понятия, используемые в методе импедансной спектроскопии.

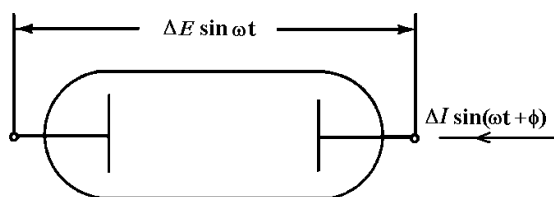


Рис.1. Схема двухконтактной электрохимической ячейки.

Здесь ΔE – напряжение (разность потенциалов), приложенное к электрохимической ячейке, ΔI – ток, протекающий через ячейку.

В общем случае приложенное напряжение E и ток I имеют векторную природу. Для описания связи между E и I в целях удобства вместо системы линейных интегро-дифференциальных уравнений гармонические функции заменяют их фазорами, которые позволяют определить амплитуды вращающихся векторов напряжения и тока, расположенных в комплексных плоскостях (рис.2 и 3).

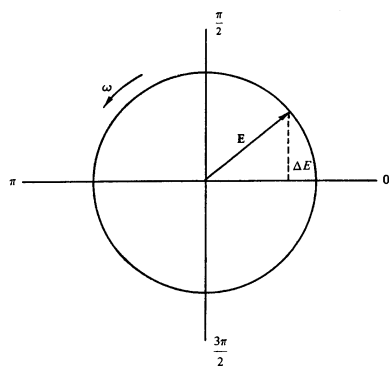


Рис.2 Фазор-диаграмма для переменного напряжения $E = \Delta E \cdot \sin \omega t$.

Здесь ΔE является максимумом амплитуды. Фазор представляет собой вращающийся вектор E .

Выразим синусоидальное напряжение как

$$E = \Delta E \cdot \sin \omega t, \quad (5)$$

где ω является угловой частотой ($\omega = 2\pi f$, а f выражена в Гц), E — текущее (мгновенное) значение величины напряжения, а ΔE — его максимальная амплитуда. Эта величина может быть определена как проекция на нулевую ось полярной диаграммы (рис. 2), где фазор E является вращающимся вектором, описывающим синусоидальные колебания напряжения.

Обычно желательно установить взаимосвязь между напряжением и током в цепи. В большинстве случаев ток также описывается синусоидальной функцией и имеет ту же частоту ω , но отличается от напряжения по амплитуде и фазе (запаздывая или опережая по фазе). Выражение для тока может быть записано следующим образом:

$$I = \Delta I \cdot \sin(\omega t + \varphi). \quad (6)$$

В фазор-представлениях вращающиеся векторы (рис.3) в данном случае на полярной диаграмме различаются на угол φ .

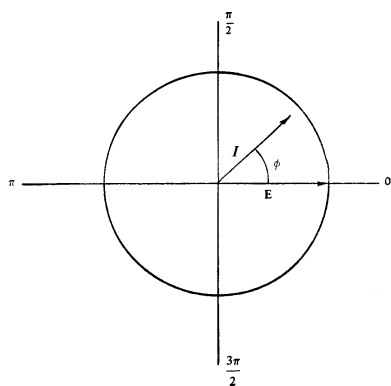


Рис.3. Фазор-диаграмма, иллюстрирующая расхождение фазовых тока и напряжения на фазовый угол φ .

Отклик несложных электрических элементов на приложенное напряжение E может выглядеть подчиняющимся закону Ома, который для индивидуальных сопротивлений R , Ом записывается как

$$I = E/R. \quad (7)$$

Это означает, что в данном случае фазовый угол φ обращается в нуль. Для конденсаторов их емкость C может быть вычислена как отношение потенциала E между его пластинами к заряду q , запасенному на пластинах:

$$q = CE. \quad (8)$$

Дифференцируя по времени, можно перейти к току I :

$I = dq/dt = C(dE/dt)$, или, используя уравнение (5), получим:

$$I = \omega C \Delta E \cdot \cos \omega t. \quad (9)$$

Обозначим выражение $1/\omega C$ символом X_C , который называют емкостным сопротивлением. После подстановки, имеем выражение:

$$I = \Delta E / X_C \cdot \sin(\omega t + \pi/2), \quad (10)$$

которое по форме подобно выражению закона Ома для резистора (7). Однако в последнем случае $1/\omega C$ заменен на X_C , а фазовый угол отличен от нуля и составляет величину $\pi/2$. Фазовый угол положителен, т.е. электрический ток опережает напряжение.

В этой ситуации полезно ввести обозначение с использованием комплексных чисел¹: величины на осях ординат умножаются на $j = \sqrt{-1}$. Ток и напряжение по прежнему остаются фазорами, т.е. вращающимися векторами. Измененное обозначение просто упрощает дефиницию фазора напряжения переменного тока E как

$$E = E \cdot \sin(\omega t). \quad (11)$$

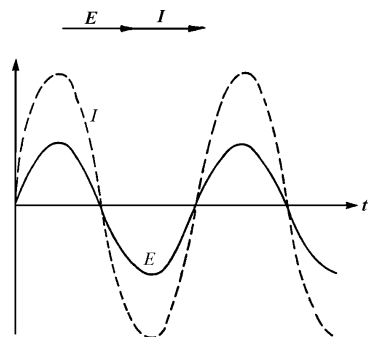


Рис. 4. Эквивалентные представления в форме фазоров и временных зависимостей соотношений между током и напряжением для случая чисто омических цепей, где фазовый угол φ равен нулю.

В математических терминах компоненты фазоров E и I могут быть представлены на диаграммах Арганда с реальным компонентом на оси абсцисс и мнимым компонентом на оси ординат. На рис. 4-5 показаны эквивалентные представления для обоих фазоров и дополнительные зависимости в координатах $I - t$ или $E - t$.

Для случая, изображенного на рис. 5, напряжение измеряется относительно тока для случая, когда фазор имеет фазовый угол $\varphi = \pi/2$. Отсюда можно записать выражение $E = -jX_C I$, (12) которое подобно закону Ома, с комплексным числом $-jX_C$, замещающем сопротивление. Очевидно, что величина X_C обратно пропорциональна частоте и обратно пропорциональна емкости, но измеряется в Омах.

¹ Введение представлений о комплексных величинах вовсе не означает, что в электрической цепи появились какие-то комплексные или мнимые токи. Это преобразование является лишь удобным методом, позволяющим существенно упростить различные математические операции.

