

Навчальний посібник

Першина К.Д., Каздобін К.О.
*Спектроскопія імпедансу
електролітичних матеріалів // К:
Освіта України, 2012, 224 с.*

Вперше в Україні

Попередники:

Графов Б.М., Укше Е.А. *Електрохімічні цепи
переменного тока.* «Наука», М., 1973, 128 с.

Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б.,
Елкін В.В. *Електрохімічний імпеданс // М.:*
Наука, 1991, 248 с.

Сфери застосування спектроскопії електрохімічного імпедансу

- Електродні процеси
- Електроліти (водні, неводні, розплавлені, тверді)
- Електроаналітичний контроль
- Геологія, геофізика (землетруси, зсуви)
- Біологія, біохімія (мембранний перенос)
- Медицина
- Харчова промисловість

ЗМІСТ

- Етапи розвитку теорії електрохімічного імпедансу
- Змінний струм і його основні характеристики
- Спектроскопія електрохімічного імпедансу. Методи вимірювання імпедансу. Вимірювальні комірки
- Моделювання лінійних (однорідних) електрохімічних систем
- Основи моделювання імпедансу складних систем
- Приклади використання спектроскопії електрохімічного імпедансу
- Комп'ютерна інтерпретація спектрів імпедансу (прикладна програма ZView)

Подвійний електричний шар

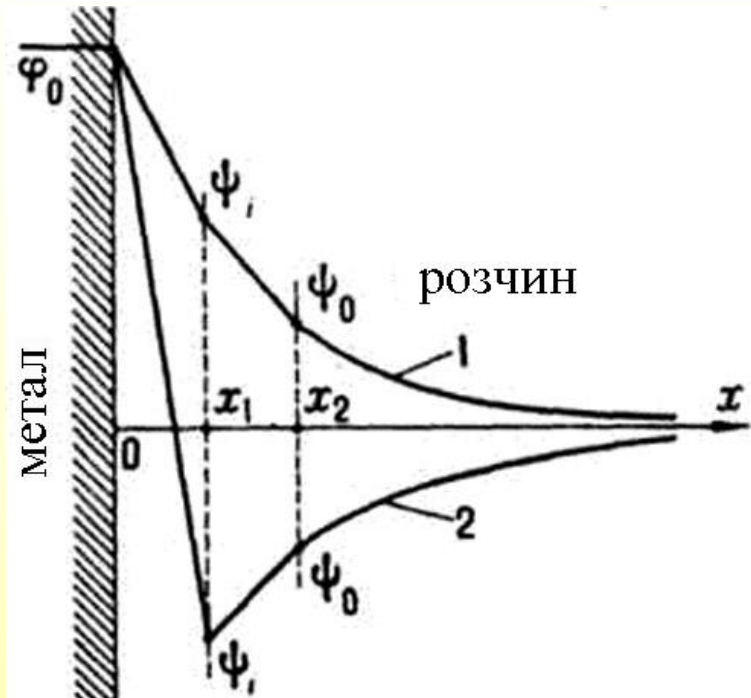
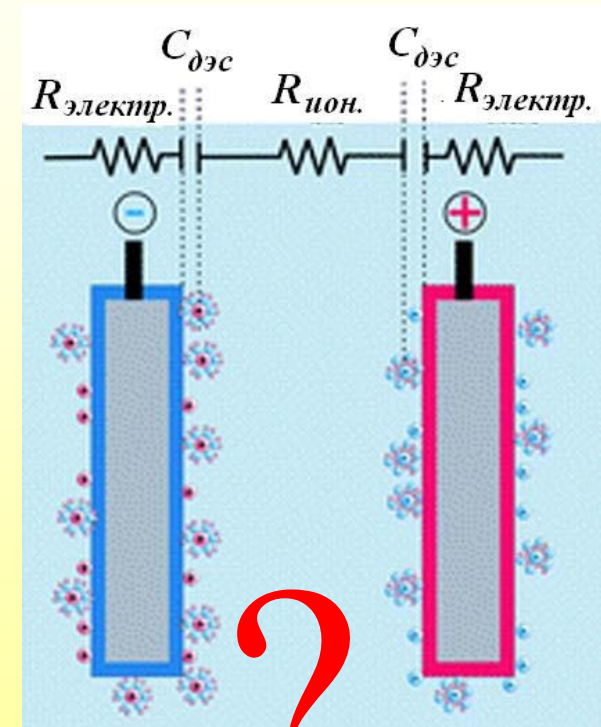
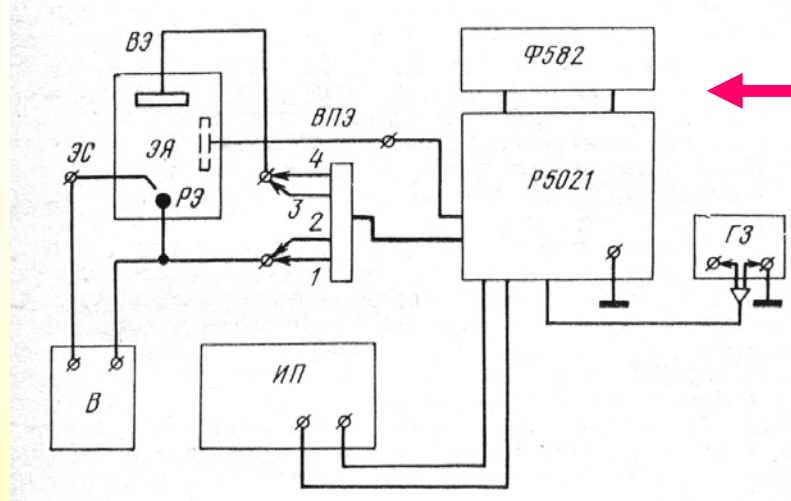


Схема розподілу потенціалу в подвійному електричному шарі: 1 - при $|q_1| < |q|$;
2 - при $|q_1| > |q|$, x_1 – відстань від електроду з лінійним падінням потенціалу у шарі Гельмгольца (товщина шару), x_2 - відстань від електроду, з якої починається нелінійне падіння потенціалу у шарі Штерна



Схеми вимірювання імпедансу

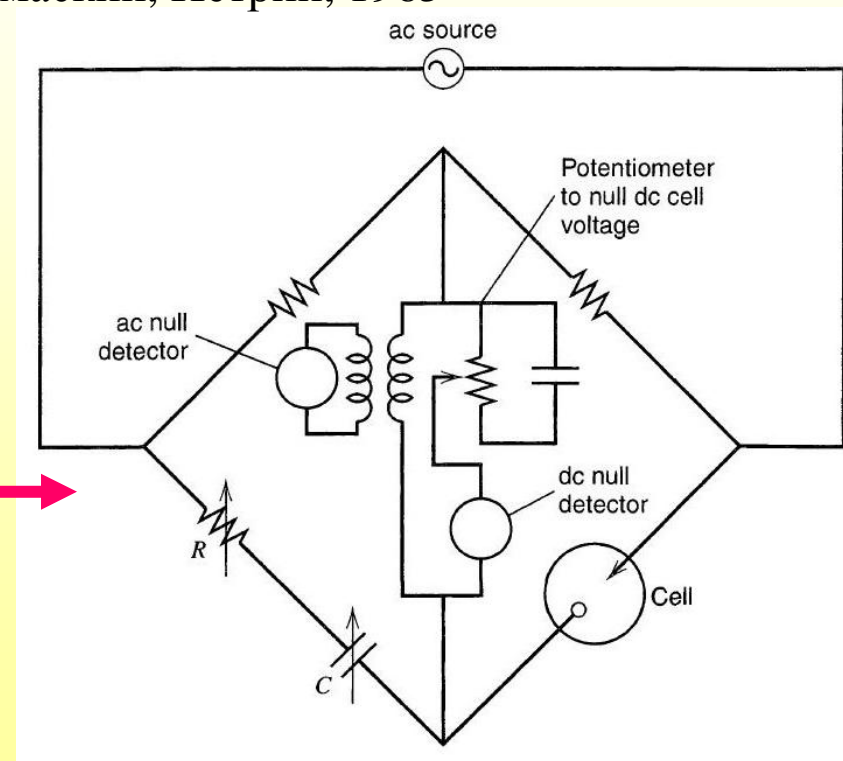


RC- метр

Дамаскин, Петрий, 1965

RCL- метр


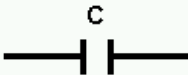



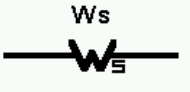
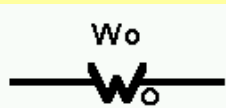
Bard, Faulkner, 2001



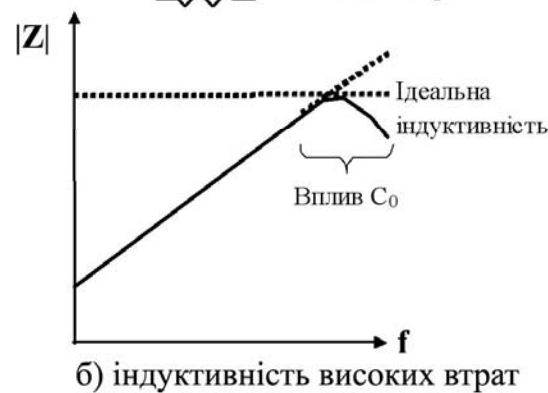
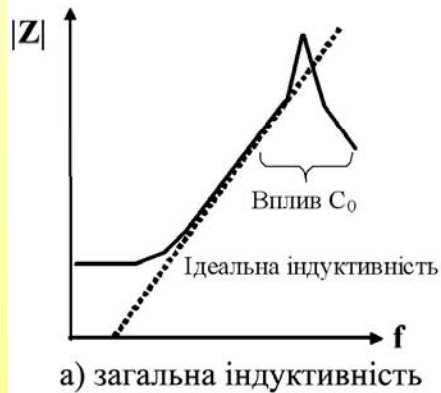
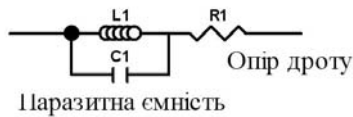
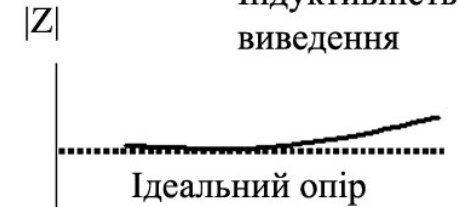
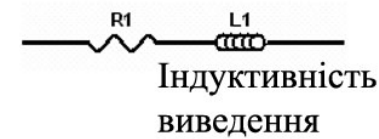
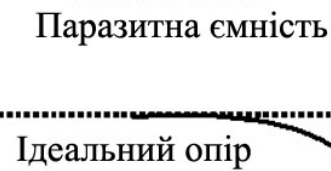
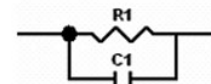
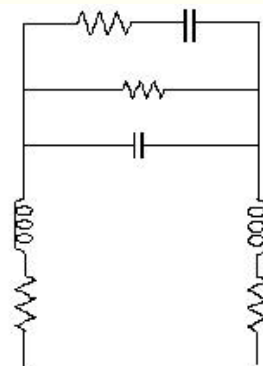
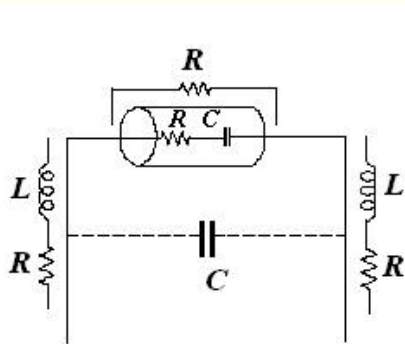
Спектроскопія імпедансу: $10^{-3} - 10^6$ Hz

