

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ВЗАЄМОДІЇ СИСТЕМИ ПЕРВИННИЙ ПЕРЕТВОРЮВАЧ-ОБ'ЄКТ ДЛЯ ВДОСКОНАЛЕННЯ ВИМОГ ДО СТВОРЕННЯ ЕЛЕКТРОХІМІЧНИХ ПРИЛАДІВ

*Тетяна Бубела, д.т.н., проф., Тетяна Федюшин, аспірант, Вікторія Мойсєєва, студент
Національний університет «Львівська політехніка», Україна; e-mail:*

tetiana.z.bubela@lpnu.ua

Христо Крачунов, д.т.н., доц.

Технічний університет Варна, Болгарія

euro_expert@abv.bg

Анотація

Розглянуто проблему створення електрохімічних приладів та проблеми, що виникають у системі первинного перетворювача, об'єкта управління. Предметом дослідження були обрані низькочастотні (розчини солей) та високочастотні (розчини цукру). Для вирішення проблеми ми застосували метод аналізу імпедансного спектру з програмним забезпеченням EIS Spectrum Analyzer, яке виконує моделювання за алгоритмом Левенберга-Марквардта. Синтезовано схеми заміщення в різних частотних і концентраційних діапазонах досліджуваних об'єктів. Це дає можливість відповідних коригувальних дій, щоб мінімізувати вплив несприятливих подій у системі, одночасно контролюючи якість рішень – неелектричних об'єктів природи – за допомогою електрохімічних пристроїв.

Ключові слова

Електрохімічні прилади, Імпедансні спектри, Об'єкт неелектричної природи, схема заміщення, комп'ютерне моделювання, первинний перетворювач

1. Вступ

Оскільки основною концепцією роботи є оцінювання будь-якого об'єкта як системи і розвиток методів оцінювання показників якості (ПЯ) скерований на використання прогресивних методів, то доцільно розглянути об'єкт з точки зору електрохімії а, отже, представлення об'єкта електрохімічною системою, властивості якої можна вивчати та передбачувати її поведінку в різних умовах, відображаючи її відповідною схемою заміщення (еквівалентною схемою). Якщо імпеданс (адмітанс) – це загальний прояв, який характеризує поведінку всієї досліджуваної електрохімічної системи, то імпедансне моделювання є необхідним для дослідження електрохімічної кінетики та електрохімічних систем загалом шляхом побудови модельних структур, що складаються з окремих елементів [6-10]. Окрім цього для різних типів електродних систем (наприклад, різний матеріал - платина, нержавіюча сталь, графіт) під час дослідження одного і того самого об'єкта отримують частотні залежності адмітансу, які відрізняються за формою. Отже, для правильної інтерпретації спектрів адмітансу а також розуміння процесів, що відбуваються на межі досліджуваного Об'єкта – Первинний перетворювач вкрай необхідно здійснювати аналіз адмітансних спектрів, на основі якого моделювати електрохімічні системи. Моделювання можна проводити двома шляхами, одним з яких є класичний підхід, що базується на прийнятті гіпотез про специфіку досліджуваного об'єкта та складанні системи диференціальних рівнянь [1-5]. Цей підхід є логічно правильним, але складність реальних моделей, які часто не можуть бути розв'язаними, обмежують можливості класичного підходу. Дуже часто треба робити спрощення, що можуть суперечити основним умовам експерименту а також шукати нові аналітичні розв'язки при незначних змінах у вихідній гіпотезі. Отже, теоретично виведене рівняння залежності імпедансу від електрохімічних параметрів може містити більше елементів, ніж тих, які можна визначити практично. З метою подолання цих недоліків доцільно користуватись структурним моделюванням, яке базується на системному підході до аналізу об'єкта. Останній розглядається як система електротехнічних елементів, пов'язаних між собою і структурна модель виявляється повністю адекватною структурі відповідного теоретичного рівняння, але містить меншу кількість параметрів, необхідну для опису даного імпедансу в заданій частотній області. Структурні імпедансні моделі несуть кількісну інформацію про поведінку досліджуваного об'єкта в частотному діапазоні а також інформацію про фізику процесів, які у ньому відбуваються. Якщо систему Первинний перетворювач – Об'єкт контролю представити у вигляді пасивного двополюсника, то його параметрами буде сукупність взаємопов'язаних базових елементів резисторів, конденсаторів, індуктивностей. За імпедансними частотними спектрами можна відтворити внутрішню структуру двополюсника, тобто побудувати еквівалентну схему. Проте під час контролю об'єктів неелектричної природи (зокрема у вигляді розчинів) трапляються випадки, коли в системі розчин – електрод протікають процеси, які не можна описати скінченною кількістю елементів. Так на межі