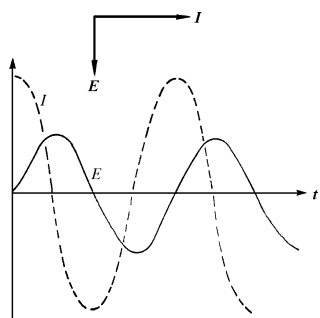


Рис. 5. Эквивалентные представления в форме фазоров и временных зависимостей соотношений между током и напряжением в цепях, содержащих емкостное сопротивление, обнаруживающее фазовый сдвиг на угол φ , равный 90° .

Для омических сопротивлений (резисторов) и конденсаторов, соединенных в серии, сумма потери напряжения на каждом элементе должна суммироваться до значения общей суммы E . Таким образом, используя представление о фазорах, имеем:

$$E = E_R + E_C = I(R - jX_C), \text{ или } E = IZ, \quad (13)$$

где $Z = (R - jX_C)$ называется импедансом.

Ток по фазе не может отличаться от напряжения более, чем на 90° . Однако связь между ними легко может быть получена из диаграммы Арганда (рис. 6). Если фазовый угол обозначается как φ , то

$$\tan \varphi = X_C / R = 1 / \omega RC. \quad (14)$$

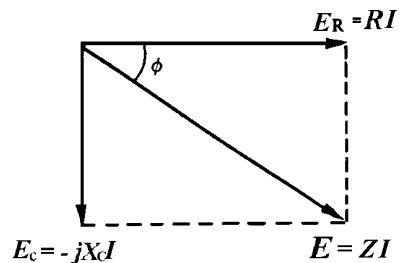


Рис. 6. Фазор-диаграмма для серии резистор – конденсатор, показывающая падение напряжения E , на комбинации резистивной R и емкостной C компонент системы RI и jXI .

Как следствие простоты отношения между комплексным импедансом и E и I , альтернативная диаграмма дает ту же самую информацию в терминах импеданса (см. распечатку на рис.7).

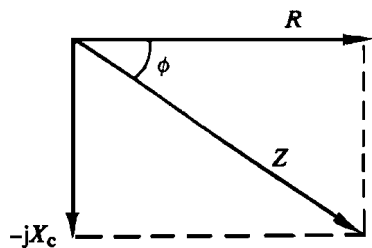


Рис. 7. Арганд-диаграмма, показывающая те же самые отношения, что и на рис.6, но описанные только в терминах импеданса.

Для серий цепей полный импеданс представляет собой векторную сумму реактивных сопротивлений отдельных элементов. И опять, по аналогии с закономерностями для резистивных цепей, полный импеданс для параллельных соединений представляет собой сумму обратных значений импеданса каждого элемента цепи. Количественно определенная величина обратного импеданса $1/Z$, носит название адмиттанс Y . Эта величина часто используется для описания особенностей комбинирования нескольких импедансов. Обобщенное выражение закона Ома в последнем случае может быть записано следующим образом:

$$I = E Y. \quad (15)$$

При использовании векторных обозначений для фазоров, дальнейшее упрощение в формах записи сможет быть достигнуто введением полярных форм:

$$E = E \exp j\varphi, \quad (16)$$

$$I = I \exp j\varphi, \quad (17)$$

$$Z = Z \exp j\varphi, \quad (18)$$

$$Y = 1/Z \exp -j\varphi, \quad (19)$$

Следовательно, адмиттанс Y имеет величину $1/Z$ и тот же самый (но противоположный по знаку) фазовый угол φ .

Измерение импеданса электрохимических ячеек.

При выполнении любых измерений на переменном токе (для него широко используется обозначение *a.c.*), необходимо принимать во внимание ряд важных соображений.

- *Частота измеряемого сигнала.*

Область частот должна быть по возможности наиболее широкой. Идеально для импедансных измерений необходимы 6 – 7 порядков по частоте, т.е. $10^{-2} - 10^5$ Гц.

- *Линейность.*

Если принять во внимание, что скорости элементарных стадий экспоненциально зависят от потенциала, то электрохимические процессы по определению нелинейны. Между тем все наиболее развитые *a.c.* теории сформулированы для линейных приближений. Это означает, что величина амплитуды, возбуждающей сигнал, должна поддерживаться достаточно малой, чтобы система оставалась линейной с хорошим приближением. Допустимые амплитуды варьируются в зависимости от природы исследуемых систем и частоты. Однако в общем случае, величина амплитуды 10 мВ от пика до пика не должна быть превышена без прямых доказательств, что это безопасно. Необходимо знать, не может ли даже этот низкий уровень возмущений создать некоторые проблемы. Нелинейность обнаруживает себя возникновением гармоник на выходящем сигнале измеряемых ячеек, которые могут быть проконтролированы такими приборами, как анализатор спектров, позволяющим зафиксировать наличие гармоник и измерить амплитуды. Рутинным методом является использование осциллографа. Последний позволяет наблюдать за поведением *a.c.* компонентов электрохимической ячейки, фиксируя рост нелинейности в форме видимых возмущений на синусоидальном волновом отклике.

- *Ложные сигналы.*

Известно, что *a.c.* техника склонна к формированию ложных эффектов в результате нарушения режимов измерений. Трудно создать потенциостаты, которые не будут вызывать фазовые смещения при высоких частотах, но все еще сохраняющие

достаточно высокие коэффициенты усиления. Паразитная емкость между заземлением и самими подводными проводами, а также самоиндукция проводников внутри ячейки всегда будут оставаться проблемами при очень высоких частотах.

Тщательность конструирования ячейки может отчасти смягчить возникающие проблемы. При этом необходимо обращать внимание на следующие детали. Если исследуются электродные эффекты на конкретном, т.н. рабочем электроде, то рабочий электрод и электрод сравнения должны быть расположены симметрично, чтобы обеспечивать однородное распределение тока. Если эксперимент выполняется с жидкими электролитами, капилляры Лаггина должны быть размещены близко, но не слишком плотно к рабочему электроду. Следовательно, должно быть минимизировано некомпенсированное омическое сопротивление, но одновременно устранены экранирующие эффекты, которые способны вызвать неравномерности в распределении тока. Предпочтительно, чтобы капилляры были прямыми и короткими. Они не должны быть слишком тонкими или иметь высокое сопротивление. Электрод сравнения должен обладать предельно низким сопротивлением и должен быть буферирован входным импедансом усилителем, присоединенным короткими проводниками, чтобы минимизировать RC - временную константу цепи сравнения.

Случайные электрические помехи или наводки от промышленной частоты, также способны создавать проблемы, поскольку необходимо удерживать от возбуждения измеряемый малый сигнал. Тщательное экранирование ячейки и измерительной цепи всегда будут необходимы для снижения всех перечисленных видов помех до приемлемого уровня.

Несколько типов измерительных инструментов, которые пригодны для измерения электрохимического импеданса, кратко описаны ниже.