Геоманітні пульсації поля Землі: $10^{-3} - 10^5$ Hz

Елементи еквівалентних схем імпедансу

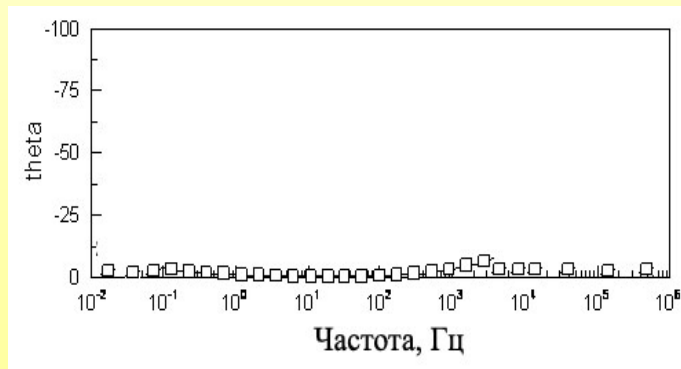
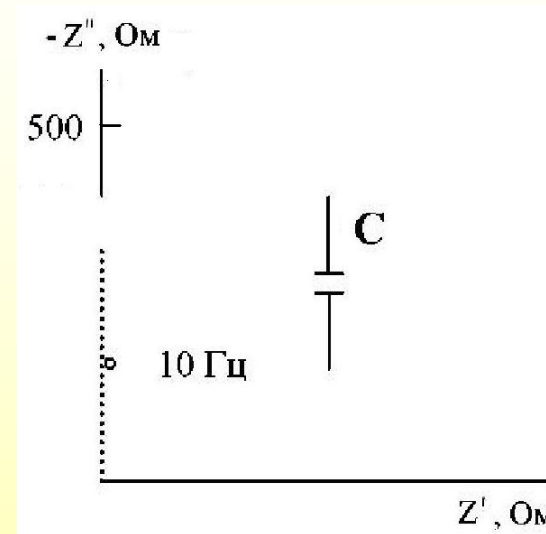
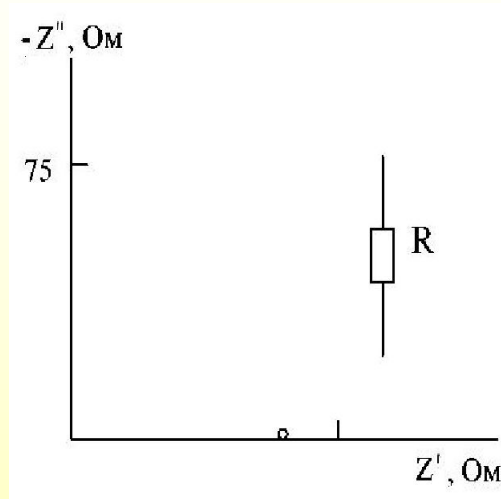
	R - Resistor	$Z = R, Z' = R, Z'' = 0$
	C - Capacitor	$Z = \frac{1}{i\omega C}, Z' = 0, Z'' = -\frac{1}{\omega C}$
	L - Inductor	$Z = i\omega L, Z' = 0, Z'' = \omega L$
	CPE - Constant Phase Element	$Z = \frac{1}{T(i\omega)^P}$
	GE - Gerischer Element	$Z = \frac{1}{Y_0 \sqrt{K_a + i\omega}}$
	Warburg Short Circuit Terminus	$Z = R \frac{\tanh [(IT\omega)^P]}{(IT\omega)^P}$
	Warburg Open Circuit Terminus	$Z = R \frac{\coth [(IT\omega)^P]}{(IT\omega)^P}$

Зв'язок елементів



Не існує чистих R , C або L

Основні структурні елементи еквівалентних схем електрохімічних ланцюгів

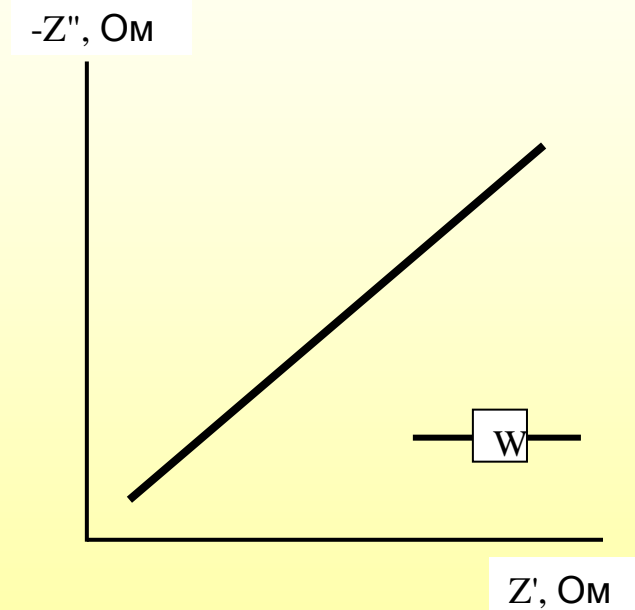


Діаграма імпедансу
резистивного елемента R

Діаграма імпедансу ємнісного
елемента C . Фазовий кут
відмінний від нуля та
становить величину $\pi/2$.

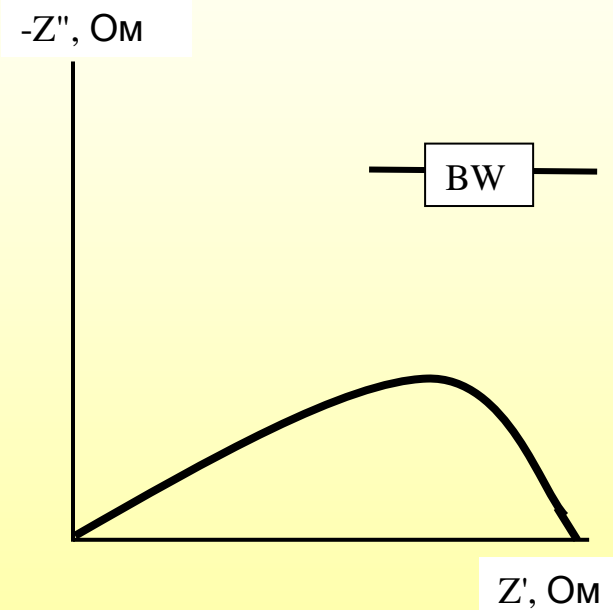
Основні структурні елементи еквівалентних схем електрохімічних ланцюгів

*Дифузійний імпеданс
Варбурга (відкритий Варбург)*



Діаграма імпедансу дифузійного елемента типу W: відображення імпедансу ідеальної лінійної напівнескінченної дифузії, яка у часовій області підкоряється закону Фіка

*Кінцевий дифузійний імпеданс (короткий
або закритий імпеданс Варбурга)*

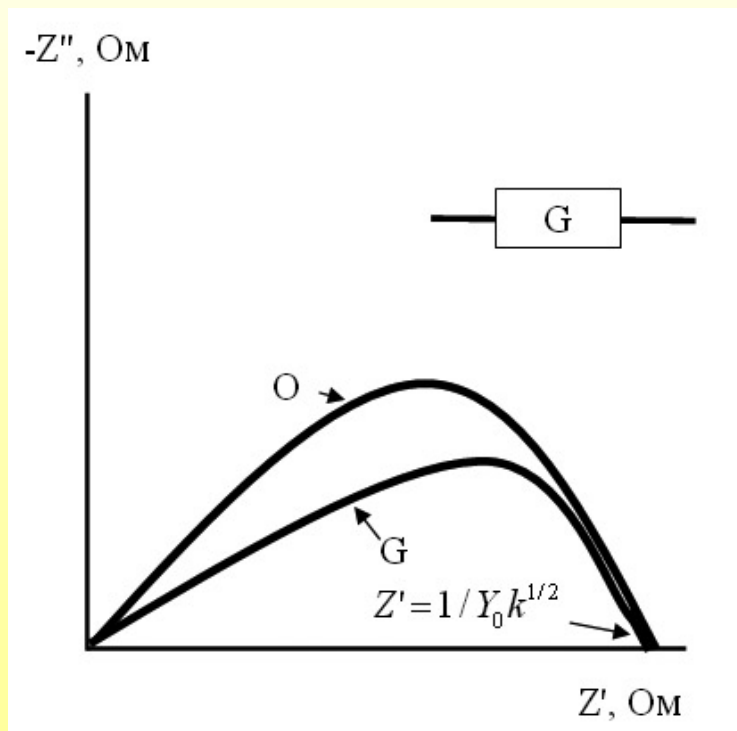
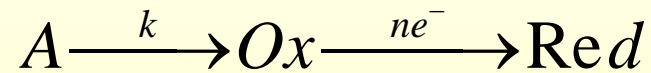


Діаграма кінцевого (закритого) елемента Варбурга (BW) для випадку кінцевої дифузії: імпеданс лінійного дифузійного процесу, що протікає в однорідному шарі кінцевої товщини

Основні структурні елементи еквівалентних схем електрохімічних ланцюгів

Елемент Герішера

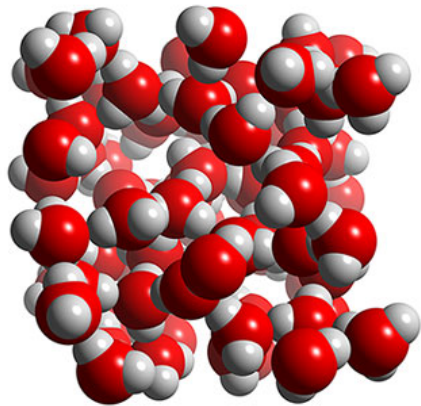
виведений для опису стадії передуючої хімічної реакції в об'ємі розчину:



Діаграма елемента Герішера в координатах Найквіста в області низьких частот (максимум кривої елемента Герішера не перевищує радіуса півкола)

Основні структурні елементи еквівалентних схем електрохімічних ланцюгів

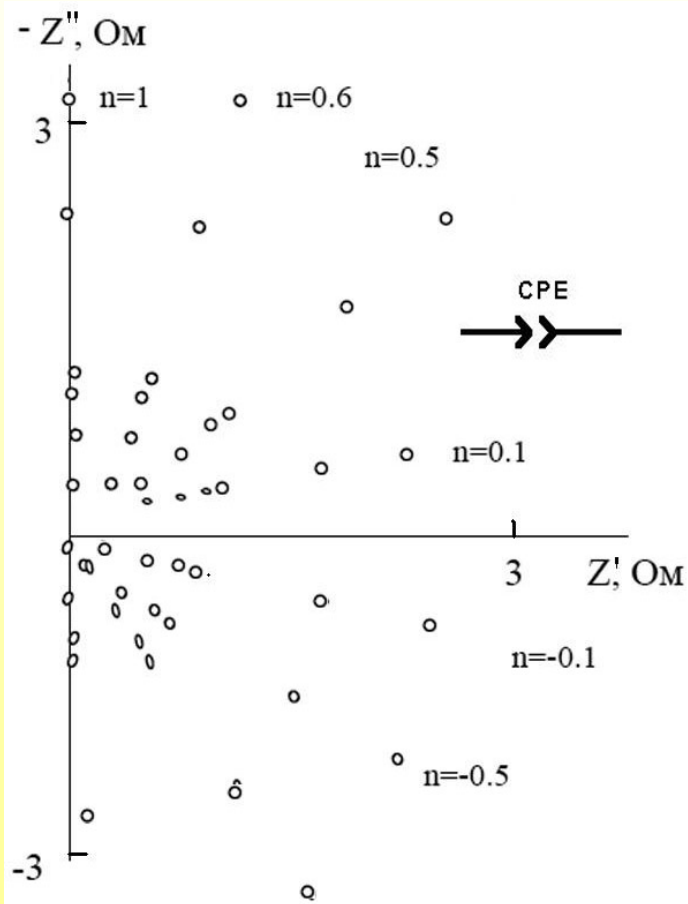
Елемент постійної фази (*Constant Phase Element, CPE*) є узагальненим і універсальним засобом моделювання імпедансу великого класу електрохімічних систем. У найзагальнішому сенсі поведінку елемента *CPE* можна розглядати як прояв властивостей **фрактальності** у просторі частот.



