



Уральский
федеральный
университет

имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина

Институт естественных наук
и математики

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ: теория и применение

Учебное пособие

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
УРАЛЬСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ ПЕРВОГО ПРЕЗИДЕНТА РОССИИ Б. Н. ЕЛЬЦИНА

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ: ТЕОРИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

Учебное пособие

Рекомендовано методическим советом УрФУ
для студентов, обучающихся по программе специалитета
и магистратуры по направлениям подготовки
04.05.01 «Фундаментальная и прикладная химия»,
04.04.01 «Химия», 04.04.02 «Химия, физика и механика материалов»

Екатеринбург
Издательство Уральского университета
2017

УДК 537.311.6:543.4(075.8)

И54

А в т о р ы:

Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова,
З. А. Михайловская, Е. С. Буянова

Под общей редакцией

Е. С. Буяновой

Р е ц е н з е н т ы:

лаборатория химии соединений редкоземельных элементов

Института химии твердого тела УрО РАН

(заведующий лабораторией

кандидат химических наук В. Д. Журавлев);

Е. Г. Калинина, кандидат химических наук,

старший научный сотрудник лаборатории импульсных процессов

Института электрофизики УрО РАН

Импедансная спектроскопия: теория и применение : учеб.
И54 пособие / [Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, З. А. Михайловская,
Е. С. Буянова ; под общ. ред. Е. С. Буяновой] ; М-во образования
и науки Рос. Федерации, Урал. федер. ун-т. — Екатеринбург : Изд-
во Урал. ун-та, 2017. — 156 с.

ISBN 978-5-7996-2067-7

В пособии излагаются основы метода спектроскопии электрохимического импеданса, принципы моделирования импеданса и конкретные примеры его использования для анализа транспортных процессов в кристаллах. Для облегчения усвоения материала и эффективной самостоятельной работы с импедансными диаграммами в пособии имеется приложение, описывающее метод векторных диаграмм с примерами решения и заданиями для самостоятельной работы.

Учебное пособие предназначено для самостоятельной подготовки студентов и аспирантов к лекционным и практическим занятиям по специальным курсам, имеющим в своем составе разделы, связанные с электрохимическими процессами в различных системах, а также для выполнения самостоятельной научно-исследовательской работы.

УДК 537.311.6:543.4(075.8)

ISBN 978-5-7996-2067-7

© Уральский федеральный университет, 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список основных сокращений и обозначений.....	4
Предисловие	6
Введение	7
Глава 1. Основные понятия	10
1.1. Электрический заряд, поле, потенциал, напряженность, напряжение, ток, цепь и ЭДС.....	10
1.2. Электропроводность, классификация веществ по типу проводимости, числа переноса.....	14
1.3. Температурная зависимость электропроводности металлов, полупроводников, ионных и смешанных проводников	17
Глава 2. Особенности ионных проводников	22
2.1. Ионные проводники: история, основные классы ионных проводников.....	22
2.2. Проводимость гетерогенных систем. Влияние границ и пористости.....	37
2.3. Методы измерения проводимости твердых электролитов.....	43
Глава 3. Понятие импеданса и способы его представления.....	54
3.1. Виды электрического тока. Закон Ома. Импеданс	54
3.2. Способы представления импеданса.....	61
3.3. Применение метода спектроскопии электрохимического импеданса. Способы описания электрохимических цепей	64
Глава 4. Моделирование электрохимического импеданса.....	70
4.1. Основные принципы моделирования электрохимического импеданса	70
4.2. Основные компоненты эквивалентных схем	73
4.3. Основные структуры импедансных моделей	92
4.4. Некоторые структурные модели электрохимических систем.....	95
4.5. Примеры анализа спектров импеданса.....	108
Глава 5. Измерение импеданса.....	127
Список рекомендуемой литературы.....	143
Приложение	145

СПИСОК ОСНОВНЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВЧ	высокочастотная
МВД	метод векторных диаграмм
НЧ	низкочастотная
ПАВ	поверхностно-активное вещество
РФА	рентгенофазовый анализ
ТОТЭ	твёрдо-оксидные топливные элементы
ТУ	тестируемое устройство
ЭДС	электродвижущая сила
ЭХЯ	электрохимические ячейки
<i>a. c.</i>	переменный ток
<i>BCP</i>	конечный элемент постоянной фазы
<i>BW</i>	конечный диффузионный импеданс
<i>C</i>	ёмкость
<i>CPE</i>	элемент постоянной фазы
<i>D</i>	коэффициент диффузии
<i>d. c.</i>	постоянный ток
<i>FFLG</i>	Fractal-finit-length Gerischer
<i>SOFC</i>	solid oxide fuel cell
\vec{F}	модуль силы взаимодействия
q	электрический заряд
\vec{E}	напряжённость электрического поля
ϕ	электростатический (кулоновский) потенциал
U	разность потенциалов (напряжение)
I	сила тока
R	сопротивление
σ	электрическая проводимость (электропроводность)
t_i	число переноса
u_i	дрейфовая или электрохимическая подвижность
C_i	концентрация
Z	заряд
k	константа Больцмана

T	температура
e	заряд электрона
V_M	вакансия в металлической подрешетке
M_i	междоузельный атом
ΔG	свободная энергия Гиббса
ΔH	энтальпия
ΔS	энтропия
$E_{\text{акт}}$	энергия активации процесса
Z	электрический импеданс
Y	адмитанс
Z'	частотно независимая действительная часть импеданса
Z''	частотно зависимая мнимая часть импеданса
M	электрический модуль
Z_k	импеданс границы электрод — электролит
Z_o	объемный импеданс образца
S	площадь контакта или электрода
l	расстояние между двумя параллельными электродами
ω	циклическая (круговая) частота
t	время
th	функция гиперболического тангенса
ε	диэлектрическая проницаемость
L	индуктивность
W	импеданс Варбурга
Z_G	импеданс Геришера

ПРЕДИСЛОВИЕ

Учебное пособие составлено в соответствии с программой дисциплины «Импедансная спектроскопия: теория и применение», входящей в модуль «Избранные главы химии твердого тела», который предлагается для изучения студентам магистратуры по направлению «Химия». Пособие может быть полезно всем студентам и аспирантам, обучающимся по укрупненной группе специальностей и направлений «Математические и естественные науки». Основное внимание в нем обращено на изложение основ метода спектроскопии электрохимического импеданса, принципов моделирования импеданса и конкретных примеров его использования для анализа транспортных процессов в кристаллах. Однако существенной особенностью, отличающей настоящее пособие от имеющейся учебной и научной литературы по этой теме, является предваряющее основной материал по спектроскопии импеданса изложение основных понятий физики электромагнитного поля и электрохимии твердых электролитов, позволяющее актуализировать знания студентов, полученные при изучении соответствующих курсов. Для облегчения усвоения материала и эффективной самостоятельной работы с импедансными диаграммами в пособии имеется приложение, описывающее метод векторных диаграмм с примерами решения и заданиями для самостоятельной работы.

Особенностью данного учебного издания является то, что оно построено по принципу усложнения материала от первой главы к последующим главам. Это позволяет с использованием основных понятий физики электромагнитных полей и электрохимии кристаллических материалов, в том числе ионных проводников и гетерогенных систем, последовательно углубиться в теорию метода импедансной спектроскопии и практические особенности его

реализации. Приводятся примеры использования импеданса для исследования проводящих характеристик различных ионных проводников, в том числе оригинальные работы авторов. Все это позволит использовать пособие как для подготовки к лекционным и практическим занятиям, так и для выполнения самостоятельной научно-исследовательской работы студентов.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы исследование процессов ионного транспорта в твердых телах привело к тому, что существенно расширился круг объектов, обладающих ионной проводимостью, и ионные проводники начали активно применяться в разнообразных устройствах, используемых в электронике и энергетике. Все эти приборы (ТОТЭ, литий-ионные аккумуляторы, сенсоры для газоразрядных мембран и др.) содержат твердые кристаллические или полимерные ионные проводники и никогда не используются в виде монокристалла. Так как в основе работы всех устройств лежат электрохимические процессы, которые протекают на границе электрод — ионный проводник и в самом поликристаллическом электролите, то необходимо понимание особенностей ионного транспорта в данных системах.

Одним из наиболее доступных методов исследования электрохимических и электрофизических процессов в ионопроводящих материалах является импедансная спектроскопия, которая применяется в качестве информативного рабочего инструмента в различных областях электрохимии, физики, науки о материалах. С одной стороны, это обусловлено постоянно растущим уровнем технического и программного обеспечения метода, что сокращает временные затраты на получение и обработку экспериментальных данных. С другой стороны, в последние годы разработаны и научно обоснованы подходы, позволяющие получить уникальную информацию как о свойствах изучаемой системы, так и о механизме процессов, протекающих в ней.

В настоящее время техника импеданса при исследовании материалов используется в основном для определения величины ионной проводимости. Для таких измерений достаточен средний частотный диапазон. С другой стороны, измерения частотного

отклика в широком спектре значений позволяют получить гораздо более полную информацию о процессах переноса, начиная от релаксации заряда межзеренных границ до процессов в пористых электродах. Большой интерес представляет также возможность получения информации о состоянии активного электрода, например, для топливных элементов это позволяет судить о величине эффективной поверхности катализатора, а в литиевых аккумуляторах — об эффективной массе лития в аноде. Поэтому развитие метода импедансной спектроскопии сегодня особенно актуально.

Однако часто анализ данных импеданса представляет довольно сложную задачу, так как протекание тока через большое количество границ приводит к тому, что кроме чисто резистивных элементов, емкостей, вызванных накоплением заряда в области двойного слоя, параллельно с фарадеевским сопротивлением необходимо учитывать процессы накопления заряда на геометрической границе и диффузию сквозь них. Исследователь, применяющий метод импедансной спектроскопии на практике, должен владеть теоретическими основами метода, знать особенности аппаратного оформления измерительных ячеек, понимать особенности структуры и процессов переноса заряда исследуемых сложных систем, приводящих к возникновению разнообразных откликов в зависимости от природы образца и совокупности параметров эксперимента.

ГЛАВА 1. ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ

1.1. Электрический заряд, поле, потенциал, напряженность, напряжение, ток, цепь и ЭДС

Для начала введем базовые понятия и законы, на которые опирается и с которыми работает импедансная спектроскопия, в первую очередь, понятия *заряда*, *поля* и описывающие их законы.

Электрический заряд — это физическая скалярная величина, определяющая способность тел быть источником электромагнитных полей и принимать участие в электромагнитном взаимодействии.

Электрическое поле — векторное поле, существующее вокруг тел или частиц, обладающих электрическим зарядом, а также возникающее при изменении магнитного поля (например, в электромагнитных волнах). Электрическое поле непосредственно невидимо, но может быть обнаружено благодаря его силовому воздействию на заряженные тела.

Впервые термин «электрический заряд» был введен в законе Кулона в 1785 г.

Закон Кулона: *Модуль силы взаимодействия \vec{F} двух точечных зарядов q_1 и q_2 в вакууме прямо пропорционален произведению модулей этих зарядов и обратно пропорционален квадрату расстояния r между ними:*

$$\overline{F_{1,2}} = k \cdot \frac{q_1 q_2}{r_{1,2}^2}, \quad (1.1)$$

где k — коэффициент пропорциональности, зависящий от выбора системы единиц. Опытным путем установлено, что если заряды выражать в кулонах ($1 \text{ Кл} = 1 \text{ А} \cdot \text{с}$); расстояние — в метрах, а силу — в ньютонах, коэффициент пропорциональности будет $k = 8,99 \cdot 10^9 \text{ Н} \cdot \text{м}^2/\text{Кл}^2 = \text{с}^2 \cdot 10^{-7} \text{ Гн/м}$ (в вакууме). В системе СИ

$k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}$, отсюда $\epsilon_0 \approx 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ Кл}^2/\text{Н} \cdot \text{м}^2 = \text{Ф}/\text{м}$ — электрическая постоянная. Учитывая это, закон Кулона можно записать в виде

$$\overline{F}_{1,2} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{q_1 q_2}{\epsilon r_{1,2}^2}, \quad (1.2)$$

где ϵ — относительная диэлектрическая проницаемость среды.

Любое электрическое поле характеризуется напряженностью и потенциалом.

Напряженность электрического поля \vec{E} — векторная физическая величина, характеризующая электрическое поле в данной точке и численно равная отношению силы \vec{F} , действующей на заряд, помещенный в данную точку поля, к величине этого заряда q или это сила Кулона, которая в данной точке пространства и в данном электрическом поле действует на пробный заряд в один кулон +1:

$$\vec{E} = \frac{\overline{F}_{1,2}}{q_1} = k \cdot \frac{q_2}{r_{1,2}^2}. \quad (1.3)$$

Электростатический (кулоновский) потенциал ϕ — скалярная физическая величина, характеризующая электростатическое поле в данной точке, он равен отношению потенциальной энергии заряда в данной точке поля к этому заряду, или работе поля по перемещению единичного положительного заряда из данной точки электрического поля в бесконечность.

В системе СИ потенциал ϕ измеряется в вольтах: $1 \text{ В} = 1 \text{ Дж}/\text{Кл}$:

$$\phi = \frac{W}{q};$$

где W — потенциальная энергия, $W = F \cdot r$, следовательно,

$$\phi = \frac{W}{q} = \frac{F \cdot r}{q_1} = k \cdot \frac{q_2}{r} = E \cdot r. \quad (1.4)$$

Так как потенциальная энергия зависит от выбора системы координат (r), то и потенциал определяется с точностью до постоянной, за точку отсчета потенциала выбирают, в зависимости от задачи:

а) потенциал Земли;

- б) потенциал бесконечно удаленной точки поля;
- в) потенциал отрицательной пластины конденсатора.

Но разность потенциалов между двумя точками (А и В) не зависит от системы координат и называется напряжением:

$$\varphi(A) - \varphi(B) = \int_A^B E dr = E \cdot r. \quad (1.5)$$

Напряжение U — разность значений потенциала в начальной и конечной точках траектории, по которым перемещаются заряды, или работа электростатического поля при перемещении единичного положительного заряда вдоль силовых линий этого поля:

$$U = \varphi(A) - \varphi(B) = -\Delta\varphi = E \cdot r = \frac{A}{q}. \quad (1.6)$$

Здесь мы все ближе подходим к понятиям, используемым в электрохимии:

Электрический ток — упорядоченное некомпенсированное движение свободных, электрически заряженных частиц, например, под воздействием электрического поля. В зависимости от природы материала такими частицами могут быть: в проводниках — электроны, в электролитах — ионы (катионы и анионы), в газах — ионы и электроны, в полупроводниках — электроны и дырки (электронно-дырочная проводимость).

Электрическая цепь — совокупность устройств, элементов, предназначенных для протекания электрического тока, электромагнитные процессы в которых могут быть описаны с помощью понятий «сила тока» и «напряжение».

Замкнутая (полная) электрическая цепь состоит из источника тока и сопротивления (рис. 1). Электрические цепи могут быть линейными и нелинейными.

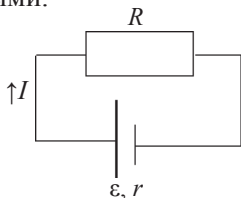


Рис. 1. Условное обозначение электрической цепи

Линейной электрической цепью называют такую цепь, все компоненты которой описываются линейными уравнениями: это идеализированные источники тока и напряжения, такие как резисторы (подчиняющиеся закону Ома), электрические конденсаторы и индуктивности (в этот список, например, не входят тиристоры и т. д.). Мы будем рассматривать только линейные электрические цепи.

Электрохимическая цепь — система из электродов, находящихся в одном электролите, либо в контактирующих друг с другом различных электролитах:

токоподвод 1 | электрод 1 | электролит 1 | | ... электролит n | электрод 2 | токоподвод 2 |

Сила тока I — физическая величина, равная отношению количества заряда, прошедшего через поперечное сечение проводника за время Δt , к величине этого промежутка времени:

$$I = \frac{\Delta Q}{\Delta t}. \quad (1.7)$$

Электрическое напряжение возникает в цепи не просто так: в ней должен присутствовать некоторый источник тока или гальванический элемент.

Источник тока имеет ЭДС (ε) и сопротивление (r), которое называют внутренним.

ЭДС (электродвижущая сила) — работа сторонних сил по перемещению положительного заряда по замкнутой цепи (физический смысл аналогичен напряжению, потенциалу).

Полное сопротивление цепи составляет $R + r$, тогда

$$I = \frac{\varepsilon}{R + r}. \quad (1.8)$$

Сопротивление R , в свою очередь, складывается из собственного или фарадеевского сопротивления и емкостного сопротивления, обусловленного наличием двойного электрического слоя на границах элементов цепи.

1.2. Электропроводность, классификация веществ по типу проводимости, числа переноса

Электрическая проводимость (электропроводность, *проводимость*) σ — способность тела проводить электрический ток, а также физическая величина, характеризующая эту способность и обратная электрическому сопротивлению. В Международной системе единиц (СИ) единицей измерения электрической проводимости является сименс (См).

$$\sigma = 1/R, \quad R = \rho \cdot l/s, \quad (1.9)$$

где ρ — удельное сопротивление (Ом · м),
следовательно, $\sigma_{\text{уд}} = 1/\rho$ (См/м).

Кроме того, как единицу измерения проводимости часто используют Ом⁻¹ · м⁻¹.

Удельная проводимость варьируется в самых широких пределах (см. примеры в табл. 1).

Таблица 1

Удельная проводимость некоторых веществ при температуре 20 °С

Вещество	Проводимость, См/м
Медь (химически чистая)	$5,80 \cdot 10^7$
Графит	$1,25 \cdot 10^7$
Платина	$9,40 \cdot 10^6$
Вода морская	3,30
Вода дистиллированная	$1,00 \cdot 10^{-4}$
Мрамор	$1,00 \cdot 10^{-8}$
Стекло	$1,00 \cdot 10^{-11}$
Фарфор	$1,00 \cdot 10^{-14}$

По величинам удельного сопротивления (или проводимости) различают (рис. 2):

1) *диэлектрики*: $\rho > 10^8$ – 10^{16} Ом · м — вещества, практически не проводящие электрический ток;

2) *полупроводники*: $\rho \sim 10^{-5}$ – 10^8 Ом · м;

3) *проводники*: $\rho = 10^{-8} - 10^{-5} \text{ Ом} \cdot \text{м}$ — материалы с низким удельным электрическим сопротивлением.

Кроме того, можно разделить все материалы на эти три класса, используя зонную теорию твердых тел.

Критерий согласно зонной теории: ширина запрещенной щели $> 3 \text{ эВ}$ — диэлектрик, $< 3 \text{ эВ}$ — полупроводник, 0 эВ — проводник.

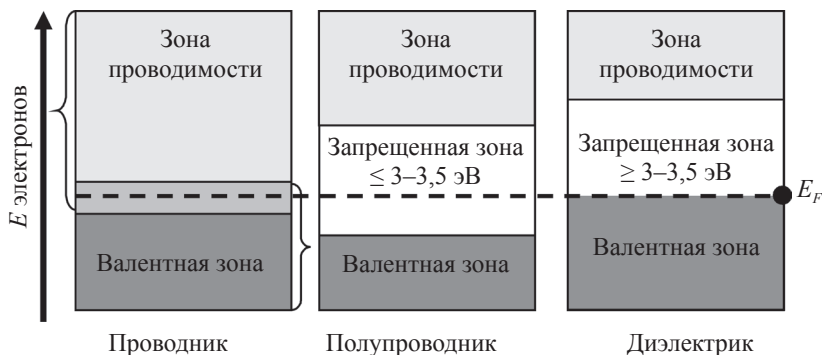


Рис. 2. Разделение материалов на классы по проводимости согласно зонной теории

В зависимости от вида носителей тока различают:

1. *Проводники 1-го рода*: электронно-дырочная проводимость в металлах (электроны, а в некоторых случаях и дырки) и полупроводниках (электроны и/или дырки); о возможности дырочной проводимости в металлах свидетельствует эффект Холла.

Электрон — стабильная, отрицательно заряженная элементарная частица. Считается неделимой, является одной из основных структурных единиц вещества. Электропроводность в металлах в основном осуществляется за счет электронов (формируется общее электронное облако).

Дырка — незаполненная валентная связь, которая проявляет себя как положительный заряд, численно равный заряду электрона.

2. *Проводники 2-го рода*: ионная проводимость в электролитах (носители: катионы H^+ , Ag^+ , Cu^{2+} , Li^+ , K^+ , Rb^+ , Ca^{2+} , Pb^{2+} , Al^{3+} , $\text{Ce}^{3/4+}$ и т. д., и анионы F^- , Cl^- , Br^- , O^{2-} , S^{2-}).

В одном электролите носителем заряда могут быть несколько сортов ионов.

3. *Амфотерные проводники*: смешанная электронно-ионная проводимость (ион + электрон).

При наличии разных носителей заряда в проводнике появляется понятие «число переноса».

Число переноса t_i — отношение количества электричества, перенесенного носителем данного рода, к общему количеству электричества.

Число переноса иона равно отношению скорости движения (или подвижности) данного иона к сумме скоростей движения (подвижностей) катиона и аниона:

$$t_i = \frac{u_i}{\sum u_i}. \quad (1.10)$$

Также оно может определяться как величина, характеризующая вклад i -го тока в общий ток:

$$t_i = \frac{I_i}{I} = \frac{I_i}{\sum I_i}, \quad (1.11)$$

или из соотношения электропроводностей для $t_i^{(\sigma)}$:

$$t_i^{(\sigma)} = \frac{\sigma_i}{\sigma}, \quad (1.12)$$

где
$$\sigma_i = u_i \cdot C_i \cdot Z_i \cdot e, \quad (1.13)$$

где u_i — дрейфовая, или электрохимическая, подвижность i -го иона, C_i — концентрация ионов, Z — их заряд. Однако величины t_i и $t_i^{(\sigma)}$ не являются взаимозаменяемыми и эквивалентными при наличии блокирующего электрода. Например, если блокируется некий r -й сорт носителей, парциальный ток этого компонента будет равен нулю, следовательно, $t_r = 0$. В то же время $t_r^{(\sigma)} \neq 0$, так как $\sigma_r \neq 0$, кроме того, $t_r^{(\sigma)}$ является функцией координат, так как σ может меняться по объему образца.

Число переноса является функцией параметров окружающей среды и концентрации носителей заряда, например, для

кислородно-ионных проводников его величина зависит от химического состава электролита, температуры и парциального давления кислорода.

1.3. Температурная зависимость электропроводности металлов, полупроводников, ионных и смешанных проводников

Экспериментально установлено, что *электропроводность металлов* при росте температуры уменьшается. Зависимость удельного сопротивления металлов от температуры определяется формулой

$$\rho = \rho_0(1 + \alpha \cdot t), \quad (1.14)$$

где t — температура по шкале Цельсия, ρ_0 — удельное сопротивление металла при 0°C , ρ — удельное сопротивление при некоторой температуре, α — температурный коэффициент сопротивления. Уравнение хорошо согласуется с квантовой теорией строения металлов и обусловлено тем, что с повышением температуры возрастает рассеяние электронных волн на тепловых колебаниях решетки, следовательно, уменьшается их средняя длина свободного пробега, что означает уменьшение среднего свободного пробега электронов.

В собственных и примесных полупроводниках рост температуры вызывает сильное уменьшение электрического сопротивления. Согласно зонной теории электроны, расположенные у верхней границы валентной зоны, за счет теплового возбуждения могут перейти на более высокие уровни и даже проскочить через запрещенную зону в зону проводимости. Но одновременно происходит изменение равновесных концентраций носителей заряда (электронов и дырок), поэтому в итоге наблюдается сложный вид зависимости из 2–3-линейных участков в координатах $\ln \sigma - 1/T$ (рис. 3).

Ионные проводники. Рассмотрим чисто ионный проводник, в котором в данных условиях вклад электронной проводимости пренебрежимо мал. Тогда проводимость вещества определяется

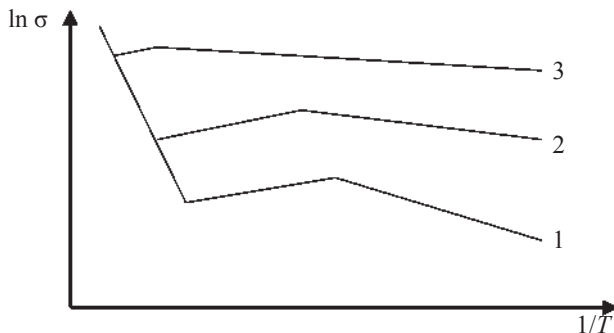


Рис. 3. Схематические зависимости логарифма удельной электропроводности от обратной температуры примесных полупроводников с разной степенью легирования (концентрация добавки $1 < 2 < 3$)

только движением ионов. Перемещение ионов в решетке из одной позиции в соседнюю может осуществляться как по вакансионному, так и по междоузельному перескоковому механизму.

Перемещение ионов связано с преодолением потенциального барьера U , возникающего за счет электростатического (в первом приближении) взаимодействия перемещающегося иона с окружающими ионами.

U (при постоянных давлении и температуре) изменяется при наложении электрического тока. При малой напряженности внешнего поля подвижность носителя заряда u определяется как

$$u_i = \left(\frac{v_0 r^2 z_i e}{kT} \right) e^{-u_i/kT} = \left(\frac{v_0 r^2 q}{kT} \right) e^{-u_i/kT}. \quad (1.15)$$

где v_0 — частота перескока частицы из своей позиции в соседнюю; k — константа Больцмана; T — температура, К; r — длина проводника; q — заряд частиц, учитывая, что $q_1 = z_i e$, где e — заряд электрона, а z_i — абсолютное значение заряда.

В общем случае электропроводность описывается соотношением

$$\sigma = C \cdot q \cdot u, \quad (1.16)$$

где C — концентрация подвижных частиц, поэтому

$$\sigma = \left(\frac{C v_0 r^2 q^2}{kT} \right) \cdot e^{-u_i/kT}. \quad (1.17)$$

Число подвижных частиц в ионных проводниках определяется концентрацией дефектов.

Например, для простоты будем считать, что в кристалле M^+X^- образуются только катионные дефекты по Френкелю. В квазихимической записи это можно выразить так:

$$\text{нуль} \rightarrow V_M + M_i. \quad (1.18)$$

Число междоузельных ионов C_i в этом случае определяется соотношением

$$C_i = \sqrt{N_i N'_i} \cdot e^{-\Delta G_F/2kT}, \quad (1.19)$$

где N_i — число катионных мест в кристалле (это максимально возможное количество вакансий V_M), N'_i — число доступных для катионов междоузельных мест, ΔG_F — свободная энергия Гиббса при постоянных давлении и температуре, необходимая для образования дефекта по Френкелю.

$$\Delta G_F = \Delta H_F - T \cdot \Delta S_F, \quad (1.20)$$

где ΔH_F — энтальпия образования дефектов — определяется экспериментально, ΔS_F — энтропия образования дефектов — определяется экспериментально.

Поэтому проводимость, обусловленную междоузельными ионами (в нашем случае катионами), можно представить в виде:

$$\sigma = \left(\frac{\sqrt{N_i} N'_i v_0 r^2 q^2}{kT} \right) \cdot e^{-u_i/kT} \cdot e^{-\Delta G_F/2kT} \quad (1.21)$$

или записать следующим образом:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{\frac{E_{\text{акт}}}{kT}}, \quad (1.22)$$

где

$$E_{\text{акт}} = U + \Delta G_F/2. \quad (1.23)$$

Последнее уравнение называют *уравнением Аррениуса или Френкеля — Аррениуса*. Аналогичное уравнение можно записать для проводимости, определяемой дефектами по Шоттки. Таким образом, зависимость электропроводности от температуры определяется температурной зависимостью подвижности и концентрации дефектов.

Примечания:

1. Величина $E_{\text{акт}} = U + \Delta G_F/2$ — это энергия активации проводимости, которая необходима для образования дефектов определенного рода и преодоления ими потенциальных барьеров при перемещении по проводнику.

2. Предэкспоненциальный множитель зависит от температуры, но эта зависимость степенная. Для ионных проводников и поляронной электронной проводимости $\sigma_0 \sim 1/T$, для электронной проводимости по зонному типу типично значение $\sigma_0 \sim T^{\pm 3/2}$.

3. Поскольку экспоненциальная зависимость «сильнее» степенной ($1/T$), то на практике σ_0 считают постоянной величиной.

4. Данное уравнение используют, если величина $E_{\text{акт}}$ относительно невелика, при больших значениях $E_{\text{акт}}$ ($> 0,4$ эВ) без внесения существенных погрешностей можно использовать уравнение

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{E_{\text{акт}}/kT}. \quad (1.24)$$

Даже с учетом всех теоретически возможных точечных дефектов рассчитанная на этом основании величина $E_{\text{акт}}$ может сильно отличаться от аналогичной, полученной экспериментально. Перечислим причины этого:

1. При достижении некоторого критического значения концентрации дефектов (порядка 0,1 %) происходит образование комплексов и кластеров дефектов, которые могут оставаться связанными в течение длительного времени и рассматриваться как самостоятельный тип дефектов.

2. В кристалле, содержащем разные сорта точечных дефектов, происходит распределение заряженных дефектов: дефекты одного знака «окружают» дефекты противоположного знака, что вызывает экранирование электростатического поля, уменьшение энергии образования дефектов и увеличение их равновесной концентрации. Явление наблюдается при низких концентрациях точечных дефектов (при их мольной доле $< 10^{-5}$ – 10^{-4}).

3. В ионных кристаллах также присутствуют термодинамически необратимые дефекты, которые существенно сказываются на свойствах кристалла: трещины, изломы, поры, мозаичная структура, различные типы дислокаций.

4. *Смешанные проводники.* Проводимость в смешанных проводниках будет определяться не только наличием ионных дефектов, но и концентрацией электронов (дырок). Существуют теоретические представления, описывающие эти концентрации, однако анализ показывает, что температурная зависимость подвижности электронных носителей может быть очень сложной, что приводит к трудностям в интерпретации экспериментальных данных. Кроме этого, рассматривать два типа дефектов (электроны и ионы) можно только в предельных случаях. Поэтому проводимость смешанных проводников обычно описывают полуэмпирическими формулами:

$$\sigma = A \cdot p_{X_2}^m \cdot e^{-\frac{\varepsilon}{kT}} \text{ — для чистых кристаллов} \quad (1.25)$$

и

$$\sigma = A \cdot [F]^{1/s} p_{X_2}^{1/m} \cdot e^{-\varepsilon/kT} \text{ — для примесных кристаллов,} \quad (1.26)$$

где A — коэффициент температурной зависимости; p_{X_2} — парциальное давление паров компонента X ; ε — эффективная энергия активации; $[F]$ — полная атомная доля донорной или акцепторной примеси; s, m — характеристические параметры, определяемые валентностями и доминирующими зарядами дефектов.