Мостик Уитстона

Исторически *a.c.* мостик Уитстона в многочисленных тщательно разработанных формах был наиболее важным прибором, используемым для выполнения фундаментальных *a.c.*

электрохимических экспериментов. В качестве примера одна из мостовых схем изображена на рис. 8.

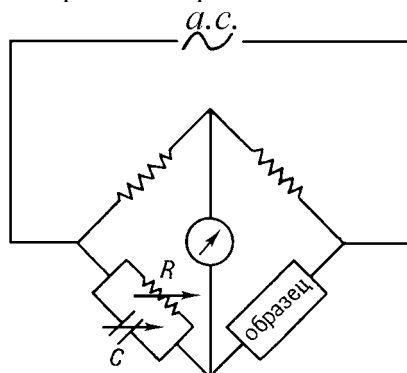


Рис. 8. Простейший мостик Уитстона для измерений R и C .

Типичная электрохимическая ячейка не является пассивным элементом, т.е. она генерирует разность потенциалов или нуждается в приложенной к ней разности потенциалов, чтобы прийти в состояние, соответствующее условиям эксперимента. Сбалансированность моста контролируется *a.c.* детектором, который может быть выполнен в форме комбинированного усилителя и измерителя, осциллографа или в какой-нибудь иной форме чувствительного *a.c.* вольтметра.

Параметры R и C должны уравниваться одновременно, что для моста простейшей формы означает успешное регулирование с последовательным приближением *a.c.* сигнала к минимуму. Это медленный процесс. Последнее подразумевает применимость метода только для статичных или очень медленно изменяющихся систем.

Применение компенсационного метода при измерениях импеданса подразумевает использование простой двухконтактной ячейки, схема которой приведена на рис.9.

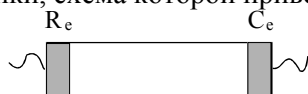


Рис. 9. Схема двухконтактной ячейки. R_e – рабочий электрод, C_e – противоэлектрод измерительной ячейки.

При этом в результате измерений получают серию эквивалентов общего импеданса ячейки, включающую в себя импеданс рабочего электрода, импеданс противоэлектрода, импеданс электролита и, кроме того, импеданс токоподводов, который также необходимо принимать во внимание при анализе результатов измерений. В зависимости от цели измерений, рабочий электрод и противоэлектрод могут быть блокирующими ионный транспорт или обратимыми по какому-либо иону, *участвующему в ионном транспорте в электролите*. В первом случае в результате измерений получают характеристики исследуемого электролита, во втором, помимо них, характеристики электрохимических процессов на границе раздела электрод/электролит. Иногда используется комбинация блокирующего рабочего электрода и обратимого противоэлектрода. Геометрические размеры исследуемого образца и электродов подбираются в соответствии с целями эксперимента и особенностями исследуемых систем.

Компенсационный метод измерений имеет следующие основные недостатки:

- 1) вследствие того, что подбор компенсирующих R и C требует определенного времени, его невозможно использовать для динамических измерений;
- 2) этот метод применим только в ограниченной области частот (не ниже 10 Гц), что не позволяет исследовать низкочастотные процессы;
- 3) можно использовать только двухконтактные ячейки, что вносит дополнительные погрешности в результаты измерений.

Анализаторы частоты отклика

Современная электроника предлагает широкий выбор методов для автоматического измерения импеданса или адмиттанса. Большинство из них на потенциостатическом контроле потенциала рабочего электрода. Вместо компенсации реальной и мнимой части адмиттанса с определением R и C (мостовая схема), измеряется *a.c.* часть тока, проходящая через ячейку.

Из диаграммы Арганда очевидно, что для определения комплексного импеданса необходимы две количественные характеристики. Однако имеются варианты выбора измеряемых величин: либо могут быть измерены общая *a.c.* амплитуда и фазовый угол, или, альтернативно, реальная и мнимая части импеданса. Возможные два метода предполагают использования аппаратуры различного типа. В наиболее общем виде эта аппаратура представлена на рис. 10.

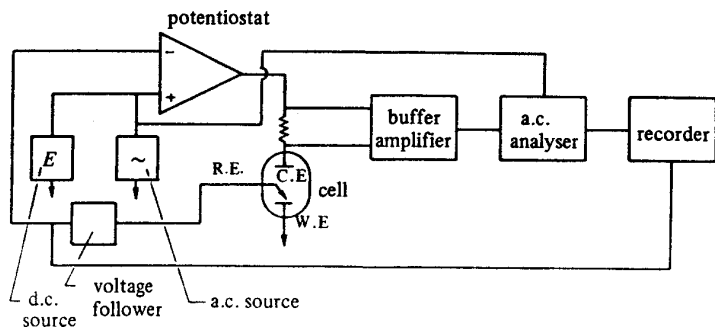


Рис. 10. Общий вид аппаратуры для *a.c.* анализа реакций как функции электродного потенциала.

А.с. анализатор для первого метода включает два разнородных прибора: *a.c.* вольтметр, дающий выходящий, пропорциональный общей амплитуде переменный ток, и измеритель фазового угла. Недавно начали использовать сравнение двух входящих токов: собственно *a.c.* переменного тока и тока сравнения, взятого от синусоидального волнового источника на входе потенциостата. Используя коммутирующую (переключающую) технику, получаем выходной сигнал, пропорциональный фазовой разнице между входящими сигналами, но не зависящий от их величины (рис. 11).

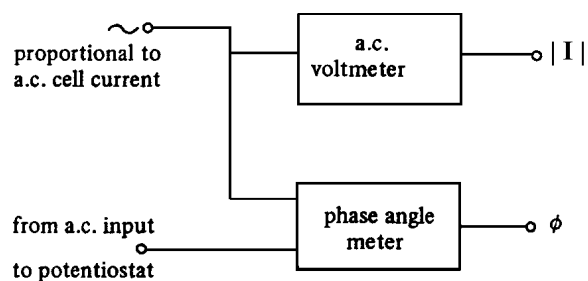


Рис. 11. Анализатор, дающий выходной сигнал, пропорциональный общему переменному току и фазовому углу.

Второй метод использует пару фазово-чувствительных детекторов (p.s.d.s.), которые отличаются только источниками их опорного входного сигнала. Каждый принимает переменный ток ячейки как входящий опорный сигнал, а также один из двух: или входной *a.c.* с потенциостата, или сигнал, измененный на 90° . Отдельные выходные сигналы этих p.s.d.s. пропорциональны синфазной составляющей компонента или 90° (т.е. реактивной составляющей компонента).

Приборы для обоих рассмотренных методов коммерчески доступны или могут быть изготовлены с использованием стандартных операционных усилителей. Нижний частотный предел при использовании p.s.d. техники находится в области от 0,1 до 1 Гц.