Елемент *CPE* може відображати як експоненційний розподіл параметрів даної електрохімічної реакції, пов'язаної з подоланням енергетичного бар'єру при перенесенні заряду і маси, так і імпеданс системи, що має фрактальні структури на поверхні досліджуваного електрода або гетерогенні утворення поблизу нього.

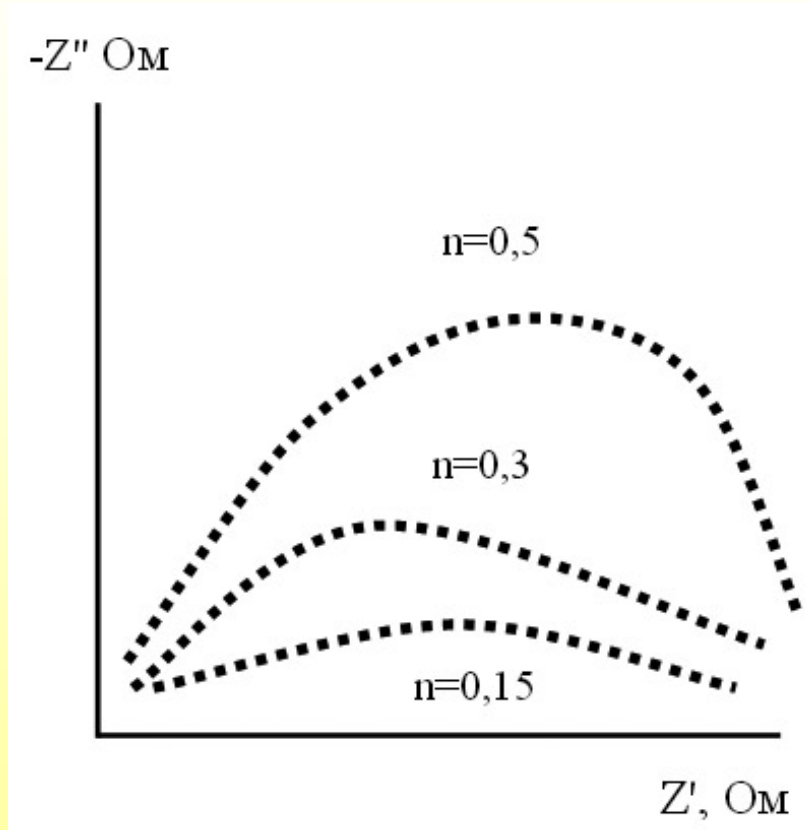
Елемент *CPE* є формальним описом складної системи, що дає лише зовнішню, якісну подобу, не відображаючи фізичної суті явища. В цьому випадку *CPE* є найпростішою моделлю, яка лише формально апроксимує більш складний розподіл параметрів об'єкта. Ось чому **пошуки фізичного сенсу в цих випадках повністю неспроможні**.

Основні структурні елементи еквівалентних схем електрохімічних ланцюгів



- для $n = 1 - \varepsilon$, де $0 \ll \varepsilon < (0.1-0.2)$ (область C) CPE дає імпеданс чистого або розподіленого ємнісного елемента.
- для $n = 0.5 \pm \varepsilon$ (область W), CPE моделює імпеданс ідеальної або деформованої дифузії.
- для $n = 0 \pm \varepsilon$ (область R), CPE описує імпеданс чистого або розподіленого (спотвореного) резистивного елемента. Слід підкреслити, що навіть при дуже малих відхиленнях n від нуля CPE відображає частотну залежність, хоч і невелику.
- для $n = -1 \pm \varepsilon$ (область L) CPE моделює імпедансну поведінку чистого або спотвореного індуктивного елемента.
- більш важким для фізичного тлумачення є випадок для $n = -0.5 + \varepsilon$, який виявляється формально квадратурним до випадку чистого імпедансу Варбурга.
- **Випадки негативних значень n можна пов'язати з поведінкою дисипативного елемента, який акумулює енергію**

Основні структурні елементи еквівалентних схем електрохімічних ланцюгів

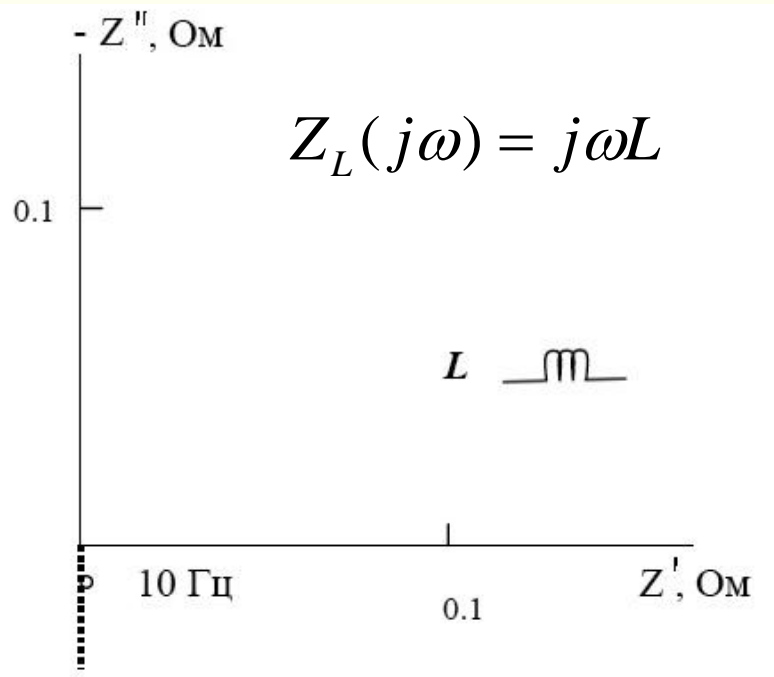


CPE являє собою напівнескінченний елемент, подібний елементу Варбурга *W*. Тому заздалегідь приймається, що *CPE* моделює імпеданс однорідного шару нескінченної товщини, тобто, товщина якого істотно перевищує глибину проникнення синусоїдальної хвилі, визначеної найнижчою експериментальною частотою.

Діаграма імпедансу кінцевого елемента постійної фази *BCP* в залежності від експоненціального фактора n .

Основні структурні елементи еквівалентних схем електрохімічних ланцюгів

Індуктивність



Діаграма імпедансу індуктивного
елемента L . $L = 10^{-6}$ Гн

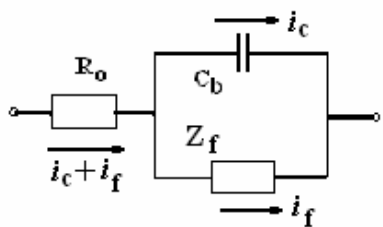
Z_L містить лише реактивний компонент, який позитивний для $L > 0$, тобто зображує випередження по фазі на $\pi/2$.

Зі збільшенням частоти Z_L пропорційно збільшується.

При наявності компонентів системи, що володіють власною індуктивністю слід враховувати знак імпедансу. При прояві опору індуктивності він, як правило, має позитивне значення.

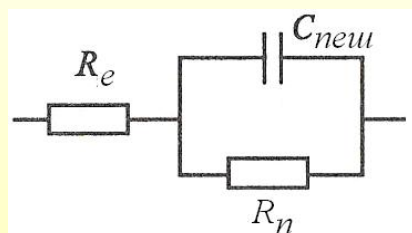


Загальна еквівалентна схема електрохімічної комірки

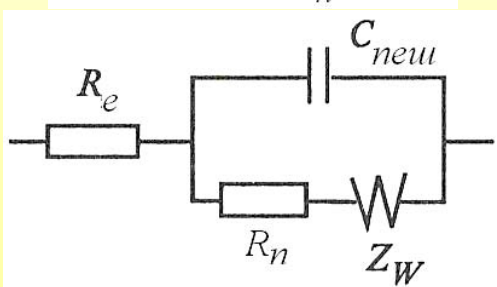


Лінійне наближення

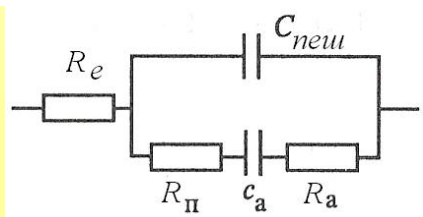
Струм i_f фарадеєвського процесу + струм i_c зарядження подвійного електричного шару. Модельні елементи описують імпеданс матеріалів в умовах лінійності, які постулюються при їх розгляді та математичному описі.



Еквівалентна схема електродної реакції в умовах уповільненого розряду



Еквівалентна схема стадії уповільненого розряду і концентраційної поляризації. R_e - активний фарадеєвський опір (стадія розряду - іонізації); $C_{ПЕШ}$ - стадія входження йонів в подвійний електричний шар; Z_w - масоперенос (дифузія) йонів з об'єму до поверхні електрода; R_n - поляризація електрода



Еквівалентна схема електрода в умовах уповільненого розряду і адсорбції реагуючої речовини

Похибка розрахунку $10^6-10^7\%$!

Основи моделювання імпедансу складних систем

Реальні електрохімічні реакції неоднорідні, тобто їх властивості змінюються в напрямку координати електрохімічної реакції нелінійно.

