

УДК 541.135.4

**СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ
НЕГАРМОНИЧЕСКОГО И ПОЛИГАРМОНИЧЕСКОГО ОТКЛИКОВ
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОБЪЕКТА ПРИ ИМПЕДАНСНЫХ ИССЛЕДОВАНИЯХ**

Я. О. Шабловский

Гомельский государственный технический университет, Белоруссия
E-mail: ya-shablovsky@yandex.ru

Поступила в редакцию 03.09.2012 г.

Исследованы возможности повышения эффективности спектрального анализа при импедансных измерениях. Показано, что для определения линейного электрохимического импеданса предпочтительно использовать линейно изменяющийся входной сигнал, а для количественной оценки нелинейности электрохимического импеданса в качестве входного сигнала – косинусные электрические биения. Предложены конструктивные схемы генераторов таких сигналов.

Ключевые слова: электрохимический импеданс, электрохимические цепи, эквивалентные электрические схемы, нелинейный импеданс, химические источники тока.

Possibilities for increasing efficiency of impedance spectral measurements are investigated. It is shown that for determination of linear electrochemical impedance a linearly changing input signal is preferable, and for the quantitative estimation of non-linearity of electrochemical impedance as an input signal it is expedient to use the cosine electric beats. The constructive diagrams of generators of such signals are offered.

Key words: electrochemical impedance, electrochemical circuits, equivalent electric charts, nonlinear impedance, chemical sources of current.

ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее перспективных направлений развития импедансной спектроскопии является совершенствование её методов в применении к исследованию химических источников тока (ХИТ) [1, 2].

Специфика названной проблемы обусловлена тем, что в большинстве случаев ХИТ применяются в устройствах с постоянной или медленно изменяющейся нагрузкой [3, 4]. По этой причине для определения характеристик ХИТ и исследования процессов их функционирования наиболее важны низкочастотные измерения импеданса.

Классический метод анализа частотного отклика (FRA-метод), реализованный в серийно выпускаемых средствах импедансометрии [5], имеет несколько существенных недостатков [6]. В частности, этот метод обладает низкой эффективностью в диапазоне частот менее 100 Гц, в котором проведение импедансных измерений занимает весьма продолжительное время. В связи с этим ещё в 70-х гг. прошлого века был начат поиск более совершенных методов, приведший к формированию в импедансной спектроскопии нового направления, нацеленного на «быструю» регистрацию спектра [7].

Речь идёт о повышении эффективности регистрации за счёт оптимизации набора частот во входном сигнале, возбуждающем импедансный отклик изучаемого объекта. Предлагались различные варианты сочетания частот во входном сигнале (см. обсуждение этого вопроса в работе [8]), однако наиболее эффективным было признано использование негармонического сигнала, имеющего непрерывный спектр [9, 10].

Для классической импедансной спектроскопии такой сигнал, содержащий «сразу все» частоты, действительно удобен, однако для решения некоторых прикладных задач электрохимии предпочтительно использование полигармонического сигнала со специально подобранным дискретным набором частот. В первую очередь это касается случаев, когда принципиальное значение имеет степень нелинейности изучаемого электрохимического объекта.

В данной работе рассмотрено применение входных сигналов обоих вышеупомянутых видов. Именно далее показано, что для определения линейного электрохимического импеданса целесообразно использовать линейно изменяющийся входной сигнал. В то же время для количественной оценки нелинейности электрохимического импеданса в качестве входного сигнала следует использовать косинусные электрические биения.

Перейдём к детальному изложению.

1. ИЗМЕРЕНИЕ ЛИНЕЙНОГО ИМПЕДАНСА

1.1. Теоретический анализ

Импеданс определяют как передаточную функцию, связывающую отклик системы с малым внешним возмущением при условии, что последнее имеет гармоническую (синусоидальную либо косинусоидальную) форму [11]. Поскольку обычно требуется определить импеданс в широком (от мГц до МГц) частотном диапазоне, в качестве возмущающего целесообразно использовать воздействие, имеющее соответствующий гармонический спектр. Исходя из этого, для импедансной спектроскопии идеальным входным сигналом является единичный электрический импульс, который, в отличие от всех остальных электрических воздействий, содержит составляющие всех частот с одинаковыми амплитудами и одинаковыми начальными фазами (см. [12]).