Путем анализа экспериментальных данных (варьирования p и измерения σ) подбирают значения s и m , сравнивают их с различными теоретическими значениями s и m для различных моделей дефектной структуры и выбирают итоговую модель (s и m должны быть постоянными в рамках модели, если они изменились, — значит, что-то поменялось в веществе).

При постоянном давлении (например, на воздухе) зависимость проводимости от температуры, таким образом, хорошо описывается уравнением Аррениуса. Ломанные кривые соответствуют изменению типа преобладающих дефектов.

ГЛАВА 2. ОСОБЕННОСТИ ИОННЫХ ПРОВОДНИКОВ

2.1. Ионные проводники: история, основные классы ионных проводников

Твердые электролиты (ионные проводники, суперионные проводники) — твердофазные (кристаллические, поликристаллические или аморфные — стеклообразные) материалы, в которых ионы одной из подрешеток обладают достаточно большой подвижностью, что обуславливает величину проводимости не менее $10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (См/см).

Особенности структуры: квазижидкая ионная подрешетка, часто из-за наличия слоев или туннелей в структуре со «слабосвязанными» ионами.

Топливный элемент — устройство преобразования химической энергии в электрическую, где окислитель и восстановитель могут подаваться непрерывно.

История создания твердых электролитов

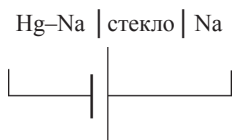
В 1834 г. М. Фарадей обнаружил, что соли некоторых проводников проводят ток в твердом состоянии: PbF_2 — твердый электролит по ионам F^- , AgS — твердый электролит по ионам Ag^+ и электронам.

В 1839 г. У. Грове (Гроув) провел первые опыты по созданию кислородно-водородных элементов, создал «газовую батарею» (первый топливный элемент).

В 1853 г. Дж.-М. Гоген открыл возможность реализовать топливный элемент на твердом электролите (стекло).

Термин «топливный элемент» (*Fuel Cell*) был предложен в 1889 г. Л. Мондом и Ч. Лангером, пытавшимися создать устройство для выработки электричества из воздуха и угольного газа.

В 1884 г. Е. Варбург впервые наблюдал транспорт ионов Na^+ через стекло:



В 1897–1899 гг. В. Нернст получил твердый раствор $\text{ZrO}_2\text{--Y}_2\text{O}_3$ (до 10 %), который использовали как нагреватель для светильников.

В 1894 г. В. Оствальд впервые научно сформулировал проблему топливных элементов, т. е. указал на принципиальную возможность использования топлива в электрохимических реакциях со значительно более высокими значениями КПД, чем в тепловых машинах.

В 1902–1920 гг. К. Тубандт разработал метод для определения чисел переноса в твердых электролитах.

В 1920–1933 гг. К. Вагнер ввел термины «смешанная проводимость» и «антиполярная диффузия» — встречная диффузия разнозаряженных частиц под воздействием *grad* ф.

В 1926–1931 гг. Я. И. Френкель, В. Шоттки, К. Вагнер разрабатывают теорию дефектообразования в твердых телах.

В 1935 г. В. Шоттки предложил использовать в топливных элементах твердые электролиты с ионной проводимостью.

Классификация ионных проводников по типу проводимости:

- 1) с собственной ионной проводимостью;
- 2) примесные ионные проводники;
- 3) структурно-разупорядоченные проводники;
- 4) композиционные электролиты и дисперсоиды;

Материалы с собственной ионной проводимостью. Проводимость реализуется за счет термического возбуждения ионов и выхода их в междоузлия с образованием вакансий (работают дефекты по Френкелю и Шоттки), рис. 4.

Дефект по Френкелю (пара Френкеля) — точечный дефект кристалла, представляющий собой пару, состоящую из вакансии и междоузельного атома (иона). Образуется в результате перемещения атома (иона) из узла кристаллической решетки в междоузлие, т. е. в такое положение, которое в идеальной решетке атомы (ионы) не занимают.

Дефект по Шоттки — вакансия атома (иона) в кристаллической решетке, точечный дефект кристалла, его образование происходит из-за выхода отдельных атомов (ионов) из объема на поверхность, а образовавшаяся при этом вакансия затем мигрирует вглубь кристалла (образование дефекта по Шоттки не сопровождается возникновением междоузельного атома).

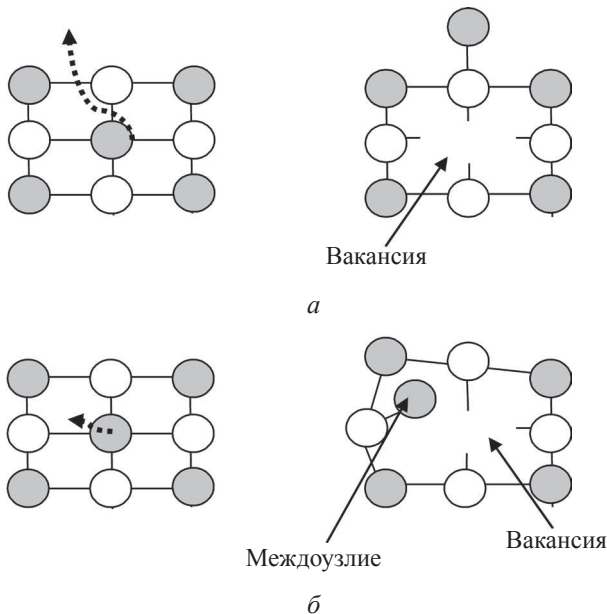


Рис. 4. Схематическое изображение дефектов по Шоттки и Френкелю:
 а — разупорядочение по Шоттки; б — разупорядочение по Френкелю

Процесс перетекания тока в таком кристалле можно рассматривать как последовательное осуществление перехода кристаллической решетки в соседнюю вакансию. Подвижности катионов и анионов в общем случае различны, что определяет преимущественную катионную или анионную проводимость.

Подобный вид проводимости характерен для галогенидов щелочных металлов. На рис. 5 представлено типичное распределение дефектов с температурой.

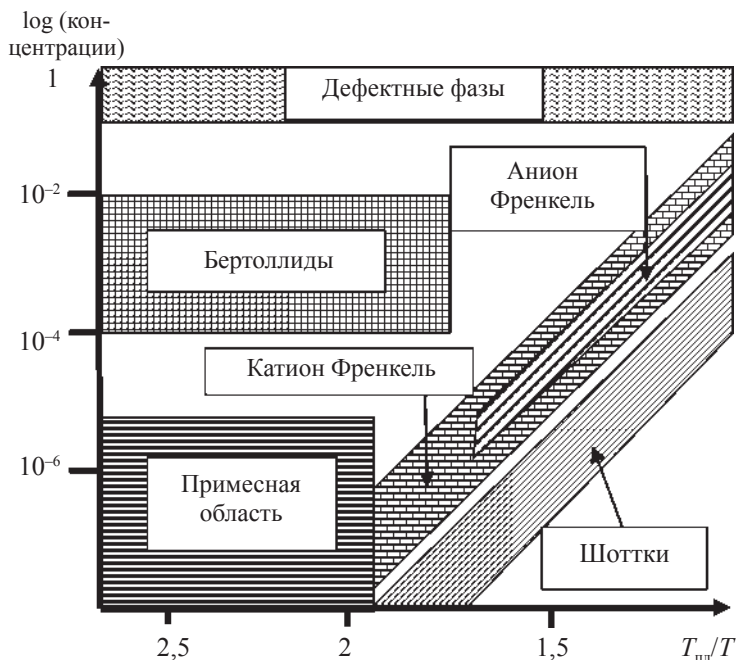


Рис. 5. Типичное распределение дефектов в зависимости от температуры

Материалы с примесной проводимостью. Проводимость обеспечивается или модифицируется вводом допантов. Например, введение CdCl_2 в AgCl приводит к образованию дефектов типа Cd'_{Ag} и V'_{Ag} , при этом на кривой Аррениуса может наблюдаться излом при изменении механизма переноса и переходе от примесной к собственной проводимости.

При этом если $R_{\text{собств}} \approx R_{\text{прим}}$, а $E_{\text{акт. собств}} > E_{\text{акт. прим}}$, то зависимость проводимости от обратной температуры может выглядеть как линия с изломом, представленная на рис. 6, а процесс протекания электрического тока соответствовать параллельному соединению сопротивлений, отвечающих за собственную и примесную проводимость (рис. 7).

В этом случае область собственной проводимости отвечает высокой температуре, что определяется необходимостью затраты

энергии на образование и перенос дефектов (а энергетические затраты на движение дефектов всегда меньше, чем на их образование). Если же значение $R_{\text{собств}}$ очень велико или очень мало, то соотношение участков зависимости может меняться, а протекание тока через систему будет соответствовать последовательному соединению сопротивлений, что показано на рис. 7.

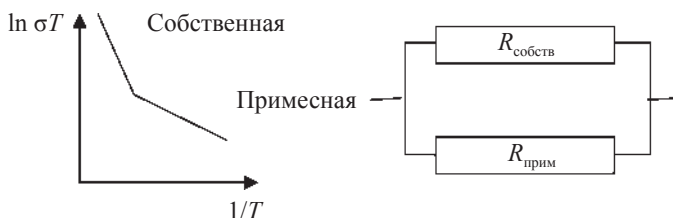


Рис. 6. Схемы температурной зависимости проводимости и процесса протекания при примесной проводимости ($R_{\text{собств}} \approx R_{\text{прим}}$)

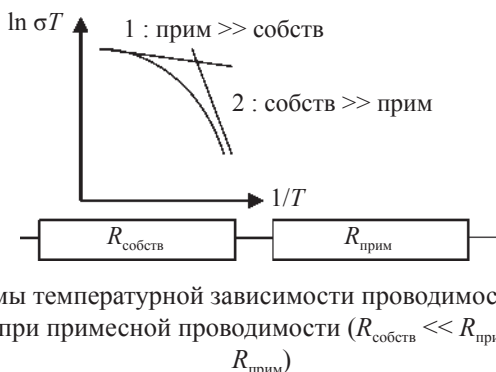


Рис. 7. Схемы температурной зависимости проводимости и процесса протекания при примесной проводимости ($R_{\text{собств}} \ll R_{\text{прим}}$ или $R_{\text{собств}} \gg R_{\text{прим}}$)

Зависимость проводимости примесных электролитов от концентрации примеси обычно проходит через максимум в области 5–15 мол. % примеси. Кроме этого, как правило, максимальная проводимость тем выше, чем меньше ионный радиус примесного иона. Среди примесных электролитов максимальной электропроводностью обладают электролиты на основе ZrO_2 .

Структурно-разупорядоченные ионные проводники. Структурная разупорядоченность кристаллов обеспечивается наличием

в структуре пустот, по которым могут двигаться дефекты. Встречается, например, у CaF_2 , AgJ , $\text{Ag}_3\text{SI}(\text{Br})$, AgSO_4 , LiSO_4 , KFe_5O_8 , $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ (β -глинозем). Как правило, высокой проводимости таких материалов соответствует низкая величина $E_{\text{акт}}$ (рис. 8). Такие электролиты называются *ионными сверхпроводниками*, или *суперионными материалами (проводниками)*. Для них характерно существование определенной для каждого вещества «критической температуры» (иначе говоря, фазового перехода), при которой происходит скачкообразное изменение ионной проводимости в несколько раз или даже на несколько порядков. Именно при температуре выше критической кристалл находится в состоянии высокой ионной проводимости.

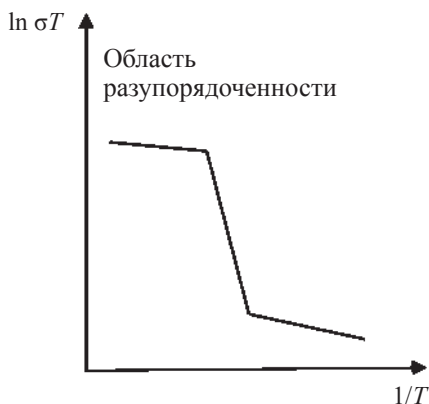


Рис. 8. Пример температурной зависимости электропроводности суперионного проводника, имеющего фазовый переход

Экспериментальными параметрами суперионных материалов являются [1, с. 9–10]:

- 1) проводимость выше 10^{-2} См/см при комнатной температуре;
- 2) $E_{\text{акт}} < 0,4$ эВ.

Структурные параметры суперионных материалов:

1) энергетически эквивалентных кристаллографических позиций для размещения подвижных ионов в кристалле должно быть намного больше, чем самих ионов. В табл. 2 приведены

примеры рассчитанных концентраций дефектов в различных электролитах;

Таблица 2

Концентрация дефектов в суперионных проводниках [1]

Соединение	NaCl	LiI	AgBr	RbAg ₄ I	Na-β-Al ₂ O ₃	Na-β''-Al ₂ O ₃
$n, \text{см}^{-3}$	10^{10}	10^{17}	10^{18}	10^{22}	$2 \cdot 10^{21}$	$5,4 \cdot 10^{21}$

2) энергия разупорядочения ионов по позициям и энергия их движения должны быть небольшими величинами. Энергетические барьеры между соседними позициями небольшие, мобильные ионы (как следствие) распределены статистически;

3) необходимо существование связанной сетки каналов для движения ионов (иначе будет лишь локальное перемещение частиц).

Кристаллические суперионные материалы можно разделить на проявляющие собственную (например, RbAg₄I₅) и примесную структурную разупорядоченность (например, допирование CaF₂ фторидом лантана LaF₃ приводит к разупорядочению подрешетки F за счет возникновения избытка ионов фтора).

Дисперсоиды и композиционные электролиты. Электропроводность некоторых твердых электролитов может быть существенно повышена за счет гетерогенного легирования, которое включает смешение твердого электролита с химически не взаимодействующей, нерастворимой дисперсной фазой (чаще изолятором) и формирование в композите межфазных границ ионный проводник — изолятор. Такие композитные материалы принято называть дисперсоидами. Межфазные границы существенно влияют на транспортные свойства дисперсоидов [2; 3]. Впервые повышение электропроводности в дисперсоидах наблюдал в 1973 г. С. Лианг на примере гетерогенного легирования йодида лития оксидом алюминия [4].

Проводимость в таких системах осуществляется по границе фаз, на которой сосредоточено большое количество дефектов.

Для увеличения протяженности границы раздела используют ультра- и мелкодисперсные порошки, которые снижают температуру плавления системы и при спекании обеспечивают изоляцию зерен электролита и этим ограничивают рост зерен (отсюда название дисперсоиды). Для приготовления подобных композитов обычно используют ион-проводящую соль и мелкодисперсную матрицу с удельной площадью поверхности $\sim n \cdot 100 \text{ м}^2/\text{г}$. После гомогенизации электролит спекают. Как правило, повышение электропроводности композита относительно чистого ионика наблюдается при внесении $\sim 10\text{--}50\%$ инертной матрицы.

Кроме кристаллических композиционных электролитов, выделяют *стеклообразные (или аморфные) материалы*, состоящие из *стеклообразователя* (SiO_2 , B_2O_3 , Al_2O_3 , сульфиды, оксиды и т. д.), который формирует сетку стекла и *стекломодификатора* (Na_2O , K_2O , Ag_2O), которые в результате химической реакции разрывают сетку связей катион–анион — катион. В результате катионы, расположенные в свободном пространстве между мостиковыми и немостиковыми атомами кислорода, слабо связаны с разупорядоченной сеткой и обеспечивают проводимость материала.

Также к композиционным материалам относят *полимерные твердые электролиты*. Показано, что можно достичь высокой катионной проводимости в полимерных комплексах типа:

соль щелочного металла LiCF_3SO_3 или NaSCN — полиэтиленоксид (ПЭО) $(\text{CH}_2\text{--CH}_2\text{--O})_n$ или полипропиленоксид $(\text{CH}_2\text{--CH}(\text{CH}_3)\text{--O})_n$

Первоначально считалось, что такие системы однофазны, однако позже было установлено, что данные комплексы представляют собой три фазы: кристаллическую ПЭО–MX, кристаллическую ПЭО и аморфную ПЭО с внедренной солью MX. Последняя аморфная форма выше температуры стеклования ведет себя как раствор и отвечает за ионную проводимость.

Кроме этого, композиционным можно считать многофазный кристаллический продукт, компоненты которого проявляют синергетические отношения, что приводит к повышению электропроводности такого материала относительно матричной фазы.

Классификация твердых электролитов по типу носителя заряда:

1. Твердые электролиты, проводящие по ионам кислорода.

Типичные структурные типы — флюорит, перовскит, апатит, а также более сложные структуры на основе вышеперечисленных соединений.

Например, флюоритоподобную структуру имеют кислородно-ионные проводники на основе δ - Bi_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 . Картина структуры приведена ниже. Высокая ионная проводимость флюоритных структур, например стабилизированного кальцием или иттрием диоксида циркония, обусловлена накоплением кислородных вакансий, компенсирующих недостаток положительного заряда катионов и представляющих собой пути для движения ионов.

Структуру перовскита имеет одна из полиморфных модификаций CaTiO_3 , которая кристаллизуется в кубической сингонии с параметром элементарной ячейки $a = 3,905 \text{ \AA}$, $Z = 1$. Координационное число иона титана равно 6, его координационный полиэдр — октаэдр. Ион кальция окружен 12 ионами кислорода, расположенными в вершинах кубооктаэдра. (Кубооктаэдр — полиэдр, образованный атомами, расположенными в серединах ребер куба.) Очень наглядно структуру можно представить как трехмерный каркас из октаэдров TiO_6 , связанных вершинами. Пустоты в этом каркасе заняты ионами кальция (рис. 9).

В структурном типе перовскита кристаллизуется значительное число соединений, проявляющих кислородно-ионную (например, LaGaO_3) или смешанную (например, кобальтиты-манганиты редкоземельных и щелочноземельных элементов $\text{La}(\text{Sr})\text{Mn}(\text{Co})\text{O}_3$) проводимость.

Недавние исследования выявили неплохие показатели ионной проводимости у силикатов лантана со структурой апатита общей формулы $(\text{Ln}, \text{A})_{10}\text{Si}_6\text{O}_{26 \pm \delta}$, где А — редкоземельный или щелочноземельный металл (рис. 10). Идеализированная формула апатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$. В элементарной ячейке содержится 42 атома, ее параметры равны: $a = 9,364 \text{ \AA}$, $c = 6,879 \text{ \AA}$. Ионы кальция занимают 2 рода положений: Ca_I — на тройных осях и Ca_{II} — в зеркальной

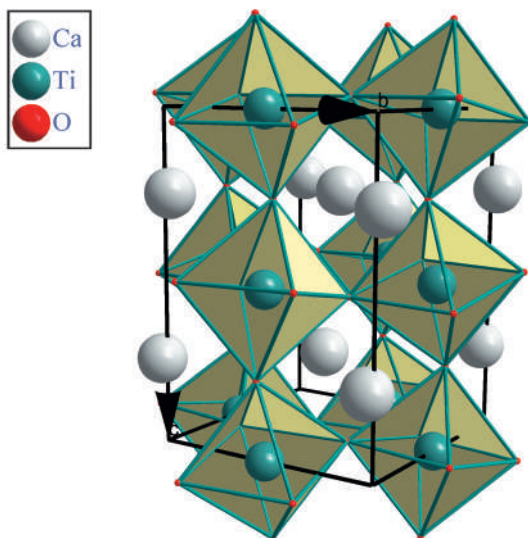


Рис. 9. Структура перовскита

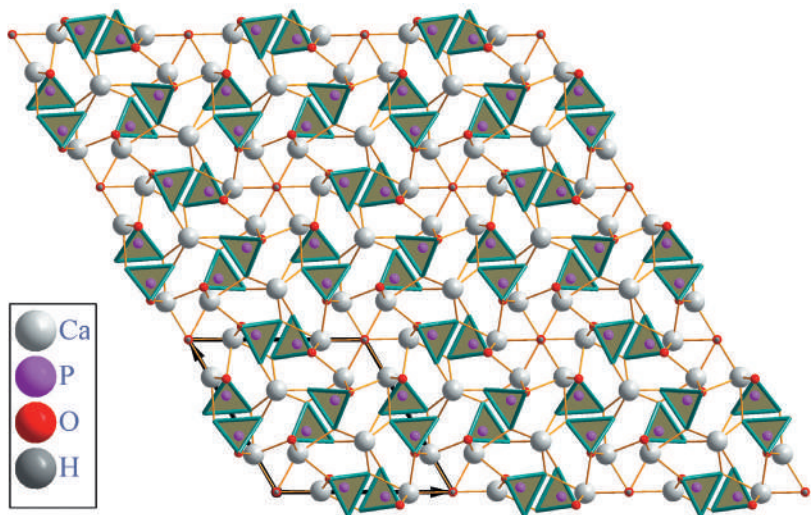


Рис. 10. Кристаллическая структура апатита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$

плоскости симметрии. Ca_I имеет координацию по кислороду, равную 9, а Ca_{II} — 7.

Ионы Са образуют параллельно оси *c* непрерывные цепочки (колонки). Изолированные ортофосфатные тетраэдрические группы расположены вдоль оси второго порядка между колонками Ca_I и Ca_{II} . Атомы фтора находятся в центре колонок Ca_{II} вдоль гексагональной оси. Структура апатита является гексагональной с симметрией группы *P63/m*. В силикатах лантана $(\text{Ln}, \text{A})_{10}\text{Si}_6\text{O}_{26 \pm \delta}$ кремний имеет тетраэдрическую координацию по кислороду, а лантан занимает позиции кальция. Ионы кислорода окружены ионами сорта А и имеют возможность миграции вдоль оси *c*, что обеспечивает высокую кислородную проводимость соединений.

2. Твердые электролиты, проводящие по ионам фтора.

К ним относятся фториды щелочноземельных металлов, свинца, например, CaF_2 , PbF_2 .

Некоторые структуры можно представить образованными слоями с плотной упаковкой катионов, между которыми находятся анионы. К таким структурам относится флюорит CaF_2 . Структуру флюорита можно рассматривать как кубическую плотнейшую упаковку катионов, в которой все тетраэдрические позиции заняты меньшими по размеру анионами, в случае CaF_2 ($r_{\text{Ca}^{2+}} = 1,21 \text{ \AA}$, $r_{\text{F}^-} = 1,17 \text{ \AA}$) — близкими по размеру. Структура CaF_2 представлена на рис. 11. Доминирующими дефектами являются междоузельные ионы фтора. Согласно измерениям проводимости анионные вакансии более подвижны, чем ионы фтора.

3. Ag-, Cu-проводящие твердые электролиты.

Практически все катион-проводящие электролиты представляют собой примеры соединений со структурной разупорядоченностью. Одним из первых изученных представителей электролитов, проводящих по ионам серебра, является йодид серебра AgI. Высокопроводящая полиморфная модификация $\alpha\text{-AgI}$ образует объемно-центрированный куб из ионов I^- , а ионы Ag^+ при этом статистически распределяются между тетраэдрическими позициями, которых насчитывается в сумме 36 на одну элементарную ячейку (рис. 12).

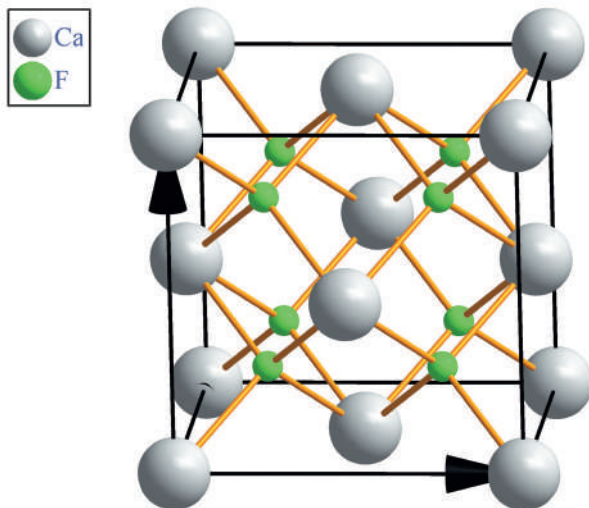


Рис. 11. Структура флюорита CaF_2

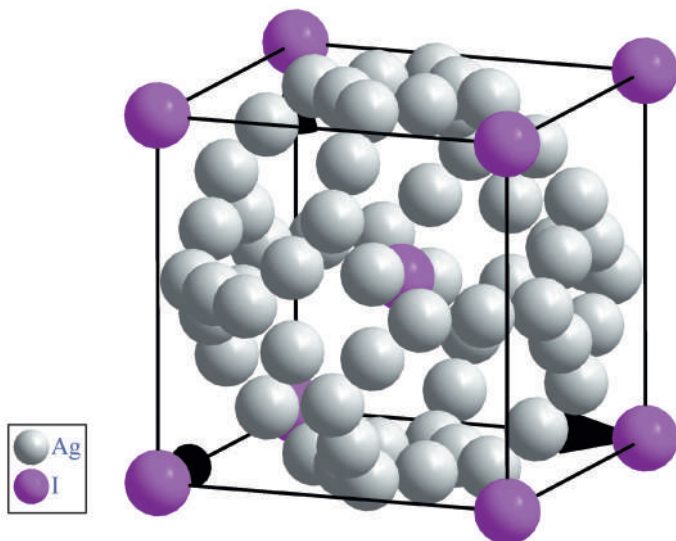


Рис. 12. Структура $\alpha\text{-AgI}$

Тетрагональные позиции соединены друг с другом общими гранями, а тригональные позиции образуются в центрах граней тетраэдров AgI_4 . Ионы йода практически неподвижны, тогда как ионы Ag^+ могут передвигаться от позиции к позиции настолько свободно, что это напоминает перемещение жидкости. Попытки стабилизировать $\alpha\text{-AgI}$ привели к получению таких соединений, как RbAg_4I_5 , Ag_3SI . Интересно, что при высоких температурах AgCl и AgBr также имеют заметную проводимость, но ее величина несравнимо меньше проводимости в $\alpha\text{-AgI}$. Считается, что причина такого поведения заключается в меньшей доле ковалентности связей Ag-Cl и Ag-Br по сравнению с Ag-I . Впрочем, другой, безусловно, важный фактор состоит в том, что кристаллическая структура этих соединений (типа каменной соли) сильно отличается от структуры $\alpha\text{-AgI}$. Соединения одновалентной меди также могут образовывать высокопроводящие фазы, например, это CuCl , $\text{Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}$, однако их проводимость не является чисто ионной, а содержит электронную компоненту, сравнимую с ионной по величине, что может быть вызвано склонностью меди к различным степеням окисления.

4. K-, Na-, Li-проводящие твердые электролиты.

Представителями таких электролитов является β -глинозем: $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3 = (\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$, $\beta'\text{-Al}_2\text{O}_3 = (\text{Na}, \text{K})_2\text{O} \cdot 33\text{Al}_2\text{O}_3$. Этим термином обозначают семейство полиалюминатов одновалентных металлов. Высокая подвижность однозарядных ионов в β -глиноземе является следствием его необычной кристаллической структуры, которая построена из плотноупакованных кислородных слоев, но в каждом пятом слое отсутствует $3/4$ ионов кислорода, необходимых для плотной упаковки (рис. 13). Ионы Na^+ располагаются в этих кислородно-дефицитных слоях и имеют возможность легко перемещаться, так как, во-первых, мест, доступных для ионов Na^+ , больше, чем самих ионов, и, во-вторых, ионный радиус Na^+ меньше радиуса кислорода.

Поиск новых твердых электролитов привел к открытию некоторых соединений с каркасной структурой, имеющих высокую подвижность катионов. Одним из наиболее интересных является

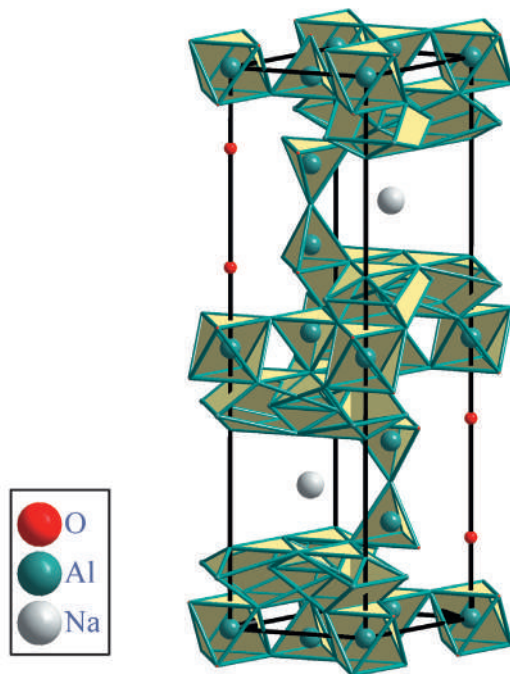


Рис. 13. Структура $\beta\text{-Na}_2\text{O}_x \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_{31}$

NASICON: $\text{Na}_{1+x}\text{Zr}_2\text{Si}_x\text{P}_{3-x}\text{O}_{12}$ (от англ. Na *Super Ionic Conductor*). Структурный каркас NASICON образован сочленением вершин октаэдров ZrO_6 и тетраэдров $(\text{P}, \text{Si})\text{O}_4$; при этом образуется трехмерная сеть каналов, в которых располагаются ионы Na^+ (рис. 14). Натриевая проводимость NASICON сравнима по уровню с проводимостью β -глинозема.

К одним из лучших литийпроводящих материалов относятся соединения семейства сложных литиевых фосфатов $\text{Li}_3\text{M}_2(\text{PO}_4)_3$, характеризующиеся (для монокристаллов и стандартной керамики) рабочими температурами выше 300°C . Фосфаты натрия $\text{Na}_3(\text{Sc}, \text{Fe}, \text{Cr})\text{PO}_4$, Na_3PO_4 , Na_2SO_4 и ферриты калия $\text{K}(\text{Al}, \text{Ga}, \text{Fe})\text{O}_2$ рассматриваются как хорошие проводники по соответствующему катиону.