електрод – розчин утворюється приелектродний електричний шар, відбуваються явища дифузії заряду (тобто перенесення заряду іонів до поверхні електроду), відбуваються електрохімічні реакції на поверхні електродів. Тоді треба переходити на вищий рівень синтезу двополюсників, а саме використовувати спеціальні електрохімічні елементи, які за своїм фізичним змістом відповідають процесам, що моделюються за їх допомогою [6-10]. Адже електричні властивості поверхні контакту електроду та досліджуваного об'єкта, представленого у вигляді розчину, є дуже важливими при побудові приладів для визначення електрохімічних показників якості, оскільки виникає можливість під час моделювання виявити паразитні явища (наприклад, приелектродну паразитну ємність, додатковий імпеданс внаслідок не ідеальності поверхні електродів, додатковий імпеданс внаслідок утворення фракталів, тобто попадання у розчин газу-кисню під час контакту поверхні електрохімічної комірки з повітрям, порушення ідеальної поляризації електродів а, отже, виникнення додаткового імпедансу внаслідок протікання електрохімічної реакції на електродах та інше). Виявлення цих особливостей дасть можливість здійснити відповідні коригуючі дії щодо мінімізації впливу несприятливих явищ у системі Первинний перетворювач – Об'єкт контролю під час контролю показників якості розчинів - об'єктів неелектричної природи електрохімічними приладами.

2. Недоліки

Схеми заміщення для об'єктів,, які наводяться у літературних джерелах, не містять конкретної інформації про частотний діапазон, в якому пропонується схема може застосовуватись, та не конкретизуються особливості застосування електрохімічних систем різної природи.

3. Мета

Метою роботи є дослідити імпедансні спектри низькоомних та високоомних об'єктів, що дасть можливість коректно підбирати конструктивні параметри електрохімічних перетворювачів (форму, розміри), матеріал електродів залежно від особливостей самого об'єкта (різна здатність проводити струм, різні концентраційні діапазони, здатність до адсорбції електродами) та умови проведення випробувань (частотні діапазони, температурні режими, діапазони рівнів тестового сигналу).

4. Дослідження імпедансних спектрів

4.1. Еквівалентні схеми заміщення низькоомних об'єктів

На основі комп'ютерного моделювання спектрів імпедансу (отриманих шляхом експерименту для системи з двома електродами, виготовленими з нержавіючої сталі у вигляді пластин), проведеного за допомогою програми EIS Spectrum Analyzer були розраховані значення елементів схеми заміщення (рис. 1а) соляних розчинів (на прикладі NaCl) різних концентрацій ($c=(1\div 9)\text{г/л}$) та у різних частотних діапазонах. Програма здійснює моделювання на основі алгоритму Левенберга-Марквардта, який є одним з методів оптимізації, спрямований на вирішення задач про найменші квадрати і є модифікацією методу Ньютона (рис. 1). Результати комп'ютерного симулювання системи типу електрод – електроліт представлені у таблиці 1.

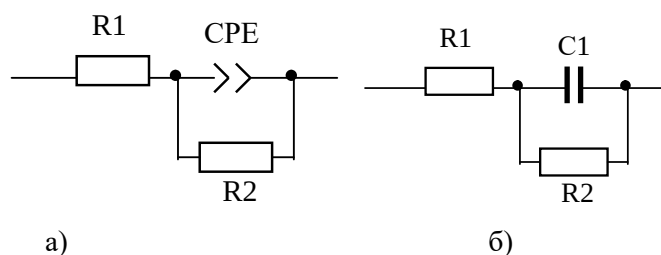


Рис. 1 - Схеми заміщення системи електрод – електроліт (водний розчин солі NaCl) для частот, що не перевищують 1кГц: $C1$ – ємність подвійного електричного шару, CPE (Constant Phase Element) – елемент постійної фази, $R1$ – опір електроліту, $R2$ – опір міжфазного переходу

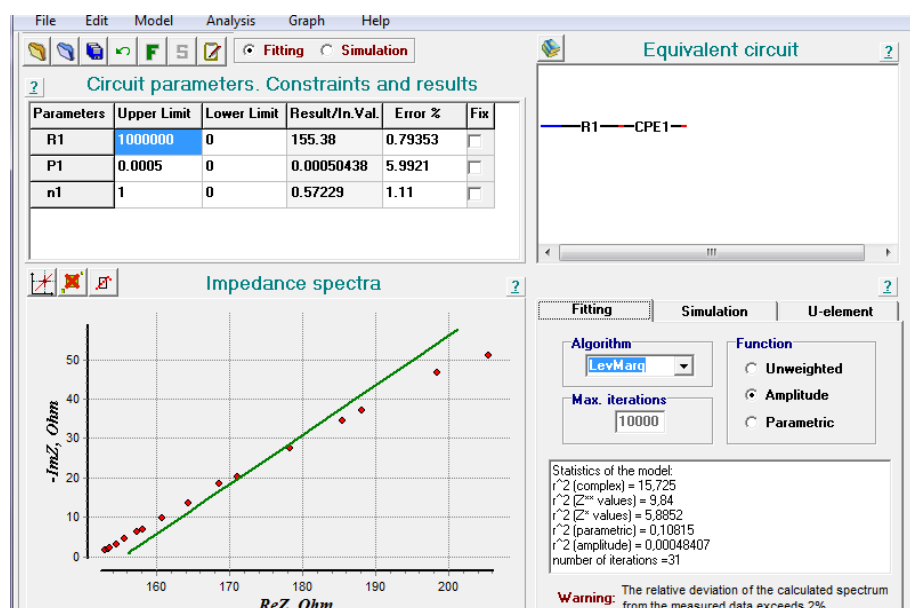


Рис. 2 - Інтерфейс програми EIS Spectrum Analyzer аналізу імпедансного спектру соляного розчину