Единичный импульс описывается δ -функцией, представляющей собой производную по времени t от функции единичного скачка $1(t)$:

$$\delta(t) = \frac{d}{dt} 1(t);$$

$$\int_{-\infty}^{\infty} \delta(t) dt = \int_0^t \delta(t) dt = 1(t)|_0^t = 1; \quad (1)$$

$$t \cdot \delta(t) = 0.$$

С практической точки зрения такой импульс представляет собой предельный случай импульса чрезвычайно большой амплитуды и очень малой продолжительности. При импедансных измерениях такой импульс неосуществим. Поэтому, чтобы воспользоваться спектральными преимуществами воздействия в форме единичного импульса, следует применить интегральную форму этого импульса.

Поскольку импеданс определяется как линейная составляющая электрического отклика, правомерно применение известной теоремы [13], согласно которой линейная система, откликающаяся на сигнал напряжения $u(t)$ сигналом тока $i(t)$ откликается интегральной $\int i dt$ либо дифференциальной di/dt формой сигнала тока на интегральную $\int u dt$ либо дифференциальную du/dt форму сигнала напряжения соответственно.

Применительно к нашему случаю это означает [см. (1)], что при воздействии на тестируемый объект скачка напряжения

$$u(t) = u_m \cdot 1(t), \quad (2)$$

где u_m – амплитуда скачка, соответствующий отклик в виде сигнала тока будет представлять собой интегральную форму тока, которым откликлась бы данная система на воздействие единичного импульса напряжения. Однако на практике описываемый формулой (2) скачок напряжения, равно как аналогичный скачок тока, осуществить невозможно [12], поскольку такие скачки противоречат закону сохранения энергии. Поэтому для решения поставленной задачи вышеупомянутую теорему необходимо применить двукратно. Именно в качестве возмущающего электрического воздействия необходимо использовать линейно изменяющийся сигнал со скачкообразным увеличением скорости его нарастания, т.е. ток

$$i(t) = (a_i + b_i \cdot 1(t))t \quad (3)$$

либо напряжение

$$u(t) = (a_u + b_u \cdot 1(t))t, \quad (4)$$

где a_i, b_i, a_u и b_u – константы. В силу (1) сигналы вида (3) и (4) являются двукратными интегральными формами единичного импульса тока и единичного импульса напряжения соответственно. С учётом этого двукратное дифференцирование временной развёртки отклика на воздействие вида (3) (либо (4)) даст временную развёртку отклика на воздействие единичного импульса тока (либо единичного импульса напряжения).

1.2. Методика эксперимента

Схема сборки измерительной электрической цепи для определения электрохимического импеданса предлагаемым способом представлена на рис. 1, а. Тестируемый электрохимический объект I соединяют параллельно с безреактивным балластным резистором 2 и посредством зажимов 3 подключают через безреактивный входной резистор 4 к генератору линейно нарастающего сигнала, который может быть выполнен в соответствии с электрической схемой, показанной на рис. 1, б.