Неоднорідна модель дифузії

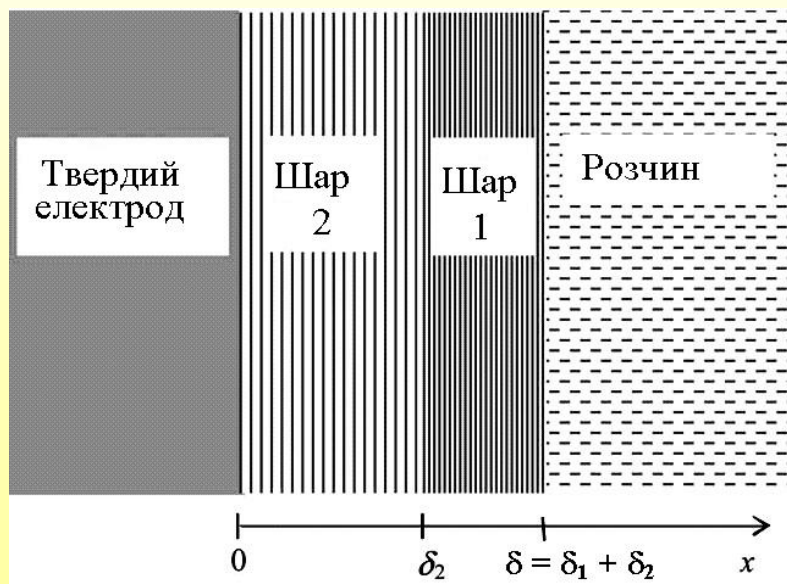
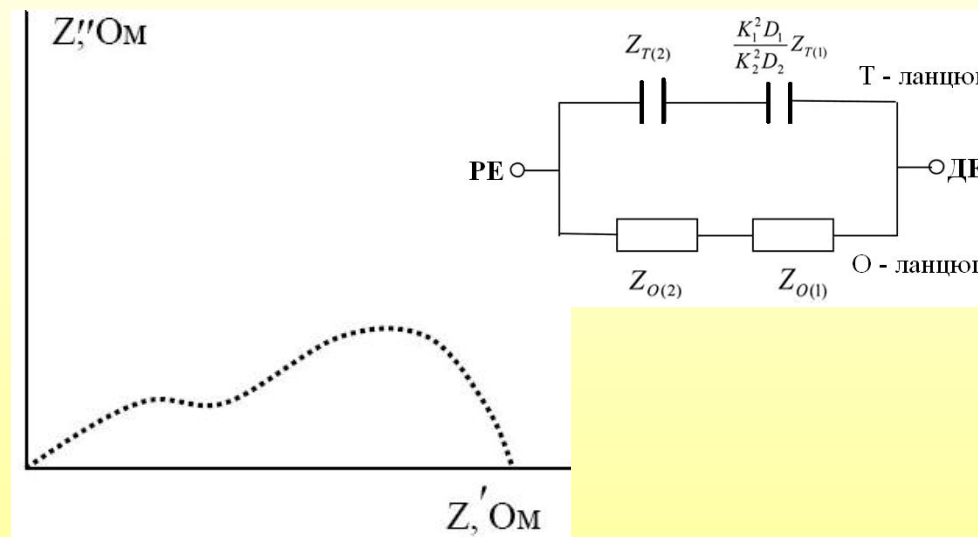


Схема формування неоднорідного дифузійного шару (x - координата реакції, δ - товщина однорідного шару)

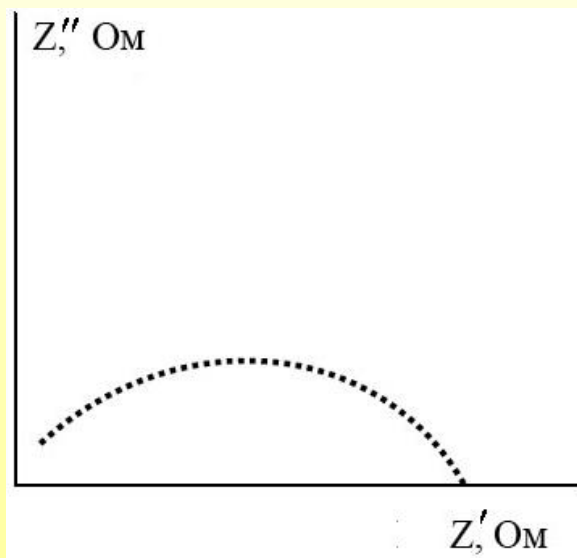


Діаграма імпедансу та еквівалентна схема неоднорідного дифузійного елемента

Основи моделювання імпедансу складних систем

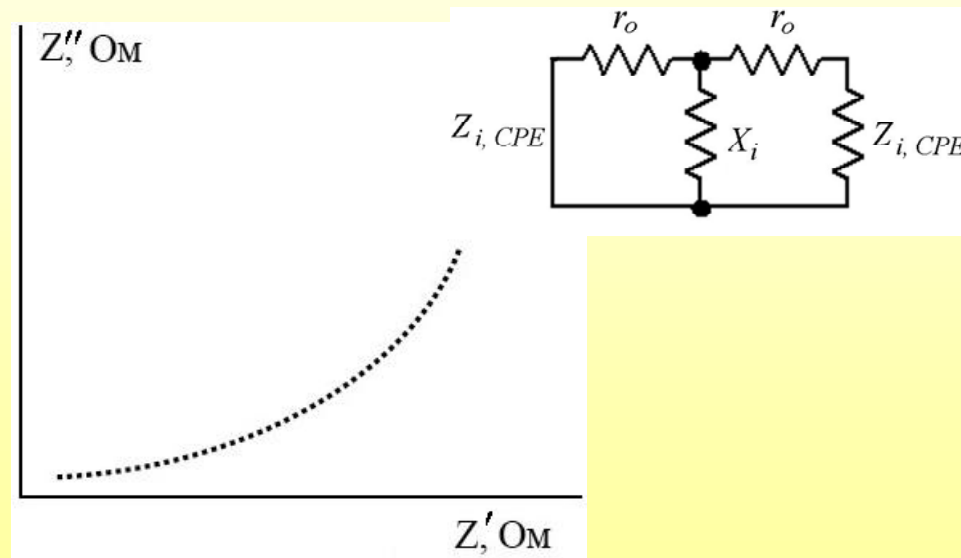
Модель неоднорідної об'ємної провідності

Моделі використовують, наприклад, при моделюванні провідності твердих полікристалічних електролітів та інших гетерофазних систем



Діаграма імпедансу моделі неоднорідної провідності

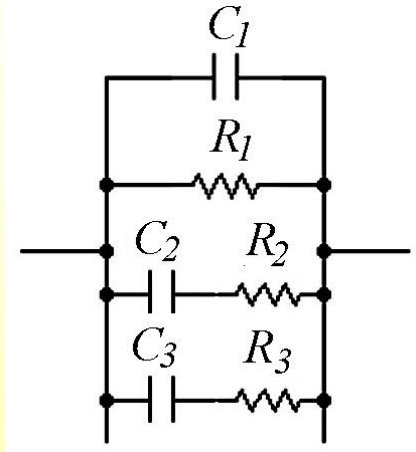
Модель неоднорідного фазового елемента



Діаграма імпедансу та модельна ланка неоднорідного фазового елемента (NUP) в координатах Найквіста

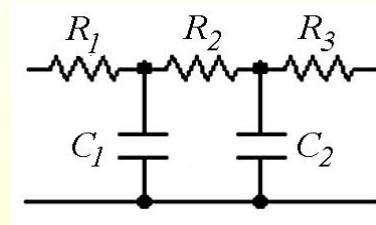
Основні структури моделей імпедансу

Модель Максвелла



Фізичний сенс моделі Максвелла - зображення паралельних явищ, що протікають одночасно. З цього випливає основне застосування структури Максвелла для моделювання паралельних реакцій.

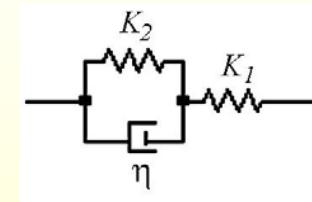
Сходова модель



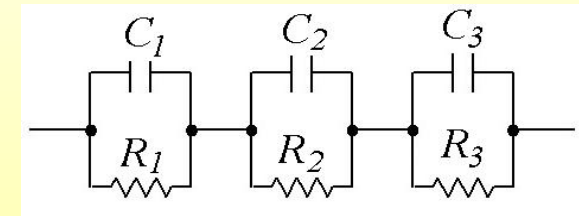
$$Z_{LADD} = r + \frac{1}{j\omega C + \frac{1}{r + \frac{1}{j\omega C + \dots}}}$$

Структура сходової моделі описує зворотний випадок протікання послідовних, взаємно обумовлених процесів

Модель Войта



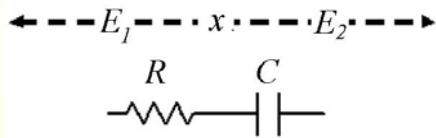
K_1 і K_2 - пружні елементи, η - елемент з в'язкістю



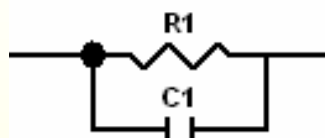
Структура (елемент) Войта - механічна модель перенесення заряду у в'язкому середовищі

Структурні моделі електрохімічних систем

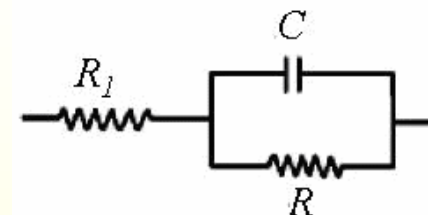
Лінійне наближення



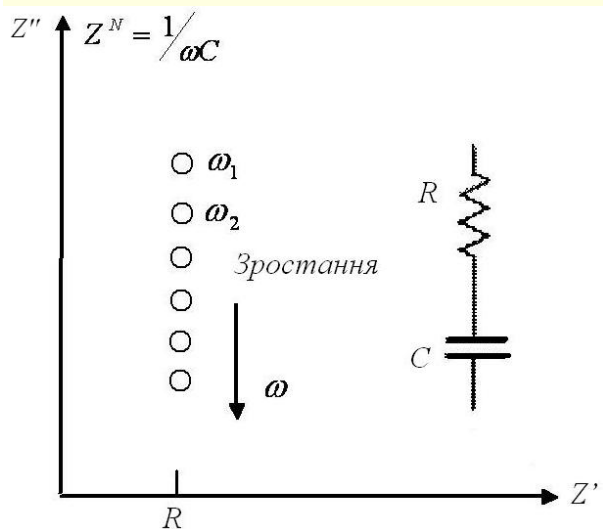
Послідовне з'єднання опору і ємності



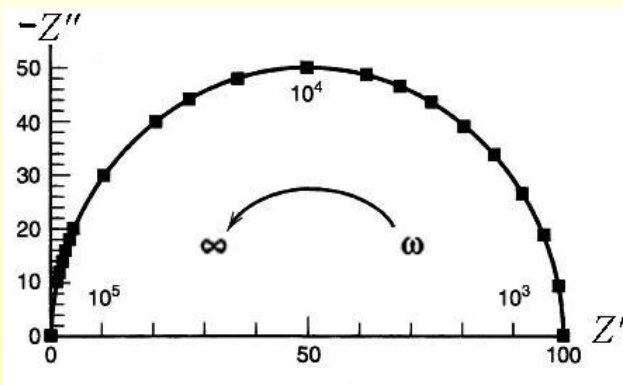
Паралельне з'єднання опору і ємності



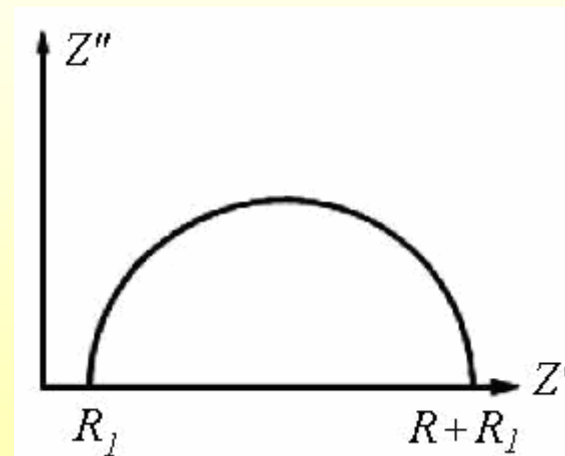
Електродна реакція



Модель йонного провідника з одним сортом носіїв. Діаграма в координатах Найквіста - пряма лінія