Через межу розділу електрод - розчин протікає електричний струм, при цьому з'являється опір перенесенню заряду R_2 , що характеризує реакцію на між фазній границі електрод-електроліт. Оскільки імпеданс розраховується за значеннями струму та напруги, то використовувати електричні еквівалентні схеми є логічно, проте класичних електротехнічних величин є недостатньо для достовірного опису усього різноманіття досліджуваних реальних процесів та об'єктів, тому часто використовують спеціальні електрохімічні елементи, які відповідають природі досліджуваних явищ. Одним серед таких є елемент постійної фази CPE, або елемент з постійним кутом втрат. Переміщення іонів в розчині відбувається за рахунок дифузії, зумовленої різною концентрацією іонів в окремих частинах електроліту, конвекції їх за рахунок захоплення потоком рухомої рідини, міграції іонів під дією електричного поля, тепловими явищами.

Аналіз даних таблиці 1 показав, що на частотах, вищих, ніж 1000 Гц, схема заміщення (рис. 1а) є не придатною для відтворення властивостей соляного розчину, бо елемент кола R_2 - опір між фазного переходу (чи опір дифузійного процесу) відтворюється з похибками, що перевищують 1000%.

Таблиця 1 - Відтворення значень елементів схеми заміщення (рис. 1а) у різних частотних діапазонах для різних значень концентрації водного розчину солі

С г/ л	F, Гц	R1, Ом	δ_{R1} , %	R2, Ом	δ_{R2} , %	P	δ_P , %	n	δ_n , %
1	50÷100000	153,01	0,47	536,06	42	0,00050498	3,57	0,55389	0,88
1	50÷1000	153,7	1,089	575,86	70	0,00050496	5,09	0,55668	1,33
1	1000÷100000	7143	33,4	49188	>1000	0,0000043	>1000	1,01	>1000
2	50÷100000	51,56	1,34	138,28	32,34	0,00050494	6,84	0,6292	1,38
2	50÷1000	52,66	1,16	143,91	53,52	0,00050495	9,45	0,6365	2,07
2	1000÷100000	50,31	0,35	85,21	67,56	0,00050494	3,22	0,5859	0,55
3	50÷100000	30,03	2,06	93,24	30,48	0,00050497	8,54	0,6552	1,58
3	50÷1000	32,65	16,15	41,11	45,83	0,00005376	70,27	0,9916	6,99
3	1000÷100000	29,03	0,52	53,56	52,05	0,00050497	3,88	0,6078	0,63
4	50÷100000	21,88	2,6	88,19	29	0,00050494	8,93	0,65728	1,59
4	50÷1000	23,28	6,21	94,19	48,5	0,00050495	11,5	0,67074	2,29
4	1000÷100000	21,4	1,59	5,83	>1000	0,00050135	11,6	0,62845	1,66
5	50÷100000	16,29	4,46	66,82	26,27	0,00047882	14,01	0,67312	2,30
5	50÷1000	17,98	7,82	75,35	54,14	0,00050495	12,67	0,69000	2,44
5	1000÷100000	16,31	2,19	2,79	>1000	0,00047334	14,95	0,65154	2,02
6	50÷100000	13,36	6,77	53,56	35,71	0,00050493	15,09	0,66605	2,55
6	50÷1000	1,60	414	30,78	35,69	0,00004022	229,3	0,78856	16,8
6	1000÷100000	13,72	2,74	9,345	>1000	0,00046512	17,63	0,65988	2,32
7	50÷100000	10,12	11,1	49,71	27,45	0,00050491	19,25	0,6678	2,88
7	50÷1000	12,42	11,2	52,24	49,13	0,00050495	15,39	0,70792	2,76
7	1000÷100000	10,65	3,75	7,86	>1000	0,00047876	20,25	0,66123	2,61

8	50÷100000	9,52	5,34	48,95	32,49	0,00050495	14,02	0,69252	2,16
8	50÷1000	10,90	13,06	48,04	66,44	0,00050499	15,65	0,71364	2,89
8	1000÷100000	9,25	4,30	7,36	>1000	0,00049293	21,38	0,66301	2,72
9	50÷100000	8,87	5,6	48,25	34,3	0,00050498	14,9	0,69617	2,27
9	50÷1000	7,58	43,22	34,05	137,7	0,00050493	29	0,67747	5,40
9	1000÷100000	8,63	4,8	5,96	>1000	0,00045809	23,8	0,67416	2,94