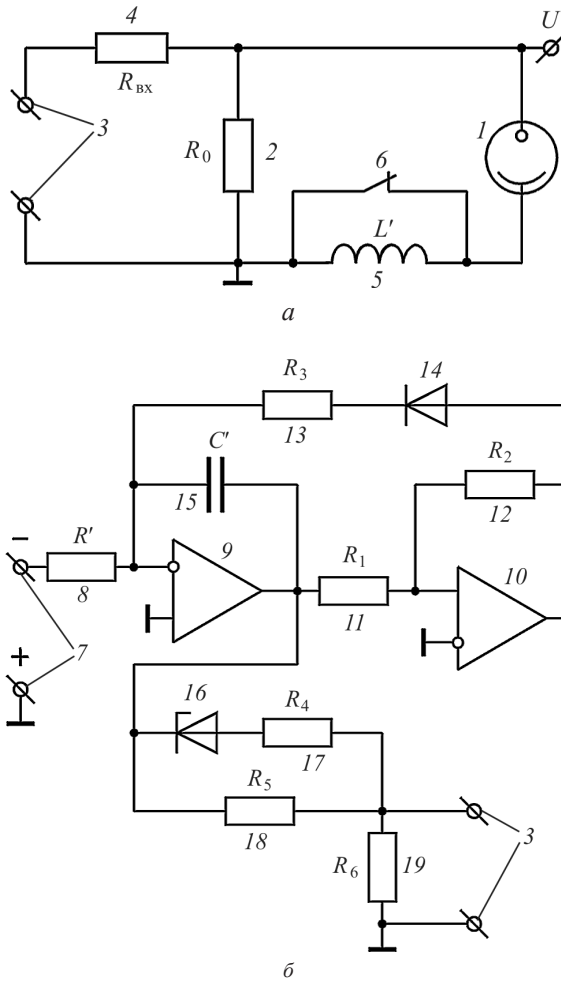


Рис. 1. Схема электрической цепи для определения электрохимического импеданса (а) и схема генератора линейно нарастающего сигнала (б): 1 – электрохимический объект, 2 – балластный резистор, 3 – входные зажимы измерительной схемы, 4 – входной резистор, 5 – индуктивная катушка, 6 – ключ, 7 – зажимы для подключения к источнику постоянного напряжения, 8 – входной резистор, 9 и 10 – операционные усилители, 11–13 и 17–19 – резисторы, 14 – диод, 15 – конденсатор, 16 – стабилизатор

При подаче на входные зажимы 7 постоянного напряжения $U_{\text{вх}}$ на выходных зажимах 3 формируется линейно изменяющееся напряжение $u(t) = zt$, причём скорость его нарастания

$$z = \frac{R_6 U_{\text{вх}}}{R' C' (R_5 + R_6)} \quad \text{при } t \leq t_-$$

$$z = \frac{R_6 U_{\text{вх}}}{R' C' (R_{\parallel} + R_6)} \quad \text{при } t > t_-,$$

где

$$t_- = \frac{u_-(R_5 + R_6)}{a R_5}; \quad R_{\parallel} = \frac{R_4 R_5}{R_4 + R_5}.$$

Здесь R' – сопротивление резистора 8, C' – ёмкость конденсатора 15, u_- – напряжение пробоя стабилизатора 16, R_4 , R_5 и R_6 – сопротивления резисторов 17, 18 и 19 соответственно. В результате пробоя стабилизатора в момент $t = t_-$ скорость z нарастания напряжения скачком увеличивается от значения

$$z = \frac{R_6 U_{\text{вх}}}{R' C' (R_5 + R_6)} \quad \text{до значения } z = \frac{R_6 U_{\text{вх}}}{R' C' (R_{\parallel} + R_6)}.$$

Проведя при $t \geq t_-$ регистрацию временной развёртки электрического отклика (устройство обработки отклика тестируемого объекта 1, подключаемое к его выходному зажиму U , на чертеже не показано), преобразуют её во временную развёртку тока, двукратно дифференцируют её и подвергают спектральному анализу. После этого известными методами [14] определяют спектры вещественной и мнимой частей электрохимического импеданса.

В случае, когда электрохимический объект 1 с достаточной точностью может быть описан эквивалентной электрической схемой, состоящей из последовательно соединённых резистора R , конденсатора C и индуктивной катушки L , дополнительно определяют характеристики этих элементов схемы. Для этого, не прерывая регистрацию временной развёртки электрического отклика, отключают источник питания, предварительно включив последовательно с тестируемым объектом 1 высокодобротную индуктивную катушку 5 (например, посредством размыкания ключа б). Её индуктивность L' подбирают таким образом, чтобы во фрагменте временной развёртки электрического отклика, отвечающем переходному процессу, инициируемому отключением источника питания, появились затухающие электрические колебания. Определив собственную частоту f этих колебаний и декремент D их затухания, рассчитывают параметры элементов электрической схемы замещения тестируемого объекта. При этом пользуются тем, что для эквивалентной схемы замещения объекта 1, состоящей из последовательно соединённых резистора R , конденсатора C и индуктивной катушки L , имеют место соотношения

$$f = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1}{C(L+L')} - \left(\frac{R+R_0}{2(L+L')}\right)^2},$$

$$Df = \frac{R+R_0}{2(L+L')},$$

где R_0 – сопротивление балластного резистора 2.