Интегратор.

Процесс корреляции синусоидальных колебаний можно описать как перемножение измеряемого сигнала с синусоидальными волнами эталонной кривой возбуждающего сигнала. Результирующий сигнал в этом случае интегрируется в целом ряде циклов эталонных волн до получения отклика, не искажающего гармоник эталонной частоты. Кроме того, случайные помехи компонентов снижаются пропорционально длине периода интегрирования. На практике используют два

эталонных сигнала, которые являются синфазной составляющей и реактивной составляющей по отношению к возбуждающему сигналу. Корреляционное устройство для выходного сигнала выделяет реальную и мнимую часть адмиттанса (рис. 12). Приборы, которые способны выполнять корреляционный анализ, коммерчески доступны. Они также обеспечивают программирование возбуждающего сигнала по амплитуде и частоте в интервале от 10^{-3} до 10^4 Гц. Все функции могут контролироваться внешним компьютером, а выходные сигналы могут иметь как аналоговую, так и численную форму.

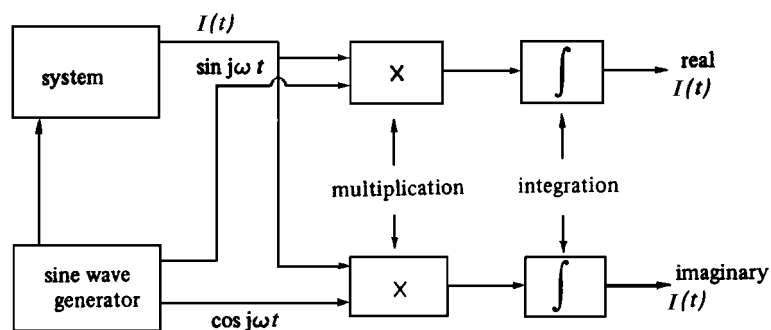


Рис. 12. Схема коррелятора синусоидальных волн, иллюстрирующая процесс перемножения входного сигнала $I(t)$ с эталонными сигналами. Эталонные сигналы являются синфазными или реактивными составляющими по отношению к возбуждающему сигналу. Результирующий сигнал интегрируется через значительное число циклов, что позволяет получить реальную и мнимую часть функции $I(t)$.

Применение аналогового метода измерений в современных приборах позволяет использовать четырехзондовые ячейки в нескольких вариантах, в зависимости от цели эксперимента и особенностей исследуемых объектов (рис. 13).

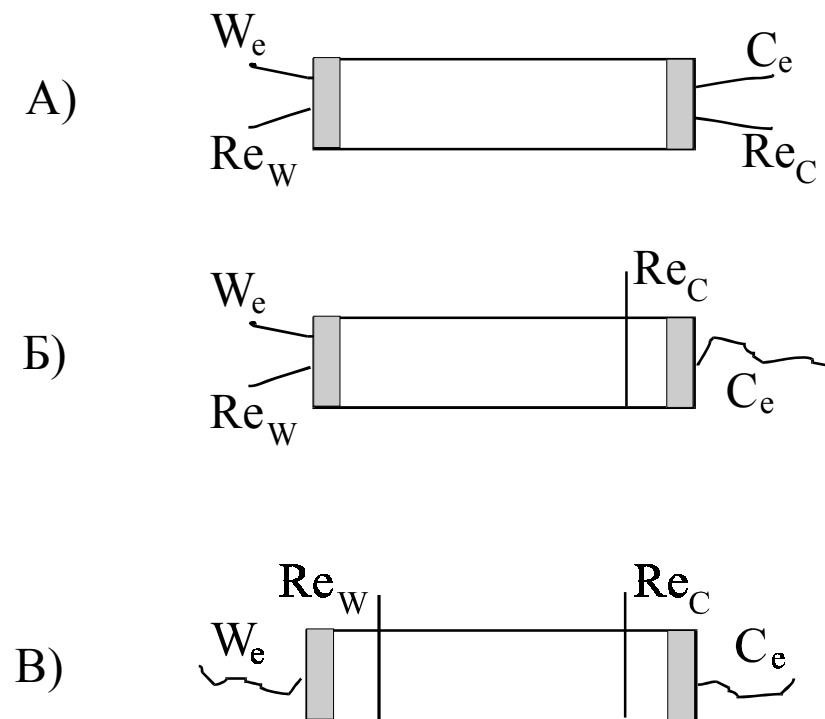


Рис. 13. Варианты использования четырехзондовой измерительной ячейки.

Последовательно рассмотрим возможные варианты:

А) два электрода, четыре зонда. Рабочий электрод (W_e), противозлектрод (C_e) и оба электрода сравнения (Re_w и Re_c)

расположены на торцевых поверхностях образца с известными геометрическими размерами. Это позволяет с высокой точностью определить удельную электропроводность исследуемого вещества. При такой схеме в общий импеданс ячейки вносят вклад процессы на двух границах раздела электрод/электролит.

Б) трехзондовый метод. Рабочий электрод (W_e) и рабочий электрод сравнения (Re_w) расположены на одной из торцевых поверхностей образца, противоэлектрод (C_e) – на другой торцевой поверхности, а противоэлектрод сравнения (Re_c) помещен на некотором расстоянии от нее (достаточном большом, чтобы в этой геометрической области не сказывались процессы, происходящие на соответствующей границе электрод/электролит. В этом случае общий импеданс ячейки включает импеданс электролита (с погрешностью, вносимой вследствие некоторой неопределенности геометрического положения противоэлектрода сравнения Re_c) и импеданс только одной границы раздела электрод/электролит.

В) четырехзондовой метод. Рабочий электрод (W_e) расположен на торцевой поверхности образца, рабочий электрод сравнения (Re_w) – на некотором расстоянии от нее; противоэлектрод (C_e) – на другой торцевой поверхности образца, а противоэлектрод сравнения (Re_c) – на некотором расстоянии от нее. Такая схема расположения электродов позволяет выделить только частотную зависимость процессов, происходящих в электролите, и исключить процессы на границах электрод/электролит. Однако точность определения удельной электропроводности электролита при этом уменьшается.

Во всех вариантах использования четырехзондовой ячейки из общего импеданса ячейки исключается импеданс токоподводов, что повышает точность полученных данных.

Прикладные аспекты импедансной спектроскопии.