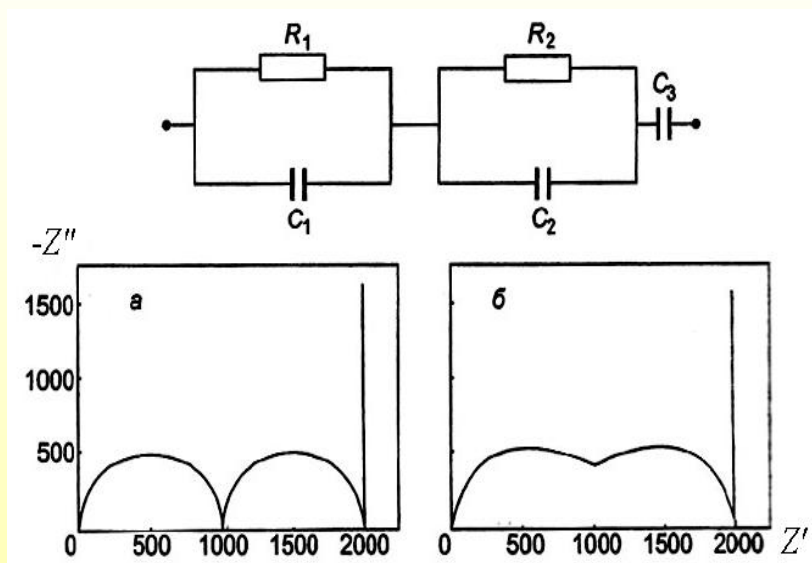
Паралельне з'єднання опору і ємності використовується для моделювання реального діелектрика з витоком (пробійна ємність),



Електрохімічна реакція на електродах: крізь межу поділу електрод/розчин протікає електричний струм. З'являється додатковий опір, що характеризує редокс - реакцію на міжфазній границі.

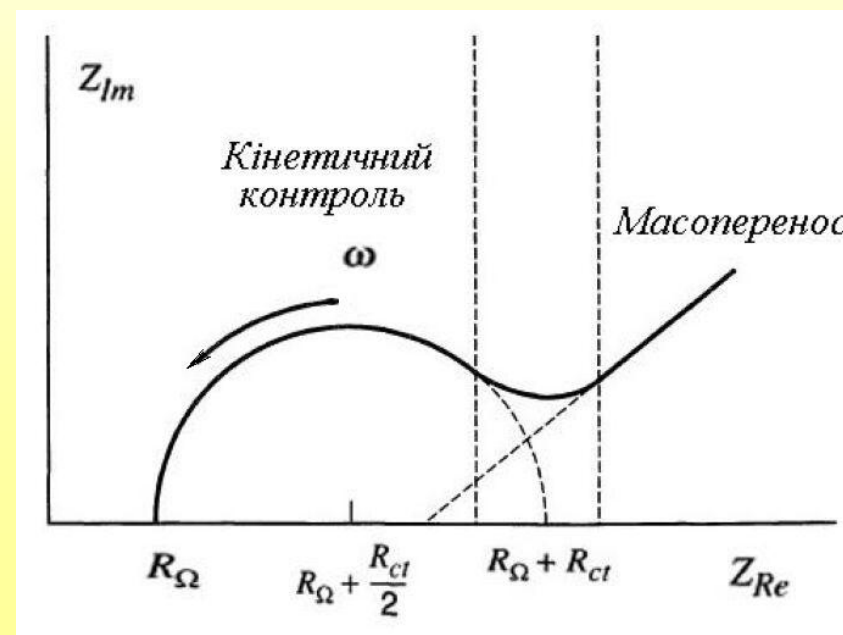
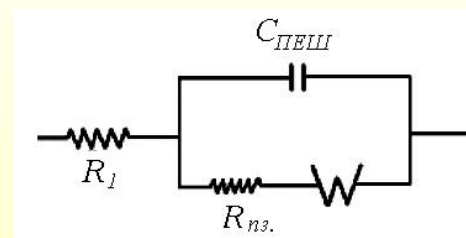
Структурні моделі електрохімічних систем

Паралельні електродні процеси



Для випадку послідовного з'єднання двох паралельних ланцюгів з ємності і опору можна отримати 2 кола. У випадку, якщо постійні часу $\tau = RC$ для двох ланцюжків істотно розрізняються, кола не перекриваються. Якщо τ_1 та τ_2 різняться незначно, спостерігається перекривання півкіл

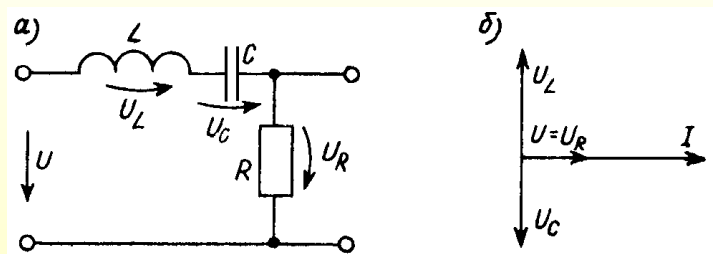
Електрохімічна реакція в умовах дифузії в рідкому електроліті



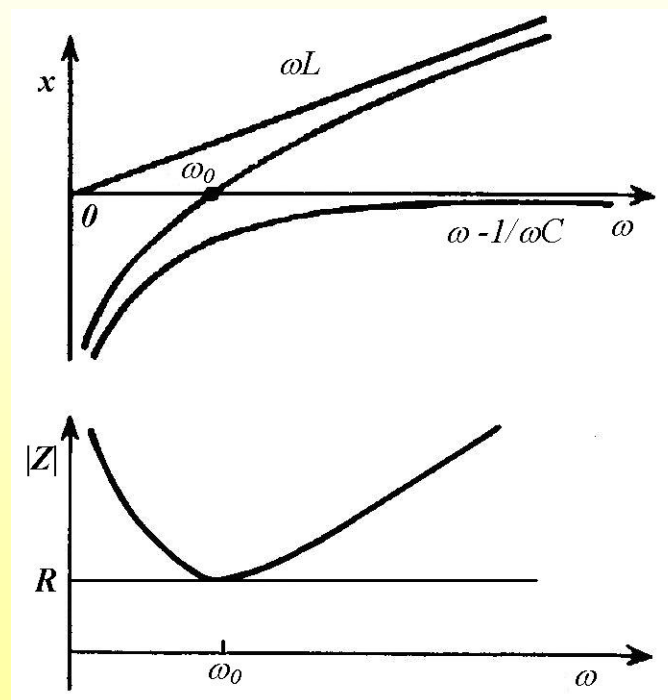
Структурні моделі електрохімічних систем

Неоднорідні елементи з індуктивністю

Поява індуктивності в електрохімічній системі обумовлена наявністю в матеріалі йонів або молекул, що мають власний магнітний момент.



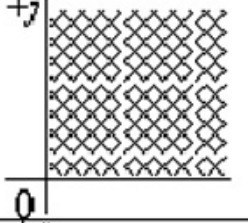
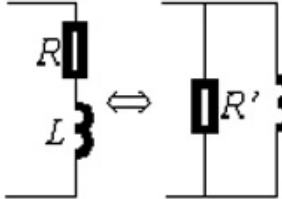

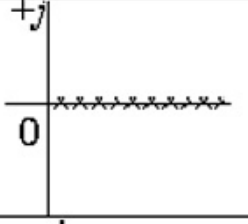
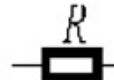
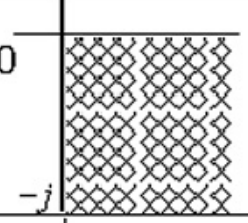
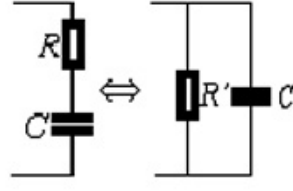
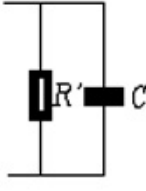
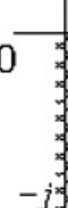



Двополюсні ланцюги, що містять індуктивності і ємності, реактивні опори яких мають протилежні знаки, мають специфічні частотні властивості. На певних частотах у таких ланцюгах може спостерігатися повна компенсація реактивного опору ($X = 0$), вхідний опір приймає чисто активний характер, напруга і струм на вході ланцюга збігаються по фазі ($\varphi = 0$) - в ланцюзі спостерігається резонанс.

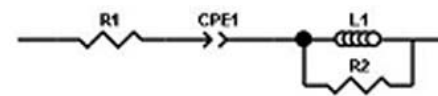
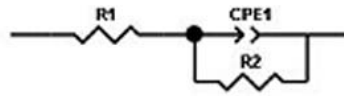
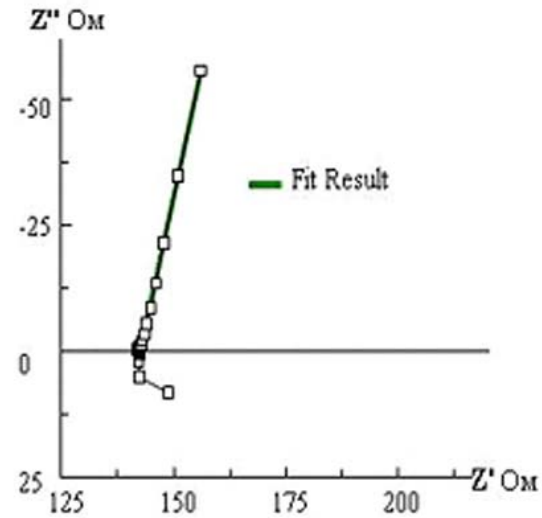
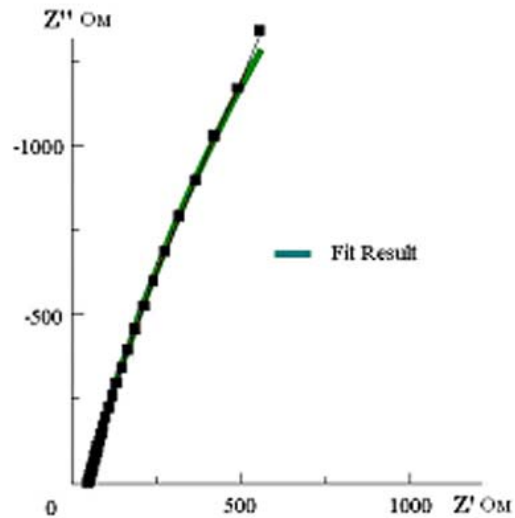


Резонансні залежності опору коливального контуру в координатах Боде

Можливі типи еквівалентних ланцюгів в залежності від зсуву фазового кута при $Z_c > Z_L$