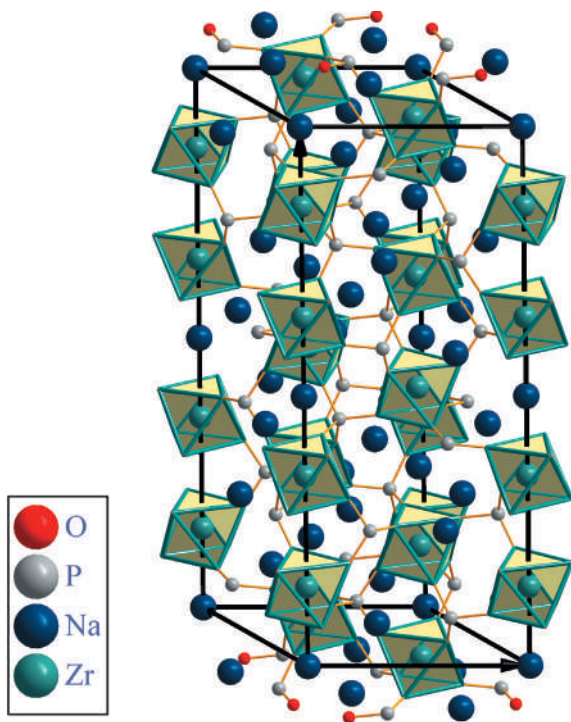


Рис. 14. Структура NASICON. Позиции фосфора заняты P/Si

5. Протонные проводники.

Сложные оксиды, содержащие вакансии кислорода, могут поглощать пары воды или водорода, приобретая возможность появления протонного транспорта. К числу таких соединений относятся $\text{Ba}(\text{Sr})\text{CeO}_3$, $\text{Ba}(\text{Sr})\text{ZrO}_3$ и другие перовскитоподобные сложные оксиды, нафион (Nafion).

Перфторированная ионообменная мембрана Nafion, разработанная компанией DuPont, в настоящее время является наиболее распространенной мембраной для низкотемпературных ($< 1000^\circ\text{C}$) топливных элементов. Мембрана Nafion представляет собой сополимер тетрафторэтилена и сомономера, имеющего боковые цепи перфторированного винилового эфира, оканчивающиеся

сульфогруппами. За счет ярко выраженных гидрофобных свойств перфторированного скелета и наличия полярных сульфогрупп в мембране происходит самоорганизация, в процессе которой образуются транспортные каналы, богатые водой и сульфогруппами, которые разделены гидрофобными полимерными цепями. Такая уникальная структура обеспечивает мембранам Nafion одновременно высокую протонную проводимость (до 0,1 См/см при 25 °С) и механическую прочность. Кроме того, эти мембраны имеют чрезвычайно высокую химическую стойкость (как к гидролизу, так и к окислению), сравнимую с тефлоном, и высокую термостойкость. Структурная формула Nafion приведена на рис. 15.

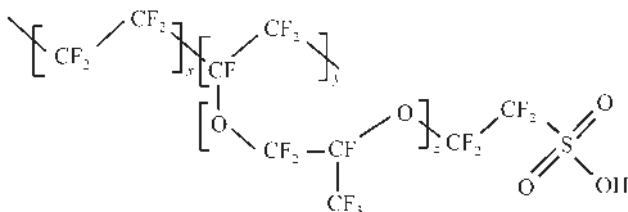


Рис.15. Структурная формула Nafion

2.2. Проводимость гетерогенных систем.

Влияние границ и пористости

Поликристаллические материалы (керамика, спрессованные таблетки, пленки), получаемые из однофазных порошковых образцов, можно рассматривать как гетерогенную систему, состоящую из монокристаллических зерен, разделенных границами. Так как свойства границ зерен отличны от свойств монокристаллов, то такую систему рассматривают как многофазную, состоящую из следующих фаз:

- 1) фазы объема зерен, отвечающей за свойства монокристаллических составляющих;
- 2) фазы границы зерен;
- 3) пор как отдельной фазы (если они есть);

4) искусственно внедренной дополнительной фазы в композиционных твердых электролитах.

При рассмотрении какого-либо свойства, например, сопротивления материала, выявляется неоднородность при переходе между перечисленными фазами. В качестве примера рассмотрим зависимость удельного сопротивления объема зерен ρ_v , границы зерен ρ_k и полного удельного сопротивления ρ от размера частиц (рис. 16).

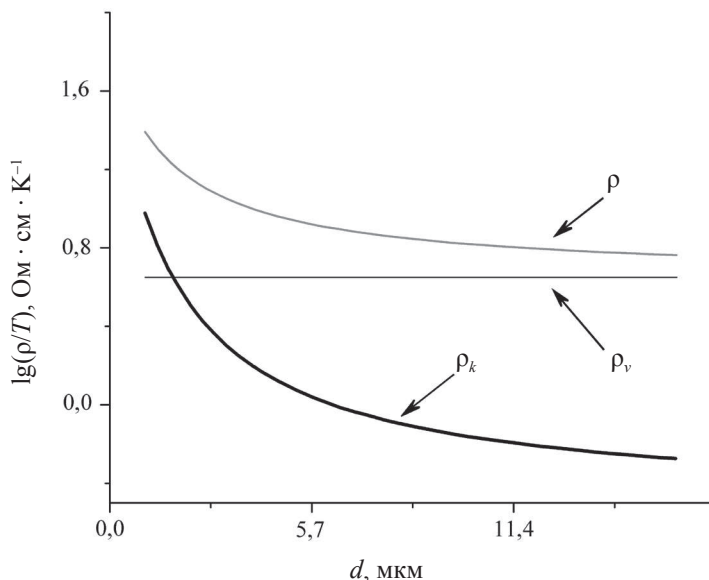


Рис. 16. Зависимость удельного сопротивления объема зерен, контактов зерен и полного удельного сопротивления гипотетического электролита от среднего размера зерен

Как видно из рис. 16, общее сопротивление уменьшается с ростом зерен за счет уменьшения зернограничного вклада.

Как правило, для твердых электролитов существуют следующие *особенности межзеренной границы*:

1) свойства и структура межзеренной границы определяются типом и количеством примесей, температурой отжига, составом

окружающей среды, режимом дополнительной температурной обработки;

2) сопротивление границ зерен может быть больше или меньше объемного сопротивления. Но его в любом случае стараются минимизировать. *Минимальное сопротивление фазы* — сопротивление плотного образца без пор, состоящего из крупных зерен ($\rho = \rho_v \approx \rho_{\text{монокристалла}}$).

Структура гетерогенных материалов. Исходя из вышесказанного, становится ясно, что для описания свойств гетерогенных материалов необходимо учитывать следующую информацию:

- 1) характеристики и концентрацию каждой фазы;
- 2) морфологию, т. е. пространственное размещение каждой фазы;
- 3) характеристики границ и структурных дефектов (включений, трещин, дислокаций).

В зависимости от пространственного расположения и концентрации гетерогенные системы могут быть разбиты на следующие типы (рис. 17):

- 1) с замкнутыми, изолированными включениями (одна из компонент — непрерывная фаза) — рис. 17, а;
- 2) со взаимопроникающими компонентами — непрерывность всех фаз во всех направлениях — рис. 17, б;
- 3) комбинации типа 1 и 2;
- 4) статистическая смесь.

В зависимости от расположения фаз и их формы могут проявляться изотропия и анизотропия свойств — рис. 17, а и 17, в.

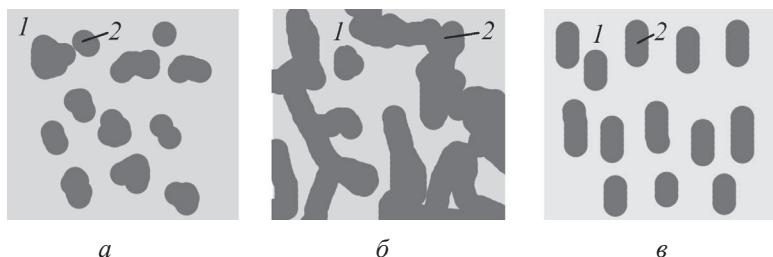


Рис. 17. Структура гетерогенных систем. Цифрами 1 и 2 обозначены различные фазы

Теоретическое описание электропроводности гетерогенных материалов. В самом простом случае гетерогенная система описывается так называемым логарифмическим законом смешения, или формулой Лихтенеккера:

$$\lg \sigma = \sum_i \lg \sigma_i v_i, \quad (2.1)$$

где σ_i и v_i — удельная проводимость и объемная концентрация i -й компоненты соответственно. Однако эта формула верна только для фаз с близкими значениями электропроводности. В общем случае описание электропроводности гетерогенных систем рассматривается в рамках некоторых моделей [1].

1. Модель эффективной среды.

В рамках данной модели материал характеризуют величиной σ^* . σ^* — функция электропроводности, описывающая ее в разных точках электролита. Величина σ^* в модели эффективной среды описывается в зависимости от формы частиц и их соотношения. Например, если в матрице концентрация частиц невелика и они сферической формы, то проводимость описывается уравнением Максвелла — Вагнера:

$$\frac{\sigma^* - \sigma_0}{\sigma^* + 2\sigma_0} = \sum_i \frac{\sigma_i - \sigma_0}{\sigma_i + 2\sigma_0} m_i, \quad (2.2)$$

где σ_i и m_i — проводимость и объемная концентрация включений i -го сорта, σ_0 — проводимость основной матрицы. При больших содержаниях посторонних фаз используют соотношения (для двухфазной системы):

$$\sigma^* = \sigma_1 \frac{\frac{2\sigma_1 + \sigma_2}{\sigma_2 - \sigma_1} + 2m_2 - \frac{1,65(\sigma_2 - \sigma_1)}{\pi(4\sigma_1 + 3\sigma_2)} \cdot m_2^{\frac{10}{3}}}{\frac{2\sigma_1 + \sigma_2}{\sigma_2 - \sigma_1} - m_2 - \frac{1,653(\sigma_2 - \sigma_1)}{\pi(4\sigma_1 + 3\sigma_2)} \cdot m_2^{\frac{10}{3}}} \quad (2.3)$$

или

$$\sigma^* = \sigma_1 \frac{\frac{2\sigma_1 + \sigma_2}{\sigma_2 - \sigma_1} + 2m_2 - \frac{1,27(\sigma_2 + 2\sigma_1)}{(4\sigma_1 + 3\sigma_2)} - m_2^{\frac{7}{3}} \frac{6,399(\sigma_2 - \sigma_1)}{(4\sigma_1 + 3\sigma_2)} m_2^{\frac{10}{3}}}{\frac{2\sigma_1 + \sigma_2}{\sigma_2 - \sigma_1} - m_2 - \frac{1,27(\sigma_2 + 2\sigma_1)}{(4\sigma_1 + 3\sigma_2)} - \frac{2,178(\sigma_2 - \sigma_1)}{(4\sigma_1 + 3\sigma_2)} m_2^{\frac{10}{3}}}. \quad (2.4)$$

При наличии замкнутых включений в виде кубов одного размера получено:

$$\sigma^* = \sigma_1 \left\{ 1 - \frac{m_2}{1 - \frac{\sigma_2}{\sigma_1} - \frac{1 - m_2}{3}} \right\}. \quad (2.5)$$

Для двухфазной скелетной системы из «брусьев»:

$$\sigma^* = \sigma_1 A^2 + \sigma_2 (1 - A^2) + \frac{2\sigma_2 (1 - A)}{\sigma_1 (\sigma_2 + (1 - A)\sigma_1)}, \quad (2.6)$$

где $0 \leq A \leq 1$ — коэффициент, характеризующий геометрию структуры и связанный с концентрацией второй компоненты соотношением $m_2 = 2A^3 - 3A^2 + 1$.

2. Модель со взаимопроникающими компонентами.

Межзеренные границы образуют непрерывную сеть новой фазы, «обволакивающей» отдельные зерна, как показано на рис. 18, *а*. Если удельное сопротивление границы зерен меньше такового у зерен ($\rho_{gb} < \rho_g$ или $\sigma_{gb} < \sigma_g$), то межзеренная фаза играет определяющую роль в проводимости. Упрощенная модель поликристалла показана на рис. 18, *б* и проводимость обусловлена движением носителей заряда как в объеме зерен, так и по границе раздела фаз. В случае, если $\rho_{gb} > \rho_g$, модель принимает слоистый вид (рис. 18, *в*).

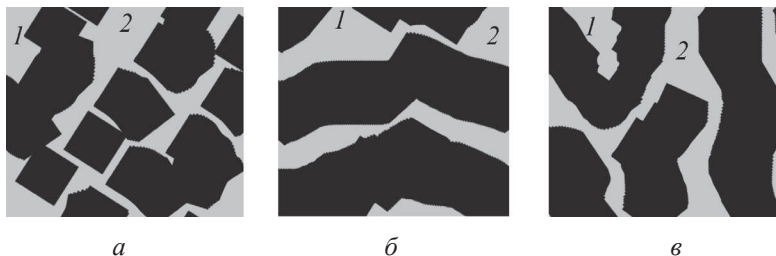


Рис. 18. Модели структуры межзеренной фазы:

1 — зерно; 2 — межзеренная фаза

Если представить себе, что образец состоит из кубических зерен, разделенных прослойками (рис. 19, *а*), то эквивалентная данному процессу переноса схема имеет вид, представленный на рис. 19, *б*. Протекание тока можно описать схемой на рис. 19, *б* лишь в общем случае. Однако часто в твердых электролитах зерна разделены плохо проводящими слоями, и тогда сопротивлением внутри прослойки R_{\parallel} , параллельной направлению тока, можно пренебречь.

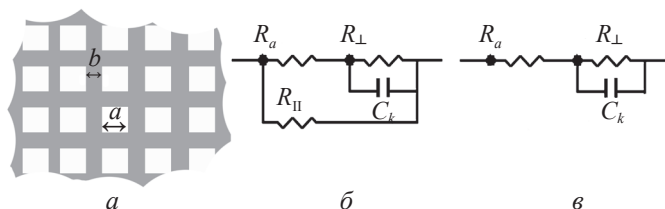


Рис. 19. Простейшая модель керамики и характерные для нее эквивалентные схемы:

а — простейшая модель керамики из зерен кубической фазы с межзеренными прослойками; *б*, *в* — эквивалентные электрические схемы; R_a — общее сопротивление зерен; R_{\parallel} и R_{\perp} — сопротивления прослоек, параллельных и перпендикулярных направлению тока; C_k — общая емкость межзеренных контактов

Тогда при малой толщине прослоек электропроводность образца определяется соотношением:

$$\sigma^* = \frac{\sigma_g \cdot \sigma_{gb}}{\sigma_g + \sigma_{gb}}, \quad (2.7),$$

где σ_g — объемная проводимость зерен, σ_{gb} — объемная проводимость прослоек.

3. Модель теории перколяции.

При увеличении концентрации неосновной фазы становится все больше межзеренных контактов. Существует критическая величина объемной концентрации второй фазы, при которой образуется *кластер* — непрерывная конструкция, сформированная зернами, которая пронизывает весь объем матрицы.

Такой геометрический фазовый переход от малого изолированного кластера к «бесконечному кластеру» называется *переходом протекания*, или *перколяционным переходом*. Как только совершился перколяционный переход, становится возможным протекание электрического тока именно по неосновной фазе (т. е. если она хорошо проводит, то мы увидим резкое повышение проводимости). *Концентрация перехода* — *порог перколяции* m_c , выраженный в объемной концентрации (отношении суммы всех разрешенных объемов к объему всей системы) неосновной фазы, на практике варьируется в пределах 0,1–0,5 (для большинства — 0,12–0,2).

Проводимость гетерогенной системы будет описываться тремя концентрационными областями:

1) при $m_2 > m_c$ (выше порога перколяции), где m_2 — объемная концентрация неосновной проводящей фазы, проводящая фаза образует непрерывный кластер, электропроводность описывается согласно выражению:

$$\sigma \sim \sigma_2(m_2 - m_c)^s; \quad (2.8)$$

2) для $m_2 < m_c$ проводящая фаза изолирована, проводимость описывается законом

$$\sigma \sim \sigma_1(m_2 - m_c)^{-t}, \quad (2.9)$$

где $t = 0,7-1,0$;

3) в узкой области вблизи порога перколяции

$$\sigma \sim \sigma_1^u \sigma_1^{1-u}, \quad (2.10)$$

где $u = s/(s + t)$.

2.3. Методы измерения проводимости твердых электролитов

Перенос тока в твердых электролитах может осуществляться ионными и электронными носителями. В процессе измерений находят:

— полное сопротивление образца (включая электронную и ионную компоненты);

— отдельные компоненты сопротивления.

Все методы определения этих параметров электропроводности можно разделить на две группы: требующие использования электродов (контактные) и не требующие их.

Контактные методы. В большинстве случаев используют так называемые электрохимические ячейки (ЭХЯ), представляющие собой образец с электродами — обратимыми или блокирующими (инертными) по отношению к токопроводящим частицам.

Обратимые электроды — обратимые по отношению к токопроводящим ионным (в твердых электролитах) и электронным носителям (т. е. сам электрод «содержит» проводящий ион).

Примеры:

— для AgI — это Ag (сетка, напыление, амальгама серебра, смесь порошка Ag с электролитом);

— для Li-проводящих материалов — литиевая фольга, литий-алюминиевая фольга;

— для Na-проводящих материалов — амальгама Na или расплавленный натрий, NaNO_3 (p-p), расплавленные соли Na на стеклоткани;

— для кислородпроводящих материалов — газовые электроды: носитель + газовая фаза (в случае O_2 — можно воздух, с протонными материалами не все так просто); носитель — индифферентный материал (слой тонкий) — благородные металлы (платиновый спеченный порошок или платиновая чернь), оксидные соединения с высокой электронной проводимостью ($\text{LaSr}(\text{Co}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Ni})\text{O}_3$, которые наносят плазменным напылением или прессуют и припекают), Ag — только при пониженных температурах (наносит вжиганием или используют «серебряную вату»).

Необратимые — индифферентные или инертные по отношению к подвижным ионам, но пропускающие электронный ток, или наоборот.

Например, Pt, In, Ga — напыленные или «мягкие» металлы, сплав Вуда, AgI.

В контактных методах особое значение имеет учет сопротивления гетерофазного контакта электрод/электролит — Z_k .

Z_k обусловлено поляризационными эффектами!

Поляризация (электрода) — отклонение значения электродного потенциала от равновесного при пропускании электрического тока.

Электродный потенциал — разность электростатических потенциалов между электродом и находящимся с ним в контакте электролитом. Возникновение электродного потенциала обусловлено пространственным разделением зарядов противоположного знака на границе раздела фаз и образованием двойного электрического слоя.

Причины поляризации:

— концентрация иона-носителя у поверхности электрода отличается от его объемной концентрации, так как затруднен перенос иона (концентрационная поляризация);

— затруднен перенос электронов через границу электрод/электролит (электрохимическая поляризация, перенапряжение);

— затруднена химическая реакция на границе раздела или какой-то физико-химический процесс (например, адсорбция/десорбция газа и т. д.).

Z_k зависит:

— от материала электрода (на обратимых электродах обычно меньше);

— условий приготовления измерительной ячейки и нанесения электрода;

— состава атмосферы, температуры.

Z_k можно определить:

- 1) анализом данных импедансной спектроскопии;
- 2) анализом данных для одинаковых ЭХЯ с использованием одинаковых электродов и электролита разной толщины и экстраполяции его толщины (и сопротивления) до нулевого значения.

Далее мы рассмотрим контактные методы измерения.

1. Двухэлектродный (двухконтактный) метод.

В этом методе напряжение прикладывается к образцу, заключенному между двумя электродами, и определяется сопротивление ЭХЯ.

Схема ячейки и ее эквивалентная электрическая схема показаны на рис. 20, где Z_k — импеданс границы «электрод — электролит», Z_o — объемный импеданс образца.

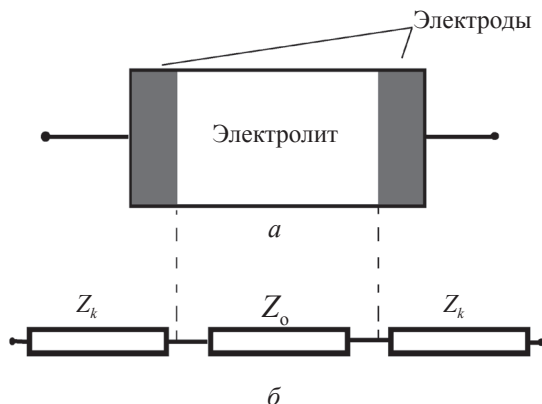


Рис. 20. Двухэлектродная ячейка (а) и ее электрическая эквивалентная схема (б)

В случае наложения постоянного напряжения следует:

- 1) следить, чтобы отсутствовал сдвиг между током и напряжением;
- 2) использовать только обратимые электроды.

Проблемы: Для высокоомных образцов возникают токи утечки («ток идет куда угодно, но не через образец», например, по поверхности), для низкоомных образцов трудно подобрать обратимый электрод.

После определения объемного сопротивления проводимость рассчитывают по формуле

$$\sigma = \frac{l}{RS}, \quad (2.11)$$

где l — расстояние между двумя параллельными электродами с равной площадью S .

Данная формула исходит из того, что $l \ll \sqrt{S}$, однако в реальных экспериментах $l \approx \sqrt{S}$, поэтому вводят поправки:

$$\sigma = \frac{l}{RS} \left(1 - \frac{l}{a_1} - \frac{l}{a_2} \right)^{-2} \quad (2.12)$$

или

$$\sigma = \frac{l}{R \left[\left(\frac{S}{l} + 0,622(a_1 + a_2 - 2l) \right) \right]}, \quad (2.13)$$

где a_1 и a_2 — размеры прямоугольного электрода. Например, при размерах $3 \times 3 \times 1$ мм поправка может составить до 30 %.

На постоянном токе даже при использовании обратимых электродов $Z_k \neq 0$. Поэтому изучают зависимость сопротивления от толщины образца (в предположении, что поляризационное сопротивление не зависит от l):

$$\rho = \frac{(R_2 - R_1)S}{l_2 - l_1}. \quad (2.14)$$

Относительная погрешность измерения при этом определяется погрешностью измерения R , l , S .

На рис. 21 представлены типичные результаты таких измерений [1].

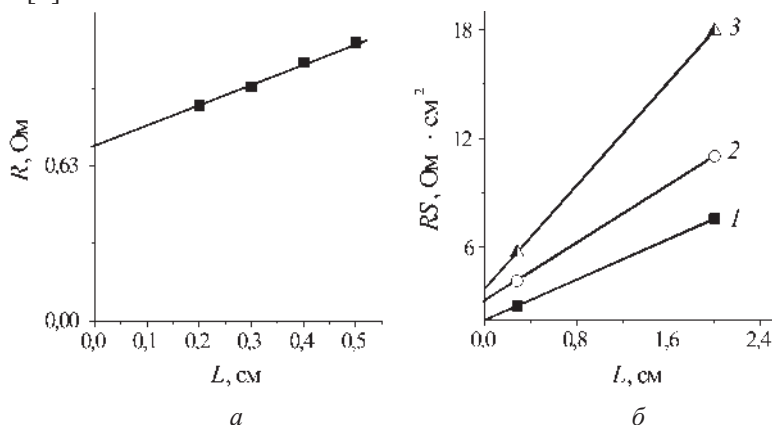


Рис. 21. Зависимости сопротивления ячейки от межэлектродного расстояния:

a — $\text{Cu/Rb}_4\text{Cu}_{16}\text{I}_7\text{Cl}_{13}/\text{Cu}$ при 200 °C; b — $\text{In/Na}_{4,9}\text{Y}_{0,45}\text{Gd}_{0,45}\text{Zr}_{0,1}\text{Si}_4\text{O}_{12}/\text{In}$ при 470 °C (1), 349 °C (2), 290 °C (3)

На практике двухэлектродные ячейки используют чаще всего для измерений на переменном токе.

2. Трехэлектродный метод.

Трехэлектродная схема используется для учета вклада поверхностного сопротивления образца или определения истинного объемного сопротивления. В наиболее простом случае третий электрод внедряют в объем или наносят на поверхность образца. При этом электроды 1–2 (рис. 22) играют роль рабочих, электроды 1–3 — электродов сравнения. Эквивалентная схема упрощается за вычетом одной из поверхностных компонент и, имея аналогичные измерения на двухэлектродной ячейке, можно установить величины общего и поляризационного сопротивления.

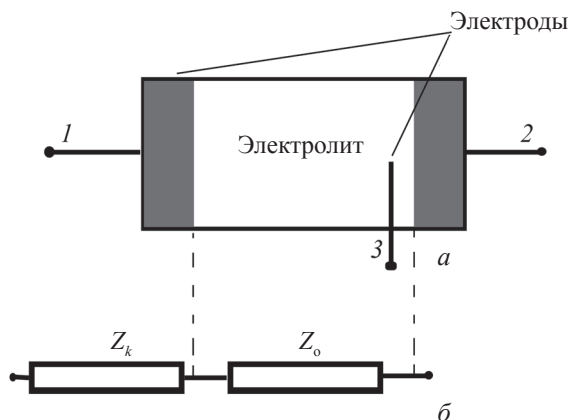


Рис. 22. Трехэлектродная ячейка (а)
и ее электрическая эквивалентная схема (б)

Другой вариант трехэлектродной схемы может быть реализован в виде конструкции, содержащей охранное кольцо (наносится на торец брикета) или защитный экран, — аналогично наносится на верхнюю часть брикета по кругу, с захватом части боковой поверхности брикета электролита.

Вариант 1 реализации схемы с защитным кольцом представлен на рис. 23. Охранное кольцо 3 и рабочий электрод 2 соединены с (+) полюсом, электрод 1 — с (-)-ным. 1–2 — рабочие электроды, 1 и 3 — электроды сравнения. Электрод 2 имеет большую площадь поверхности, кольцо 3 — тонкое, площадь его поверхности минимальна. За счет этого поверхностный ток не дает вклада в общий ток 1–3. Общая проводимость в этом случае рассчитывается с учетом площади охранного кольца, толщины электролита и сопротивления R_0 .

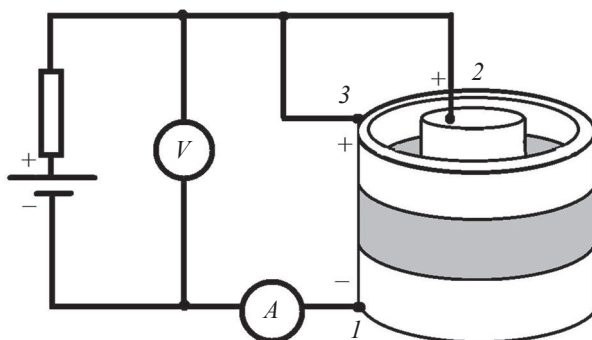


Рис. 23. Трехэлектродная ячейка в варианте с защитным кольцом (вариант 1)

Вариант 2 использования охранного кольца предусматривает противоположные полярности у электродов 2 и 3 (рис. 24). Сопротивление поверхности образца между данными электродами можно найти из соотношения

$$R = \frac{\rho_{\text{пов}} [0,5(D_3 - D_2)]}{\pi D}, \quad (2.15)$$

где $\rho_{\text{пов}}$ — удельное сопротивление материала, D_2 — внешний диаметр электрода, D_3 — внутренний диаметр охранного кольца, $D = (D_2 + D_3)/2$.

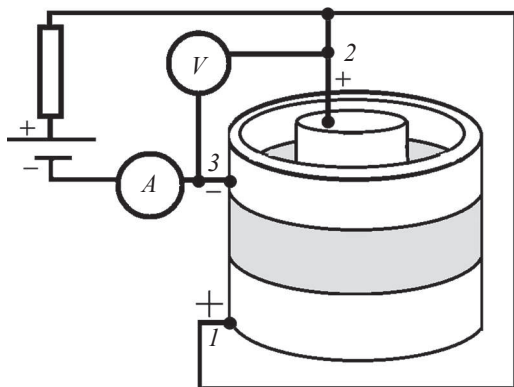


Рис. 24. Трехэлектродная ячейка
в варианте с защитным кольцом (вариант 2)

3. Четырехэлектродный метод.

Для учета сопротивления контактов и проводов используется четырехэлектродный (зондовый) метод (рис. 25). Ток пропускается между двумя рабочими (токовыми) электродами, измерение тока и напряжения осуществляется с помощью внутренних измерительных электродов (зондов).

Тогда удельная электропроводность определяется как

$$\sigma = \frac{i}{V} \frac{l}{S}. \quad (2.16)$$

Разновидность метода — зонды, располагаемые на одной прямой на поверхности образца (4-зондовый метод). Этот метод является единственным для высокопроводящих материалов с $R < 1$ Ом. Для успешной реализации метода следует использовать минимальные значения токов. Метод осложняется процессом внедрения или нанесения зондов в образец.

Также нет общего способа определения эффективного электродного расстояния (ближайшие кромки электродов или между серединами толщин электродов — в разных случаях используют разные схемы).

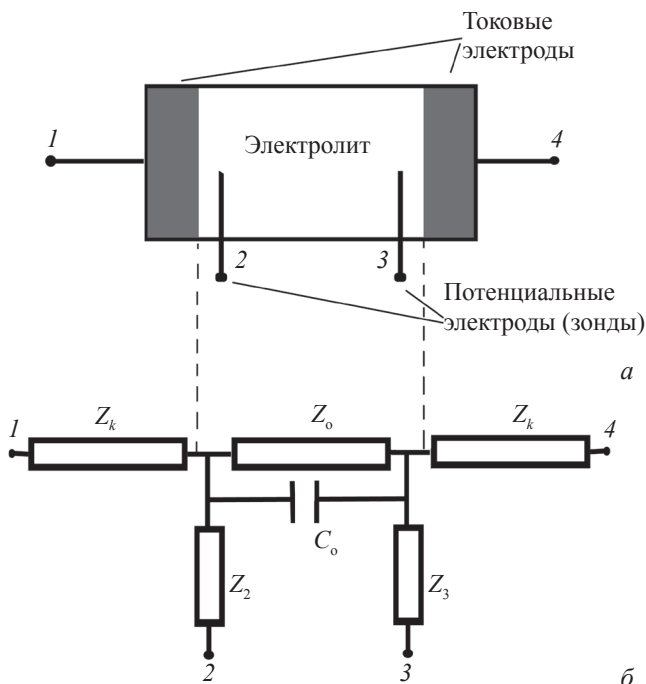


Рис. 25. Четырехэлектродная ячейка (а) и ее электрическая эквивалентная схема (б):

Z_0, C_0 — сопротивление и емкость образца между зондами,
 Z_2, Z_3 — сопротивление потенциальных зондов

Преимущества 4-электродного метода по сравнению с 2-электродным методом — гораздо меньшие погрешности измерения на токе с малой частотой.