2. ИЗМЕРЕНИЕ НЕЛИНЕЙНОГО ИМПЕДАНСА

Понятие нелинейного импеданса изначально было введено применительно к квадратичной поправке «классического» (линейного) импеданса [11]. Между тем на современном этапе методами импедансной спектроскопии нередко исследуются неполярные объекты [15], в вольт-амперных характеристиках которых могут проявляться только нечётные степени нелинейности. Ещё более существенным является то обстоятельство, что высокоэнергетические процессы, характерные для нагруженных ХИТ, далеко не всегда можно описать, ограничиваясь квадратичными поправками линейных соотношений. Исходя из этого, уместно расширить границы понятия нелинейного импеданса.

Нелинейный импеданс есть передаточная функция, связывающая отклик системы, регистрируемый в виде выходного сигнала напряжения, с вызывающим этот отклик входным сигналом гармонического тока. Если же регистрируется выходной сигнал тока, возбуждаемый входным сигналом гармонического напряжения, то передаточная функция будет представлять собой нелинейный адмиттанс.

Отклик на гармоническое воздействие выражается периодической функцией, которую можно разложить в ряд Фурье. При воздействии на электрохимический объект входного сигнала тока $i(t) = I_m \cos \omega t$ выходной сигнал напряжения будет описываться выражением

$$u(t) = U_0 + \sum_{k=1}^{\infty} U_{(k)m} \cos(k\omega t + \psi^{(k)}) . \quad (5)$$

Здесь I_m – амплитуда тока, ω – его круговая частота, U_0 – постоянная составляющая выходного сигнала, $U_{(k)m}$ и $\psi^{(k)}$ – амплитуда и начальная фаза k -й гармонической составляющей этого сигнала.

При не слишком низких частотах характеристики упомянутых составляющих можно определить, пользуясь стандартными методами регистрации амплитудных и фазовых спектров. При исследовании нелинейного импеданса в области низких и особенно инфранизких частот в качестве входного сигнала целесообразно использовать косинусные электрические биения.

Такие биения возникают при сложении косинусоидальных колебаний, имеющих частоты ω_1 и

ω_2 , одинаковые амплитуды A_m и нолевые начальные фазы: амплитуда результирующего колебания изменяется со временем по закону

$$\tilde{A}(t) = 2A_m \cos \frac{\omega_1 - \omega_2}{2} t, \quad (6)$$

а само результирующее колебание, имеющее частоту $(\omega_1 + \omega_2)/2$, также совершается по косинусоидальному закону с нолевой начальной фазой, но обладает периодичностью только при

$$\frac{\omega_1}{\omega_2} = \frac{l+2}{l+1}, \quad (7)$$

где l – натуральное число. Для исследования нелинейного импеданса целесообразно применять косинусные биения при $l = 0$ т.е. при

$$\omega_2 = \omega \quad \omega_1 = 2\omega \quad (8)$$

При выполнении требования (8) частотный спектр нелинейного отклика содержит непрерывную последовательность частот, кратных основной частоте ω , причём кратность \bar{k} наивысшей частоты в этом спектре равна удвоенной степени n нелинейности тестируемого объекта:

$$\bar{k} = 2n . \quad (9)$$

В качестве иллюстрации в таблице приведены спектральные составы отклика при $n \leq 5$. Для каждой частотной составляющей в фигурных скобках указана её безразмерная амплитуда, выраженная в десятичных долях амплитуды основной гармоники, принятой за единицу.

Соотношение (9) означает, что для электрохимического объекта с n -й степенью нелинейности регистрация отклика на воздействие косинусных электрических биений (6)–(8) позволяет определить сразу все начальные слагаемые выражения вида (5) вплоть до $2n$ -го порядка включительно. Генератором таких биений может служить устройство, схема которого показана на рис. 2.