Основная проблема измерений проводимости на переменном токе заключается в правильной интерпретации результатов, которая усложняется тем, что *эквивалентная схема ячейки* (т.е. схематическое представление последней в виде комбинации сопротивлений и емкостей), как правило, неизвестна и, по сути, образец с примыкающими электродами представляет собой электрический «черный ящик». Это означает, что величины R и C , найденные при уравнивании моста на какой-либо фиксированной частоте, совсем не обязательно должны соответствовать реальным R и C образца или ячейки. Поэтому необходимо проводить измерения в широком интервале частот и выделять ту область, где измеряемые величины соответствуют объемному истинному сопротивлению образца.

Многие измерения на переменном токе выполнены с применением блокирующих электродов (из золота или платины). В этом случае не происходит разряда ионов или других реакций на границе электрод — электролит и, следовательно, эта граница может быть эквивалентно представлена как емкость двойного слоя $C_{д.с.}$, типичная величина которой составляет $1 \cdot 10^{-6}$ Ф/см². Емкость двойного слоя последовательно соединена с сопротивлением образца. В поликристаллических материалах общее сопротивление образца представляет собой сумму объемного сопротивления зерен $R_{об.}$ и сопротивления границ зерен $R_{г.з.}$ (рис. 12). $R_{г.з.}$ шунтировано емкостью границ зерен $C_{г.з.}$, величина которой обратно пропорциональна толщине межзеренного граничного слоя.

Емкость плоского конденсатора определяется выражением,

$$C = \epsilon \epsilon_0 A d^{-1} \quad (20)$$

Здесь A — площадь обкладок, d — расстояние между ними, ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость вакуума, равная $8,85 \cdot 10^{-14}$ Ф/см, ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость среды, заполняющей пространство между обкладками. Обычно $C_{г.з.} = 10^{-9}$ Ф = 1 нФ, тогда как сопротивление границ зерен трудно характеризовать типичной величиной. Как правило, удельное сопротивление (т.е. сопротивление, отнесенное к единичной

длине) границ зерен больше, чем объемное сопротивление кристалла, но так как границы зерен могут быть на несколько порядков тоньше самих зерен, то в действительности $R_{г.з.}$ может быть и меньше, чем $R_{об.}$ Величины сопротивлений $R_{об.}$ и $R_{г.з.}$ почти всегда сильно зависят от температуры, тогда как для емкостей эта зависимость не характерна. Объемное сопротивление $R_{об.}$ шунтировано объемной емкостью $C_{об.}$ (рис. 12), связанной с геометрической емкостью² образца (или ячейки) C_o и диэлектрической проницаемостью твердого электролита соотношением

$$\varepsilon = C_{об.}/C_o \quad (21)$$

Применяя представления и термины, принятые для диэлектриков (например, термин «диэлектрическая проницаемость») к ионным проводникам, следует делать это осторожно. Заметим, что две сравниваемые группы веществ имеют отличные электрические свойства. Диэлектрическая проницаемость твердых электролитов характеризует их, когда отсутствуют перемещения ионов на большие расстояния. Экспериментально величина ε может быть найдена из измерений на переменном токе, если частота настолько велика, что направление приложенного электрического поля меняется прежде, чем ионы смогут значительно сдвинуться с места. Таким образом, как и в обычных диэлектриках, величины ε и $C_{об.}$ связаны с поляризацией атомов и электронов. Типичные значения ε лежат в интервале от 5 до 20. Если принять геометрическую постоянную ячейки³ равной 1, то $\varepsilon = C_{об.}/\varepsilon_o$, откуда $C_{об.} \approx 10^{-12}$ Ф (≈ 1 пФ).

Если твердый электролит характеризуется значительным вкладом электронной проводимости, то в эквивалентной схеме ячейки это отражают, включая параллельно контуру электронное сопротивление $R_э$. Если электронное сопротивление достаточно мало, оно может закорачивать весь контур, включая емкость двойного слоя на границах электрод — электролит. Однако в большинстве твердых электролитов ($R_э \gg R_{г.з.} + R_{об.}$) и в таких

² C_o — геометрическая емкость ячейки, она тождественна емкости ячейки с тем же расположением электродов, «заполненной» вакуумом.

³ Т.е. произведение $A \cdot d^{-1}$ в формуле для емкости плоского конденсатора.

случаях закорачивание электронным сопротивлением можно не принимать во внимание.

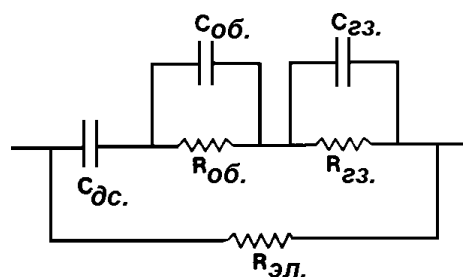


Рис. 14. Эквивалентная схема для поликристаллического твердого электролита.

Моделирование процессов в ячейках с твердыми электролитами требует построения сложных эквивалентных схем, типа приведенной на рис. 14. Основная задача исследования при этом сводится к построению эквивалентной схемы, адекватно отражающей электрохимические процессы в ячейке, а также к расчету различных омических и емкостных параметров этой схемы. При проведении измерений по мостовой схеме на постоянной частоте можно получить лишь результирующие значения R и C ячейки, отражающие в обобщенном виде всю совокупность происходящих процессов. Более полную информацию можно получить, при изучении частотных зависимостей R и C . Теоретические основы этого метода кратко изложены выше.

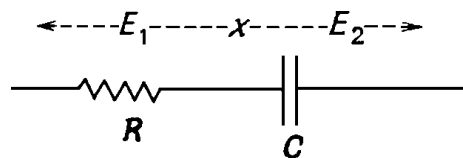


Рис. 15. Последовательное соединение сопротивления и емкости.

При последовательном соединении сопротивления и емкости (рис. 15), величины E_1 и E_2 представляют собой

соответствующие падения напряжения. Полное падение напряжения в цепи E складывается из падений на двух участках:

$$E = E_1 + E_2.$$

Емкостное сопротивление – уравнения (12 –14), является мнимой величиной, так как содержит множитель j . Это означает, что между синусоидальным напряжением и током имеется сдвиг по фазе на 90° , (ток опережает напряжение на 90°). Следовательно, полное сопротивление Z (*импеданс*) цепи определяется выражением

$$Z = R + \frac{1}{jC\omega} = R - \frac{j}{C\omega} \quad \text{или}$$

$$\mathbf{Z} = Z' - jZ'' \quad , \quad \text{где } Z' = R, \quad Z'' = 1/\omega C \quad (22)$$

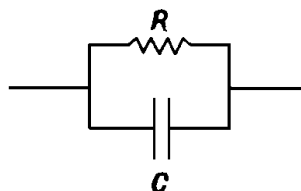


Рис.16. Параллельное соединение сопротивления и емкости.