$\varphi = -\pi/2$	$\underline{Z} = j\omega L = jX_L$			Індуктивний
$0 > \varphi > -\pi/2$	$\underline{Z} = R + jX_L$		 \Leftrightarrow 	Резистивно-індуктивний
$\varphi = 0$	$\underline{Z} = R$			Резистивний
$0 < \varphi < \pi/2$	$\underline{Z} = RjX_C$		 \Leftrightarrow 	Резистивно-ємнісний
$\varphi = \pi/2$	$\underline{Z} = -j/(\omega C) = -jX_C$			Ємнісний

Приклади моделювання та розрахунку електрохімічних систем

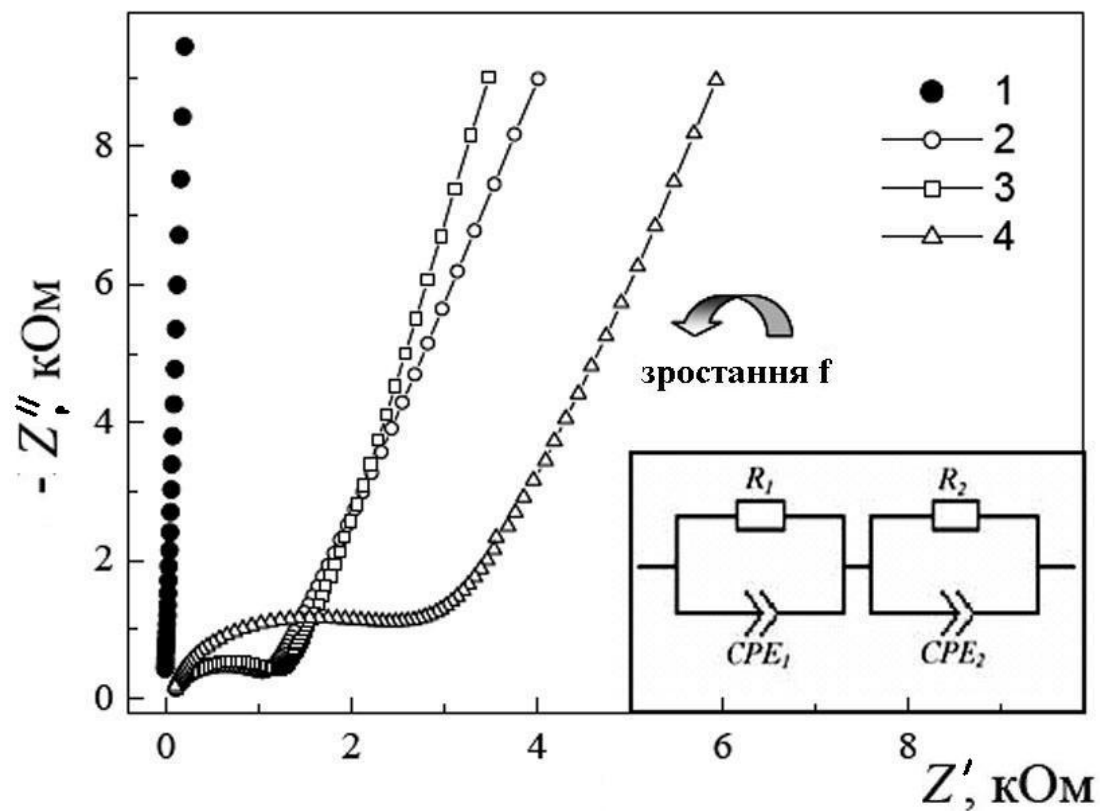


Элемент	Значение	Ошибка, %	Элемент	Значение	Ошибка, %
R_1 , Ом	45.46	0,023	R_1 , Ом	142.5	0.049
$CPE1-T$, Ом	0.0001332	0,4	$CPE1-T$, Ом	0.00019	1.3423
$CPE1-P$, Ом	0.84341	0,1	$CPE1-P$, Ом	0.8462	0.2716
R_2 , Ом	9988	3,04	L_1 , Ом	$2.337 \cdot 10^{-6}$	7.2013
			R_2 , Ом	17.62	15.16

$CPE1-T$ і $CPE1-P$ є елементами частотно залежної ємності

Приклади моделювання та розрахунку електрохімічних систем

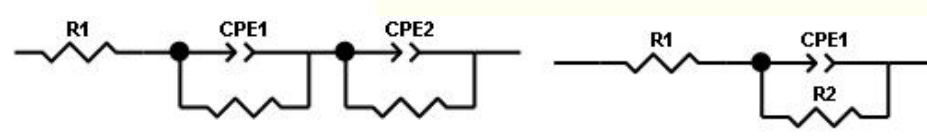
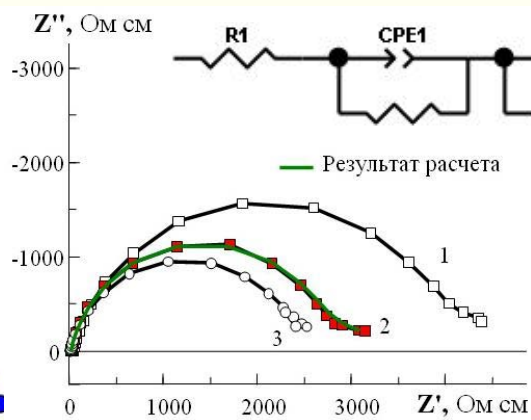
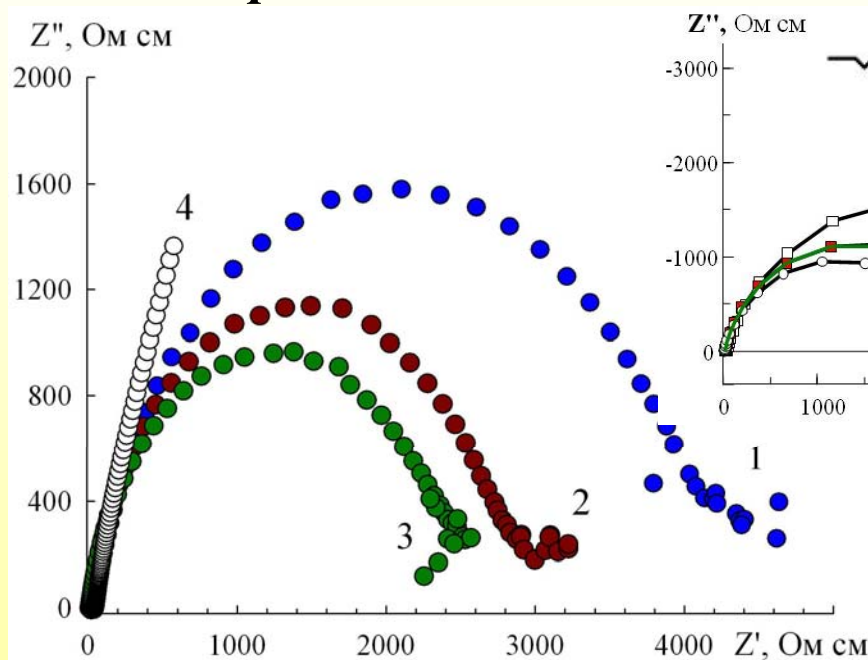
Імпеданс нанопоруватих твердих електролітів



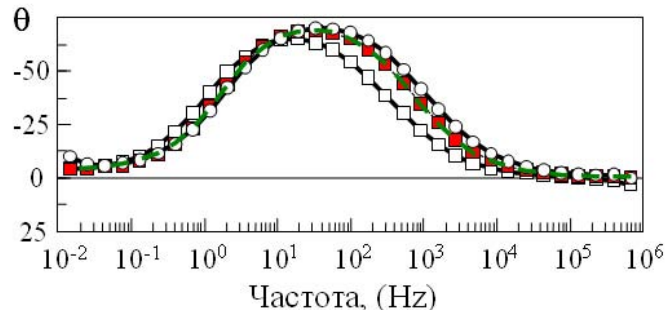
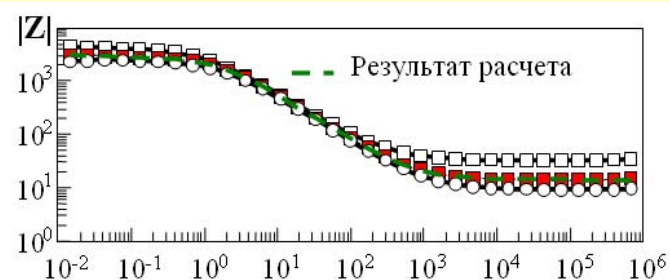
Діаграма Найквіста для зразка $\text{por-Al}_2\text{O}_3$ ($d_p = 40$ нм) в вакуумі ($p \sim 10^{-3}$ мм. Рт.Ст.) при кімнатній температурі (1) і при температурах $7,8^\circ\text{C}$ (2), $0,1^\circ\text{C}$ (3) і $-10,7^\circ\text{C}$ (4) після витримування в насичених парах води

Приклади моделювання та розрахунку електрохімічних систем

Морська вода



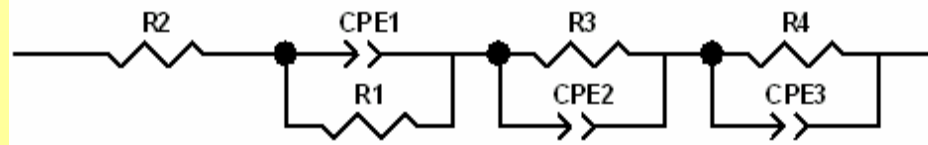
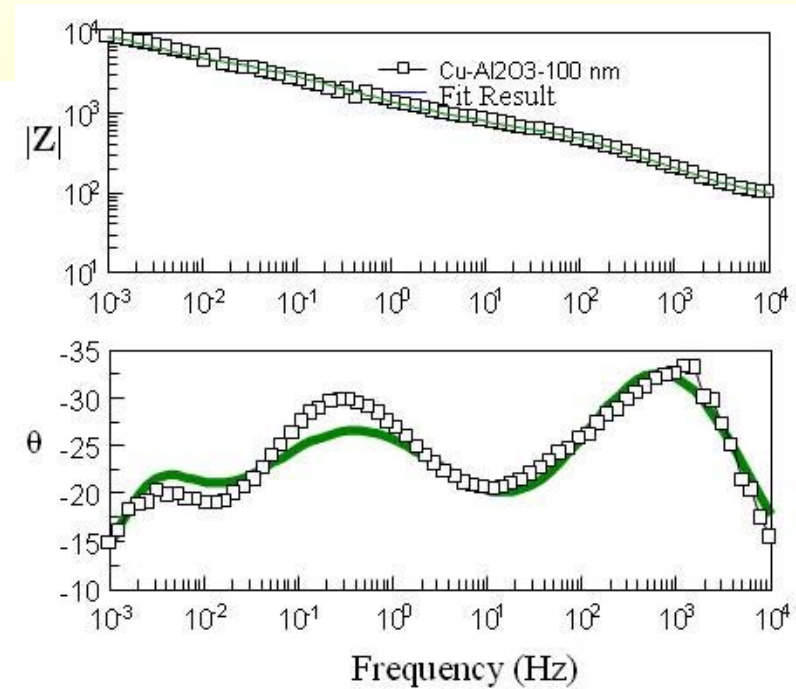
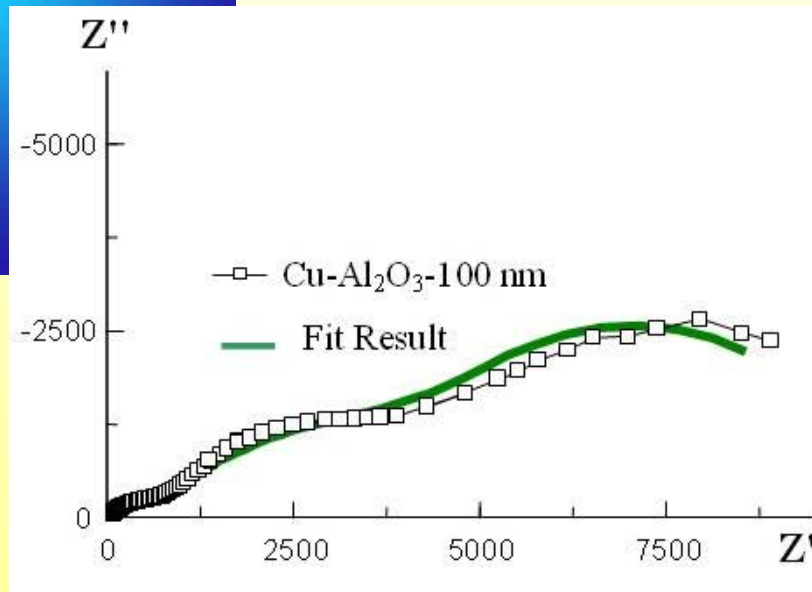
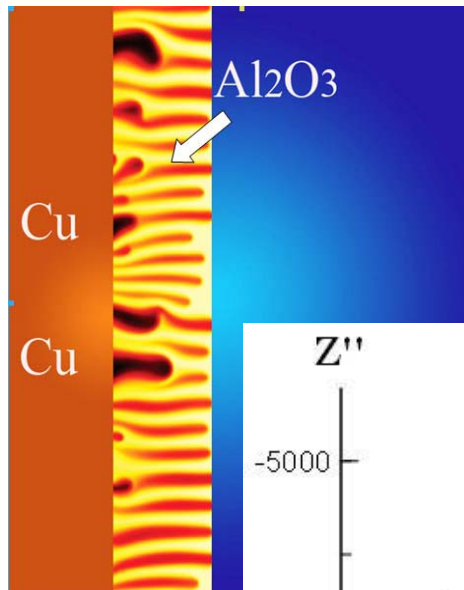
KCl