Усовершенствованный метод, имеющий название модификации Ван дер Пау, позволяет измерять сопротивление образцов произвольной формы. Для этого 4 электрода располагаются на поверхности образца толщиной d (рис. 26). Тогда удельное сопротивление будет

$$\sigma = \left(\frac{\pi d}{2} \ln 2 \right) (R_{12,43} + R_{23,14}) f, \quad (2.17)$$

где сопротивление $R_{12,43} = \frac{V_{12}}{i_{43}}$, V_{12} — напряжение, приложенное между точками 1 и 2, i_{43} — ток, проходящий через цепь, соединяющую точки 4 и 3. $R_{23,14} = \frac{V_{23}}{i_{14}}$. Коэффициент f может быть рассчитан для разных конфигураций точек и равен примерно 1.

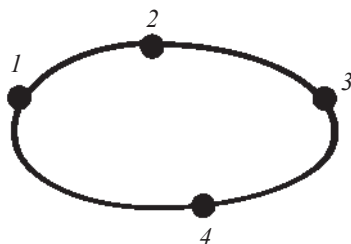


Рис. 26. Схема подключения по методу Ван дер Пау

4. Многоэлектродный метод.

Многоэлектродный метод (с числом электродов более 4) применяют при исследовании пленочных образцов твердых электролитов в ячейках планарной конструкции (рис. 27). Измерения проводят на переменном токе фиксированной частоты, подключая попеременно разные электроды (т. е. варьируя межэлектродное расстояние), за счет чего исключают вклад сопротивления контакта и определяют истинное значение проводимости образца.

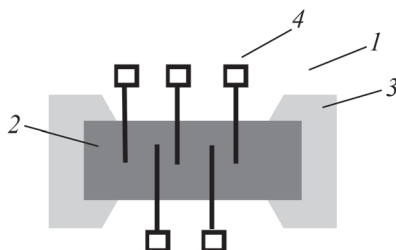


Рис. 27. Планарная многоэлектродная ячейка:

1 — подложка; 2 — электролит; 3 — токовые электроды;
4 — потенциальные электроды

5. Использование теплового шума.

Броуновское движение носителей заряда должно приводить к появлению некоторого флуктуирующего ЭДС (*шумового напряжения* U) между концами любого сопротивления при тепловом равновесии. Значение U было вычислено Найквистом:

$$\langle U^2 \rangle = 4kTR\Delta f, \quad (2.18)$$

где $\langle U^2 \rangle$ — средний квадрат шумового напряжения; R — сопротивление; Δf — частотный диапазон. При этом R определяется только действительной, резистивной частью, без вклада емкостных составляющих. Возможность использования такого метода была показана для образцов RbAg_4I_5 , β -кремнезема и NASICON.

Бесконтактные методы измерения электропроводности

При отсутствии контакта электролита с измерительными и подающими напряжение зондами отсутствуют и поляризационные эффекты, т. е. проблемы поляризации полностью снимаются.

Бесконтактные методы основываются на наведении вихревых токов в образец при изменении магнитного поля. Изменение уровня магнитного поля инструментально осуществляется путем ввода образца в катушку индуктивности или помещения во вращающееся магнитное поле. В данной работе подробного внимания таким методам не уделено.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. *Иванов-Шуц А. К., Мурин И. В.* Ионика твердого тела. СПб. : Изд-во С.-Петербург. ун-та, 2000.
2. *Maier J.* Ionic conduction in space charge regions // *Progress in Solid State Chemistry*. 1995. Vol. 23. P. 171–263.
3. *Indris S., Heitfains P., Roman H. E. [et al.]* Nanocrystalline versus Microcrystalline $\text{Li}_2\text{O}:\text{B}_2\text{O}_3$ Composites: Anomalous Ionic Conductivities and Percolation Theory // *Phys. Rev. Let.* 2000. Vol. 84. P. 2889–2892.
4. *Liang C. C.* Conduction Characteristics of the Lithium Iodide-Aluminum Oxide Solid Electrolytes // *J. Electrochem. Soc.* 1973. Vol. 120. P. 1289–1292.

ГЛАВА 3. ПОНЯТИЕ ИМПЕДАНСА И СПОСОБЫ ЕГО ПРЕДСТАВЛЕНИЯ

3.1. Виды электрического тока. Закон Ома. Импеданс

Рассмотрим в данном подразделе виды электрического тока.

Различают *переменный* (от англ. *alternating current* — *a. c.*) и *постоянный* (от англ. *direct current* — *d. c.*) токи, кроме этого, выделяют *пульсирующий* и *произвольно изменяющийся ток*.

Постоянный ток — ток, направление и величина которого не меняются или слабо меняются во времени.

Переменный ток — это ток, направление и величина которого меняются во времени.

Пульсирующий ток — это ток, изменяющий свое значение с течением времени, но не изменяющий направления. Пульсирующий ток также часто называют импульсным (рис. 28).

Среди переменных токов основным используемым током является ток, величина которого изменяется во времени по синусоидальному / косинусоидальному закону:

$$U = U_0 \cdot \sin(\omega t), I = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi_0), \quad (3.1)$$

где $U(I)$ — напряжение (сила тока); $U_0(I_0)$ — максимальное (амплитудное) значение напряжения (силы тока); ω — циклическая (круговая) частота; φ_0 — начальная фаза (у напряжения или силы тока обычно принимается за нуль), t — время. Циклическая частота связана с частотой переменного тока ν (числом полных колебаний синусоидального тока или напряжения в единицу времени) следующим выражением: $\omega = 2\pi\nu$ и представляет собой число полных колебаний данной величины за 2π с.

При необходимости описания более сложных зависимостей тока от времени используют разложение его функции в ряд различных синусоидальных токов, которые затем суммируют.

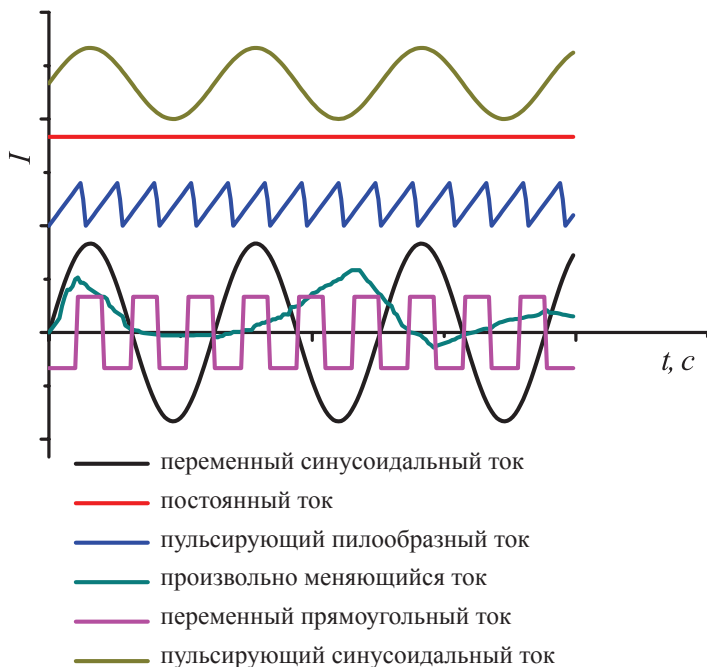


Рис. 28. Виды электрического тока

Так как значения напряжения и силы переменного тока изменяются во времени, а для работы с ними нужны какие-то характеристические величины, в качестве таковых берут амплитудные значения U_0 и I_0 или же среднеквадратичные.

Среднеквадратичные (действующие, эффективные) значения U и I :

$$I_{\text{эфф}} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T I(t) dt}; \quad U_{\text{эфф}} = \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T U(t) dt}. \quad (3.2)$$

Для гармонических (\sin , \cos) зависимостей силы тока и напряжения

$$I_{\text{эфф}} = I_0 / \sqrt{2}; \quad U_{\text{эфф}} = U_0 / \sqrt{2}. \quad (3.3)$$

Рассмотрим основные законы, которые описывают электрический ток в линейных цепях.

Закон Ома: сила тока I для участка цепи прямо пропорциональна приложенному напряжению U между концами этого участка и обратно пропорциональна сопротивлению проводника этого участка цепи.

Для постоянного тока закон Ома выглядит как

$$I = U/R, \text{ или } R = U/I. \quad (3.4)$$

Если в цепи постоянного тока есть источник ЭДС с внутренним сопротивлением r , то

$$I = \frac{\varepsilon}{R + r} \text{ или } R + r = \frac{\varepsilon}{I}. \quad (3.5)$$

Так или иначе, в цепи постоянного тока отношение напряжения и силы тока дает величину сопротивления.

Сила *переменного тока* определяется при заданном напряжении U не только тем сопротивлением R , которым обладает данная цепь при постоянном токе, но и наличием в этой цепи конденсаторов или катушек индуктивности. Иначе говоря, одна и та же цепь будет иметь различное сопротивление для постоянного и переменного тока. Сопротивление, которое данная цепь оказывает постоянному току, называется активным. Сопротивление, которое оказывает переменному току емкость или индуктивность, называется *реактивным* (соответственно *емкостным* или *индуктивным*). Полное сопротивление цепи переменному току, обозначаемое Z , в случае, когда цепь содержит реактивное и активное сопротивление, составляется из этих величин, но, строго говоря, не равно простой сумме этих сопротивлений.

В целом, когда участок цепи содержит не только активное, но и реактивное (емкостное, индуктивное или то и другое) сопротивление, напряжение между концами этого участка сдвинуто по фазе относительно тока, причем сдвиг фаз лежит в пределах от $\pi/2$ до $-\pi/2$ и определяется соотношением между активным и реактивным сопротивлением данного участка цепи. Сдвиг фаз (или разница фаз тока и напряжения) φ определяется выражением

$$\operatorname{tg}\varphi = \frac{\omega L - \frac{1}{\omega C}}{R}, \quad (3.6)$$

где L — индуктивность, C — емкость. Для синусоидального *переменного тока* отношение гармонических сигналов можно записать следующим образом:

$$\text{дано: } I = I_0 \cdot \sin(\omega t), \quad (3.7)$$

$$\begin{aligned} U &= U_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi) = U_0 \cdot (\sin(\omega t) \cdot \cos(\varphi) + \sin(\varphi) \cdot \cos(\omega t)) = \\ &= U_0 \cdot \cos(\varphi) \cdot \sin(\omega t) + U_0 \cdot \sin(\varphi) \cdot \cos(\omega t), \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$U/I = (U_0 \cdot \cos(\varphi) \cdot \sin(\omega t) + U_0 \cdot \sin(\varphi) \cdot \cos(\omega t)) / I_0 \cdot \sin(\omega t) = \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} &= (U_0/I_0 \cdot \cos(\varphi) + U_0/I_0 \cdot \sin(\varphi) \cdot \cos(\omega t)/\sin(\omega t)) = \\ &= U_0/I_0 \cdot \cos(\varphi) + U_0/I_0 \cdot \sin(\varphi) \cdot \operatorname{ctg}(\omega t). \end{aligned} \quad (3.10)$$

Обозначим отношение U_0/I_0 за Z_0 (это будет константа для данных амплитудных значений), а U/I за Z (эта величина будет зависеть от времени и частоты).

$$\text{Итого: } Z = Z_0 \cdot \cos(\varphi) + Z_0 \cdot \sin(\varphi) \cdot \operatorname{ctg}(\omega t). \quad (3.11)$$

Данная величина Z есть полное (или комплексное) сопротивление, которое измеряется в Омах и также называется *импедансом*.

Z — *электрический импеданс* — комплексное сопротивление в системе, по которой протекает переменный ток.

Величина, обратная импедансу, — *адмиттанс* Y .

$$Y = 1/Z.$$

Z может иногда совпадать с R , например:

на постоянном токе:

- 1) для сопротивления резистора: $R = Z$;
- 2) для катушки индуктивности сопротивление мало: $R_L \rightarrow 0$;
- 3) для конденсатора сопротивление бесконечно: $R_C \rightarrow \infty$,

на переменном токе:

$$Z_C = Z(\omega, C), Z_L = Z(\omega, L)$$

(вывод значений импеданса для конденсатора и катушки приведен в приложении).

Посмотрим внимательно на следующее выражение:

$$Z = Z_0 \cdot \cos(\varphi) + Z_0 \cdot \sin(\varphi) \cdot \operatorname{ctg}(\omega t).$$

Первое его слагаемое не зависит от частоты измерения, а второе зависит и, ко всему прочему, является функцией времени.

Таким образом, первое слагаемое постоянно для данной цепи, не зависит от условий измерения и является характеристической для данной цепи величиной, а второе слагаемое зависит от условий измерения. Такое представление неудобно, ведь нас интересует импеданс Z как величина, в полной мере характеризующая электрическую или электрохимическую цепь, независимо от частоты или времени. Поэтому импеданс представляют также в виде:

1. Вектора \vec{Z} длиной Z_0 , который вращается в полярной действительной омической плоскости и отстоит от оси x на угол φ . Длина вектора и угол фазового сдвига в этом случае определяются параметрами системы и частотой измерения и не зависят от времени.

$$\text{Проекция вектора на оси: } Z = Z_x = Z_0 \cdot \cos(\varphi) \quad (3.12)$$

$$\text{и} \quad Z_y = Z_0 \cdot \sin(\varphi), \quad (3.13)$$

$$Z_0 = Z_0(R, C, L, \omega), \operatorname{tg} \varphi = \varphi(R, C, L, \omega).$$

Для вычисления импеданса в этом случае используют метод векторных диаграмм (примеры см. в приложении).

2. Комплексного числа или вектора, вращающегося в комплексной полярной омической плоскости.

Математическая справка:

Напомним, что комплексные числа записываются в виде $z = x + j \cdot y$, где $j = \sqrt{-1}$. Данная запись — алгебраическая.

x — действительная часть числа, y — мнимая часть числа.

Равноценна ей экспоненциальная форма записи: $z = \rho \cdot e^{j\alpha}$. (Здесь z — не импеданс, а просто комплексное число.)

Данные две формы связаны соотношением Эйлера:

$$e^{j\alpha} = \cos \alpha + j \cdot \sin \alpha.$$

Таким образом, $x = \rho \cdot \cos \alpha$, $y = \rho \cdot \sin \alpha$, $\rho = \sqrt{x^2 + y^2}$, $\operatorname{tg}(\alpha) = y/x$,

откуда вытекает *тригонометрическая форма записи*:

$$z = \rho \cdot \cos \alpha + j \cdot \rho \cdot \sin \alpha.$$

Множество действительных (вещественных) и комплексных чисел образуют комплексную плоскость (рис. 29), в которой по оси x откладываются действительные числа, по оси y — мнимые:

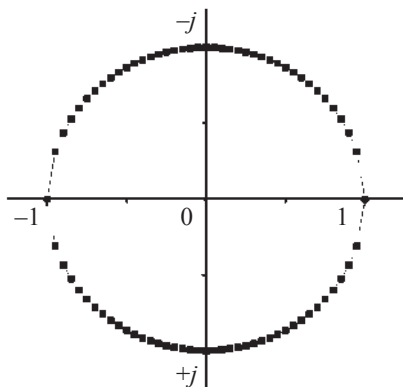


Рис. 29. Комплексная плоскость

Если речь идет о некотором вращающемся в этой плоскости векторе \vec{A} , то его проекции на оси x и y изменяются от времени по закону: $A_x = A_0 \cdot \cos(\omega t + \varphi_0)$, $A_y = j \cdot A_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi_0)$, где ω — частота, φ_0 — начальная фаза. Таким образом, этому вектору соответствует некоторое комплексное число z :

$z = x + j \cdot y = A_0 \cdot \cos(\omega t + \varphi_0) + j \cdot A_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi_0)$, или в экспоненциальном виде:

$$z = A_0 \cdot e^{j\alpha} = A_0 \cdot e^{j(\omega t + \varphi_0)} = A_0 \cdot \underbrace{e^{j\varphi_0}}_{\substack{\text{действительная} \\ \text{часть}}} \cdot \underbrace{e^{j\omega t}}_{\substack{\text{мнимая} \\ \text{часть}}}$$

комплексная амплитуда

Комплексная амплитуда носит специальное название — фазор — и обозначается величиной с «крышечкой».

Как видно из формул, сам вид комплексных чисел располагает для использования их в области гармонических колебаний, в том

числе для описания переменного тока. Если круговые колебания тока и напряжения обозначить ω , то колебания будут характеризовать выражение:

$$a = a_0 \cdot e^{j\varphi_0}, \quad (3.14)$$

т. е. его *комплексная амплитуда*, а саму задаваемую величину можно изображать на комплексной плоскости в координатах $ax — j \cdot ay$.

Например, запишем комплексные числа для напряжения и силы тока, если они изменяются по законам:

$$I = I_0 \cdot \sin(\omega t), \quad (3.15)$$

$$U = U_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi_0). \quad (3.16)$$

Их комплексные представления будут выглядеть так:

$$I = I_0 \cdot e^{j\omega t}, \quad (3.17)$$

$$U = U_0 \cdot e^{j\varphi_0} \cdot e^{j\omega t}, \quad (3.18)$$

а их фазоры — $\hat{I} = I_0$ и $\hat{U} = U_0 \cdot e^{j\varphi_0}. \quad (3.19)$

Если записать напряжение и силу тока в алгебраическом виде, то можно получить, что

$$I = I_0 \cdot \cos(\omega t) + j \cdot I_0 \cdot \sin(\omega t), \quad (3.20)$$

$$U = U_0 \cdot \cos(\omega t + \varphi_0) + j \cdot U_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi_0). \quad (3.21)$$

Так как импеданс Z равен отношению напряжения к силе тока, то и импеданс может быть записан в комплексном виде:

$$Z = Z' - j \cdot Z'', \quad (3.22)$$

где $Z' = Z_0 \cdot \cos(\varphi)$ — частотно независимая действительная часть и $Z'' = Z_0 \cdot \sin(\varphi)$ — частотно зависимая мнимая часть импеданса. В показательной форме записи мы получим:

$$Z = Z_0 \cdot e^{j\varphi}. \quad (3.23)$$

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

$$Y = 1/Z_0 \cdot e^{-j\varphi}. \quad (3.24)$$

Таким образом, подводя итог, можно сказать, что *синусоидальный ток и напряжение, а также результаты их отношения (импеданс, адмиттанс) могут быть представлены в нескольких видах, описание которых по сути дополняет друг друга:*

- графическое представление: вектор на плоскости действительных чисел;
- уравнение с тригонометрическими функциями;
- вектор на комплексной плоскости или комплексное число.

Для полного понимания процессов, протекающих под влиянием электрического поля, импедансные данные должны быть проанализированы прежде всего на уровне комплексных величин.

3.2. Способы представления импеданса

Итак, исследуемая система и процессы в ней могут быть охарактеризованы на уровне следующих комплексных величин:

- импеданса $Z = Z' - j \cdot Z''$;
- адмиттанса $Y = 1/Z = Y' - j \cdot Y''$;
- электрического модуля $M = 1/\varepsilon = M' - j \cdot M''$;
- диэлектрической проницаемости $\varepsilon = M^{-1} = Y/(j\omega C_c) = \varepsilon' + j\varepsilon''$.

В этих выражениях $C_c = \varepsilon_0 A_c / l$ есть пустая ячейка для измерений с электродами площадью A_c и расстоянием между электродами l . Часто диэлектрическая проницаемость обозначается ε^* для того, чтобы подчеркнуть комплексный характер величины. Эти характеристики обычно используются для описания диэлектрических материалов и процессов, связанных с переориентацией и релаксацией диполей.

Все соотношения между импедансом и его производными представлены в табл. 3.1.

Графические способы представления импеданса

Итак, у нас есть некоторая система, на которую подается гармонический сигнал напряжения $U = U_0 \cdot \sin(\omega t)$ и снимается некоторый сигнал $I = I_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi)$. Наша задача — графически представить то, как изменяется импеданс системы при наложении различной частоты.

Таблица 3.1

Соотношение между импедансом и его производными

Пара- метр	Z	Y	ε	M
Z		$Z' = \frac{Y'}{Y'^2 + Y''^2}$ $Z'' = \frac{-Y''}{Y'^2 + Y''^2}$	$Z' = \frac{\varepsilon''}{\omega C_0 (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)}$ $Z'' = \frac{-\varepsilon'}{\omega C_0 (\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2)}$	$Z' = \frac{M''}{\omega C_0}$ $Z'' = \frac{-M'}{\omega C_0}$
Y	$Y' = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2}$ $Y'' = -\frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2}$		$Y' = \omega C_0 \varepsilon''$ $Y'' = \omega C_0 \varepsilon'$	$Y' = \frac{\omega C_0 M''}{M'^2 + M''^2}$ $Y'' = \frac{\omega C_0 M'}{M'^2 + M''^2}$
ε	$\varepsilon' = -\frac{Z''}{\omega C_0 (Z'^2 + Z''^2)}$ $\varepsilon'' = \frac{Z'}{\omega C_0 (Z'^2 + Z''^2)}$	$\varepsilon' = \frac{Y''}{\omega C_0}$ $\varepsilon'' = \frac{Y'}{\omega C_0}$		$\varepsilon' = \frac{M'}{M'^2 + M''^2}$ $\varepsilon'' = \frac{M''}{M'^2 + M''^2}$
M	$M' = -\omega C_0 Z''$ $M'' = -\omega C_0 Z'$	$\varepsilon' = \frac{\omega C_0 Y''}{Y'^2 + Y''^2}$	$M' = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$ $M'' = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2}$	

Если речь идет о теории, то мы рассмотрим подробно схему и построим векторную диаграмму (см. приложение). Из нее мы найдем некоторое значение $Z = Z(\omega, R, C, L)$, т. е. найдем выражения $Z_0(\omega)$ и $\varphi(\omega)$, которые зависят от значений всех R, C, L , входящих в систему. Следовательно, эти параметры мы знаем, мы их посчитали, подставив различные частоты ω .

Если речь идет об эксперименте, то мы измерили $Z_0 = U_0/I_0$ и φ при различных значениях ω . Как итог, у нас есть таблица со значениями ω, Z_0, φ .

1. Координаты Боде.

Диаграмма Боде состоит из двух кривых: одна для амплитуды, другая для фазы. Амплитудная кривая показывает зависимость амплитуды как функции логарифма частоты: $\lg(Z_0) = Z_0(\lg \omega)$. Фазовая

кривая выражает зависимость фазового угла φ в градусах от логарифма частоты: φ (обозначают также θ) = $f(\lg \omega)$. Такие координаты используют для математического анализа функций, нахождения асимптотических зависимостей и т. п.

2. Комплексная плоскость или координаты Найквиста.

Координаты Найквиста — комплексная омиическая плоскость, по оси x откладывается действительная составляющая Z' , а по оси y — мнимая составляющая сопротивления Z'' (рис. 30). Как уже было указано выше, при представлении импеданса в виде комплексного числа $Z = Z' - j \cdot Z''$, $Z' = Z_0 \cdot \cos(\varphi)$, а $Z'' = Z_0 \cdot \sin(\varphi)$.

Таким образом, для построения спектра импеданса в координатах Найквиста для получения каждой точки кривой рассчитывают значения Z' и Z'' из массива данных (ω , Z_0 , φ) или на плоскости откладывают вектор Z_0 под углом φ к оси x и фиксируют положение его конечной точки (координатная сетка должна быть при этом квадратной). В обоих случаях результат будет совершенно одинаков.



Рис. 30. Годограф импеданса в координатах Найквиста

Графическая зависимость $Z'-Z''$ в координатах Найквиста называется годографом импеданса, или его спектром. Сопротивление R представлено точкой на оси Z' при любой частоте. Построение годографов используется при интерпретации частотных зависимостей импеданса. В этом случае анализируется соответствие вида

годографа изучаемой ячейки годографу определенной комбинации простейших электрических элементов (сопротивление, емкость и т. п.). Взаимосвязь простейших элементов с импедансом представлена в разд. 4.2. Каждый компонент этой цепочки характеризует тот или иной физический, химический или электрохимический процесс, протекающий в реально изучаемой ячейке.

3. Изображение зависимостей импеданса на трехмерных плоскостях:

$$Z' - Z'' - \omega \text{ (Найквист) и } Z_0 - \varphi - \lg \omega \text{ (Боде).}$$

Приведем примеры графических зависимостей импеданса в различных координатах (рис. 31).

3.3. Применение метода спектроскопии

электрохимического импеданса.

Способы описания электрохимических цепей

Переменное электрическое поле является информативным рабочим инструментом в различных областях электрохимии, физики, науки о материалах.

Диапазон частот внешнего переменного электрического поля, накладываемого на образец, обычно варьируется в пределах от 10^{-6} до 10^{12} Гц. В таком диапазоне возможно изучение диэлектрических объемных свойств образцов и электродных процессов, а именно:

— исследование границы раздела металлический, металлооксидный или полупроводниковый электрод — электролит;

— исследование диэлектрических и транспортных свойств материалов;

— установление механизма электрохимических реакций (совершенно разных — от изучения процессов коррозии до реакций в биологических и живых объектах);

— изучение адсорбционных процессов на поверхности электродов;

— исследование свойств пористых электродов;

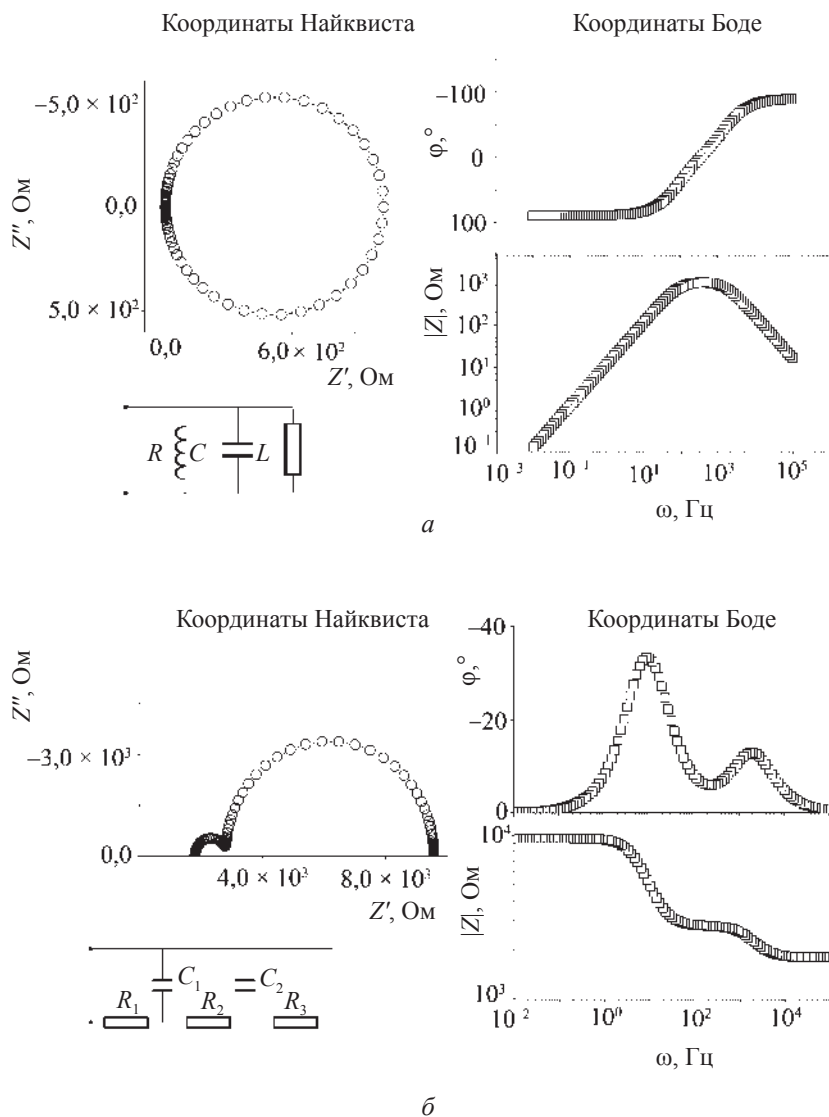


Рис. 31. Графические зависимости импеданса в различных координатах

— исследование свойств пассивных поверхностей и топливных элементов;

— оценка состояния электрохимических батарей;

— оценка сплошности полимерных покрытий.

Объекты исследования — растворы, расплавы, твердые электролиты, электрохимические сенсоры и преобразователи информации. Все эти исследования реализуются за счет возможности фиксации различных процессов и переходов при применении различных частот сигнала (рис. 32).

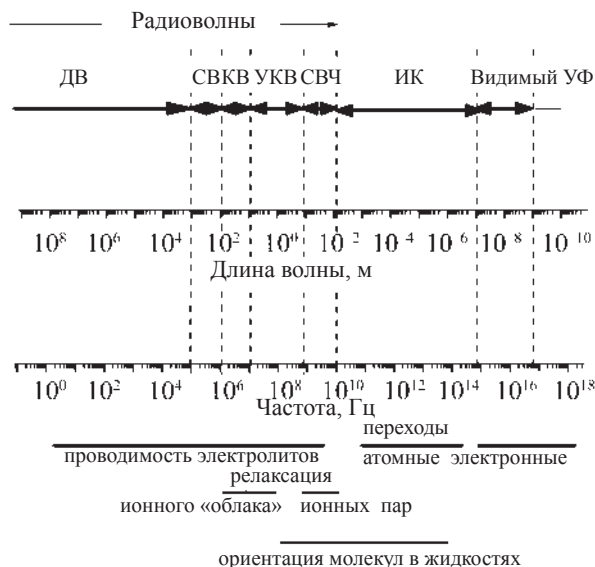


Рис. 32. Диапазон применяемых для электрохимических исследований частот электромагнитного поля

В различных частотных диапазонах применяются различные экспериментальные методики для равновесных процессов:

— мостовые — при частотах от 10^{-2} – 10^{10} Гц;

— резонансные — 10^3 – 10^8 Гц;

— резонаторные — 10^9 – 10^{11} Гц;

— волноводные — 10^{10} – 10^{12} Гц.

Также выделяют *методики, позволяющие исследовать нестационарные процессы*, например в топливных элементах:

- исследование процессов при наложении скачка напряжения (10^{-6} – 10^6 Гц);

- импульсные волновые методики (10^7 – 10^{12} Гц);

- использующие шумовые сигналы для диапазона $0,1$ – 10^6 Гц.

Напомним, что при исследовании твердых электролитов наибольшее распространение получили методики, накладывающие в качестве рабочего гармонический сигнал. Такой методикой и является импедансная спектроскопия.

Параметры, получаемые из спектров импеданса, обычно делятся на две категории: те, что принадлежат материалу, такие как проводимость, диэлектрическая проницаемость, подвижность зарядов, равновесные концентрации заряженных частиц и объемные скорости генерации — рекомбинации зарядов; а также те, которые характеризуют границы раздела — скорость абсорбции, емкость интерфейса, коэффициенты диффузии.

Сущность метода импедансной спектроскопии состоит в подаче возмущающего синусоидального сигнала малой амплитуды на исследуемую систему и изучении вызванного им сигнала-отклика на выходе.