Основу генератора составляет пьезоэлектрический кристалл l , в котором одна и та же упругая деформация может возбуждаться электрическими воздействиями в двух различных кристаллографических направлениях. У пьезоэлектрических кристаллов класса m гармонические электрические

Зависимость спектрального состава нелинейного отклика от степени нелинейности ($n \leq 5$)

n	Распределение спектральных составляющих
1	$\omega\{1\}, 2\omega\{1\}$
2	$0\{0.5\}, \omega\{0.5\}, 2\omega\{0.25\}, 3\omega\{0.5\}, 4\omega\{0.25\}$
3	$0\{0.1875\}, \omega\{0.5625\}, 2\omega\{0.5625\}, 3\omega\{0.250\}, 4\omega\{0.1875\}, 5\omega\{0.1875\}, 6\omega\{0.0625\}$
4	$0\{0.281\}, \omega\{0.4375\}, 2\omega\{0.344\}, 3\omega\{0.375\}, 4\omega\{0.2656\}, 5\omega\{0.125\}, 6\omega\{0.094\}, 7\omega\{0.0625\}, 8\omega\{0.0156\}$
5	$0\{0.195\}, \omega\{0.430\}, 2\omega\{0.410\}, 3\omega\{0.293\}, 4\omega\{0.234\}, 5\omega\{0.199\}, 6\omega\{0.117\}, 7\omega\{0.059\}, 8\omega\{0.039\}, 9\omega\{0.0195\}, 10\omega\{0.004\}$

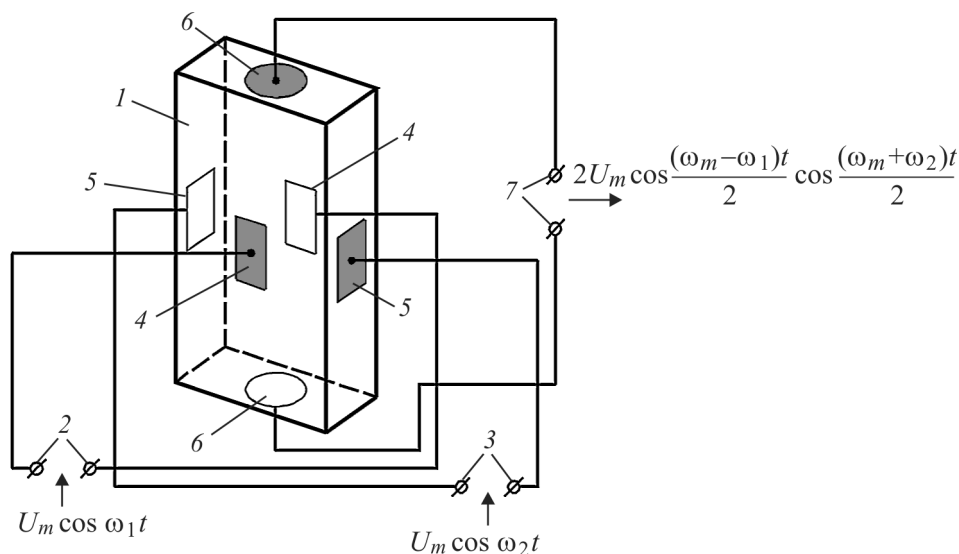


Рис. 2. Схема генератора электрических биений: 1 – пьезоэлектрический кристалл, 2 и 3 – зажимы электрических генераторов задающих одиночных косинусных колебаний, 4 и 5 – электроды, 6 – пьезоэлектрический преобразователь, 7 – выходные зажимы. Для наглядности чертежа кристалл 1 подразумевается прозрачным

возбуждения, действующие совместно в любых двух кристаллографических направлениях, порождают нормальные упругие биения в третьем кристаллографическом направлении. Генерацию упругих биений сдвигового типа можно осуществить, используя кристаллы классов 2, 3, 4, 6, $\bar{4}$, $\bar{6}$ либо $mm2$, у которых гармонические электрические возбуждения, совместно действующие вдоль X- и Y-направлений, порождают сдвиговые биения вдоль этих направлений. Электрические генераторы задающих одиночных косинусных колебаний с частотами ω_1 и ω_2 подключают к зажимам 2 и 3, соединённым соответственно с парными электродами 4 и 5. Способы преобразования упругих колебаний в эквивалентный электрический сигнал известны, поэтому конструкция устройства 6, преобразующего упругие биения в электрические, нами не детализируется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследованы возможности повышения эффективности спектрального анализа при импедансных измерениях.