Слід зазначити, що моделювання імпедансу розчину електроліту за допомогою опору R1 є правомірним для висококонцентрованих розчинів у широкому діапазоні частот. Лише при частотах, які перевищують (1÷5) МГц, необхідно вводити додаткові елементи, які враховують релаксаційні процеси в електроліті. Зі збільшенням концентрації соляного розчину значення опору електроліту R1 зменшуються. Значення складових імпедансу елементу постійної фази є достатньо стабільними. Середнє значення знаменника експоненційного показника $n=0,654$, який входить у формулу для розрахунку імпедансу Z_{CPE} цього елементу

$$Z_{CPE}(j\omega) = P^{-1}(j\omega)^{-n}, \quad (5.17)$$

а це відповідає випадку моделювання елементом CPE процесу дифузії іонів електроліту до між фазної границі електрод-електроліт, тобто перенесення речовини, зумовлене вирівнюванням її концентрації (точніше, хімічного потенціалу) у неоднорідній системі, яка наближається до однорідної. Одиниця вимірювання коефіцієнту P у даному випадку буде рівна одиниці вимірювання коефіцієнту Варбурга Λ (імпедансу,

зумовленому дифузійними процесами перенесення заряду), тобто $\text{Ом} \cdot \text{с}^{\frac{1}{2}}$. Вважається, що між CPE та шорсткістю поверхні електроду існує зв'язок, тобто, чим гладкіша поверхня електроду, тим показник n стрімкіше наближається до одиниці і набуває виключно ємнісного характеру, тобто елемент CPE є мірою ступеня неоднорідності електроду. Отже, якщо ми маємо ідеальну геометрію робочої поверхні електроду в імпедансному сенсі, тобто однорідне електричне поле, яке забезпечується конфігурацією комірки, то імпеданс її подвійного шару можна представити за допомогою ємності C1 (рисунок 16, 3а).

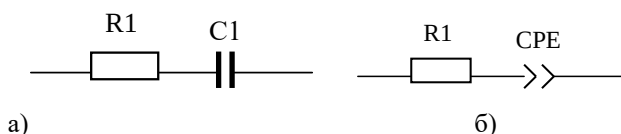


Рис. 3 - Схема заміщення системи електрод - електроліт: а) для ідеально поляризованого електроду, на якому не відбувається жодна електрохімічна реакція; б) за наявності дифузійних явищ у приелектродній області та протіканні фарадеевського струму за рахунок електродних реакцій

З метою аналізу схеми (рис. 3б) було проведено моделювання, результати якого зведені у таблиці 2. Аналіз даних таблиці 5.5 свідчить про те, що на високих частотах (1000÷100000)Гц похибка відтворення елементів схеми заміщення (рис. 3б) є дуже малою в порівнянні зі схемою заміщення (рисунок 1а). Похибка відтворення значення опору досліджуваного електроліту на високих частотах у кілька разів є меншою, ніж у низькочастотному діапазоні і практично інваріантна до зміни концентрації розчину (рис. 4).

Таблиця 2 - Відтворення значень елементів схеми заміщення (рисунок 3б) у різних частотних діапазонах для різних значень концентрації водного розчину солі

C, г/л	F, Гц	R1, Ом	δ_{R1} , %	P	δ_P , %	n	δ_n , %
1	50÷100000	155,38	0,79	0,00050438	5,99	0,57229	1,11
1	50÷1000	158,18	1,68	0,00050496	7,64	0,57723	1,66
1	1000÷100000	151,92	0,18	0,00049368	2,44	0,53551	0,43
2	50÷100000	54,26	2,67	0,00047582	16,5	0,67971	2,35
2	50÷1000	58,29	6,31	0,00044873	19,5	0,70323	3,21
2	1000÷100000	50,82	0,60	0,00047418	6,82	0,60586	1,02
3	50÷100000	32,29	3,93	0,00050500	18,50	0,70704	2,51
3	50÷1000	35,97	9,45	0,00046501	23,97	0,73309	3,66
3	1000÷100000	29,50	1,01	0,00047961	9,09	0,62965	1,29
4	50÷100000	23,81	4,98	0,00048867	22,14	0,71123	2,82
4	50÷1000	27,40	11,94	0,00047394	26,21	0,73077	3,92
4	1000÷100000	21,42	1,24	0,00048898	8,87	0,63141	1,25
5	50÷100000	18,34	5,84	0,00050497	22,2	0,73032	2,78
5	50÷1000	21,84	14,5	0,00045088	29,9	0,76204	4,20
5	1000÷100000	16,29	1,61	0,00049194	10,5	0,64697	1,43
6	50÷100000	15,59	6,75	0,00050498	26,4	0,74110	3,14
6	50÷1000	19,14	16,5	0,00045494	33,3	0,77474	4,51