Представление об импедансе как о коэффициенте связи между двумя величинами, гармонически изменяющимися во времени с частотой, повсеместно принято в науке и технике. Одну из изменяющихся величин условно называют *входной величиной*, или *возмущением*, другую — *выходной величиной*, или *откликом*. В рамках термодинамики необратимых процессов входные величины отождествляют, как правило, с обобщенными термодинамическими силами, выходные — с термодинамическими потоками и используют соотношения взаимности потоков Онзагера.

В электрохимических системах роль обобщенной силы играет потенциал электрода, роль потока — электрический ток (это *фарадеевский импеданс*, мы будем говорить именно о нем). Но существуют и другие виды *электрохимического импеданса*: *фотоэлектрохимический* (входная величина — световой поток, выходная — электрический ток); *метод электроотражения*

(входная величина — потенциал электрода, выходная — модуляция светового потока); *лазерного импульса* (входная величина — теплота, выходная — количество электричества или потенциал электрода) и др. Все эти методики входят в общий метод импедансной спектроскопии.

Таким образом, говоря далее об импедансе, мы имеем в виду именно *фарадеевский импеданс*. Измерения электрохимического импеданса и его зависимость от частоты переменного тока позволяют исследовать различные свойства электрохимической цепи.

Способы описания электрохимических цепей

Электрохимическая цепь может быть описана двумя путями:

1) на основе теоретического рассмотрения процессов и создания физической модели;

2) путем конструирования электрической эквивалентной схемы из простейших элементов: сопротивлений (резисторов) и емкостей (конденсаторов) и сопоставления ее с экспериментальными данными. При этом *активное сопротивление* отражает влияние электрического сопротивления электролита, замедленность переноса заряда через границу электрод — электролит, замедленность диффузии электрохимически активных веществ, а *емкостное сопротивление* отражает емкость двойного электрического слоя, диффузию активных присутствующих в системе компонентов, их адсорбцию (десорбцию) на электроде. Схематично два этих подхода представлены на рис. 33.

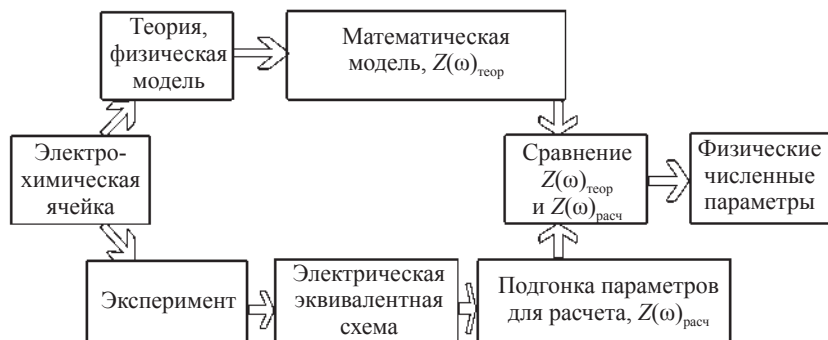


Рис. 33. Два способа описания электрохимических цепей

И в том, и в другом случае для оценки параметров и получения информации о процессах транспорта носителей заряда проводится сопоставление моделей. Однако метод эквивалентных схем не способен описать физико-химические свойства системы, а только воспроизводит их схематично. Математическая модель, напротив, нацелена не только на воспроизводство самого явления, но и на объяснение механизма процессов, происходящих на границе раздела.

Преимущества метода импедансной спектроскопии

1. Линейность методики предполагает интерпретацию результатов в терминах теории линейных систем (линейная система предполагает, что сигнал выхода — линейная функция сигнала входа: $U(\text{выход}) = I(\text{вход}) \cdot Z$);

2. Измеренный в достаточно широкой частотной области импеданс содержит всю информацию, которая может быть получена с использованием различных постоянно-токовых методов;

3. Экспериментальная эффективность (объем полученной информации по сравнению с затратами на эксперимент) весьма высока;

4. Достоверность данных легко проверяется с использованием методов интегрального преобразования (соотношение Крамера — Кронига — интегральная связь между действительной и мнимой частями любой комплексной функции, аналитичной в верхней полуплоскости), которые не зависят от исследуемых физических процессов.

Однако на объект исследования налагаются 4 важных ограничения:

1. Отклик системы должен описываться линейными формулами, и таким образом должен соблюдаться принцип суперпозиции;

2. Система должна быть стабильна, т. е. при удалении возмущения должна вернуться в первоначальное состояние;

3. Система должна быть причинна, т. е. не должна давать отклик до наложения возмущающего сигнала;

4. Импеданс должен быть конечным (физические системы не могут содержать особенности в развитии их свойств).

ГЛАВА 4. МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ИМПЕДАНСА

4.1. Основные принципы моделирования электрохимического импеданса

Основная проблема измерений проводимости на переменном токе заключается в правильности 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». Основная цель при исследовании импеданса электрохимических и твердотельных систем заключается в получении информации об электродных процессах, т. е. процессах, протекающих на границе раздела электрод — электролит.

Интерпретация электрохимического импеданса — необъятная, детально разработанная и сложная область. Опишем важнейшие принципы, применяемые в этом случае, которые можно сформулировать следующим образом:

1. Электрический двойной слой на границе раздела электрод — электролит обладает, вследствие его молекулярной толщины, значительной емкостью $C_{д.с.}$, которая должна быть заряжена перед протеканием любого фарадеевского тока. Типичная величина $C_{д.с.}$ 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 $R_{г.з.}$. $R_{г.з.}$ шунтировано емкостью границ зерен $C_{г.з.}$, величина которой обратно пропорциональна толщине межзеренного граничного слоя.

Емкость плоского конденсатора определяется выражением

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 A d^{-1}, \quad (4.1)$$

где 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 нехарактерна. Объемное сопротивление $R_{об.}$ шунтировано объемной емкостью $C_{об.}$, связанной с геометрической емкостью образца (или ячейки) C_0 и диэлектрической проницаемостью твердого электролита соотношением

$$\varepsilon = \frac{C_{об.}}{C_0}. \quad (4.2)$$

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. Типичные значения ε лежат в интервале от 5 до 20. Если принять геометрическую постоянную ячейки равной 1, то $\varepsilon = C_{об.}/\varepsilon_0$, откуда $C_{об.} \approx 10^{-12}$ Ф (≈ 1 пФ).

2. Скорость последующей реакции может лимитироваться переносом заряда, диффузией электроактивного вещества в реакционный слой или обоими этими стадиями.

3. При очень высоких частотах остаточное сопротивление соответствует сопротивлению объема раствора между электродами.

4. Диффузионный импеданс часто называют импедансом Варбурга Z_w и представляют в виде последовательно соединенных сопротивлений и конденсатора. Здесь необходимо соотносить компоненты электрической цепи с механическими объяснениями свойств электродов.

Построение импедансной модели является основным этапом изучения данного физического явления. Модель отражает основные свойства исследуемого объекта и служит для предсказания его поведения в различных условиях.

Структурные импедансные модели являются гибкими и оперативными рабочими моделями. Кроме полной количественной информации о поведении исследуемого объекта в частотной области, они должны нести информацию о физике процессов, протекающих в данном объекте. Поэтому такие модели строятся из элементов, которые по своему физическому смыслу соответствуют моделируемым с их помощью процессам.

Поскольку электрохимический импеданс представляет собой соотношение между током и напряжением, являющимися электрическими величинами, то использование электротехнических элементов и эквивалентных схем для моделирования импеданса вполне естественно.

С учетом сказанного, исследование импеданса электрохимической системы должно включать в себя следующие этапы:

1. Составление (синтез) эквивалентных схем, т. е. выражение кинетических параметров электрохимических реакций и физических процессов на электроде через элементы электрических схем — активные сопротивления (R), емкости (C) и индуктивности (L).

2. Экспериментальное определение импеданса электродов при вариации частоты переменного тока.

3. Нахождение эквивалентной схемы электрода из экспериментальных данных и сопоставление полученных результатов с расчетными эквивалентными схемами, дающими связь химических и электротехнических параметров.

4.2. Основные компоненты эквивалентных схем

4.2.1. Сопротивление

Сопротивление является основным структурным элементом в импедансных моделях. По традиции сопротивление обозначается символом R и связывает протекающий через него ток I с возникающим на нем падением напряжения E в виде простого соотношения

$$E_R = R \cdot I, \quad (4.3)$$

представляющего закон Ома. В частотной области

$$Z_R(j\omega) = R, \quad (4.4)$$

т. е. импеданс этого элемента имеет только вещественную составляющую, которая частотно независима:

$$\operatorname{Re} Z_R = R, \quad \operatorname{Im} Z_R = 0.$$

На рис. 34 показана его импедансная диаграмма. Физический смысл элемента состоит в моделировании пропорциональной зависимости между параметрами состояния — током и напряжением. В частотной области элемент отражает также и отсутствие задержки (отсутствие сдвига фаз) между этими параметрами.

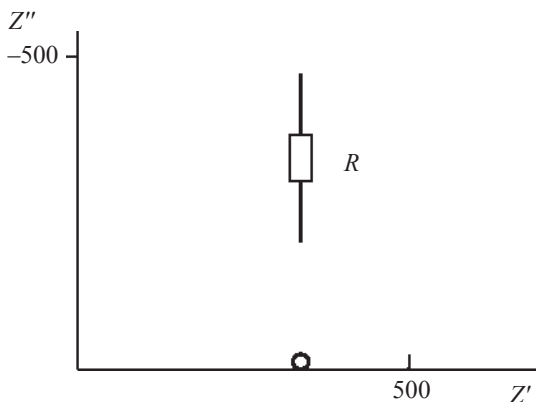


Рис. 34. Импедансная диаграмма резистивного элемента (сопротивления) R

Элемент в виде сопротивления широко используется в электрохимическом смысле: для моделирования сопротивления электролита, для изображения перехода зарядов через двойной электрический слой и для моделирования эффективной скорости этого перехода, а также и в более сложных случаях — для формального моделирования каких-либо пропорциональных соотношений.

4.2.2. Емкость

Емкость — еще один основной модельный элемент. Во временной области она характеризует соотношение

$$E_c(t) = \frac{1}{C} \int_{t_0}^t i(t) dt + E_c(t_0), \quad (4.5)$$

где величина емкости C является коэффициентом пропорциональности между напряжением E_c и интегралом тока, протекающего через емкость. В частотной области это соотношение соответствует зависимости

$$Z_c(j\omega) = (j\omega C)^{-1} = -j(\omega C)^{-1}, \quad (4.6)$$

где Z_c содержит лишь реактивный компонент, который для положительных значений C отрицателен, т. е. изображает отставание по фазе на $\pi/2$. При этом с увеличением частоты импеданс пропорционально уменьшается.

На рис. 35 показана диаграмма для Z_c . Прямой физический смысл этого элемента следует из соотношения (4.5) и состоит в том, что напряжение на элементе пропорционально накопленному в нем заряду, т. е. элемент C моделирует накопление зарядов. В более

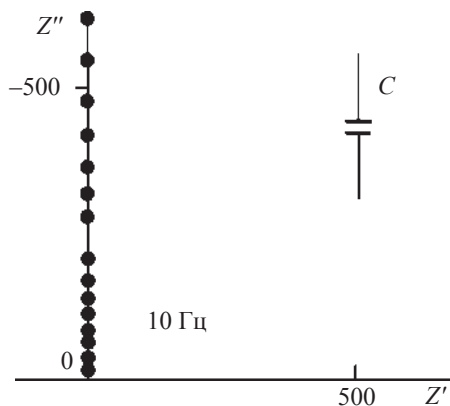


Рис. 35. Импедансная диаграмма емкостного элемента C

общем смысле он моделирует аккумуляирование заряженных частиц или вещества, или задержку одного процесса по отношению к другому.

4.2.3. Индуктивность

Элемент индуктивность L связывает ток с напряжением с помощью следующего соотношения:

$$U_L(t) = L \frac{di(t)}{dt}, \quad (4.7)$$

в котором напряжение на элементе L пропорционально производной тока. В частотной области формула для импеданса запишется в виде

$$Z_L(j\omega) = j\omega L, \quad (4.8)$$

где Z_L содержит лишь реактивный компонент, который положителен для $L > 0$, т. е. изображает опережение по фазе на $\pi/2$ (рис. 36).

С увеличением частоты Z_L пропорционально увеличивается.

Исходный физический смысл индуктивности отражает взаимосвязь энергии магнитного поля с соответствующим электрическим током. В импедансном анализе этот элемент индуктивности используется непосредственно при учете как самоиндукции соединяющих проводов, выводов ячейки, так и собственной индуктивности исследуемого объекта.

4.2.4. Диффузионный импеданс

Принято считать, что процессы на границах раздела различных компонентов можно описать достаточно простой моделью импедансного (частотного) отклика, а именно: присутствием в электрохимической системе, кроме чисто резистивных элементов (электрическое сопротивление переноса заряда — фарадеевское сопротивление электрохимической реакции в линейной области частот), также и емкостей, связанных с накоплением заряда в области двойного электрического слоя параллельно с фарадеевским

сопротивлением. Кроме того, присутствием псевдоемкости, обусловленной замедленным (по сравнению с электрическим током) процессом диффузии электрически нейтральных компонентов.

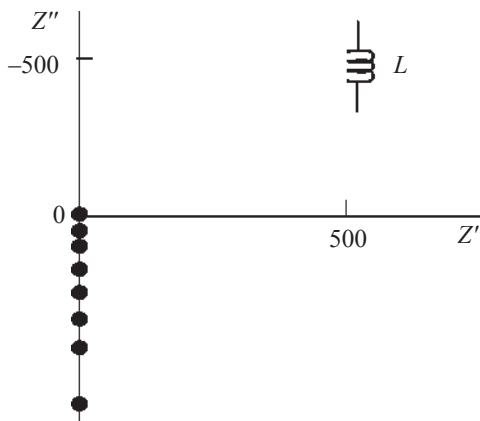


Рис. 36. Импедансная диаграмма индуктивного элемента L

Однако протекание тока через большое количество границ приводит к необходимости учета процессов накопления заряда на геометрической емкости границ и диффузии сквозь них. Структура макроскопически неоднородного материала, например композитного электрода, кроме того, варьируется в пространстве. В результате скорости электрохимических реакций могут быть весьма различными от точки к точке из-за различий в структуре трехфазной границы. Текущее распределение не является однородным на любом микро- или макроуровне, т. е. является «фрактальным». Все эти факторы (неравномерность толщины, гетерогенность скорости реакции и неравномерность распределения тока) приводят к тому, что импеданс распределенной неоднородной системы является обычно сложной функцией, включающей отклик «постоянного угла сдвига фаз», емкость и диффузионный импеданс Варбурга.

Но необходимо понимать, что при измерении на малых частотах (> 1000 – 10 Гц) или сверхмалых частотах > 1 – $0,1$ Гц классический элемент Варбурга может (и часто так бывает) не работать.

Поэтому в зависимости от объекта и условий исследований используются разные виды диффузионного импеданса Варбурга или альтернативный ему элемент Геришера:

а) *Классический диффузионный импеданс Варбурга моделирует импеданс идеальной линейной полубесконечной диффузии. Импеданс Варбурга моделирует поляризационную емкость и поляризационное сопротивление в приэлектродной области.*

Этот элемент W введен Варбургом для изображения импеданса идеальной линейной полубесконечной диффузии.

Под действием подаваемого на электрохимическую ячейку синусоидального напряжения при одной полярности происходит растворение электрода с образованием избыточных ионов, а при другой полярности — восстановление ионов и их осаждение на электрод. Для упрощения рассматриваемой задачи полагают, что макроскопическое поле в электролите ничтожно мало благодаря его высокой проводимости. Вследствие этого перемещение ионов по электролиту возможно только за счет диффузии. Для получения зависимости диффузионного импеданса от частоты необходимо решить уравнение диффузии (второй закон Фика):

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}). \quad (4.9)$$

В частотной области выражение для соответствующего импеданса будет иметь вид:

$$Z_w(j\omega) = \lambda(j\omega)^{-1/2} = \lambda\omega^{-1/2}(1 - j). \quad (4.10)$$

Этот импеданс содержит вещественную и мнимую составляющие, являющиеся частотно независимыми, которые равны между собой и определяют сдвиг по фазе на $\pi/4$. Модуль импеданса уменьшается с увеличением частоты в соответствии с (4.10). Здесь λ — коэффициент пропорциональности, и его можно назвать коэффициентом Варбурга. С другой стороны, решение уравнения (4.9) с учетом электрохимических параметров приводит к выражению

$$Z_w(j\omega) = k_f(j\omega D_0)^{-1/2} = k_f(\omega D_0)^{-1/2}(1 - j), \quad (4.11)$$

что позволяет установить соотношение между параметром λ структурного элемента W и электрохимическими параметрами

$$\lambda = k_f D_0^{-1/2}, \quad (4.12)$$

где k_f — константа скорости окислительной реакции, которая протекает на электродной поверхности, а D_0 — коэффициент диффузии частиц окисляемого вещества. При протекании окислительно-восстановительной реакции импеданс определяется константами скорости как окисления k_f , так и восстановления k_b , а также коэффициентами диффузии D_0 и D_R . В этом случае

$$\lambda = k_f D_0^{-1/2} + k_b D_R^{-1/2}. \quad (4.13)$$

Видно, что раздельное определение этих четырех электрохимических параметров лишь на основе импедансного анализа невозможно. На рис. 37 показана диаграмма импеданса Варбурга.

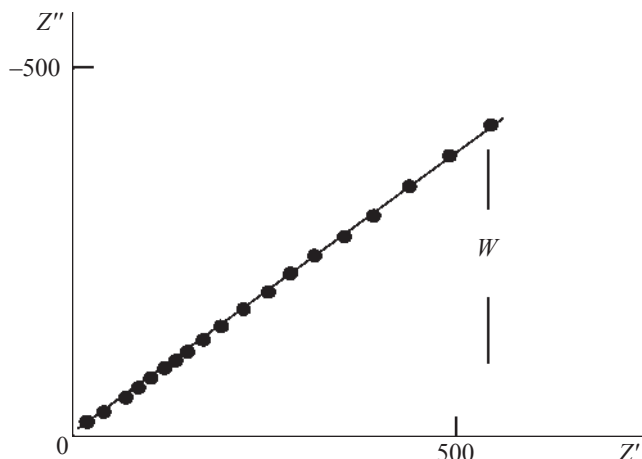


Рис. 37. Импедансная диаграмма диффузионного элемента типа Варбурга

Физически (с помощью электронной схемы) элемент Варбурга смоделировать невозможно, так как подобное уравнение импеданса описывает *полубесконечная* лестничная схема из резисторов и конденсаторов, приведенная на рис. 38.

Следует отметить, что диффузионный импеданс типа Варбурга имеет одну особенность, связанную с его аддитивностью, которая предопределена в исходной гипотезе. Эта гипотеза предполагает и устанавливает, что моделируемая линейная диффузия полубесконечна, т. е. условия эксперимента таковы, что исследуемый синусоидальный режим диффузионного процесса никогда не достигает границы диффузионного слоя. Так как в реальных объектах слои с бесконечной толщиной не существуют, то использование такой модели означает лишь, что исследуемые синусоидальные частоты недостаточно низки, чтобы обеспечить проникновение диффузионной синусоидальной волны до границы реального диффузионного слоя.

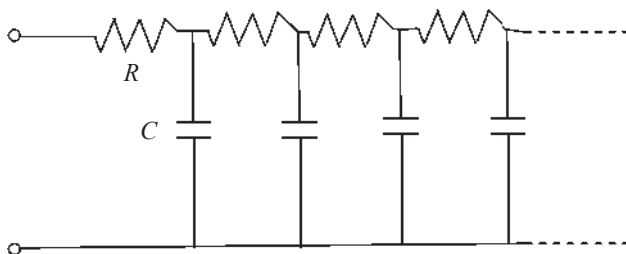


Рис. 38. Полубесконечная лестничная схема из резисторов и конденсаторов

Из такой постановки вытекают два следствия:

1. Экстраполяция диффузионного импеданса Варбурга на частоту $\omega \rightarrow 0$, т. е. на постоянный ток, является незаконной. Она противоречит постановке, из которой выведен этот элемент, и поэтому приводит к ошибочным результатам.

2. Импедансный элемент Варбурга имеет определенный вход, но не имеет выхода, т. е. он имеет нулевую аддитивность на выходе. Это следует из априорного принятия полубесконечной диффузии, т. е. того, что синусоидальная волна не доходит до конца диффузионного слоя. Следовательно, она не может затронуть процессы, которые следуют за диффузией, и в таком случае присоединение другого элемента после элемента Варбурга нелогично.

и ошибочно. Данная особенность элемента W часто забывается, что приводит к принципиально ошибочным результатам.

б) Для описания реальных объектов более оправдано применение *конечного диффузионного импеданса*, описывающего диффузию в ограниченной области.

Рассмотренный выше импеданс Варбурга W относится к полубесконечным электрохимическим ячейкам. Это означает, что образовавшиеся ионы не способны в процессе диффузии переместиться через всю ячейку. Однако при низких частотах влияние противоположного электрода необходимо учитывать. Для этого случая в теорию электрохимического импеданса было введено понятие конечного диффузионного импеданса BW (*Bounded Warburg*). Этот элемент моделирует импеданс линейного диффузионного процесса, протекающего в однородном слое с конечной толщиной. По традиции в литературе он обозначается как BW .

Решение этой задачи имеет следующий вид:

$$Z_{BW}(j\omega) = R_{ct}k_f(j\omega D_0)^{-1/2}th(j\omega\delta_N^2 / D_0)^{1/2}, \quad (4.14)$$

где R_{ct} — сопротивление переноса заряда; k_f — константа скорости окислительной реакции; D_0 — коэффициент диффузии частиц окисляемого вещества; δ_N — толщина диффузионного слоя Нернста.

Конечный диффузионный импеданс имеет интересные свойства. При $\omega \rightarrow \infty$ импеданс элемента BW (4.14) стремится к импедансу Варбурга Z_W (4.10). То же соотношение справедливо и для $\delta_N \rightarrow \infty$, причем Z_{BW} по определению переходит в диффузионный импеданс для полубесконечной диффузии. При $\omega \rightarrow 0$ импеданс Z_{BW} стремится к конечному, вещественному значению, что демонстрирует эквивалентность между ограниченным диффузионным процессом и конечной проводимостью.

На рис. 39 представлена импедансная диаграмма такого элемента BW . Видно, что при высоких частотах диаграмма хорошо аппроксимируется линейной диаграммой импеданса Варбурга. С уменьшением частоты диаграмма описывает небольшой «горб»

над линией W , после чего плавно, почти по траектории полуокружности, снижается до предельного значения при $\omega \rightarrow 0$.

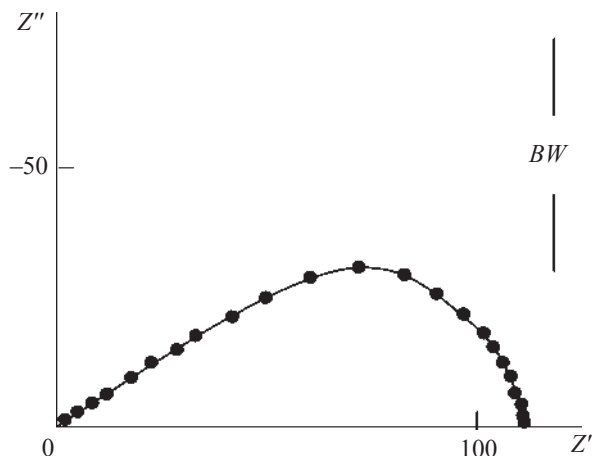


Рис. 39. Импедансная диаграмма конечного элемента Варбурга (BW) для случая конечной диффузии

Следует отметить, что с точки зрения модели элемент BW является трехполюсником, имеющим вход, выход и общий нуль (заземление).

Физический смысл элемента BW заложен в уравнении (4.14). Элемент моделирует импеданс линейного диффузионного процесса, протекающего в однородном слое с конечной толщиной. При этом определении заранее принимается, что действительный профиль диффузии заменен линейным профилем с эквивалентной толщиной (гипотеза Нернста). Наличие такого упрощенного приближения объясняет присутствие упомянутого «горба» на импедансной диаграмме.

Закрытый импеданс Варбурга можно смоделировать физически (рис. 40) — с помощью конечной лестничной схемы (количество связок RC в ней конечно) [1].

Таким образом, различия между диффузионными импедансами проявляются только на низких частотах. При повышении частоты все модели сводятся к импедансу Варбурга.

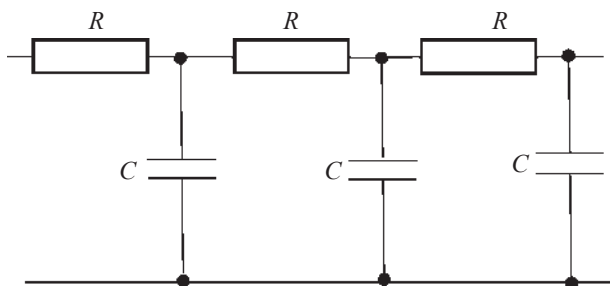


Рис. 40. Физическая модель закрытого импеданса Варбурга [1]

в) *Элемент Геришера.*

Первоначально элемент Геришера был введен для случая, когда некая химическая реакция сопровождала электрохимическую реакцию (окисления-восстановления), протекающую на электроде, а именно для описания процессов на инертном электроде в водном электролите. Схематично это изображают так, как представлено на рис. 41.

Окисленная форма Ox в растворе обратимо может превращаться в форму A (не участвующую в электрохимической реакции) — реакция 1, кроме этого, на электроде окисленная форма получает электроны и восстанавливается до формы Red (электрохимическая реакция 2), форма Red может химически обращаться в форму B (реакция 3).

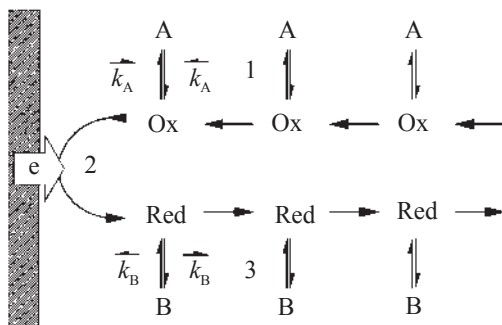


Рис. 41. Схема процесса на инертном электроде в водном электролите [2]

Импеданс Геришера Z_G имеет вид:

$$Z(\omega) = \frac{Z_0}{\sqrt{k + j \cdot \omega}}, \quad (4.15)$$

где k — величина, характеризующая скорости химических реакций.

Отметим, что теоретически импеданс Геришера описывает полубесконечное приэлектродное пространство, так как опирается на тезис о том, что концентрация частиц А и В постоянна. Однако на деле это не так, и поэтому импеданс Геришера может разлагаться в конечный ряд и описывать ограниченный объем электролита.

Другими словами, если теоретически он будет описываться лестничной схемой [2], приведенной на рис. 42, то на практике длина «лестницы» может быть сильно ограничена из-за появления погрешности в расчете.

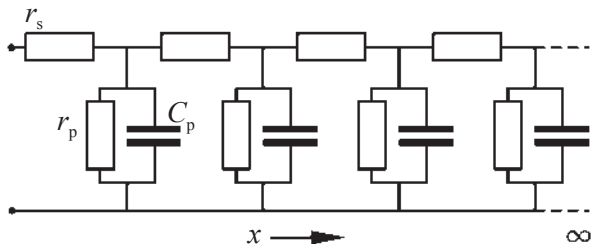


Рис. 42. Лестничная схема для импеданса Геришера [2]

На диаграмме Найквиста кривые для импеданса Геришера и закрытого (конечного) Варбурга очень похожи (рис. 43), различие наблюдается в области низких и сверхнизких частот.

В данное время импеданс Геришера применяется также для описания процессов в твердых электролитах. В 1990 г. была показана применимость данной модели к расплавам, позже — для описания газового электрода с медленной адсорбцией и поверхностной диффузией, для пористых электродов из сложнооксидных смешанных проводников (это основное применение), для анодов SOFC во влажной восстановительной атмосфере, а также в полимерных электролитах.

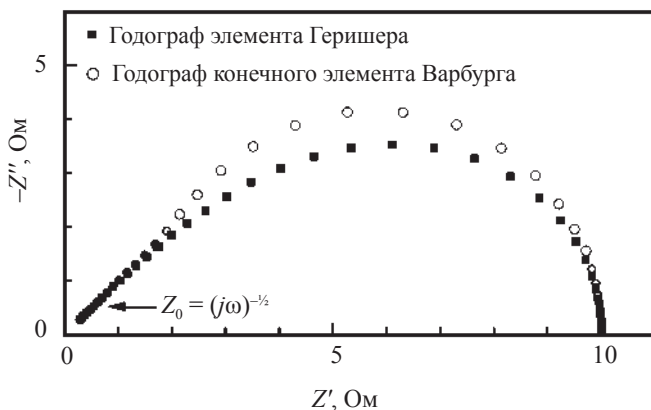
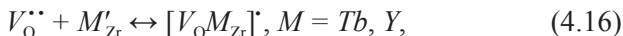


Рис. 43. Различие между годографами элементов Геришера (■) и конечного Варбурга (○) на плоскости Найквиста [2]

Для сложнооксидных пористых материалов роль описанной выше химической реакции играет формирование устойчивого комплекса из вакансии иона кислорода и иона допанта, находящегося в узле кристаллической решетки. Так, для допированного тербием ZrO_2 в рамках квазихимического подхода можно записать:



Для протонных проводников во влажных атмосферах такой реакцией служит диссоциация воды.

Также для сильнопористых материалов или материалов с ультра-нано-дисперсным размером зерен применяют «фрактальный» импеданс Геришера:

$$Z(\omega) = Z_0 \cdot [k + j \cdot \omega]^{-n}, n < 0,5 \quad (4.18)$$

или «двойной фрактальный» импеданс Геришера:

$$Z(\omega) = Z_0 \cdot [k + (j \cdot \omega)^a]^{-n}. \quad (4.19)$$

Однако наиболее точно экспериментальные данные описывает «двойной фрактальный конечный» импеданс Геришера:

$$Z_{\text{FFLG}}(\omega) = \frac{Z_0 \operatorname{th} \left(L \frac{[k + (j \cdot \omega)^n]^\alpha}{\sqrt{\tilde{D}}} \right)}{\sqrt{\tilde{D}} [k + (j \cdot \omega)^n]^\alpha}. \quad (4.20)$$

Пример использования различных типов импеданса Геришера приведен на рис. 44.