Спектри імпедансу в координатах Найквіста (а), Боде (б), та еквівалентна схема розчинів електролітів, що моделюють морську воду різної концентрації (%): 1 – 1.25, рН 6,17; 2 – 2.5, рН 6,48; 3 - 3.75, рН 6,96 (в); 4 – 0.1 М КСІ та його еквівалентна схема (г)

Приклади моделювання та розрахунку складних електрохімічних систем

- Композит мідь - оксидна порувата плівка – пірофосфатний електроліт



Приклади моделювання та розрахунку складних електрохімічних систем

Протокол розрахунків

<u>Element</u>	<u>Freedom</u>	<u>Value</u>	<u>Error</u>	<u>Error %</u>
R2	Free(±)	73.06	2.906	3.9776
CPE1-T	Free(±)	2.1846E-5	4.3638E-6	19.975
CPE1-P	Free(±)	0.66417	0.032419	4.8811
R1	Free(±)	489.1	66.37	13.57
R3	Free(±)	5307	2123.9	40.021
CPE2-T	Free(±)	0.00036757	1.7346E-5	4.7191
CPE2-P	Free(±)	0.51709	0.040193	7.7729
R4	Free(±)	4444	1916.8	43.132
CPE3-T	Free(±)	0.01489	0.030609	205.57
CPE3-P	Free(±)	0.93265	0.18614	19.958

Chi-Squared: 0.0036505

Weighted Sum of Squares: 0.47457

Data File: D:\Cu-Al2O3-100nm.txt

Circuit Model File: D:\CuAl2O3.mdl

Mode: Run Fitting / Selected Points (0 - 69)

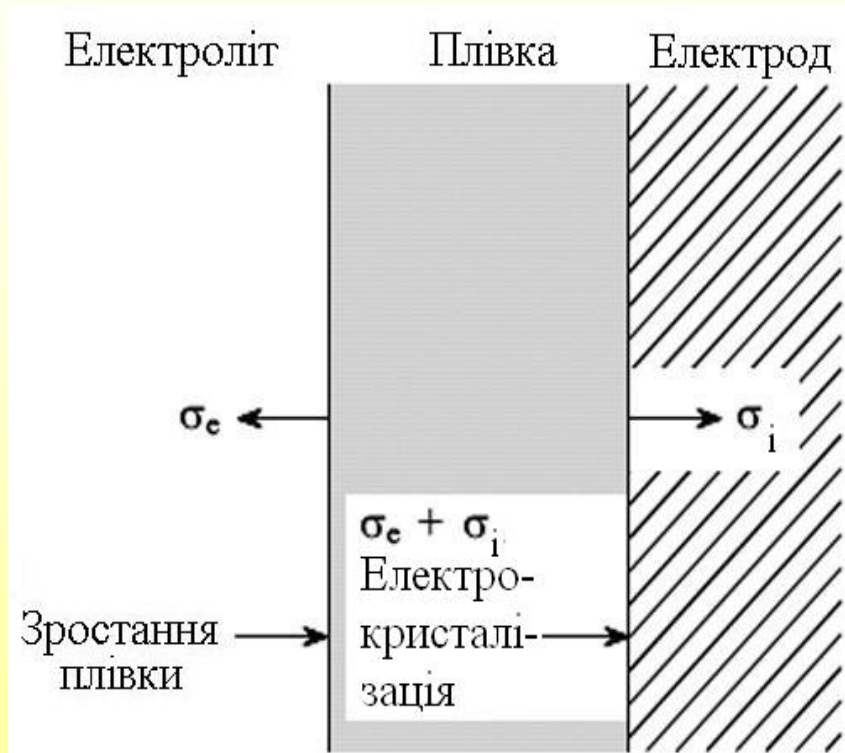
Maximum Iterations: 200

Optimization Iterations: 4

Type of Fitting: Complex

Type of Weighting: Calc-Modulus

Біфункціональна плівка:

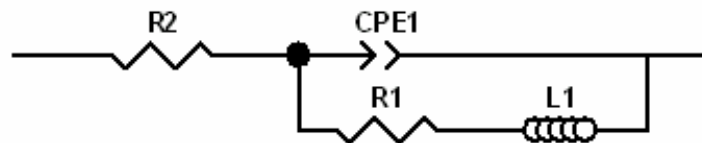
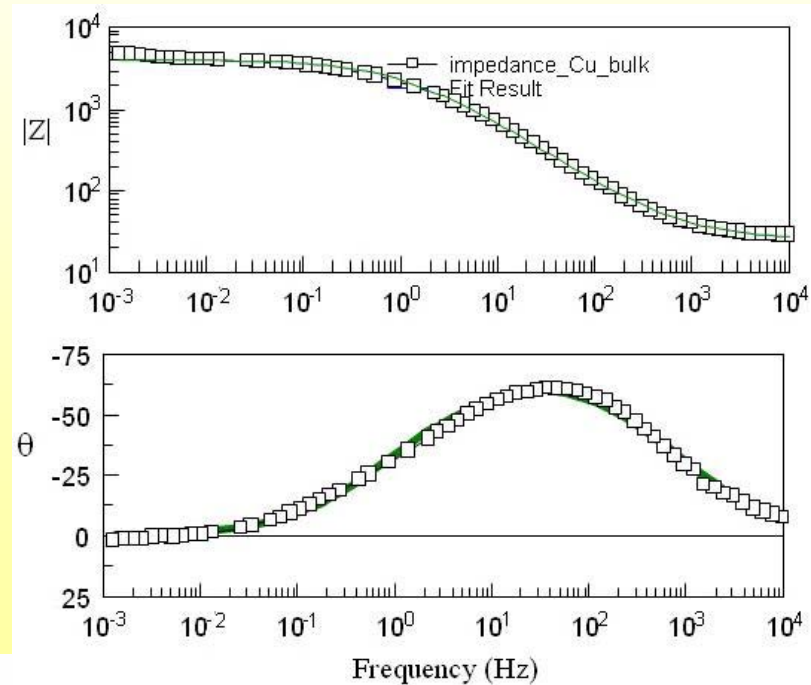
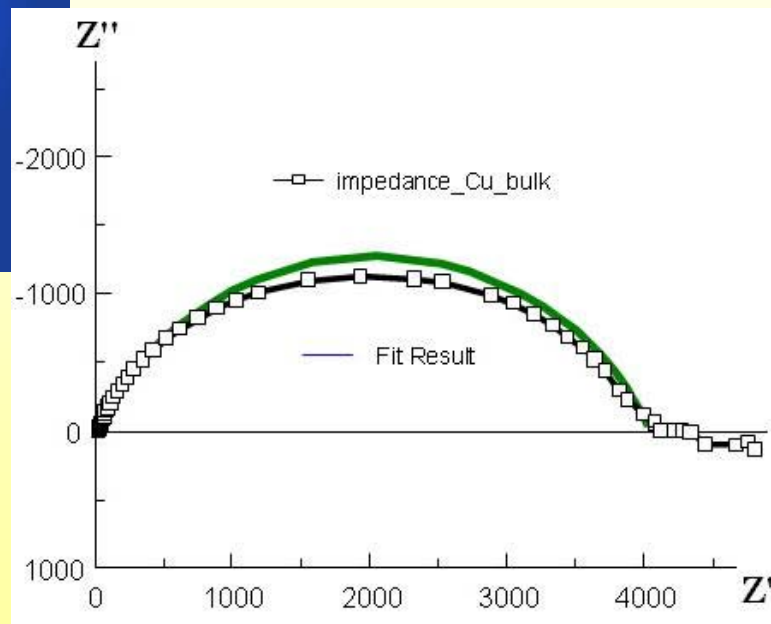


- Виникнення плівки, яка має змішану провідність і утворена із сполук відповідного металу, оксидно – гідроксидного характеру, означає формування нової системи електрод - плівка - електроліт. Ця плівка має одночасно електронну та йонну провідність. Вона названа біфункціональною електрохімічною системою відповідно до виконання нею одночасно функцій електроліту і електрода (Городиський, Васько, Іванова).