6	1000÷100000	13,68	1,97	0,00050330	11,86	0,65062	1,59
7	50÷100000	12,26	8,23	0,00050496	32,06	0,74755	3,60
7	50÷1000	15,92	19,4	0,00045885	37,17	0,78453	4,85
7	1000÷100000	10,62	2,78	0,00050470	13,99	0,65502	1,82
8	50÷100000	10,75	9,02	0,00050490	34,41	0,75516	3,77
8	50÷1000	14,33	20,8	0,00045771	39,9	0,79273	5,08
8	1000÷100000	9,25	3,27	0,00049790	15,4	0,66183	1,96
9	50÷100000	10,01	9,43	0,00050491	33,9	0,75841	3,70
9	50÷1000	13,56	21,6	0,00045153	39,2	0,79840	4,97
9	1000÷100000	8,59	3,51	0,00050247	15,8	0,66328	2,01

Проте у низькочастотному діапазоні похибки відтворення значення опору досліджуваного об'єкта стрімко збільшуються з ростом концентрації електроліту (рис. 4).

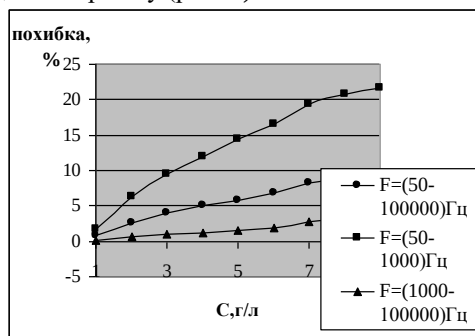


Рис. 4 - Залежність відносних похибок відтворення значень опору електроліту відповідно до схеми заміщення на рисунку 6.6б від зміни його концентрації

Тому запропоновано дослідити у різних частотних піддіапазонах еквівалентну схему, представлену на рисунку 5, яка порівняно зі схемою на рисунку 1а є доповнена елементом C1, що імітує ємність приелектродного шару.

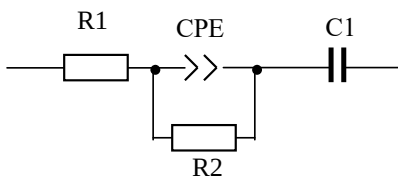


Рис. 5 - Схема заміщення системи електрод – електроліт з врахуванням приелектродної ємності C1

Таблиця 3 - Відтворення значень елементів схеми заміщення (рис. 5) у різних частотних діапазонах для різних значень концентрації водного розчину солі

C, г/л	F, Гц	R1, Ом	δ_{R1} , %	C1, мкф	δ_{C1} , %	R2, Ом	δ_{R2} , %	P	δ_P , %	n	δ_n , %
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
1	50÷100000	151,9	0,49	144	12,9	139,6	9,2	0,00050121	3,97	0,54	0,99
1	50÷1000	151,7	1,07	147	21,8	139,2	14,6	0,00048286	6,79	0,55	1,76
1	1000÷100000	151,54	0,14	27	12,9	39,76	11,9	0,00045057	3,81	0,53	0,72
1	50÷100000	50,47	0,95	177	13,05	46,94	7,23	0,0004654	6,76	0,61	1,37
2	50÷1000	53,12	3,7	145	51	39,31	31,4	0,00050177	31,7	0,61	6,63
2	1000÷100000	52,11	2,66	505	>1000	0,00002	>1000	0,00011223	63	0,78	6,12
3	50÷100000	29,37	1,22	216	14,2	35,34	7,99	0,00045062	7,48	0,64	1,39
3	50÷1000	30,41	2,76	251	21,7	39,65	12,29	0,00004823	9,6	0,65	1,97
3	1000÷100000	28,15	3,55	357	>1000	15,42	69,97	0,00019113	109	0,64	11,34
4	50÷100000	21,27	1,37	237	12,56	36,22	8,49	0,00050491	6,06	0,63	1,15
4	50÷1000	21,71	3,43	238	19,74	36,43	11,32	0,00050373	9,39	0,64	1,96
4	1000÷100000	20,94	0,28	53	5,5	11,19	4,35	0,00032127	2,12	0,65	0,31
5	50÷100000	16,13	1,63	251	12,9	29,48	8,47	0,00050497	6,87	0,65	1,22
5	50÷1000	16,33	4,16	257	17,8	29,99	10,50	0,00050103	9,61	0,65	1,89
5	1000÷100000	15,70	0,48	55	13,1	9,52	7,88	0,00048743	7,02	0,61	1,11
6	50÷100000	13,49	1,87	269	14,1	26,58	8,68	0,00050493	7,65	0,65	1,31
6	50÷1000	13,83	4,67	278	18,9	27,04	10,43	0,00049735	10,2	0,66	1,96