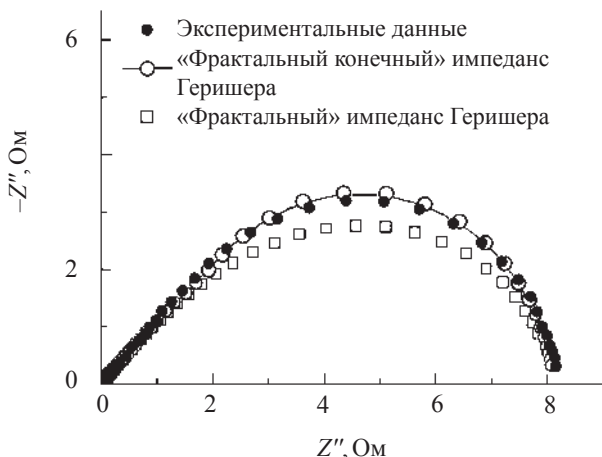


Рис. 44. Сравнение экспериментальных данных (*actual data*) и модельных кривых «фрактального» импеданса Геришера (*simple fractal Gerischer*), и «фрактального конечного» импеданса Геришера (*fractal-finite-length Gerischer*) [3]

4.2.5. Элемент постоянной фазы (CPE)

Данный элемент является частотно-зависимым параметром, и его импеданс, в общем случае, имеет как действительную, так и мнимую составляющие.

Самое простое описание импеданса элемента с постоянной фазой можно выразить как

$$Z_{\text{CPE}} = A^{-1}(j\omega)^{-n}, \quad (4.21)$$

где A — фактор пропорциональности; n — экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение, $0 \leq |n| \leq 1$.

Известно, что для данного значения n импеданс CPE представляет прямые линии (в координатах $Re - Im$) с угловым коэффициентом $\alpha = n\pi/2$. Параметры n и A — частотно независимые, но, как правило, зависят от температуры.

Для целых значений $n = 1, 0, -1$ элемент CPE вырождается до классических элементов с сосредоточенными параметрами C, R, L .

Для $n = 0,5$ CPE дает импеданс Варбурга в чистом виде.

Для промежуточных значений n CPE описывает различный тип частотного распределения, аппроксимирующего поведение C, R, L и W с распределенными параметрами. На рис. 45 показано многообразие импедансного поведения элемента CPE , а также его некоторые основные свойства моделирования в зависимости от значения экспоненциального фактора n .

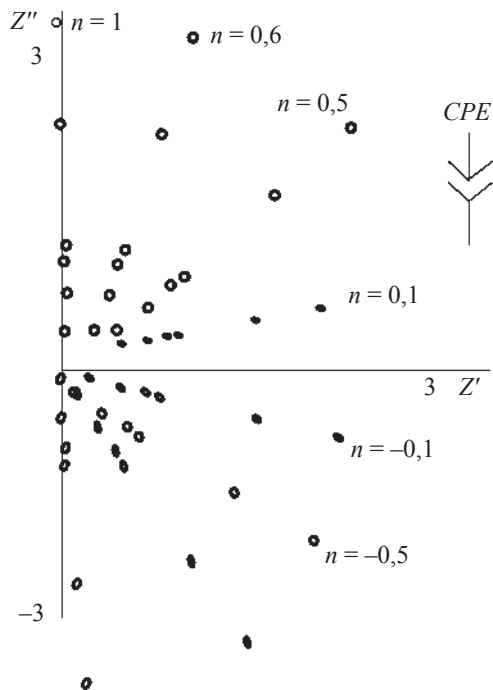


Рис. 45. Импедансные диаграммы элемента постоянной фазы CPE в зависимости от экспоненциального фактора $n, A = 1$

Очевидно, что для $n = 1 - \varepsilon$, где $0 < \varepsilon < (0,1-0,2)$ (область C) CPE — «конденсатор в степени», или «фрактальный конденсатор» (конденсатор с неидеальной ровной поверхностью).

Для $n = 0,5 \pm \varepsilon$ (область W) CPE моделирует импеданс идеальной или деформированной диффузии.

Для $n = 0 \pm \varepsilon$ (область R) CPE описывает импеданс чистого или распределенного (искаженного) резистивного элемента. Здесь следует подчеркнуть, что даже при очень малых отклонениях n от нуля CPE отражает частотную зависимость, хотя и небольшую.

Для $n = -1 \pm \varepsilon$ (область L) CPE моделирует импедансное поведение чистого или искаженного индуктивного элемента.

Более трудным для физического толкования является случай для $n = -0,5 + \varepsilon$. В общем случае это какой-то неравновесный открытый элемент, накапливающий индуктивную энергию (может намагничиваться).

Таким образом, элемент CPE применяется в случаях:

- моделирования неоднородности на границе электрод — электролит (такая неоднородность и неидеальность присутствует почти всегда, например, двойной электрический слой на пористом электроде в большинстве случаев не описывается при помощи идеальной емкости);

- нерегулярными релаксационными временами моделируемых процессов;

- неравномерного протекания диффузии в объеме электролита.

Специфические свойства элемента CPE :

- в общем случае он неаддитивен (его нельзя «сворачивать», как конденсаторы и резисторы). Аддитивность проявляется только с целыми значениями n (т. е. когда он превращается в резистор, конденсатор и катушку);

- CPE представляет собой полубесконечный элемент (как W). Заранее принимается, что CPE моделирует импеданс однородного слоя бесконечной толщины, т. е. с толщиной, существенно превышающей глубину проникновения синусоидальной волны, определенной самой низкой экспериментальной частотой. Поэтому,

например, *Macdonald* отмечает, что элементы *CPE* плохо применимы на сверхвысоких и сверхнизких частотах.

Рассмотрим подробнее случай применения элемента *CPE* — моделирование неоднородности границы (самый распространенный случай применения *CPE*).

Любая граница в общем случае не идеально ровная, но может быть смоделирована посредством использования фракталов, например, как приведено на рис. 46: схема *б* может быть преобразована в бесконечную лестничную схему *в*.

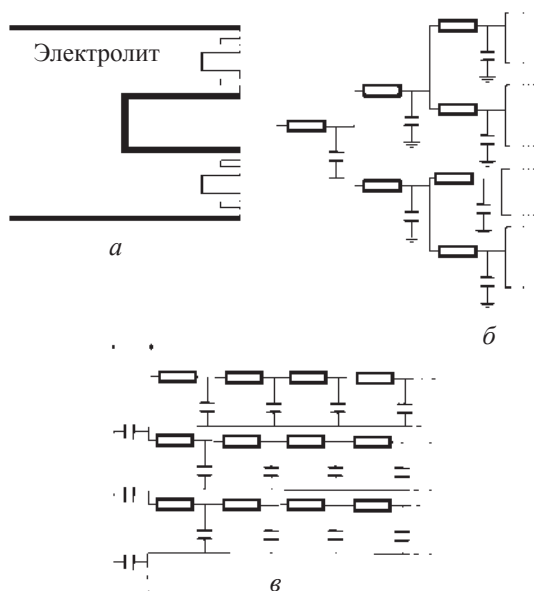


Рис. 46. Моделирование поверхности электролита с помощью фрактальных форм (*a*), соответствующая ему эквивалентная схема в развернутом (*б*) и свернутом (*в*) виде

Импеданс этой системы записывается так:

$$Z = \frac{1}{y + \frac{1}{z + \frac{1}{y + \dots}}}. \quad (4.22)$$

Сворачивая этот бесконечный ряд, мы и получим формулу для элемента *CPE*.

4.2.6. Конечный элемент постоянной фазы (*BCP*)

Рассмотрим импеданс образца конечной толщины, элементарный объем которого имеет комплексную проводимость, описываемую элементом постоянной фазы *CPE*.

Если принять, что объем образца однороден по отношению к импедансу и что при постоянном токе образец имеет конечную проводимость, то можно сформулировать следующие три допущения:

- проводимость элементарного объема представляет собой *CPE*

$$y_i(j\omega) = a_i(j\omega)^{n_i}, \quad (4.23)$$

где $y_i(j\omega)$ — объемная проводимость отрезка с порядковым номером i ; a_i и n_i — параметры модели *CPE*;

- объем однороден, следовательно,

$$y_i(j\omega) = y_{i \pm 1}(j\omega); a_i = a_{i \pm 1}; n_i = n_{i \pm 1}; \quad (4.24)$$

- для постоянного тока проводимость является конечной, т. е.

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} Z(j\omega) = R_0. \quad (4.25)$$

Эти три допущения достаточны для полного определения задачи и для вывода формулы, описывающей импеданс элемента рассматриваемого типа (*BCP*). Решение этой задачи приводит к выражению для импеданса *BCP*:

$$Z_{BCP}(j\omega) = A^{-1}(j\omega)^{-n} th(R_0 A(j\omega)^n). \quad (4.26)$$

Это выражение представляет в явном виде импеданс ограниченного элемента с постоянной фазой и конечной проводимостью при $\omega \rightarrow 0$.

На рис. 47 показано типичное импедансное поведение элемента *BCP*, полученное на основе аналогичного выражения (4.26).

Обобщение импеданса CPE. При достаточно высоких частотах импеданс *BCP* соответствует классическому элементу постоянной

фазы (*CPE*). На основе численного исследования, при максимальной скалярной ошибке в 1 % получено следующее эмпирическое соотношение для граничной частоты в высокочастотной области:

$$\omega_1 \approx \left[2,7 / (AR_0) \right]^{1/n}. \quad (4.27)$$

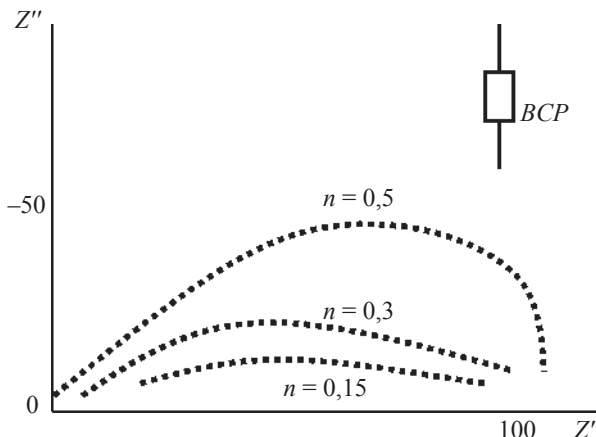


Рис. 47. Импедансная диаграмма
конечного элемента постоянной фазы *BCP*
в зависимости от экспоненциального фактора *n*

Рассмотрим некоторые основные свойства элемента *BCP*.

Обобщение импеданса элемента активного сопротивления R. Для частот ниже определенной граничной частоты импеданс *BCP* (4.26) можно свести с определенной точностью к чистому сопротивлению.

Численное исследование показывает, что для $\epsilon < 1\%$ получается аналогичная эмпирическая зависимость для нижней граничной частоты:

$$\omega_2 \approx \left[0,14 / (AR_0) \right]^{1/n}. \quad (4.28)$$

Обобщение для импеданса диффузии в слое с конечной толщиной. Аналогично элементу *CPE*, который как обобщенный элемент

может описывать импеданс диффузии в слое с бесконечной толщиной, элемент *BSP* может моделировать для $n = 0,5$ импеданс диффузии в слое с конечной толщиной (конечный диффузионный импеданс элемента *BW*).

Из выражения для импеданса элемента *BSP* (4.26) при $n = 0,5$ получается уравнение (4.14) для элемента *BW*.

Предельные топологические соотношения. Анализ аппроксимирования с помощью импеданса *BSP* элементов *CPE* и *R* при $\omega \rightarrow \infty$ и $\omega \rightarrow 0$ приводит к интересным свойствам в этих предельных областях. Известно, что для данного значения n импеданс *CPE* представляет прямые линии (в координатах Re , $-\text{Im}$) с угловым коэффициентом $\alpha = n\pi/2$. При $\omega \rightarrow 0$ диаграмма импеданса *BSP* плавно спускается к реальной оси. Асимптота диаграммы образует с осью угол $\beta = 2\alpha$.

Вопрос об аддитивности и здесь имеет существенное значение. Элемент *BSP* трехполюсен, т. е. имеет вход, выход и общий нуль. По отношению ко входу *BSP* стандартно аддитивен. Эта простая аддитивность неприменима к выходу.

Как показывают проведенные исследования, модель (4.26) действует вполне удовлетворительно для значений n в интервале $0-0,6$. Для больших значений n ($0,7-1$) модель не дает адекватные диаграммы импеданса. Этот результат следует ожидать, так как он является прямым следствием принятого допущения (4.24), которое постулирует, что исследуемый объект является проводником.

Условие $n \rightarrow 1$ равносильно требованию к объекту как к идеальному изолятору, что противоречит упомянутому выше допущению.

Модель *BSP* (4.26) также идеализирована. Эта идеализация заключается в допущении однородности объема образца. Естественно, для ряда случаев такая аппроксимация приемлема, однако можно ожидать, что для многих других случаев такое допущение является неадекватным. Следовательно, возникает проблема построения неоднородной модели объема с поведением типа *CPE* и с конечной толщиной.

4.3. Основные структуры импедансных моделей

Описанные в предыдущих разделах структурные элементы моделируют импеданс отдельных элементарных электрохимических процессов. В реальных системах эти явления не существуют самостоятельно, а являются частью целостного процесса, который может включать как ряд электрохимических явлений, так и сопутствующие им химические, физические или электрические явления.

Так как импеданс представляет собой внешнее, интегральное проявление, которое отражает определенным способом поведение всей системы, то для целей импедансного моделирования необходимо строить модельные структуры, составленные из отдельных элементов.

С точки зрения системного анализа, существуют три основные структуры, которые будут рассмотрены последовательно:

1. Модель Максвелла.

Эта модель состоит из параллельных ветвей, причем каждая ветвь имеет свою собственную структуру (рис. 48). Физический смысл модели Максвелла можно интерпретировать как изображение одновременно протекающих параллельных явлений.

Из этого следует основное применение структуры Максвелла для моделирования параллельных явлений или реакций.

Импеданс этой модели можно представить в виде:

$$Z_{MAXT} = \{r^{-1} + j\omega C_1 + \Sigma[r_1 + (j\omega C_i)^{-1}]^{-1}\}^{-1}. \quad (4.29)$$

2. Лестничная модель (*Ladder*).

Структура этой модели (рис. 49) описывает обратный случай — протекание последовательных, взаимно обусловленных процессов. Такова ситуация для всех многоступенчатых электрохимических реакций, которые протекают на границе раздела электрод — электролит. Учитывая наличие объемной проводимости электролита и емкость двойного слоя в соответствии с основной рабочей гипотезой об аддитивности фарадеевского тока и тока заряжения двойного слоя, мы должны дополнить структуру модели еще одной ступенью, отражающей эти явления. Лестничная

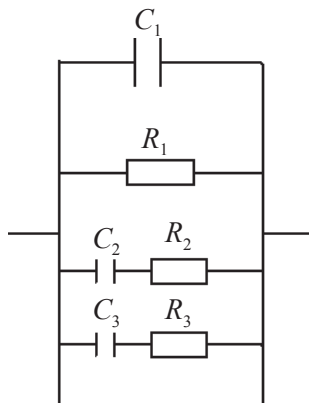


Рис. 48. Модель
Максвелла

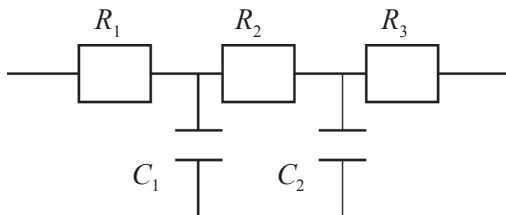


Рис. 49. Лестничная модель

структура является основной при моделировании импеданса электродов в жидких электролитах.

Общий импеданс структуры этого типа может быть представлен в так называемой первой форме Кауэра (метод Кауэра основан на том, что любая сравнительно сложная дробь — числитель или знаменатель выше первого порядка — может быть представлена в виде суммы двух более простых реактансных функций, где реактансная функция — положительная вещественная дробно-рациональная функция, которая может быть разложена в цепную дробь):

$$Z_{LADD} = r + \frac{1}{j \cdot \omega C + \frac{1}{r + \frac{1}{j \cdot \omega C + \dots}}}, \quad (4.30)$$

где через r обозначены продольные элементы в структуре, а через C — поперечные элементы. В общем виде последнее уравнение можно представить в следующем виде:

$$Z_{i+1} = r_{i+1} + (j\omega C_{i+1} + Z_i^{-1})^{-1}. \quad (4.31)$$

3. Модель Войта.

Структура этой модели (рис. 50) состоит из последовательно связанных звеньев, каждое из которых моделирует конечную проводимость с соответствующей постоянной времени. Эта модель находит основное применение при описании проводимости (импеданса) в объеме твердых поликристаллических электролитов, которым свойственна негомогенность, т. е. каждому элементарному, локальному объему присущи определенная проводимость и собственная постоянная времени. Так, при применении модели Войта возможно учесть предполагаемое или экспериментально определенное дискретное распределение этих параметров.

Для этой модели импеданс имеет вид:

$$Z_{VOIT} = \sum_{i=1}^n (r_i^{-1} + j \cdot \omega C_i)^{-1}. \quad (4.32)$$

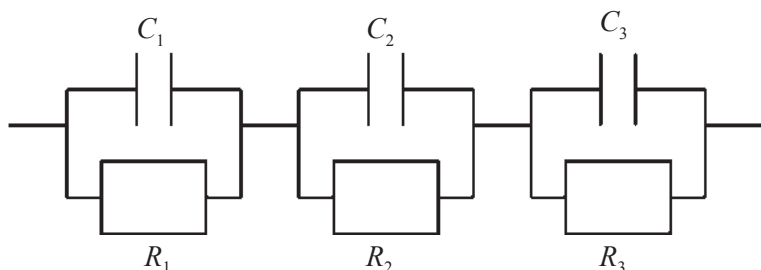


Рис. 50. Модель Войта

Описанные три основные структуры являются базисными. При моделировании реальных объектов с целью полного отражения природы протекающих явлений возникает необходимость в использовании смешанных структур, т. е. комбинаций из описанных выше трех структур.

Как видно из схематического изображения основных модельных структур, они построены из отдельных элементов, связанных определенным способом между собой. При этом могут быть выделены два основных типа связей: последовательные и параллельные — в зависимости от того, какие величины при этом типе связи

суммируются — импедансы или же адмиттансы (проводимости). Лестничная структура несколько специфична — она состоит из последовательно чередующихся параллельных и последовательных связей.

При построении модельных структур из базисных электрохимических импедансных элементов необходимо учитывать их аддитивность. Некоторые из элементов, основанные на применении подхода длинных линий, являются асимметричными, т. е. имеют обособленные вход и выход, причем аддитивность на выходе подчиняется более сложным зависимостям.

Другие элементы, которые моделируют полубесконечные пространственные процессы, имеют только вход, т. е. по отношению к выходу они не имеют никакой аддитивности. Поэтому последовательное подключение следующих за ними элементов незаконно, так как противоречит допущениям, принятым при выводе соответствующих элементов. Это ведет к ошибочным результатам.

4.4. Некоторые структурные модели электрохимических систем

Для целостного моделирования импеданса электрохимических процессов необходимо построение соответствующих модельных структур. Описание этих структур имеет существенное значение для импедансного анализа, который включает процедуры моделирования и симуляции, идентификации, а также и построение базы знаний, включающей теоретические и экспериментально определенные импедансные модели. Для этих целей необходимо, чтобы модельное описание отвечало некоторым основным требованиям. С одной стороны, оно должно нести в себе информацию о структуре и параметрах модели, с другой — быть удобным для компьютерной обработки, решения и хранения.

Использование математических уравнений, отражающих в явном виде модельный импеданс, не всегда возможно, так как они могут быть выведены только для ограниченного числа простых импедансных моделей.

Использование эквивалентных схем в смысле электрохимических схем имеет то существенное удобство, что они отражают прямым, графическим образом структуру модели.

Моделирование процессов в ячейках с твердыми электролитами требует построения сложных эквивалентных схем (например, как на рис. 51).

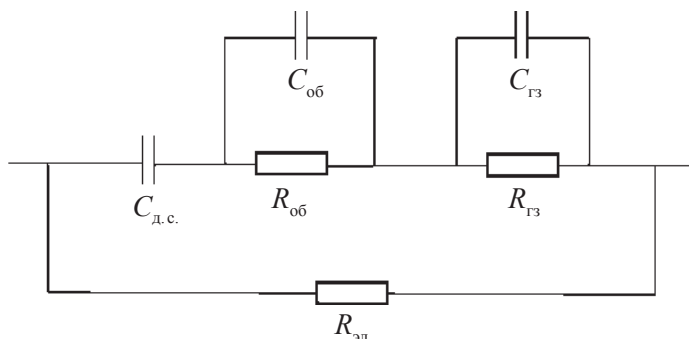


Рис. 51. Эквивалентная схема для поликристаллического твердого электролита

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 .

Примеры структурных моделей ЭС

Схема I. Для последовательно соединенных сопротивления и емкости импеданс записывается в виде:

$$Z = R - j \frac{1}{\omega C}, \quad Z' = R, \quad Z'' = \frac{1}{\omega C}. \quad (4.33)$$

Ясно, что годограф импеданса представляет прямую линию (рис. 52).

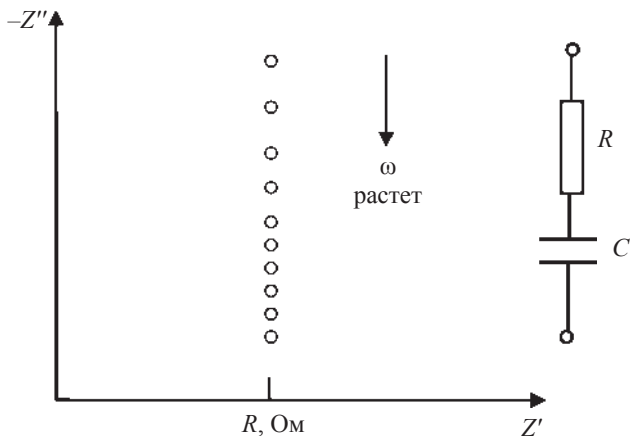


Рис. 52. Импеданс ячейки с последовательным соединением R и C

Элементы схемы I могут иметь простой физический смысл. Рассмотрим ионный проводник с одним сортом носителей (катионы или анионы). Сопротивление образца будет чисто омическим, если пренебречь (в первом приближении) геометрической (диэлектрической) емкостью $C = \epsilon\epsilon_0 Ad^{-1}$. При использовании блокирующих (необратимых) электродов с чисто металлической проводимостью (сопротивление электродов пренебрежимо мало) на межфазных границах электрод — ионный проводник возникает, как известно, двойной электрический слой, который представляет, по сути, конденсатор. Таким образом, электрохимическую ячейку можно представить в виде последовательно соединенных конденсаторов $C_{\text{д.с.}}$, характеризующих двойные слои на двух электродах, и омического сопротивления самого образца R . Эта схема легко преобразуется в схему на рис. 52, где емкость является некоторой эффективностью границы электрод — образец (тем самым мы предполагаем, что оба контакта имеют идентичную природу, в случае полностью одинаковых контактов эффективная емкость равна половине емкости отдельного контакта).

Схема II для параллельно соединенных сопротивления и емкости (рис. 53) описывает реальный диэлектрик с утечкой, т. е. емкость представляет емкость диэлектрика (геометрическую), а R — сопротивление «утечки».

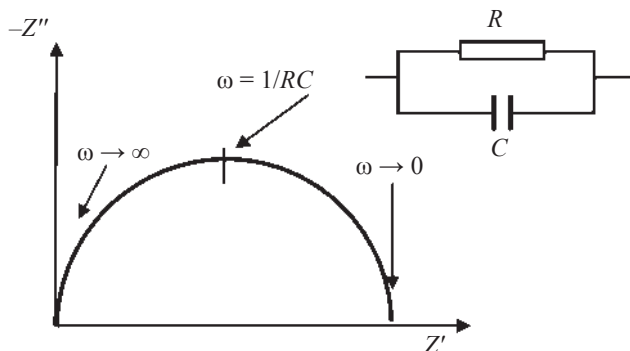


Рис. 53. Импеданс для параллельного соединения сопротивления и емкости

При параллельном соединении элементов электрической цепи их проводимости складываются. Поэтому при известном сопротивлении резистора и емкости конденсатора для цепи, представленной на рис. 53, складываются обратные величины активного и емкостного сопротивлений и рассчитывается адмиттанс:

$$Y = \frac{1}{R} - j\omega C. \quad (4.34)$$

Первые две схемы часто используются для представления результатов измерения твердых электролитов на переменном токе. Часто для представления результатов измерения низкоомных образцов используют последовательную эквивалентную схему, а для высокоомных образцов — параллельную схему.

Схема III (рис. 54). Аналитическое выражение для импеданса рассматриваемой цепи имеет достаточно громоздкий вид и трудно поддается анализу, однако качественное поведение годографа импеданса можно описать, не прибегая к вычислениям. Для высоких частот можно пренебречь влиянием емкости C_2 (ее комплексное сопротивление мало, по сравнению с R), и получаем стандартную

схему II. Поэтому высокочастотная часть годографа — это полуокружность радиуса $R/2$, проходящая через начало координат. В низкочастотном пределе ($\omega \rightarrow 0$), наоборот, можно пренебречь влиянием емкости C_1 (очень большой импеданс $1/\omega C_1$), и получаем схему I. В этом случае спектр импеданса выглядит как вертикальная прямая, проходящая через точку $(R, 0)$.

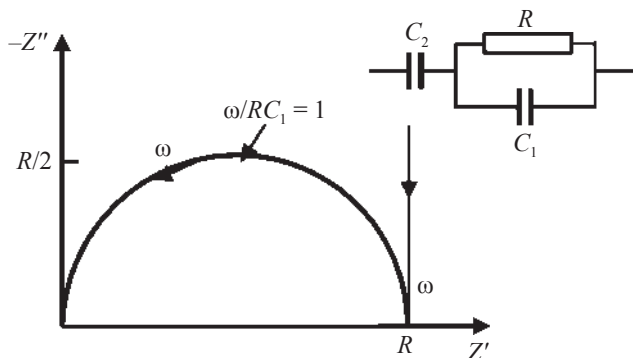


Рис. 54. Импеданс и эквивалентная схема ячейки из твердого электролита с блокирующими электродами без учета сопротивления границ зерен

Схема может применяться для описания электрохимических ячеек с учетом геометрической емкости. Сопротивление R отвечает сопротивлению образца, емкость C_2 — емкость двойного слоя, C_1 — геометрическая емкость ячейки, т. е. емкость образца, заключенного между электродами.

Схема IV (рис. 55). Ячейка с поляризуемым электродом. В случае, когда в электрохимической ячейке наблюдается протекание электрохимической реакции, в описанную выше модель (схема I) добавляется еще один элемент параллельно с емкостью двойного слоя. Он отвечает фарадеевскому сопротивлению (R).

Импеданс рассматриваемой схемы можно представить в виде:

$$Z = R_1 + \frac{1}{\left(\frac{1}{R_2} + j\omega C \right)}, \quad (4.35)$$

$$Z' = R_1 + \frac{R_2}{1 + \omega^2 C^2 R_2^2}, \quad (4.36)$$

$$Z'' = \omega C \frac{R_2^2}{1 + \omega^2 C^2 R_2^2}. \quad (4.37)$$

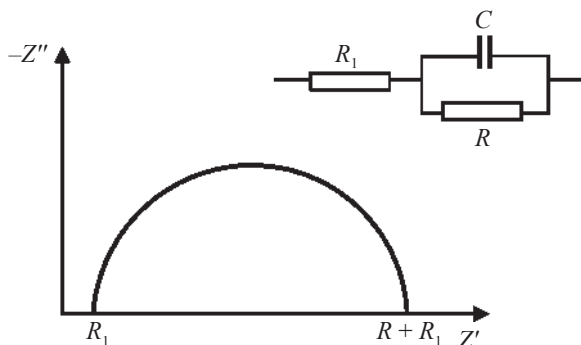


Рис. 55. Импеданс и эквивалентная схема ячейки с последовательным соединением сопротивлений и наличием параллельной емкости

Данная модель предполагает, что протекающая в системе реакция является одностадийной и отсутствуют диффузионные ограничения. Она и ее модификации являются основными при моделировании электрохимических объектов.

Схема V. Ячейка с диффузионными затруднениями. Значительно более сложные эквивалентные схемы необходимы для описания систем, где электроды хотя бы частично не являются блокирующими (схема V, рис. 56–58), т. е. мы получаем систему с диффузионными затруднениями. Создание импедансной модели такой ячейки требует введения элемента, моделирующего диффузию — импеданса Варбурга. В простейшем случае ячейка с поляризуемым электродом при наличии диффузионных затруднений описывается следующей эквивалентной схемой (рис. 56).

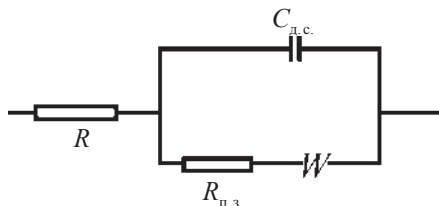


Рис. 56. Эквивалентная схема для электрода с емкостью двойного слоя $C_{д.с.}$ и некомпенсированным сопротивлением раствора R_1 . Сопротивление реакции складывается из сопротивления переноса заряда $R_{п.з.}$ и импеданса Варбурга W

Звено с параллельным соединением при этом называется *схемой Рэндлса — Эршлера* и применяется, если в системе *нет адсорбционных явлений* (отдельно приведено на рис. 57, а). При этом $R_{п.з.}$ описывает замедленность собственно электрохимической стадии (сопротивление переноса заряда). Если n — число участвующих в электродном процессе электронов, $i_{об}$ — ток обмена, а площадь электрода равна единице, то $R_{п.з.} = RT/nFi_{об}$. Диффузия реагирующих частиц к электроду моделируется импедансом Варбурга.

В условиях присутствия в электролите ПАВ процесс в электрохимической ячейке моделируется *схемой Фрумкина — Мелик-Гайказяна* (рис. 57, б). Адсорбционная емкость C_a дополняет высокочастотную емкость электродного процесса C_{HF} , активное сопротивление R_a описывает замедленность собственно адсорбционного процесса, импеданс Варбурга W_a отвечает за диффузию ПАВ к электроду.