При параллельном соединении R и C (рис. 16), складывая обратные величины омического и емкостного сопротивлений, рассчитывают обратную величину импеданса $Y = 1/Z^* = (1/R) + jC\omega$, называемую *адмиттансом* цепи. Так же как импеданс, он разделяется на действительную и мнимую части:

$$\mathbf{Y} = Y' + jY'' \quad , \quad (23)$$

где $Y' = 1/R$ и $Y'' = C\omega$.

Импеданс для схемы, изображенной на рис. 14, можно представить как обратную величину адмиттанса:

$$\mathbf{Z} = (Y)^{-1} = [(1/R) + jC\omega]^{-1} = R/(1 + j\omega RC) =$$

$$= \frac{R(1 - jRC\omega)}{(1 + jRC\omega)(1 - jPC\omega)} = \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} - R \frac{jRC\omega}{1 + (RC\omega)^2} \quad (24)$$

Откуда

$$Z' = \frac{R}{1 + (RC\omega)^2} \quad \text{и} \quad Z'' = R \frac{RC\omega}{1 + (RC\omega)^2}$$

Формулы для вычисления импеданса и адмиттанса могут быть выведены для любого сочетания омических сопротивлений и емкостей, однако сложность этих соотношений резко возрастает с увеличением числа составляющих RC-элементов. Эквивалентная схема, моделирующая электрическое поведение монокристалла твердого электролита с двумя блокирующими электродами (рис. 17), характеризуется импедансом Z^* и адмиттансом A^* , которые могут быть вычислены по формулам:

$$Z = \left(\frac{1}{R} + jC_1\omega \right)^{-1} + \frac{1}{jC_2\omega} \quad (25)$$

$$Y = \left[\left(\frac{1}{R} + jC_1\omega \right)^{-1} + \frac{1}{jC_2\omega} \right]^{-1} \quad (26)$$

В качестве примера ниже приведены годографы для различных эквивалентных схем.

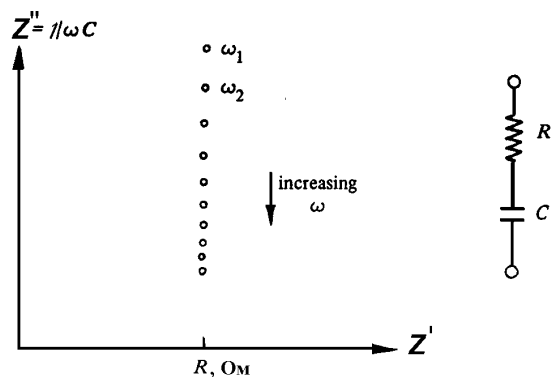


Рис. 17. Импеданс ячейки с последовательным соединением R и C .

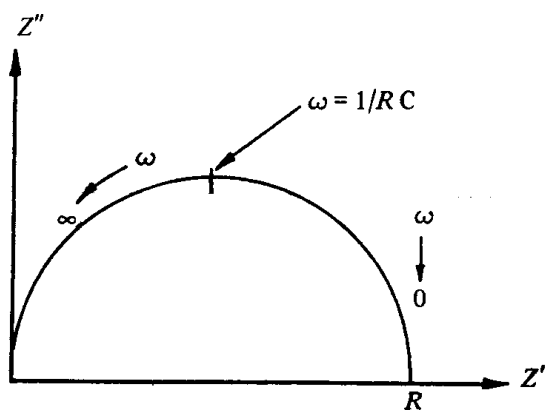


Рис.18. Импеданс для параллельного соединения сопротивления и емкости (см. схему на рис. 16).

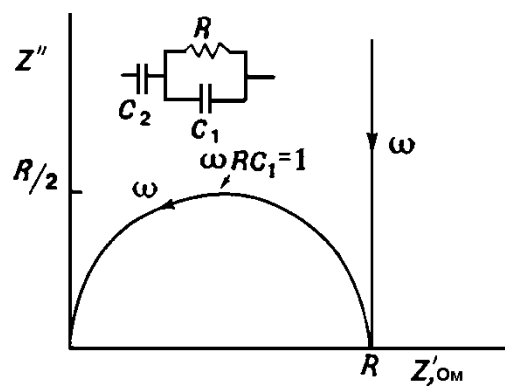


Рис. 19. Импеданс и эквивалентная схема ячейки из твердого электролита с блокирующими электродами без учета сопротивления границ зерен.

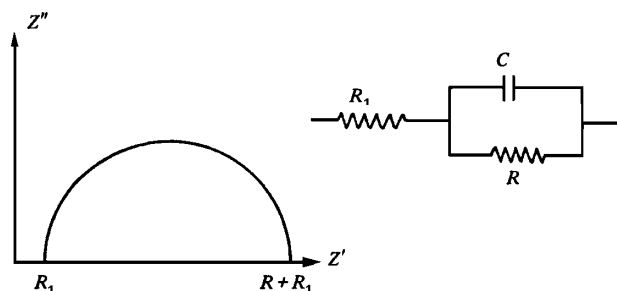


Рис. 20. Импеданс и эквивалентная схема ячейки с последовательным соединением сопротивлений и наличием параллельной емкости.

Значительно более сложные эквивалентные схемы необходимы для описания систем, где электроды хотя бы частично не являются блокирующими. Под воздействием переменного тока в приэлектродном пространстве образуется зависящий от времени (от частоты смены направления тока) диффузионный слой. Процессы окисления-восстановления на поверхностях электродов связаны с диффузионной доставкой/отводом ионов из или в объем раствора. В этом случае дополнительно возникает т.н. импеданс Варбурга, обозначаемый специальным символом W , который подразумевает последовательное соединение сопротивления R_D и емкости C_D , зависящих от частоты ω .

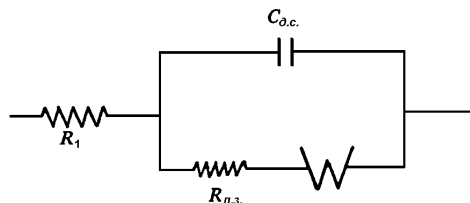


Рис. 21. Эквивалентная схема для электрода с емкостью двойного слоя $C_{д.с.}$, и некомпенсированным сопротивлением раствора R_1 . Сопротивление реакции складывается из сопротивления переноса заряда $R_{н.з.}$ и импеданса Варбурга W .

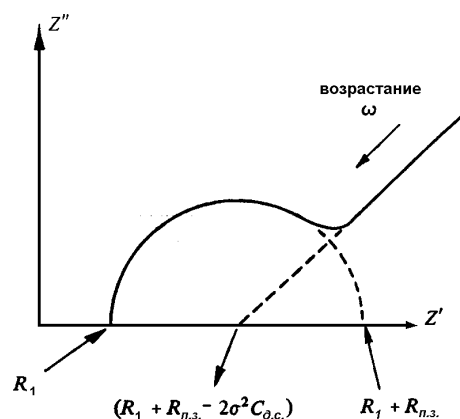


Рис. 22. Импедансная диаграмма для эквивалентной схемы на рис. 21.