6	1000÷100000	15,39	13,8	329	>1000	0,00004	>1000	0,00019376	>1000	0,66	>1000
7	50÷100000	10,40	2,38	278	15,8	23,72	9,07	0,00050491	8,84	0,65	1,45
7	50÷1000	11,43	4,88	301	19,55	24,49	10,95	0,00050083	9,80	0,68	1,87
7	1000÷100000	11,04	7,38	504	>1000	6,55	>1000	0,00022155	68,76	0,76	6,58
8	50÷100000	8,94	2,91	273	18,3	21,38	9,08	0,00050496	10,72	0,65	1,71
8	50÷1000	9,86	5,53	317	18,29	22,97	10,63	0,0005049	9,99	0,68	1,86
8	1000÷100000	9,86	10,5	234	>1000	4,33	496	0,00022497	>1000	0,65	>1000
9	50÷100000	8,33	3,02	274	17,96	20,59	9,65	0,00050500	10,79	0,65	1,70
9	50÷1000	7,40	16,8	219	67,35	18,85	23,32	0,00050499	52	0,62	8,87
9	1000÷100000	8,07	0,79	75,78	9,33	7,76	5,78	0,00037555	3,39	0,65	0,48

Аналізуючи дані таблиці 3, можна зробити наступний висновок, що у низькочастотному діапазоні можна було б використовувати модель типу (рис. 5), проте загалом спостерігається прояв елементу CPE, як елементу, що характеризує дифузію активних частинок до межі розділу електрод – електроліт, тобто переміщення іонів через електроліт відбувається лише завдяки дифузії іонів провідності. Отже, поблизу електрода процеси перенесення заряду визначаються дифузією, тобто перенесенням заряду у дифузійному шарі, де формується дифузійна сміть приелектродного шару Штерна. Такий імпеданс називають дифузійним імпедансом Варбурга для відображення імпедансу ідеальної лінійної напівнескінченної дифузії (рисунок 5.9б), тобто досліджувані частоти недостатньо низькі, щоб забезпечити проникнення дифузійної синусоїдальної хвилі до границі реального дифузійного шару.

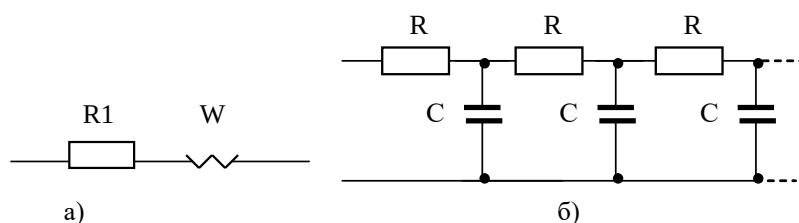


Рис. 6 - Імпеданс Варбурга: а) схема заміщення системи електрод – електроліт з врахуванням імпедансу Варбурга; б) та еквівалентна схема імпедансу Варбурга

Заміна елементу CPE на елемент Варбурга (рис. 6а) привела до підвищення точності результатів щодо відтворення елементів схеми заміщення (табл. 4).

Таблиця 4 - Відтворення значень елементів схеми заміщення (рис. 6) у різних частотних діапазонах для різних значень концентрації водного розчину солі

С, г/л	F, Гц	R1, Ом	δR1, %	AW	ΔAw, %
1	2	3	4	5	6
1	50÷100000	152,05	0,22	932,52	1,54
1	50÷1000	152,07	0,51	931,22	1,88
1	1000÷100000	151,32	0,11	1063,5	2,07
2	50÷100000	50,40	0,38	534,74	2,14
2	50÷1000	50,56	1,11	532,81	2,46
2	1000÷100000	49,80	0,18	617,79	1,82
3	50÷100000	29,02	0,51	435,19	2,48
3	50÷1000	29,21	1,62	433,09	2,70
3	1000÷100000	28,57	0,19	498,02	1,70
4	50÷100000	20,93	0,65	422,83	2,77
4	50÷1000	21,14	2,30	420,46	2,95
4	1000÷100000	20,54	0,24	478,06	1,87
5	50÷100000	15,74	0,69	372,29	2,58
5	50÷1000	15,89	2,49	370,43	2,81
5	1000÷100000	15,46	0,27	414,64	1,95
6	50÷100000	13,21	0,90	345,61	3,41
6	50÷1000	13,51	3,12	342,07	3,24
6	1000÷100000	12,88	0,29	392,97	2,03
7	50÷100000	10,21	1,33	323,85	4,31
7	50÷1000	10,67	4,16	317,86	3,63
7	1000÷100000	9,84	0,48	378,34	2,18
8	50÷100000	8,83	1,51	307,98	4,54
8	50÷1000	9,31	4,52	301,4	3,69

8	1000÷100000	8,48	0,58	361,51	2,35
9	50÷100000	8,16	1,48	302,62	4,07
9	50÷1000	8,61	4,26	296,17	3,32
9	1000÷100000	7,85	0,65	353,36	2,47