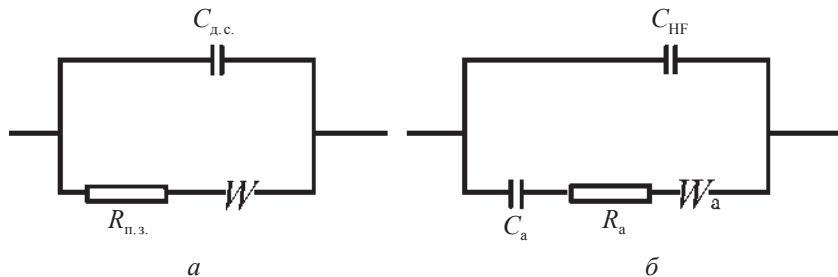


Рис. 57. Эквивалентная схема Рэндлса — Эршлера (а) и Фрумкина — Мелик-Гайказяна (б)

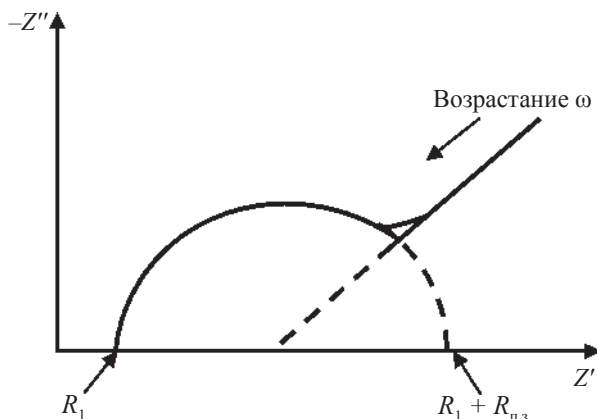


Рис. 58. Импедансная диаграмма для эквивалентной схемы на рис. 56

Аналитическое выражение импеданса ячейки (без ПАВ, в случае рассмотрения полубесконечной диффузии) имеет следующий вид:

$$Z(\omega) = R_e + \omega C \frac{jR_F + (1+j)W\sqrt{\omega}}{j\omega C + R_F + (1-j)W\sqrt{\omega}}. \quad (4.38)$$

Схема VI. Достаточно часто экспериментальные зависимости годографов импеданса имеют вид полуокружностей с центром, лежащим ниже оси абсцисс.

Существует три типа искажения идеальной полуокружности на комплексной плоскости:

1. Полуокружность не проходит через начало координат, что может быть обусловлено появлением других полуокружностей при более высоких частотах и/или наличием $R_\infty > 0$.

2. Центр экспериментальной дуги часто смещен вниз относительно оси абсцисс, что может быть связано с наличием распределенных элементов в системе электрод — материал. Похожие смещения могут наблюдаться и в других типах отображения экспериментальных данных на комплексной плоскости (Y , M , ϵ). В таких случаях время релаксации τ не является дискретной

величиной, а описывается неким распределением около среднего значения τ . Угол, на который полуокружность опустилась под ось абсцисс, прямо связан с шириной распределения времен релаксации и является очень важным параметром при обработке экспериментальных данных.

Дуга может быть искажена за счет других релаксационных процессов, среднее время релаксации которых существенно (на 2 и более порядка) отличается от характерного для данной полуокружности. Кроме того, экспериментальные спектры могут содержать и частично перекрывающиеся окружности, что также затрудняет обработку.

Для их описания используют элемент *CPE*. Пример такой зависимости приведен на рис. 59.

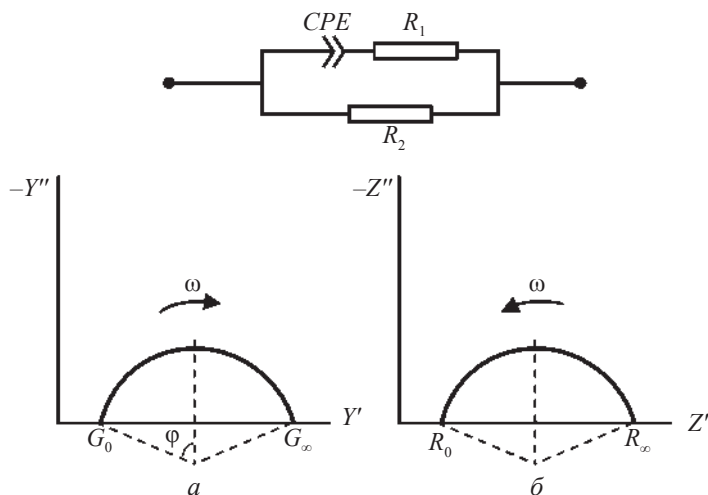


Рис. 59. Эквивалентная схема с элементом *CPE* и годографы адмиттанса (а) и импеданса (б)

При исследовании реальных объектов очень часто наблюдают отклонения от идеальности в поведении системы. Это приводит к необходимости:

1) использования элемента постоянного сдвига фаз для моделирования емкости;

2) во многих случаях наблюдается нелинейная диффузия, которая приводит к тому, что импеданс Варбурга становится не пропорционален корню из круговой частоты.

Примеры:

1. Импеданс емкости двойного слоя почти всегда отличен от импеданса идеальной емкости, что приводит к искажению годографов импеданса. Проще всего это продемонстрировать на примере ячейки с идеально-поляризуемым электродом. В этом случае эквивалентная схема I преобразуется в представленную на рис. 60, с соответствующим годографом импеданса.

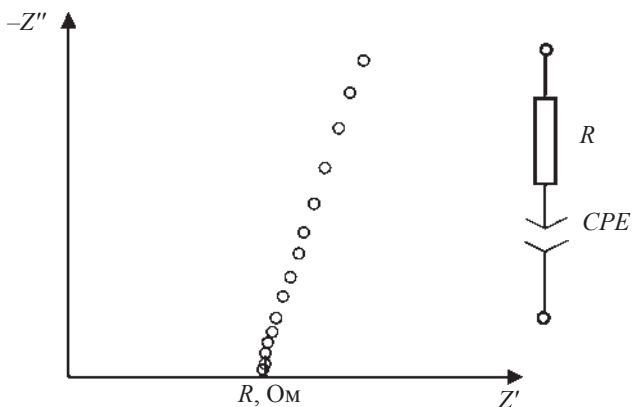


Рис. 60. Импеданс ячейки с последовательным соединением R и CPE

В случае высокой неоднородности электрода отклонения от идеальности могут быть весьма высоки (как следствие, угол наклона сильно отличается от 90°). Это может привести к ошибочной интерпретации годографов импеданса и описанию емкостной составляющей как диффузионной.

2. Поправки на поликристалличность образца. Исследование ионных проводников зачастую проводят на поликристаллических образцах. Наличие границ между отдельными зернами электролита во многих случаях приводит к возникновению дополнительных элементов на годографе импеданса (дополнительной RC -цепочки).

Сразу следует отметить, что в RC -цепочке, отвечающей межзеренным процессам, следует использовать элемент постоянного сдвига фаз, а не емкость.

Годограф импеданса ячейки с таким электролитом и идеально-поляризуемым электродом может иметь вид, представленный на рис. 61, а эквивалентная схема представляет объединение схем III и IV).

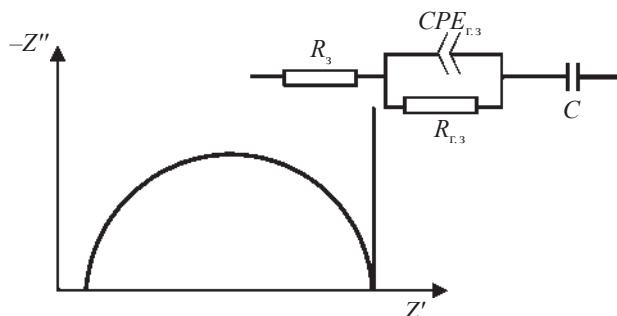


Рис. 61. Импеданс поликристаллического электролита с идеально-поляризуемым электродом

Если объем зерна характеризуется собственной емкостью, то схема может быть такой (рис. 62):

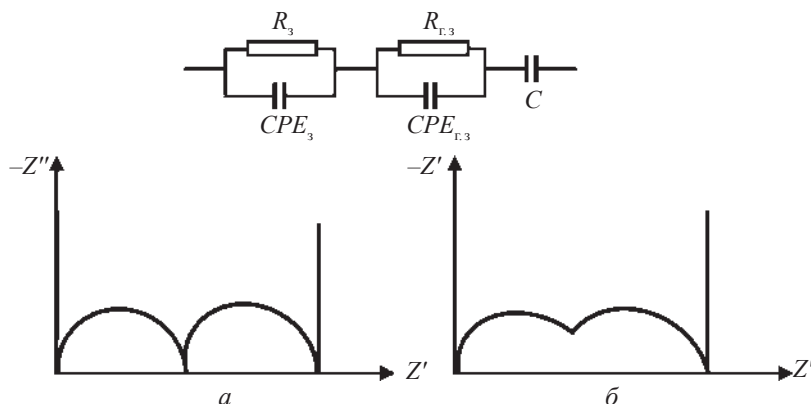


Рис. 62. Импеданс и эквивалентная схема ячейки с двумя параллельными цепочками

В этом случае последовательного соединения двух параллельных цепочек из емкости и сопротивления можно получить либо частично перекрывающиеся, либо неперекрывающиеся окружности. В случае, если постоянные времени $\tau = RC$ для двух цепочек существенно различаются, то окружности не перекрываются (рис. 62, а). Если τ_1 и τ_2 различаются незначительно, наблюдается перекрывание полуокружностей.

Если же электрод неидеально поляризуем, то параллельно C возникает фарадеевское сопротивление R_F и годограф выглядит как три полуокруга.

3. Появление геометрической емкости. Другой особенностью, проявляющейся при исследовании твердотельных систем, является появление так называемой геометрической емкости, которая возникает между электродами. Такая емкость может быть описана уравнением плоского конденсатора:

$$C = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot S}{l}, \quad (4.39)$$

где ε_0 — диэлектрическая постоянная вакуума; ε — диэлектрическая постоянная материала; S — площадь электрода; l — расстояние между электродами. Определение геометрической емкости из годографов импеданса позволяет рассчитывать диэлектрическую проницаемость многих слабо проводящих материалов.

Геометрическая емкость включается параллельно всем остальным элементам эквивалентной схемы (на рис. 63 обозначено C_g):

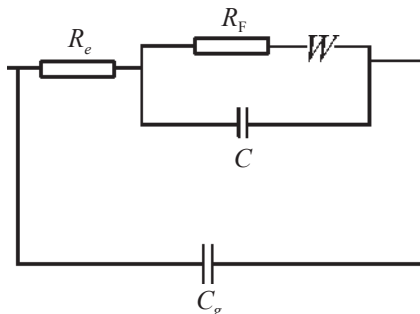


Рис. 63. Эквивалентная схема ячейки с геометрической емкостью

Наличие значимой геометрической емкости приводит к появлению дополнительного релаксационного процесса и, соответственно, возникновению дополнительной полуокружности на годографе импеданса (рис. 64):

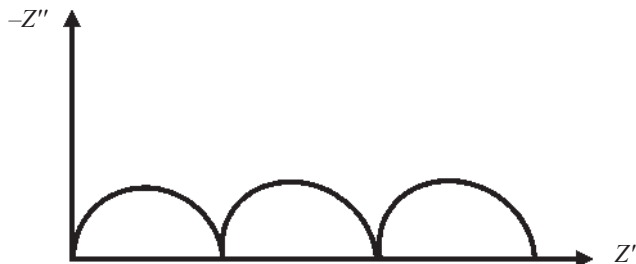


Рис. 64. Годограф импеданса ячейки с геометрической емкостью

Данный пример приведен для модели ячейки с поляризуемым электродом при наличии диффузионных затруднений. Для остальных моделей наличие значимой геометрической емкости также приведет к появлению дополнительной окружности на годографе в области высоких частот (область высоких частот и малых емкостей слева, низких частот и больших емкостей справа).

Пути корректной интерпретации годографов импеданса

Следует отметить, что все приведенные годографы импеданса являются теоретическими, в случае реальных объектов может происходить наложение процессов с близкими постоянными времени, что на годографе импеданса будет соответствовать наложению окружностей (см. рис. 62).

Поэтому для лучшего разрешения годографа импеданса рекомендуется варьировать параметры эксперимента (например, снять годографы при разной амплитуде тока, сделать параллельные измерения и выбрать более разрешенную окружность, в следующий раз использовать другой электрод и сравнить результаты и т. д.)

На годографе может разрешаться несколько полуокружностей, и в схеме будет несколько элементов Войта (R и C параллельны). Как определить, к какому процессу относится какое звено?

Для этого надо проанализировать значение емкостного параметра C и CPE ($n = 0,7-1$), значения параметров для различных случаев приведены в табл. 4.1.

Таблица 4.1

**Величины емкости и их возможная интерпретация
согласно работе [4]**

Емкость C , Ф	Возможное объяснение
10^{-12}	Объемное сопротивление и емкость отдельных зерен
10^{-11}	Вторая фаза
$10^{-11}-10^{-8}$	Границы зерен
$10^{-10}-10^{-9}$	Объемное сопротивление ферроэлектриков
$10^{-9}-10^{-7}$	Поверхностные слои
$10^{-7}-10^{-5}$	Контакты электрод — образец
10^{-4}	Электрохимические реакции

CPE может моделировать какой угодно элемент в зависимости от величины n . Если n соответствует определенным значениям, то следует попробовать заменить его резистором, конденсатором и т. д. Например, если в CPE $n = 0,3-0,5$, то стоит задуматься, а не следует ли заменить его на элемент Варбурга.

О лучшей модели или сходимости с экспериментальными данными можно судить при этом по графику и коэффициентам сходимости.

4.5. Примеры анализа спектров импеданса

Существует обширный экспериментальный материал по импедансным исследованиям различных классов электролитических материалов. В обзорной статье J. T. S. Irvin, D. C. Sinclair, A. R. West [4] обобщены некоторые количественные параметры, характеризующие те или иные составляющие импедансных моделей.

Например, анализируя спектры импеданса электропроводящей керамики, можно выделить две составляющие величины,

относящиеся к внутризеренной проводимости и проводимости по межзеренным границам. В качестве примера на рис. 65 представлены импедансные диаграммы для кислородно-ионного проводника $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$.

Каждый полукруг на диаграмме отвечает параллельному соединению емкости и сопротивления.

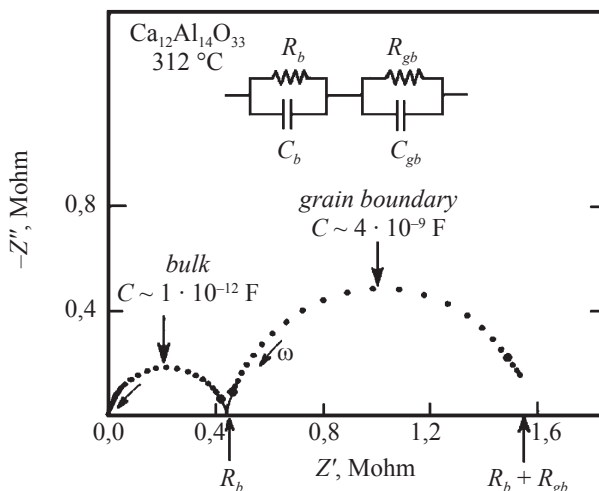


Рис. 65. Импедансная диаграмма для $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ [4]

Численные значения сопротивлений можно получить из точек пересечения окружности с осью Z , а значения емкостей — из уравнения для максимального значения частоты $\omega_{\max} RC = 1$. Для соотношения экспериментальных величин емкости, теоретически ожидаемых для тех или иных процессов, можно использовать табл. 4.1.

В приведенном примере левый полукруг, для которого экспериментальное значение C составляет $1 \cdot 10^{-12} \text{ Ф}$, отвечает объемному сопротивлению (*bulk*) отдельных зерен образца. Правый полукруг со значением $C = 4 \cdot 10^{-9} \text{ Ф}$ характеризует сопротивление границ зерен (*grain boundary*). Используя эти величины, можно построить температурные зависимости объемной и зернограницной проводимости образца.

Хорошим примером объектов, где можно изучать поверхностные слои, являются литиевые силикатные стекла. Пример приведен на рис. 66.

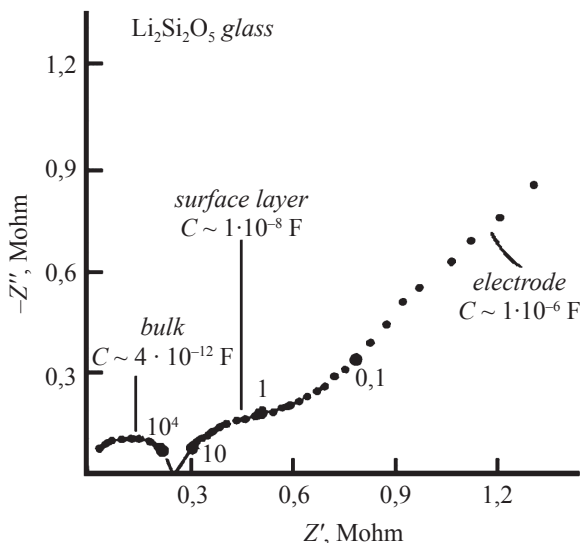


Рис. 66. Импедансная диаграмма для силикатного стекла ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) [4]

Вблизи левого полуokrуга годографа виден плохо разрешенный полуokrуг, отвечающий переносу по гидратированной поверхности стекла (*surface layer*). Если удалить гидратированные ионы, то на годографе останется только полуokrуг, отвечающей литиевой проводимости (*bulk*), и почти вертикальная линия, отвечающая блокирующим металлическим электродам. Таким образом, используя спектроскопию импеданса, можно изучать условия и кинетические закономерности формирования или удаления поверхностного слоя.

Интерфейс между образцом и электродом очень важен по различным причинам. Импеданс может дать информацию о природе керамики и, в частности, о том, является ли проводимость ионной или электронной. Примеры различных образцов приведены на рис. 67.

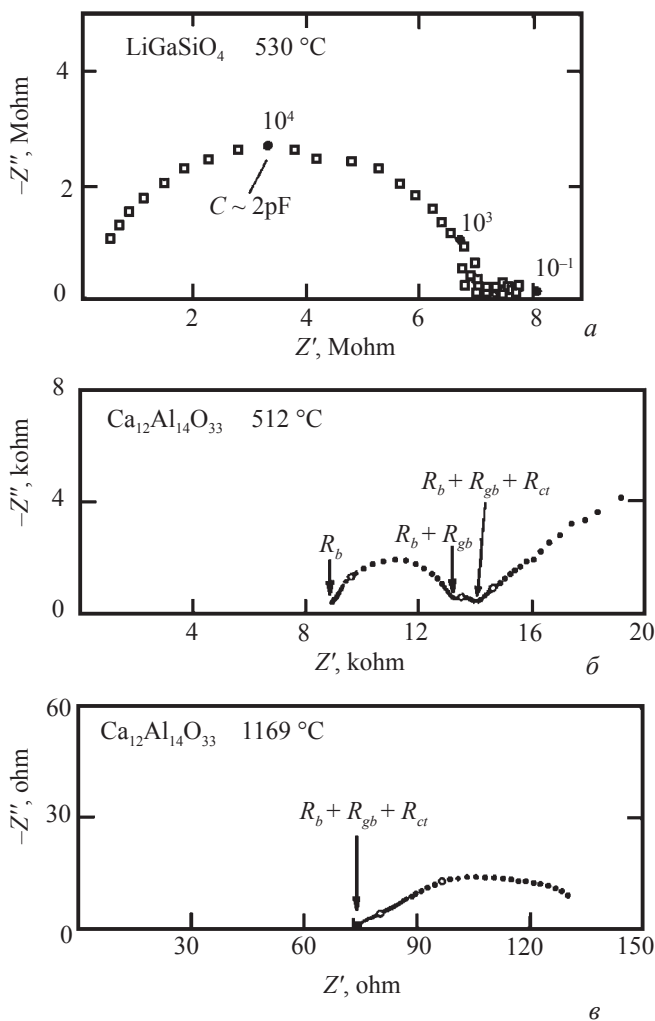


Рис. 67. Импедансные диаграммы для электронного проводника (а) и кислородно-ионного проводника (б, в) [4]

Для керамического образца LiGaSiO_4 с металлическими электродами наблюдается единственный полукруг с емкостью $C = 2 \cdot 10^{-12}$ Ф, и нет низкочастотной компоненты. Это позволяет

заключить, что между образцом и электродом не наблюдается барьера, т. е. образец обладает электронной проводимостью.

Другой пример — поведение $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ при более высоких температурах, чем на рис. 65. На рис. 67, б можно заметить три составляющие импеданс полуокружности. Большой левый полукруг соответствует импедансу границ зерен, как и на рис. 65, маленький, плохо разрешенный полукруг, имеет емкость $C = 2,2 \cdot 10^{-6}$ Ф и связан с переносом заряда в интерфейсе образец — электрод. При еще более высоких температурах (рис. 67, в) этот полукруг практически вырождается, показывая, что диффузионный слой имеет конечную толщину.

В статье [5] методом импедансной спектроскопии были все-сторонне изучены электропроводящие свойства сложного оксида $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$, проявляющего свойства одномерного кислородно-ионного проводника. В качестве объектов были взяты керамические брикеты, спеченные при различных температурах. Выявлено несколько закономерностей:

1. Влияние амплитуды измерений на импедансные диаграммы (рис. 68).

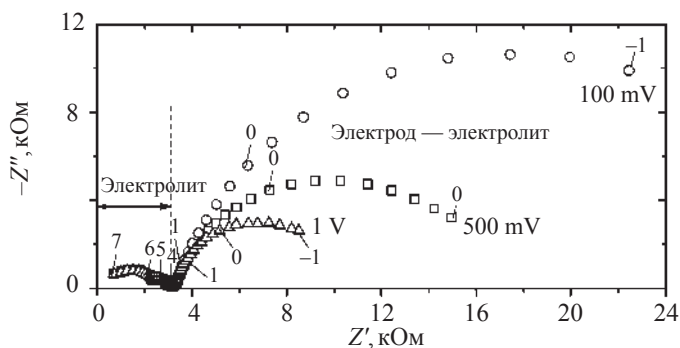


Рис. 68. Импедансные диаграммы $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$ при различных амплитудах. Цифры 1, 4, 5 и т. д. отвечают логарифму частоты [5]

Авторы обнаружили, что на низких температурах кривая импеданса имеет вид двух арок. При изменении амплитуды подаваемого напряжения оказалось, что форма левого полукруга остается

неизменной, форма правого показывает строгую зависимость от амплитуды. На основе этого авторы сделали вывод, что правый полукруг описывает процессы на границе электрод — электролит, а левый описывает свойства электролита. Емкостные значения левого и правого полукругов составили $\sim 10^{-11}$ Ф и 10^{-5} Ф, что подтверждает правильность данного утверждения.

2. Влияние температуры синтеза на импедансные диаграммы (рис. 69).

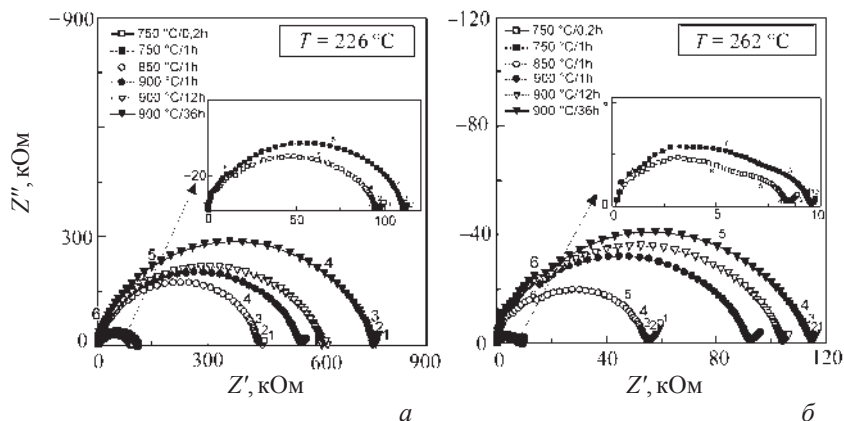


Рис. 69. Импедансные диаграммы $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$, синтезированного при различных температурах:

a — измерения при 226 °C; *б* — измерения при 262 °C. Цифры 1, 2 и т. д. отвечают логарифму частоты [5]

Для данного соединения асимметричный или сдвоенный полукруг, относящийся к электролиту, наблюдался при температурах ниже 320 °C (т. е. можно было разделить внутризерненную и объемную проводимость путем применения двух сопряженных полуокружностей). Однако при температурах ниже 220 °C круг становился симметричным и мог быть описанным одной сплюснутой окружностью. Как определить, где проходит температурная граница, разделяющая разные механизмы проводимости? Авторы статьи построили зависимость угла сжатия окружности от температуры (рис. 70). Видно, что после 220–240 °C происходит существенный рост угла, т. е. выше этих температур надо применять модель

из двух полуокружностей, ниже этих температур угол меняется не-
существенно и можно моделировать импеданс одной приплюсну-
той окружностью.

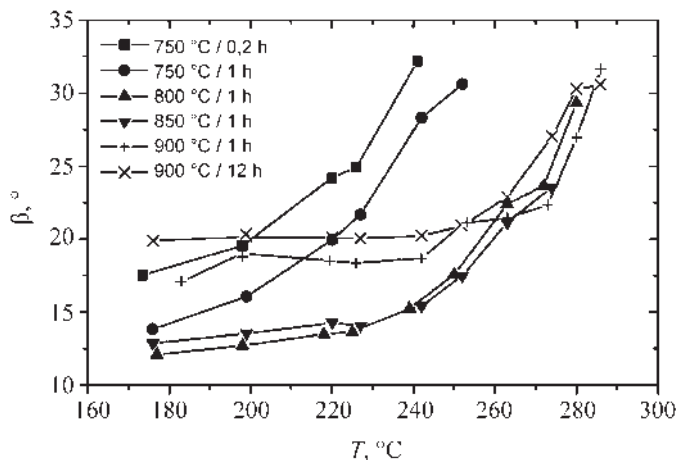


Рис. 70. Зависимость угла сжатия (β) окружности от температуры для $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$, синтезированного при различных температурах [5]

С учетом сказанного выше, проведено моделирование импеданса, результаты которого представлены на рис. 71.

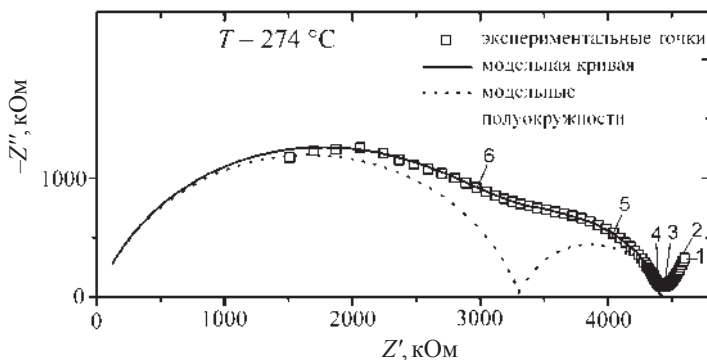


Рис. 71. Экспериментальная и теоретическая импедансные диаграммы $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$. Цифры 1, 2 и т. д. отвечают логарифму частоты [5]

Таким образом, в диапазоне температур 260–310 °С было произведено разделение объемной и зернограницной проводимости. Емкости высокочастотного и низкочастотного интервалов составляют 10^{-11} Ф и 10^{-9} Ф соответственно, что соотносится с объемными и зернограничным сопротивлениями моноклинной модификации соединения. Далее происходит фазовый переход в триклинную модификацию, после которого разделения не наблюдается, и на годографе виден только один приплюснутый полукруг. В результате обработки годографов были построены зависимости общей электропроводности $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$ от температуры (рис. 72), показывающие большую роль размера зерен в величине проводимости для триклинной модификации: чем размер зерен меньше, тем более высокую проводимость проявили образцы. Это не типично для висмутсодержащих сложных оксидов и, по-видимому, объясняется существенным вкладом поверхностной проводимости для триклинной модификации.

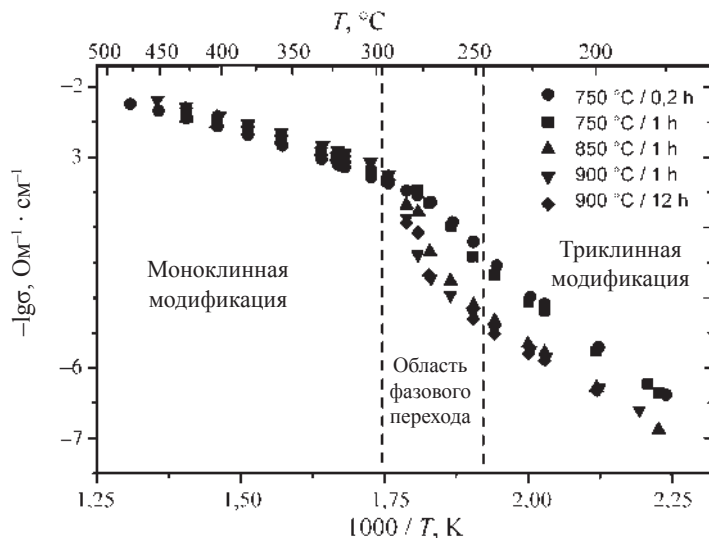


Рис. 72. Температурные зависимости общей электропроводности $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$, синтезированного при различных температурах [5]

Еще один пример импедансных измерений и анализа влияния различных факторов на результаты приведен в работе [6] для соединений семейства BIMEVOX (так обозначают замещенные ванадаты висмута общего состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$). Независимо от метода синтеза и природы допирующего металла, годографы импеданса ячеек с BIMEVOX имеют вид, типичный для кислородно-ионных проводников. Рассмотрим факторы, влияющие на характеристики импеданса исследуемых соединений.

Влияние температуры. При высокой температуре (выше 770 К) годограф представляет собой линию в низкочастотной области, выходящую не из начала координат и описывающую процессы, происходящие на электродах. Чаще всего ее ассоциируют с поляризацией электродов, что дает основания предположить, что исследуемые соединения являются ионными проводниками. При более низких температурах (570–620 К) перед электродным «хвостом» прорисовывается полукруг, который большинство исследователей приписывают зернограничной составляющей импеданса. В этой температурной области проводимость обеспечивается и ограничивается преимущественно движением кислородных вакансий через границы зерен поликристаллического образца. При дальнейшем понижении температуры появляется возможность разделения полукруга на две сочетающихся полуокружности. В этом случае удастся выделить объемный и зернограничный вклады в общую проводимость поликристаллического образца. Однако для некоторых составов BIMEVOX и при низкой температуре на годографе импеданса наблюдается только один полукруг, вследствие чего разделение составляющих становится трудно реализуемым. В качестве примера на рис. 73 приведены типичные годографы импеданса для различных температурных областей состава $\text{Bi}_4\text{V}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{10,6}$.