В данном случае полуокружность имеет центр $Z' = R_l + R_{n.z.}/2$ с радиусом $R_{n.z.}/2$. График в целом демонстрирует как наличие кинетического контроля (полуокружность), так и диффузионно контролируруемую область (прямая линия с единичным наклоном). Вид диаграммы может изменяться в зависимости от исследуемой системы и режима измерений. В пределе на графике фиксируется только одна из двух рассмотренных областей.

Еще одним примером, иллюстрирующем сложность интерпретации результатов импедансных измерений как функции режима измерений, являются исследования системы LiSCN – полиэтиленоксид (ПЭО). Теоретические оценки трансформирования эквивалентных схем в зависимости от частоты переменного тока и вариаций условий эксперимента были выполнены Р. МакДональдом. Измеряемая ячейка имела вид: Li|раствор LiSCN в ПЭО|Li. Диапазон частот $10^{-4} - 10^5$ Гц. Диапазон температур 20 – 170°C.

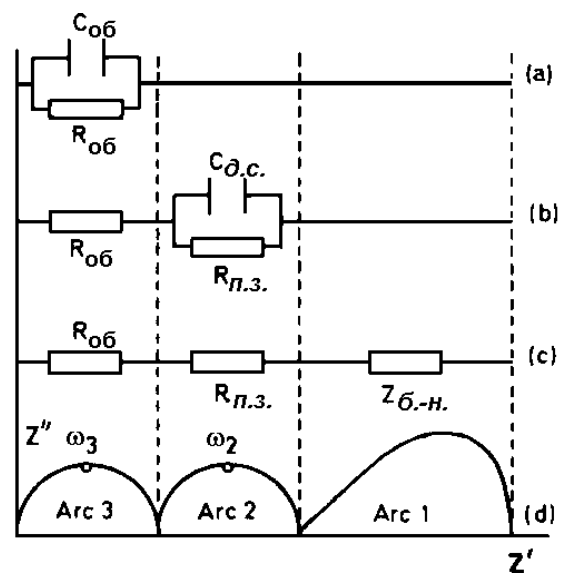


Рис. 23. Эквивалентные схемы для различных частотных диапазонов:

- (a) – высокая частота;
- (b) – средняя частота;
- (c) – низкая частота;
- (d) – общий импедансный график, включающий все три дуги.

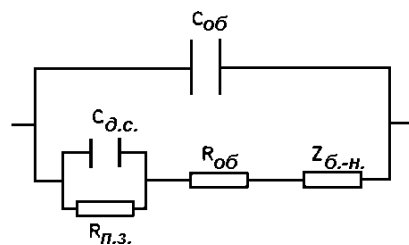


Рис. 24. Общая эквивалентная схема для ячейки с реакционно-способными электродами.

Рассмотрим частные случаи теоретического анализа Росса МакДональда (рис. 23).

(а) При очень высоких частотах регистрируется объемная (геометрическая) емкость $C_{об}$, которая шунтируется проводимостью электролита (сопротивление электролита $R_{об}$). Электронная проводимость электродов соединена с проводимостью электролита через емкость двойного слоя. Какой-либо перенос носителей заряда через границу электрод-электролит полностью отсутствует.

(b) В области средних частот влияние геометрической емкости более не сказывается. Импеданс двойного слоя возрастает, что позволяет обеспечить значимость переноса заряда в электродной реакции. Эта область частот, следовательно, может быть представлена объемным сопротивлением $R_{об}$, соединенным с параллельной комбинацией сопротивления переноса заряда $R_{н.з.}$ и емкостью двойного электрического слоя. Пара $R_{н.з.}$ $C_{д.с.}$ ответственна за возникновение полуокружности 2.

(с) При очень низких частотах количество заряда, перенесенного реакцией на электроде в течение полуцикла изменения направления тока, достаточно для создания концентрационного градиента в электролите. На импедансной диаграмме этому соответствует линейная часть дуги 1, имеющая единичный наклон. При еще более низких частотах могут возникнуть концентрационные волны и квазистабильные профили, зависящие от толщины электролита. Это приводит к тому, что импеданс ячейки возвращается на реальную ось Z' .

Р. МакДональд проанализировал ситуацию, когда в ячейке имеется блокирующий электрод по одному иону и не блокирующий электрод по другому иону. Возникающий при этом (при низких частотах) импеданс $Z_{б.-н.}$ позволяет получить новую информацию. В частности, ширина дуги 1, $Z_{б.-н.}(0)$, эквивалентна $R_{об} \mu_2/\mu_1$, где μ_1 – подвижность иона, принимающего участие в электродной реакции, а μ_2 – подвижность другого иона. Когда участвующие в реакции электроды являются обратимыми, $Z_{б.-н.}$ дает простое выражение:

$$Z_{б.-н.} = R_{об} \frac{\mu_2}{\mu_1} \frac{tg\alpha}{\alpha}, \quad (27)$$

где

$$\alpha^2 = \frac{j l^2 2\pi\omega}{D_c} \quad (28)$$

Здесь l – толщина электролита, а D_c – коэффициент диффузии растворенной соли. Из записанных соотношений видно, что когда α обращается в нуль, $Z_{\delta-n}$ принимает значение $Z_{\delta-n}(0) = R_{об} \mu_2/\mu_1$. Так как α пропорциональна l^2 , это устойчивое состояние может быть достигнуто при разумно низких частотах и очень тонких пленках электролита.

Число переноса t_1 в одно-одно валентных электролитах рассчитывается по уравнению

$$t_1 = \frac{\mu_1}{\mu_1 + \mu_2} = \frac{1}{1 + \mu_2/\mu_1} \quad (29)$$

Число переноса t_1 может быть выражено через измеряемые величины $R_{об}$ и $Z_{\delta-n}(0)$:

$$t_1 = \frac{1}{1 + \{ [Z_{\delta-n}(0)] : R_{об} \}} \quad (30)$$

Из уравнений (27) и (28) величина D_c может быть найдена, если все другие необходимые величины количественно известны. Это наиболее легко можно сделать для больших значений α , где $\text{tg } \alpha = 1$. Отсюда получаем уравнение:

$$D_c = \left\{ \frac{\text{Re } Z_{\delta-n}}{Z_{\delta-n}(0)} l \right\}^2 4\pi\omega, \quad (31)$$

где $\text{Re } Z_{\delta-n}$ – реальная часть Z' при частоте ω . Характеристические частоты ω_3 и ω_2 , указанные на рис. 23, могут быть отнесены к компонентам RC-пар:

$R_{об} C_{об} \omega_3 2\pi = 1$ и $R_{н.з.} C_{\delta.c} \omega_2 2\pi = 1$. Если определены ω_3 и ω_2 , отсюда могут быть определены емкости $C_{об}$ и $C_{\delta.c}$. В свою очередь $C_{об}$ связана диэлектрической постоянной полимерного комплекса соотношением:

$$C_{об} = (\varepsilon \cdot A) l^{-1}, \quad (32)$$

где A – площадь поперечного сечения электролита.