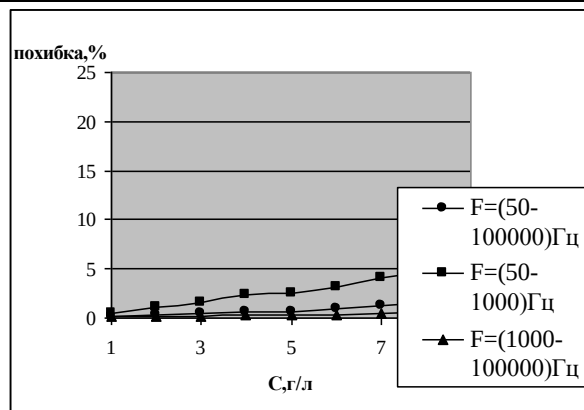


Рис. 7 - Залежність відносних похибок відтворення значень опору електроліту відповідно до схеми заміщення на рисунку ба від значень його концентрації

Порівняння залежностей похибок відтворення елементів схем заміщення, що містять елемент CPE (таблиця 5.6) та елемент Варбурга (таблиця 5.7) дозволило зробити висновок про те, що на частотах від 50Гц до 1кГц еквівалентна схема може бути представлена рисунком 5.8, а імпеданс Варбурга (рисунок 5.9) адекватно описує процеси, що відбуваються у досліджуваній системі, на вищих частотах (від 1кГц до 100кГц), при яких приелектродні ефекти практично зникають.

4.2. Еквівалентні схеми заміщення високоомних об'єктів

Біохімічні системи на основі природних матеріалів, зокрема цукрових розчинів представляють інтерес для дослідження, коли мова йде про об'єкти неелектричної природи, а саме високоомні об'єкти. На основі експериментальних даних вимірювання імпедансу було здійснено їх аналіз та отримано відповідну структуру схеми заміщення (рис.8).

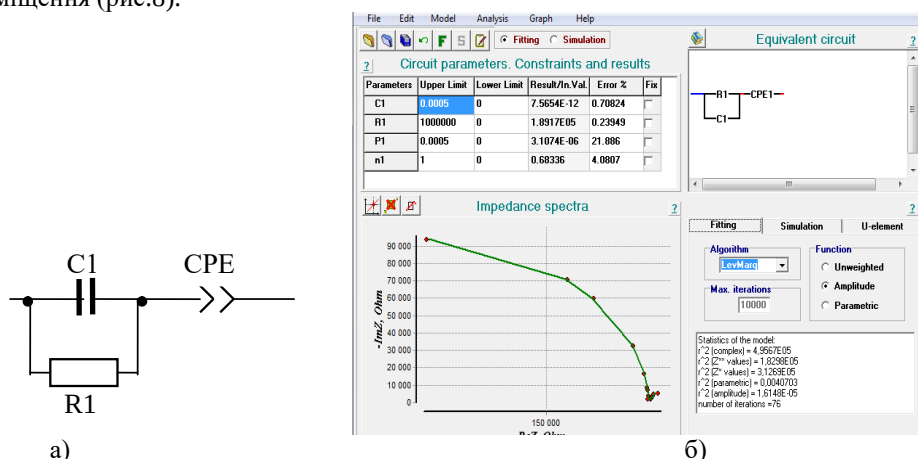


Рис.8 - Моделювання електрохімічної системи водного розчину цукру: а) схема заміщення системи електрод – неелектроліт для водного розчину цукру) б) імпедансний спектр цукрового розчину

Оскільки йдеться про поляризовані електроди, то схема заміщення містить ланку, яка описує наявність ємності C1 у приелектродному шарі Гельмгольца та опору перенесення заряду R1. Наявність у схемі заміщення елементу CPE пояснюється врахуванням неоднорідності поверхні електродів, що може бути обумовлена вибірковою адсорбцією цукру на електродах, або ж наявністю навіть невеликої кількості газу (кисню, що потрапив з повітря), що призводить до утворення між фазних границь (фракталів). Останнє призводить до локальних змін електрохімічних параметрів поверхні електродів, що найкраще моделюється елементом постійної фази. З метою усунення цього явища рекомендується створювати електрохімічні комірки закритого типу для мінімізації площі контакту розчину з повітрям. Елементи схеми заміщення відтворювались з достатньою точністю від 0,2% до 4% для різних концентрацій цукрових розчинів (табл. 5).

Таблиця 5 - Відтворення значень елементів схеми заміщення (рисунок 5.11) у різних частотних діапазонах для різних значень концентрації водного розчину цукру

C, г/л	F, Гц	R1, Ом	$\delta_{R1}, \%$	C1, пкф	$\delta_{C1}, \%$	P	$\delta_P, \%$	n	$\delta_n, \%$
20	50÷100000	189170	0,24	7,6	0,7	0,0000031	11,9	0,68336	4,1
30	50÷100000	122720	0,25	7,4	0,9	0,000010	11,1	0,49843	3,2
40	50÷100000	80065	1,31	7,2	1,4	0,000004	10,7	0,67296	2,2

Похибка відтворення опору об'єкта дослідження зростає з ростом концентрації (рис. 9). Це може бути свідченням того, що для різних концентраційних областей еквівалентні схеми теж можуть відрізнятися як і у випадку різних частотних під діапазонів.