Приклади моделювання складних електрохімічних систем

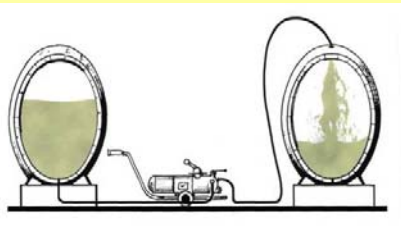
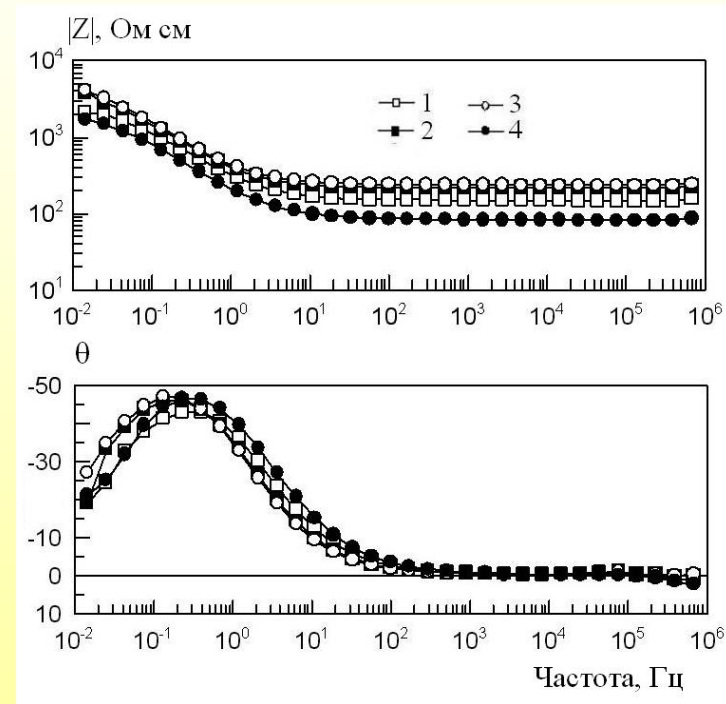
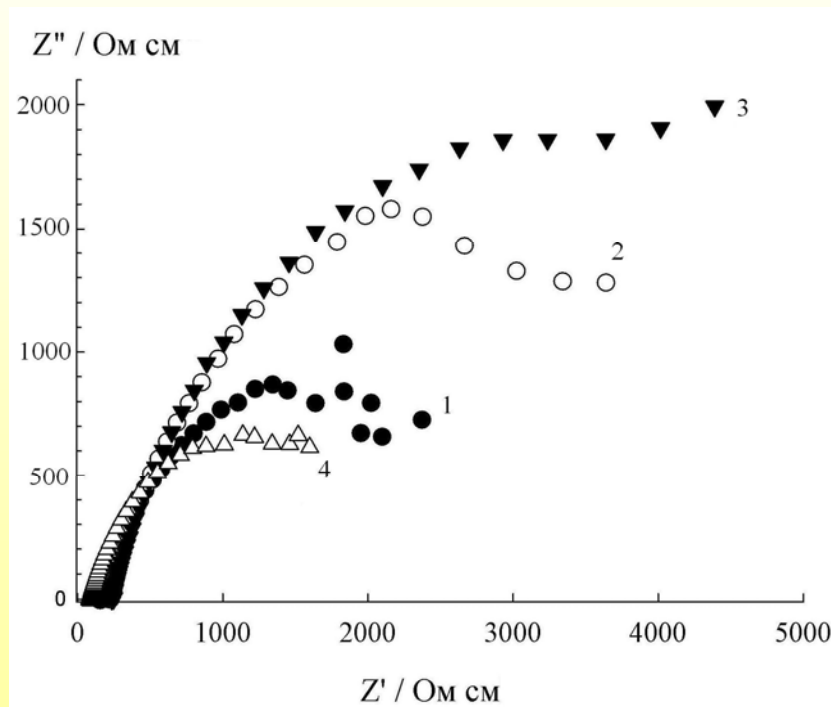


- *Корозія міді у пірофосфатному розчині*



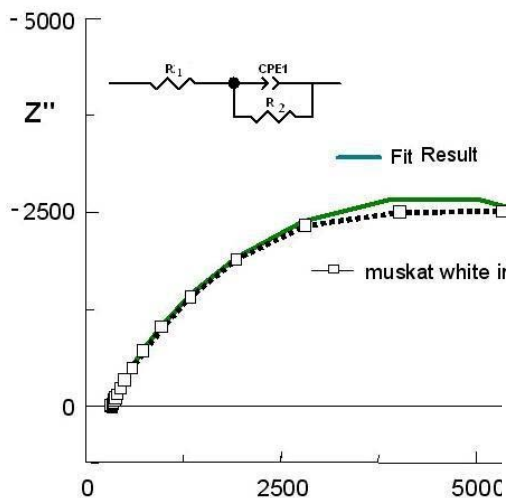
Приклади моделювання та розрахунку електрохімічних систем

Ідентифікація ігристих виноматеріалів



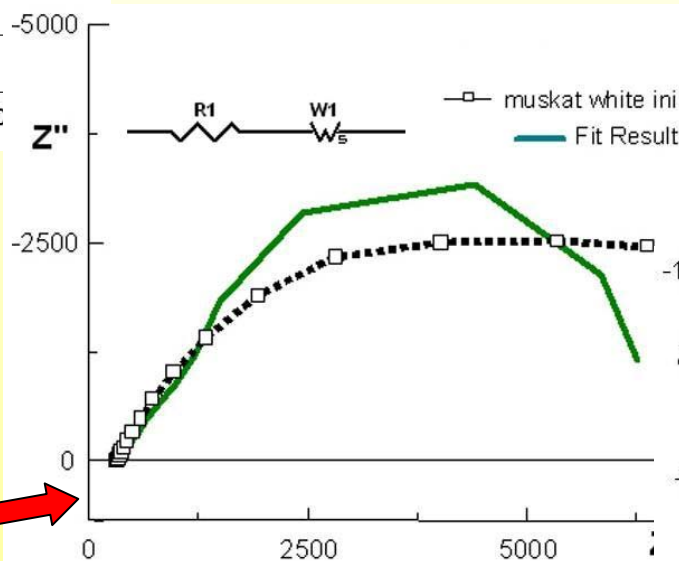
Спектри імпедансу лікерних зразків в координатах Найквіста та Боде: 1 – 3: лікери з вмістом сахарози,%, - 21; 33,5 і 36,8, відповідно, 4 - виноматеріал ігристий вихідний

Приклади моделювання та розрахунку електрохімічних систем

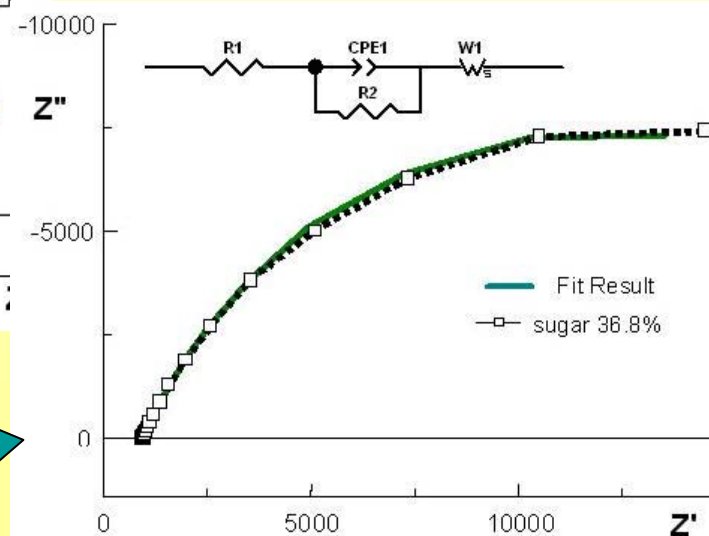


Еквівалентна схема з урахуванням неоднорідності електрода (R_1 - активний опір електрода, R_2 - активний опір на міжфазній границі, CPE - елемент постійної фази)

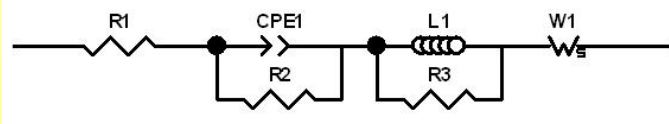
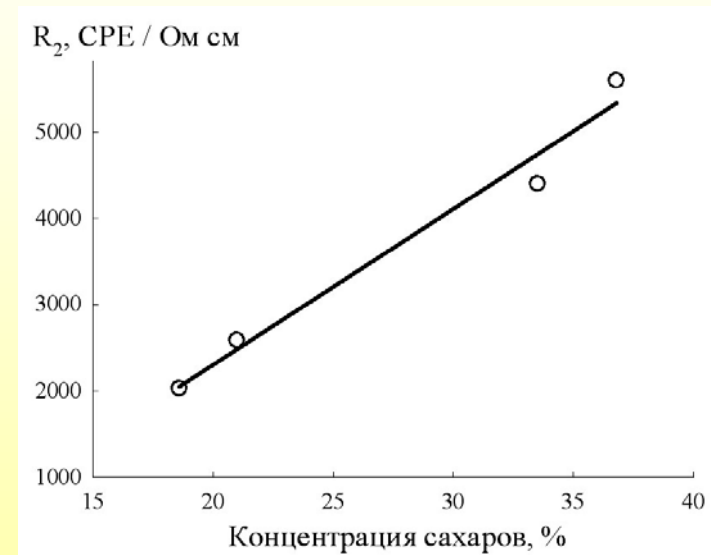
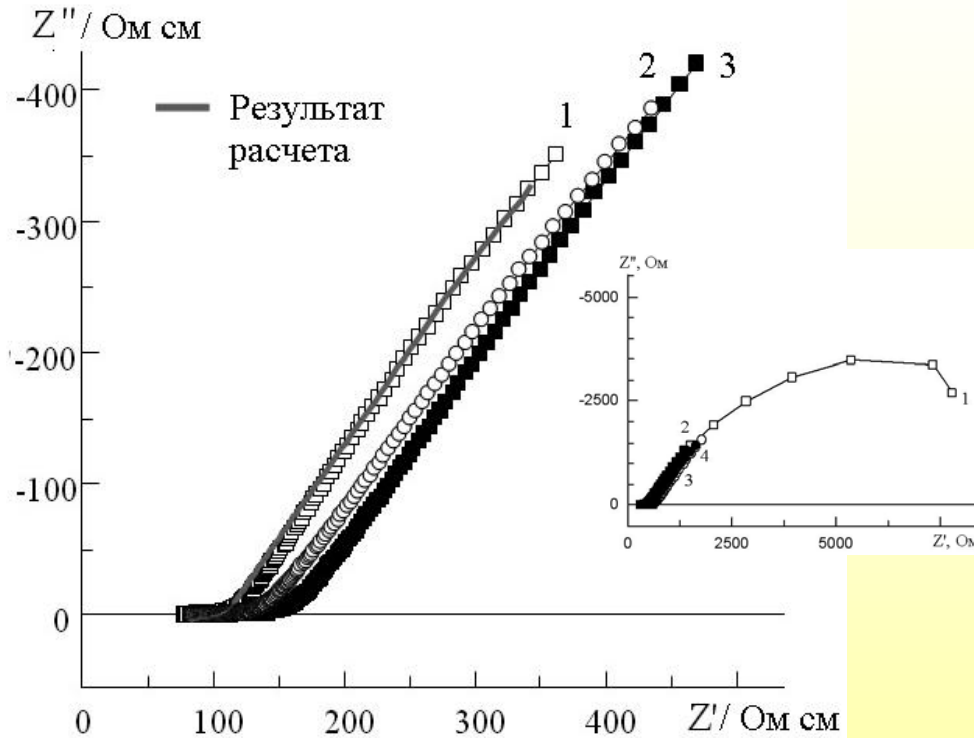
Елемент Ершлера – Рендлса: R_1 - активний опір електрода, W_s - кінцевий дифузійний імпеданс Варбурга



Об'єднана розрахункова еквівалентна схема



Приклади моделювання та розрахунку електрохімічних систем



Виміряні та розрахункові спектри імпедансу криоконцентратів з винограду Ркацителі на стадіях виморожування 1-3 в координатах Найквіста

Залежність імпедансу елемента постійної фази від концентрації цукрів у зразках криоконцентратів