Для определения линейного электрохимического импеданса предпочтительно использовать линейно изменяющийся входной сигнал. Двукратное дифференцирование временной развёртки отклика на воздействие вида (3) (либо (4)) даст временную развёртку отклика на воздействие единичного импульса тока (либо единичного импульса напряжения). Источником линейно изменяющегося сигнала может служить устройство, представленное на рис. 1, б.

Для количественной оценки нелинейности электрохимического импеданса в качестве входного сигнала целесообразно использовать косинус-

ные электрические биения (6)–(8). Регистрация отклика электрохимического объекта с n -й степенью нелинейности на воздействие таких биений позволяет определить сразу все начальные слагаемые выражения вида (5) вплоть до $2n$ -го порядка включительно. Генератором биений типа (6)–(8) может служить устройство, схема которого показана на рис. 2.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivers-Tiffée E., Weber A., Schichlein H.* Electrochemical impedance spectroscopy. Handbook of Fuel Cells. Fundamentals, Technology and Applications / eds. by W. Vielstich, H. A. Gasteiger, A. Lamm. West Sussex : John Wiley & Sons Ltd, 2003. P. 220–235.
2. *Barsoukov E., Macdonald J. R.* Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. 2nd ed. John Wiley & Sons, 2005. 608 p.
3. *Коровин Н. В.* Электрохимическая энергетика. М. : Энергоатомиздат, 1991. 264 с.
4. *Linden's Handbook of Batteries.* 4th ed. New York : McGraw-Hill, 2010. 1200 p.
5. *Gabrielli C.* Identification of Electrochemical Processes by Frequency Response Analysis. // Solartron ANALYTICAL/ Technical Report # 004/83, iss. 3, Match. 1998.
6. *Буянова Е. С., Емельянова Ю. В.* Учебно-методический комплекс дисциплины «Импедансная спектроскопия электролитических материалов». / Урал. гос. ун-т. Екатеринбург, 2008. URL: <http://elar.urfu.ru/handle/10999/1542> (дата обращения: 01.08.2012).
7. *Chang B.-Y., Park S.-M.* Electrochemical Impedance Spectroscopy // Annual Review of Analytical Chemistry. 2010. Vol. 3. P. 207–229.
8. *Park S.-M., Yoo J.-S.* Electrochemical Impedance Spectroscopy // Analytical Chemistry. 2003. Vol. 75. P. A455–A461.
9. *Barsoukov E., Ryu S., Lee H.* A novel impedance spectrometer based on carrier function Laplace-transform of the response to arbitrary excitation // J. Electroanal. Chem. 2002. Vol. 536, № 1–2. P. 109–122.
10. *Yoo J.-S., Park S.-M.* An Electrochemical Impedance Measurement Technique Employing Fourier Transform // Anal. Chem. 2000. Vol. 72, № 9. P. 2035–2041.
11. *Стойнов З. Б., Графов Б. М., Савова-Стойнова Б. С., Елкин В. В.* Электрохимический импеданс. М. : Наука, 1991. 336 с.
12. *Зевеке Г. В., Ионкин П. А., Нетушил А. В., Страхов С. В.* Основы теории цепей. 5-е изд. М. : Энергоатомиздат, 1989. 528 с.
13. *Ifeachor E. C., Jervis B. W.* Digital Signal Processing. 2nd ed. Prentice Hall, 2002. 933 p.
14. *Orazem M., Tribollet B.* Electrochemical Impedance Spectroscopy. John Wiley & Sons, 2008. 560 p.
15. *Афанасьев А. В., Москвичев А. Н., Москвичев А. А.* Низкочастотный комплекс импедансных измерений характеристик проводящих сред // Вестн. Нижегород. ун-та. Радиофизика. 2008. № 3. С. 60–64.