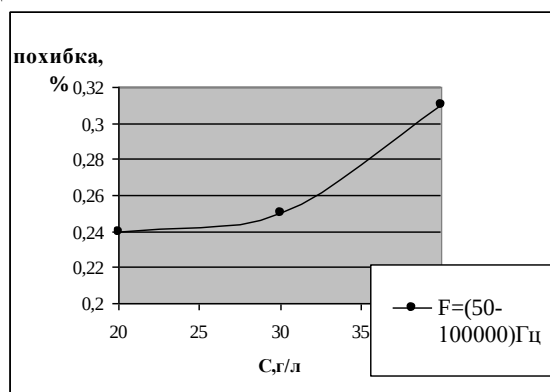


Рис. 9 - Залежність відносних похибок відтворення значень опору розчину відповідно до схеми заміщення на рисунку 8а від значень його концентрації

5. Висновки

Виконано дослідження спектрів імпедансу неелектричних об'єктів природи. Розроблено еквівалентні схеми заміщення для об'єктів незалежно від їх опору. Зокрема, для об'єктів з низьким опором – розчинів солей, синтезовано схеми, що містять ємність подвійного електричного шару, та схеми з елементом постійної фази. Аналіз даних показав, що на частотах вище 1000 Гц схема заміщення, ємність подвійного електричного шару, не підходить для відтворення властивостей сольового розчину, оскільки опір між фазовим переходом (або опір дифузійного процесу) відтворено з похибками понад 1000 %. Доведено, що моделювання опору імпедансу розчину електроліту справедливо для висококонцентрованих розчинів у широкому діапазоні частот. Тільки на частотах, що перевищують (1÷5) МГц, необхідно вводити додаткові елементи з урахуванням релаксації в електроліті. Досліджено явища дифузії в електроді. Порівняння залежностей похибок відтворення елементів схеми заміщення, що містять елемент постійної фази, та елемент Варбурга доступне в діапазоні частот 50–1000 Гц. Еквівалентна схема об'єкта з низьким опором може бути представлена постійним фазовим елементом і імпедансом Варбурга, який адекватно описує систему на високих частотах (1–100 кГц). Крім того, електродний ефект майже спадає. Для високоомних об'єктів рекомендується створювати електрохімічні комірки закритого типу, що мінімізують площу контакту «розчин – повітря».

Список літератури

- [1] V. Yatsuk, T. Bubela, Y. Pokhodylo, Y. Yatsuk, R. Kochan, "Improvement of data acquisition systems for the measurement of physical-chemical environmental properties", in *Proc. 2017 IEEE 9th International Conference on Intelligent Data Acquisition and Advanced Computing Systems: Technology and Applications, IDAACS 2017*, no. 1, Bucharest, Romania, 2017, pp. 41-46.
<https://doi.org/10.1109/IDAACS.2017.8095046>
- [2] M. Grossi, B. Riccò, "Electrical impedance spectroscopy (EIS) for biological analysis and food characterization: a review", *J. Sens. Sens. Syst.*, 6, pp. 303-325, 2017.
<https://doi.org/10.5194/jsss-6-303-2017>
- [3] M. Orazem, B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*, Wiley, 2017.
<https://doi.org/10.1002/9781119363682>
- [4] I. Deleebeeck, S. Veltze, "Electrochemical impedance spectroscopy study of commercial Li-ion phosphate batteries: a metrology perspective", *Int. J. Energy Res.*, no. 44, p. 7158-7182, 2020.
<https://doi.org/10.1002/er.5350>
- [5] A. Bandarenka, "Exploring the interfaces between metal electrodes and aqueous electrolytes with electrochemical impedance spectroscopy", *Analyst*, no. 138, p. 5540-5554, 2013.
<https://doi.org/10.1039/c3an00791j>

- [6] M. Grossia, C. Parolin, B. Vitali, B. Riccò, "Electrical Impedance Spectroscopy (EIS) characterization of saline solutions with a low-cost portable measurement system", *Engineering Science and Technology, an International Journal*, no. 22, issue 1, p.102-108, 2019.
<https://doi.org/10.1016/j.jestch.2018.08.012>
- [7] C. Gabrielli, "Once upon a time there was EIS", *Electrochim. Acta* 331, 135324, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.135324>
- [8] A. Lasia, "Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications", Springer, p. 1-367, 2014.
<https://doi.org/10.1007/978-1-4614-8933-7>
- [9] W. Watson, M. Orazem, Measurement model program, 2020.
<https://doi.org/10.1149/osf.io/kze9x>
- [10] A. Ilagui, T. Freeborn, A. Elwakil, B. Maundy, "Reevaluation of performance of electric double-layer capacitors from constant-current charge/discharge and cyclic voltammetry", *Sci. Rep.*, no. 6, 38568, 2016.
<https://doi.org/10.1038/srep38568>
- [11] M. Orazem, et al. "Dielectric properties of materials showing constant-phase-element (CPE) impedance response", *J. Electrochem. Soc.*, no.160, C215-C225, 2013.
<https://doi.org/10.1149/2.033306jes>