Для сравнения теории с практикой, на рис.25 приведены результаты экспериментальных измерений, выполненных на системе LiSCN – ПЭО при трех температурах.

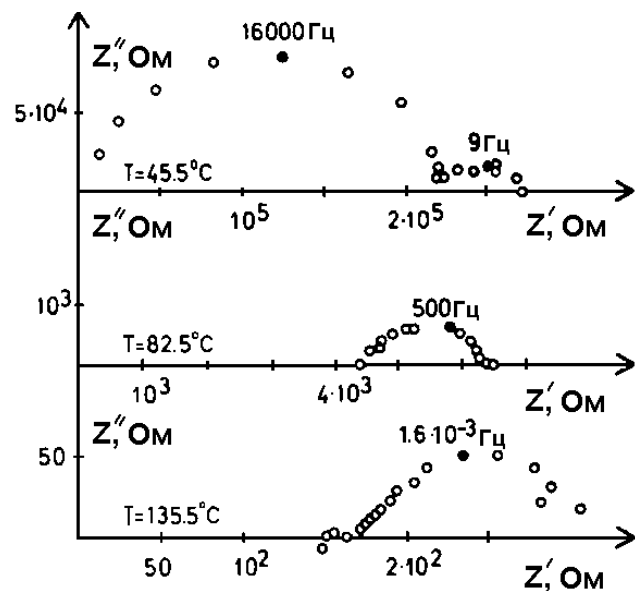


Рис. 25. Экспериментально полученные импедансы при трех различных температурах: $T = 45,5^{\circ}\text{C}$; $82,5^{\circ}\text{C}$; $135,5^{\circ}\text{C}$.

Электролит готовили из ПЭО, с молекулярной массой $4 \cdot 10^6$, и тщательно очищенной и высушенной соли LiSCN. Были взяты навески 1,158 г ПЭО и 0,38 г LiSCN, которые растворяли в осушенном ацетонитриле. Далее растворы выливали на тефлоновые подложки и тщательно высушивали в сухом вакуумном боксе. Полученные пленки имели следующие характеристики: один см^2 пленки весил 13,6 мг, имел толщину 115 мкм, плотность $1,19 \text{ г/см}^3$ и концентрацию лития – 4,5 моль/л. Литиевые металлические электроды имели диаметр, равный 7

мм. Т.е. поверхность контакта электрод-электролит составляла $0,38 \text{ см}^2$.

При $45,5^\circ\text{C}$ две полуокружности соответствуют объемной (геометрической) емкости, шунтированной объемным сопротивлением электролита (дуга 3 на рис. 23), и комбинации емкости двойного слоя с сопротивлением переносу заряда.

При несколько более высокой температуре $82,5^\circ\text{C}$ сопротивление электролита уменьшается, и характеристическая частота, присущая дуге 3, выше, чем применяемая в эксперименте. К тому же уменьшение сопротивления по переносу заряда увеличивает область частот, соответствующих полуокружности от 9 до 500 Гц.

При $135,5^\circ\text{C}$ сопротивление переносу заряда почти пропадает, но хорошо видна дуга соответствующая диффузионному процессу (дуга 1 на рис. 23).

В конечном итоге из зависимостей, представленных на рис. 23, может бы получен расчетным методом значительный объем разнообразной полезной информации.

Заключение

Из изложенного следует, что импедансная спектроскопия играет колоссальную роль в электрохимических и материаловедческих исследованиях, точнее во всех без исключения исследованиях, где имеют место явления переноса заряда, явления на межфазных границах, специфическая адсорбция, процессы окисления-восстановление и многое другое. Несомненно, что с появлением современных измерительных систем, совмещенных с персональными компьютерами и средствами автоматизации эксперимента, возможности импедансной спектроскопии возрастают многократно.

Однако всегда необходимо принимать во внимание исключительную сложность исследуемых систем, способных обнаруживать самые разнообразные отклики в зависимости от природы образца и совокупности параметров эксперимента.

Как бы не совершенны были измерительные приборы, решающая роль принадлежит самому экспериментатору. Именно он гарантирует адекватность интерпретации и несет за нее ответственность.

Литература

1. Вест А. Химия твердого тела. Теория и приложения, т.2. «МИР», М., 1988.
2. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. «Наука», М., 1973.
3. Гуревич Ю.А. Твердые электролиты. «Наука», М., 1986.
4. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. «Высшая школа», М., 1975.
5. Делахей П. Двойной слой и кинетика электродных процессов. «Химия», М.-Л., 1967.
6. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. «Наука», М., 1991.
7. Укше Е.А. Синтез электрохимических цепей переменного тока. М., ВИНТИ, 1974, с. – 80.
8. Укше Е.А., Букун Н.Г. Твердые электролиты. «Наука», М., 1977.
9. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. Изд-во МГУ, М., 1952.
10. Instrumental Methods in Electrochemistry. Ellis Horwood Limited Publishers, Chichester, 1985, pp. 443.
11. Gabrielli C. Identification of electrochemical processes by frequency response analysis. Farnborough. 1980.
12. Gabrielli C. Use and application of electrochemical impedance techniques. Farnborough. 1990.
13. Impedance spectroscopy (emphasis solid materials and systems)/ Ed. J. Ross Macdonald. N.Y., Wiley. 1988.

The research described in this publications was made possible in part by Award No.REC-005 of the U.S. Civilian Research & Development Foundation for the Independent States of the Former Soviet Union (CRDF).

**ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ
ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Методическое пособие для студентов и аспирантов
специализации «Химия твердого тела» химического
факультета.

Компьютерный набор и компьютерная верстка
В.М. Жуковский

ЛР № 020257 от 22.11.96

Подписано в печать 6.9.2000. Формат 60x84 1/16

Бумага офсетная.

Уч.-изд.л. 2,1. Усл. печ. л. 2,05. Тираж 50 экз.

Уральский государственный университет им.

А.М.Горького.

620083, Екатеринбург, пр. Ленина, 51.

Типолаборатория УрГУ. Екатеринбург, пр. Ленина, 51.