При температуре >620 К эквивалентная электрическая схема состоит из следующих элементов (рис. 74, а): R_1 , описывающий суммарное сопротивление объема кристаллитов и границ зерен и соединенный последовательно каскад, состоящий из сопротивления R_2 , элемента постоянной фазы CPE_1 и короткого элемента Варбурга W_1 , соответствующий совокупности процессов,

протекающих на границе электрод — электролит и внутри электродов. Такая схема часто используется для описания электрохимических реакций на обратимой границе с учетом скорости подвода реагирующих частиц.

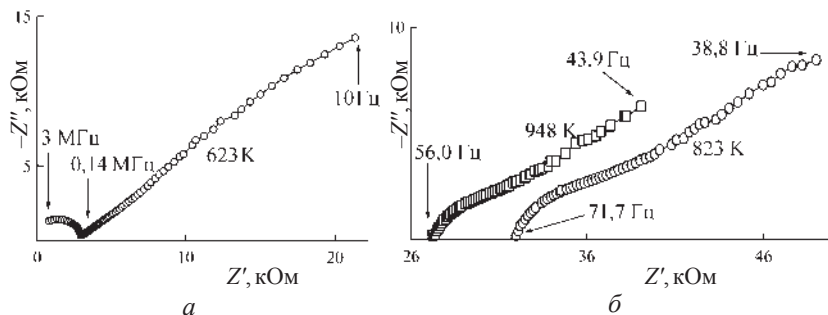


Рис. 73. Типичные годографы импеданса на примере ячейки
Pt/Bi₄V_{1.6}Fe_{0.4}O_{10.6}/Pt:

a — в низкотемпературной области; *б* — в высокотемпературной области [6]

В среднетемпературной области схема представляет собой последовательное соединение сопротивления и двух элементов Войта (рис. 74, *б*). При этом R_1 соответствует объемному сопротивлению кристаллитов, R_2 — сопротивлению границ зерен, CPE_1 — постоянный фазовый элемент, описывающий перенос заряда по границам зерен, R_3 и CPE_2 отвечают совокупности процессов, протекающих на границе электрод — электролит и внутри электродов.

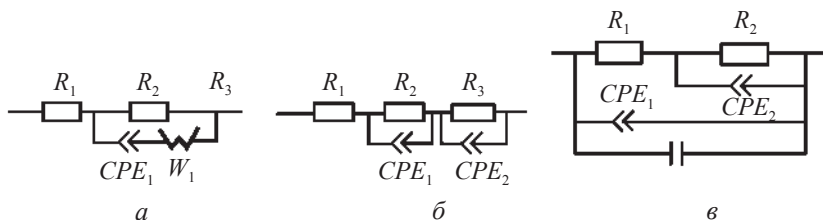


Рис. 74. Электрические эквивалентные схемы импеданса ячеек с твердыми растворами BIMEVOX при температурах:

a — выше 620–670 К; *б* — при 520–620 К; *в* — при температуре ниже 520 К [6]

Для температур ниже 520 К, на примере систем $\text{BiCu}(\text{CO})\text{VOX}$, электрохимический импеданс включает высокочастотный полукруг, отвечающий объемной проводимости, и низкочастотный полукруг, описывающий блокирующий эффект границ зерен. Для его описания предложена эквивалентная схема (рис. 74, в), также основанная на блочно-слоистой модели. Оба полукруга могут быть охарактеризованы сопротивлением и частотно-зависимой диэлектрической дисперсией C_1 , которая отвечает геометрической емкости ячейки электролита и связана с диэлектрической постоянной материала. При этом R_1 и CPE_1 отвечают объемной составляющей импеданса образца, а R_2 и CPE_2 — зернограничной.

Влияние размера зерен. Чтобы оценить влияние вклада зернограничной составляющей на общую проводимость, сравнили два поликристаллических образца состава $\text{Bi}_4\text{Co}_{0,2}\text{V}_{1,8}\text{O}_{10,7}$, имеющих структуру тетрагонального $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, с разным размером зерен порошка. Размер зерен варьировали при помощи дополнительного отжига порошка при различных температурах. По данным РФА он составил 58 и 154 нм. Плотность спеченных брикетов, определенная методом гидростатического взвешивания с учетом геометрических размеров, соответственно 88 и 83 %. Годографы импеданса имели типичный вид с двумя полукругами. Однако значения общей проводимости для образцов с различным размером кристаллитов отличались примерно на 0,7 порядка, при этом большие значения проводимости имел образец с меньшим размером зерен. Энергия активации проводимости при температуре ниже 490 К составила $\sim 0,50$ эВ с уменьшением значения при уменьшении размера зерен. Эта разница объясняется различной подвижностью носителей заряда при различной микроструктуре образцов.

Аналогичные результаты (две разрешенные и четкие полуокружности, высокочастотная — ВЧ и низкочастотная — НЧ) наблюдались для BiCuVOX_{10} . Размеры зерен спеченных образцов, определенные с помощью электронного микроскопа, составили для отожженных при температурах 993 и 1013 К брикетов 1–5 мкм и 5–10 мкм соответственно. Плотность брикетов в данном случае была высокой ($> 95\%$). На основании значений емкости,

определяемой для каждой полуокружности, ВЧ-окружность отнесена к электропереносу в объеме образца, НЧ — по границам зерен. Более высокие значения проводимости при 423 К также имел образец с меньшим размером зерен. Тем не менее, существенные различия в проводимости образцов с разным размером зерен наблюдались лишь при температуре < 770 К.

Уменьшение ВЧ-полукруга, соответствующего объемной проводимости, для крупнозернистого образца может быть связано с модифицированием внутризеренных (объемных) свойств. Подобный эффект для BICOVOX.10 объясняется с позиций протекания структурной трансформации BICOVOX в более упорядоченное состояние после обработки при 723 К.

Малый размер зерен препятствует такому изменению структуры, или, по крайней мере, сильно затормаживает его кинетику. Для образцов BIFEVOX, полученных по растворным технологиям и имеющих меньший, по сравнению с твердофазными способами синтеза, размер зерна, также наблюдается сдвиг годографов в область высоких частот и уменьшение радиуса полукруга, отвечающего переносу по границам зерен. Значения общей проводимости образцов, полученных через жидкие прекурсоры, в данном случае выше на 0,5–1 порядок во всем исследованном температурном интервале.

Корреляция между размерами зерен в брикете и величиной зернограницной составляющей импеданса показана на примере композитных материалов на основе BICUVOX. Добавление небольшого количества (0,5–1 мол. %) стабилизированного оксида циркония (3Y–TZP) эффективно подавляет рост зерен при термической обработке, что приводит к улучшению механических свойств материала. Методами РФА и электронной микроскопии было доказано, что оксид циркония располагается по границам зерен, не входя в кристаллическую структуру $\gamma\text{-Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$ матричного соединения. Выяснилось, что добавка 3Y-TZP не оказывает какого-либо влияния на объемную проводимость, а именно на положение и размер высокочастотного полукруга на годографе импеданса. Однако увеличение содержания 3Y-TZP в композитном материале приводит к заметному увеличению общего сопротивления границ зерен. На годографах

это сопровождается увеличением радиуса полукруга на средних частотах, соответствующего импедансу границ зерен.

Влияние активности кислорода. Изменение годографов импеданса в зависимости от парциального давления кислорода на примере $\text{Bi}_4\text{V}_{1,6}\text{Nb}_{0,4}\text{O}_{11}$ при температуре 1073 К представлено на рис. 75. При понижении активности кислорода характер изменения годографов аналогичен таковому, наблюдаемому при понижении температуры, а сами годографы могут быть описаны предложенными выше типичными эквивалентными схемами.

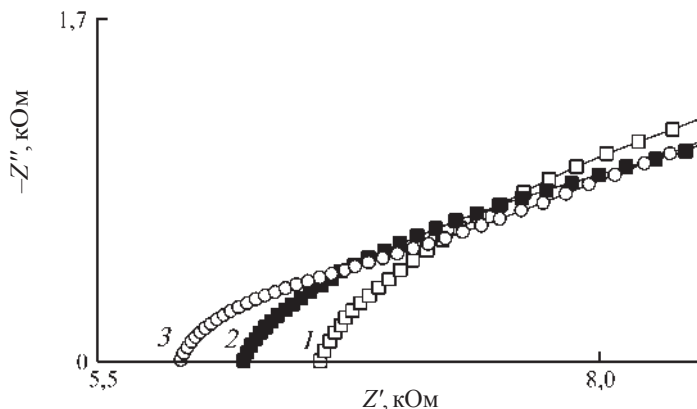


Рис. 75. Изменение вида годографа импеданса ячейки $\text{Pt}/\text{Bi}_4\text{V}_{1,6}\text{Nb}_{0,4}\text{O}_{11}/\text{Pt}$ в зависимости от парциального давления кислорода $\lg P_{\text{O}_2} \times 10^{-5}$ (Па) при 1073 К: $-0,67$ (1); -1 (2); $-2,5$ (3) [6]

Таким образом, с понижением P_{O_2} на годографе начинает проявляться полукруг, связанный с межзеренными эффектами при электропереносе. Аналогичные результаты получены для семейств BIFEVOX, BICUTIVOX, BICUVOX и BICOVOX. Например, для BICOVOX.10 характерно незначительное увеличение энергии активации межзеренной проводимости, что свидетельствует о существенной проводимости по границам зерен в низкотемпературном диапазоне.

Влияние состава. Очевидно, что состав твердых растворов (как качественный, так и количественный) оказывает заметное

влияние на его проводящие характеристики. В качестве примера на рис. 76 приведены годографы импеданса для твердого раствора с двойным замещением состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-x}$ при различном содержании допантов.

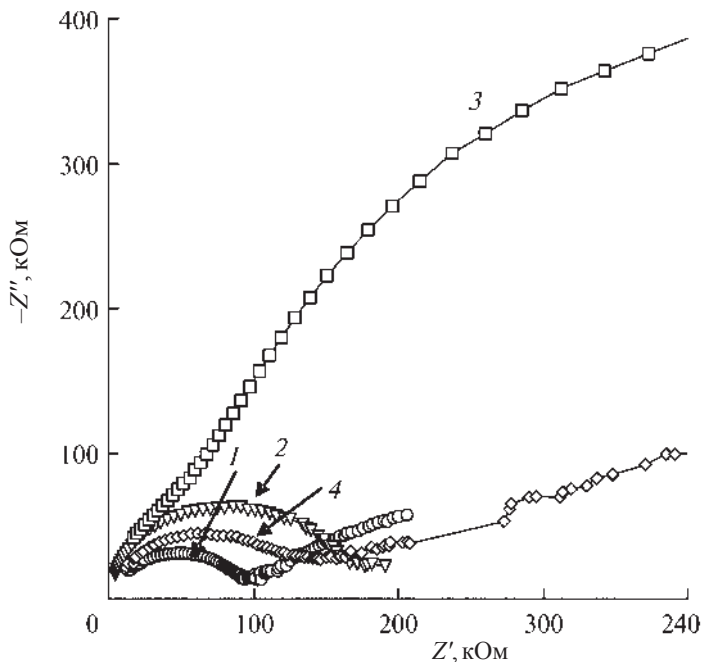


Рис. 76. Годографы импеданса ячеек с $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Cu}_{x/2}\text{Ti}_{x/2}\text{O}_{11-x}$ и платиновыми электродами при 623 К:

1 — $x = 0,025$; 2 — $x = 0,05$; 3 — $x = 0,075$; 4 — $x = 0,125$ [6]

Можно увидеть не только сдвиг годографа с изменением содержания допанта, но и изменение радиуса высокочастотного полукруга. Для твердых растворов BIMEVOX характерным является увеличение общей проводимости при увеличении содержания допанта до определенного уровня с дальнейшим ее уменьшением. В случае BICUTIVOX наибольшей проводимостью обладает образец с $x = 0,075$. Можно отметить аналогичные результаты для BICUVOX при $x = 0,15$, для BIGEVOX — 0,3, для

BIFEVOX — 0,05. Существует предположение, что при определенном содержании допанта образуется наибольшее количество атомных дефектов, что приводит к увеличению проводимости по кислороду. При большей концентрации допанта происходит взаимодействие дефектов с образованием комплексов, что приводит к уменьшению проводимости.

Характеристики системы электролит — электрод. Для эффективного функционирования электрохимических устройств необходимо, чтобы электроды были совместимы с материалом твердого электролита по механическим, физическим и электрохимическим характеристикам. Импедансные исследования позволяют оценить свойства трехфазной границы, так как диффузия газа, процессы сорбции-десорбции кислорода на поверхности электрода и передача заряда на трехфазной границе являются составляющими всего процесса восстановления кислорода. Авторами многих исследований было установлено, что сложные оксиды семейства BIMEVOX проявляют склонность к взаимодействию с материалом электрода, что отрицательно сказывается на работе элемента. В частности, при длительной работе происходит взаимодействие с платиновыми электродами, в меньшей степени — с золотыми, серебряные же электроды в течение нескольких циклов работы полностью растворяются или поглощаются электролитом, что приводит к замыканию цепи. Кроме того, золотые электроды не выдерживают работы при высоких температурах.

В качестве альтернативы предлагаются различные сложнооксидные материалы, например, на основе рутената висмута со структурой пирохлора состава $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ (BRO). В качестве электролита исследовались твердые растворы BICOVOX.10, BICUVOX.10 и BIZNVOX.10. Методом РФА авторами доказано, что материалы электрода и электролита не взаимодействуют при отжиге при 1073 К в течение 12 ч. Кроме того, структура индивидуальных фаз при такой обработке не изменяется. Годографы импеданса всех исследованных составов имеют типичный вид, состоящий из полукружностей, которые на эквивалентной схеме описываются

элементами Войта ($R//CPE$), соответствующими вкладам объемной, зернограницной или примесной проводимости. Интересно отметить, что для системы оксида висмута, допированного иттрием или эрбием с аналогичными электродами из BRO, вклад зернограницной составляющей сильно подавляется ростом зерен и высокой ионной проводимостью границ зерен.

Поведение системы, содержащей твердый раствор BIMEVOX в качестве электролита, совершенно иное. Несмотря на небольшой предполагаемый вклад зернограницной составляющей (размер зерен около 10 мкм), на годографах прорисовывались как высокочастотный полукруг ($f > 0,1$ МГц), отвечающий объемной ионной проводимости, так и небольшой полукруг на средних частотах (около 10 кГц), связанный с границами зерен или другими дополнительными границами раздела. Тем не менее, разделить вклады не удалось в связи с сильным взаимным наложением полукругов на годографах. Проводимость образцов BIMEVOX с электродами из BRO оказалась несколько ниже, чем с платиновыми электродами. Другими предложенными для BIMEVOX материалами для электродов являются перовскитоподобные оксиды $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, $La_{1-x}Co_xMnO_3$.

Наши исследования на примере твердого раствора с двойным замещением BICUTIVOX показывают, что использование электродов на основе допированного кобальтита лантана позволяет изменить свойства границы раздела электрод — электролит. Для системы с кобальтитом лантана на годографе при умеренных температурах виден один деформированный полукруг, который выходит из нуля координат (при экстраполяции на высокую частоту) и соответствует объемной проводимости. Однако на низкочастотной стороне этого полукруга имеется отклонение от идеальной формы, что, вероятно, говорит о наличии вклада в импеданс границ зерен, который, тем не менее, выделить не удастся (рис. 77). На низкой частоте, как обычно, присутствует линия, отвечающая процессам, происходящим на электродах. При использовании платиновых электродов низкочастотный полукруг проявляется более четко (рис. 78).

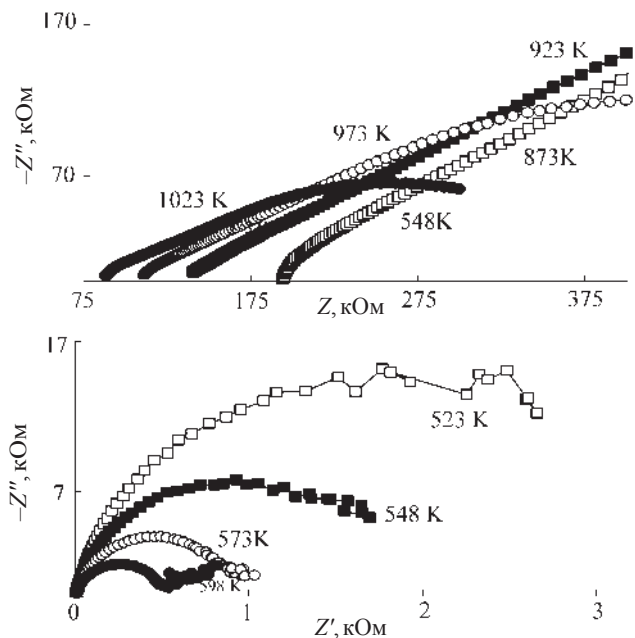


Рис. 77. Типичные годографы импеданса твердого раствора с двойным замещением $\text{Bi}_4\text{V}_{1.95}\text{Cu}_{0.025}\text{Ti}_{0.025}\text{O}_{10.95}$ с электродами из $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$ в разных температурных интервалах [6]

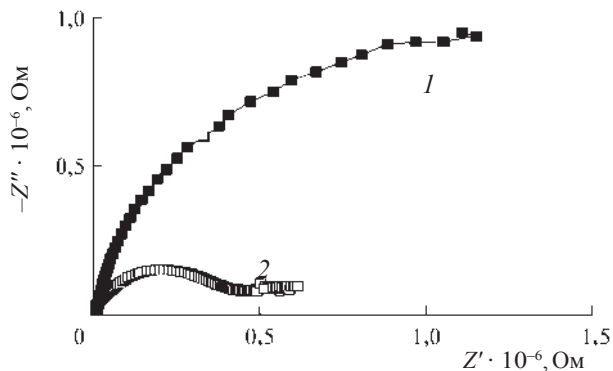


Рис. 78. Типичные годографы импеданса твердого раствора с двойным замещением BiCuTiVOX ($x = 0.3$) при 573 K с электродами:

1 — из $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{CoO}_3$; 2 — из Pt [6]

Исследование проводимости монокристаллических образцов. Для монокристаллов BIMEVOX, имеющих кристаллическую слоистую структуру, характерна анизотропия свойств. Поэтому измерения проводимости производят параллельно кристаллографическим плоскостям, содержащим структурные вакансии в кислородной подрешетке. Например, при исследовании монокристаллов на примере BICUVOX.10 вид годографов для монокристаллических образцов остается неизменным по сравнению с поликристаллами, за исключением полукруга, отвечающего зернограничной составляющей импеданса. Например, на годографе при 651,5 К виден отчетливый полукруг, отвечающей объемной составляющей, и электродный «хвост». При 653 К на годографе прорисовывается лишь деформированный полукруг, отвечающий электродным процессам, и значение Z' в точке пересечения его с осью абсцисс соответствует значению объемного сопротивления. Такое различие в годографах при небольшом градиенте температуры можно связать с характерным для BIMEVOX фазовым переходом типа порядок — беспорядок и, соответственно, с различной величиной проводимости получающихся модификаций.

Можно привести еще множество примеров подобного рода, из чего следует, что импедансная спектроскопия играет в современных электрохимических исследованиях колоссальную роль, а ее возможности с появлением современной аппаратуры возрастают многократно. Однако всегда необходимо принимать во внимание исключительную сложность исследуемых систем и самые разнообразные отклики в зависимости от природы образца и совокупности параметров эксперимента.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Секушин Н. А. Свойства диффузионных импедансов Варбурга и Гершера в области низких частот // Изв. Коми научного центра УрО РАН. 2010. Т. 4, № 4. С. 22–26.
2. Boukamp B. A., Bouwmeester H. J. M. Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics // Solid State Ionics. 2003. Vol. 157. P. 29–33.

3. SOFC-anodes, proof for a finite-length type Gerischer impedance? / B. A. Boukamp, M. Verbraeken, D. H. A. Blank, P. Holtappels // *Solid State Ionics*. 2006. Vol. 177. P. 2539–2541

4. *Irvin J. T. S., Sinclair D. C., West A. R.* Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy // *Advanced Materials*. 1990. Vol. 2, Nr 3. P. 132–138.

5. Grain-sized influence on the phase transition of $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$: a X-ray diffraction and impedance spectroscopy study / F. C. Fonseca, M. C. Steil, R. N. Vannier et al. // *Solid State Ionics*. 2001. Vol. 140. P. 161–171.

6. Импедансная спектроскопия оксидной керамики общего состава $\text{Bi}_4\text{V}_{2-x}\text{Me}_x\text{O}_{11-\delta}$ / Е. С. Буянова, Ю. В. Емельянова, М. В. Морозова, Р. Р. Шафигина, В. М. Жуковский // *Электрохимия*. 2010. Т. 46, № 7. С. 810–816.

ГЛАВА 5. ИЗМЕРЕНИЕ ИМПЕДАНСА

При выполнении любых измерений на переменном токе (для него широко используется обозначение *а. с.*), необходимо принимать во внимание ряд важных факторов:

1. Частоту 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.

2. Линейность.

Если принять во внимание, что скорости элементарных стадий экспоненциально зависят от потенциала, то электрохимические процессы по определению нелинейны. Между тем все наиболее развитые теории *а. с.* 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 (для керамических образцов — 150–200 мВ).* 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, осциллограф.

3. Гипотетические предпосылки измерения импеданса:

- *стационарность*: объект не изменяется со временем, т. е. результат измерения не зависит от момента измерения. Данное

требование распространяется на весь диапазон частот измерения. Простым практическим способом проверки стационарности является проведение двух последовательных импедансных измерений при абсолютно одинаковых частотных и прочих условиях;

- *причинность*: сигналы на входе и выходе находятся в полной причинно-следственной связи, т. е. сигнал на выходе является результатом *только* сигнала на входе и отсутствует до подачи сигнала на входе;

- *отсутствие эффекта памяти*. Это требование означает, что объект «не запоминает» историю эксперимента. Другими словами, полученный результат не должен зависеть от последовательности измерения;

- *одномерность*. В соответствии с этим требованием система должна иметь только один вход и один выход. Чтобы достичь этого, необходимо поддерживать постоянными все остальные параметры (температуру, концентрацию, рН для растворов и др.) путем пассивного или активного кондиционирования.

4. Ложные сигналы.

Известно, что техника *а. с.* склонна к формированию ложных эффектов в результате нарушения режимов измерений [1]. Любой компонент любой цепи не является чисто активным или чисто реактивным, он всегда является комбинацией этих элементов импеданса. В результате все реальные (не идеальные) устройства имеют паразитные составляющие: паразитную емкость в резисторах, паразитное сопротивление в конденсаторах, паразитную емкость в катушках индуктивности и т. д. Естественно, что доля этих составляющих отличается у разных по природе или по способу получения материалов, что в результате влияет на точность, с которой можно определить сопротивление, емкость и индуктивность элемента. В реальных элементах содержится значительная доля паразитных составляющих. Если рассматривать элемент как комбинацию своего номинального значения и паразитных составляющих, его можно представить в виде комплексной цепи как комбинацию различных электрических элементов (рис. 79).

Паразитная емкость между заземлением и непосредственно подводящими проводами, а также самоиндукция проводников внутри ячейки всегда будут оставаться проблемами при очень высоких частотах.

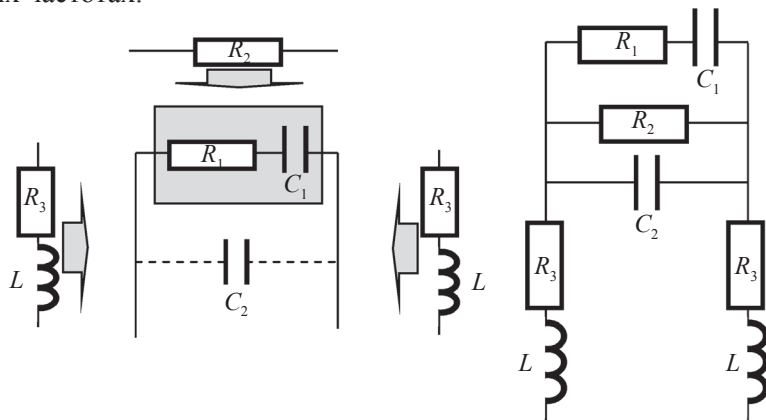


Рис. 79. Компонент электрической цепи (резистор) с паразитными составляющими, представленный в виде эквивалентной электрической цепи [1]

Для исключения данного фактора необходимо более тщательное конструирование ячейки:

- 1) рабочий электрод и электрод сравнения должны быть расположены симметрично, чтобы обеспечивать однородное распределение тока;
- 2) если эксперимент выполняется с жидкими электролитами, капилляры должны быть размещены близко, но не слишком плотно к рабочему электроду;
- 3) электрод сравнения должен обладать предельно низким сопротивлением и быть буферирован входным импедансным усилителем, присоединенным короткими проводниками, чтобы минимизировать RC — временную константу цепи сравнения;
- 4) тщательное экранирование ячейки и измерительной цепи всегда будет необходимым для снижения всех перечисленных видов помех до приемлемого уровня (от внешних наводок).

5. Истинные, эффективные и измеряемые величины.

Перед проведением измерений необходимо понять взаимосвязь и соотношение между истинными, эффективными и измеряемыми значениями величин.

Истинное значение — это значение компонента электрической цепи (резистора, катушки индуктивности или конденсатора), не включая паразитных составляющих. В большинстве случаев истинное значение можно определить как математическое соотношение, включающее физический состав компонента.

В реальных условиях имеют лишь научное, теоретическое значение. *Эффективное значение* также включает в себя паразитные составляющие, является алгебраической суммой действительного и реактивного векторов компонента, а следовательно, является частотно зависимым.

Измеряемая величина — значение, получаемое с помощью измерительного устройства. Оно включает в себя, кроме описанных выше составляющих, также неустраняемые потери и неточности измерителя. Измеряемые величины всегда содержат дополнительные ошибки по сравнению с истинными и эффективными значениями. Кроме того, они часто не воспроизводятся в точности от одного измерения к другому, разница зависит от числа учитываемых факторов. Сравнение степени близости измеряемого значения и эффективного при определенном наборе условий измерения позволяет судить о качестве измерений.

Эффективное значение измеряемой величины — это то, что нам необходимо определить, и цель измерений заключается в том, чтобы измеренное значение было как можно ближе к эффективному (рис. 80).

Способы измерения импеданса

В настоящее время существует множество способов реализации измерения импеданса, каждый из которых обладает рядом достоинств и недостатков. Выбор зависит от конкретных условий и требований к измерениям, в частности, от частотной области, диапазона измерения, точности измерения и простоты проведения эксперимента. При этом исследователь вынужден идти

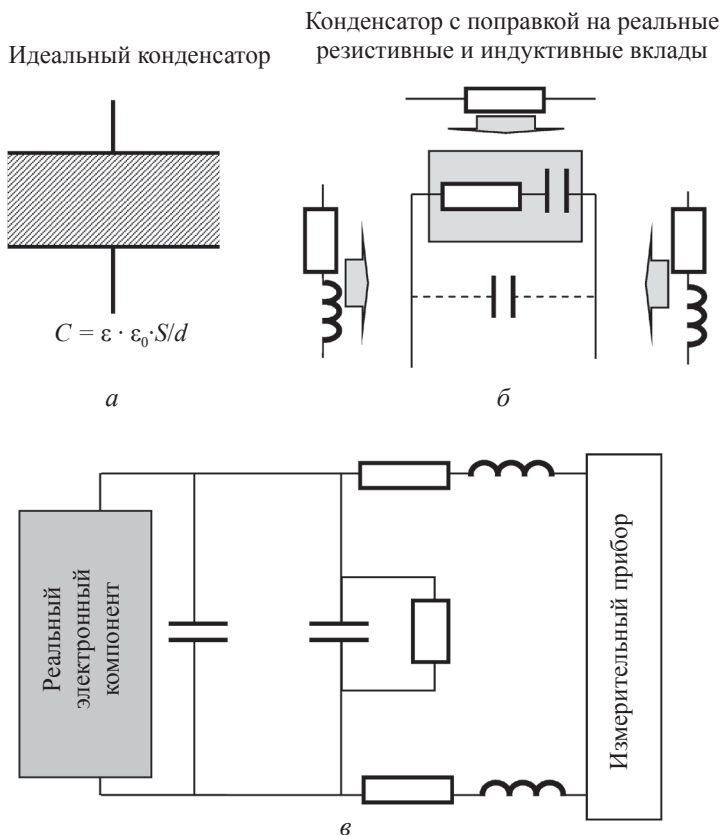


Рис. 80. Взаимосвязь между истинным (а), эффективным (б) и измеренным (в) значениями [1]

на компромисс, так как в одном методе невозможно совместить все возможности. Несколько типов измерительных инструментов, которые пригодны для измерения электрохимического импеданса, кратко описаны ниже. При частотах ниже 10^7 – 10^8 Гц широко применяются различные мосты. Раньше использовали мосты, уравниваемые вручную (мост Уитстона, мост Шеринга), но современные приборы управляются компьютерами и являются автобалансирующими.

Мост Уитстона

Мост Уитстона представляет собой схему, применяемую для сравнения некоторого неизвестного сопротивления R_x с известным сопротивлением R_0 . Схема моста приведена на рис. 81. Четыре плеча моста Уитстона AB , BC , AD и DC представляют собой сопротивления R_x , R_0 , R_1 и R_2 соответственно. В диагональ BD включается гальванометр, а в диагональ AC подсоединяется источник питания. В общем случае ток от источника ε будет протекать по всем участкам цепи, в том числе и через гальванометр G .

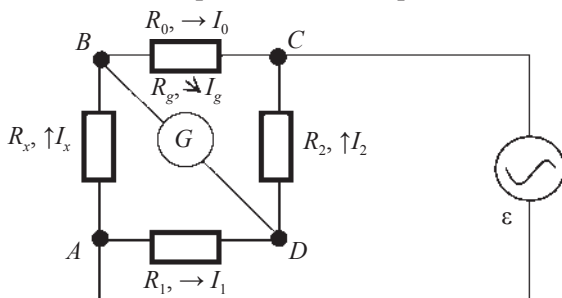


Рис. 81. Простейший мост Уитстона для измерений R и C

С помощью описанной процедуры определяют значения R и C , которые соединены в различных комбинациях и ведут себя как электрохимическая ячейка при частотных измерениях. Импеданс снимается как функция от частоты переменного тока. Параметры R и C должны уравниваться одновременно, что для моста простейшей формы — медленный процесс. Поэтому метод применим только для статичных или очень медленно изменяющихся систем.

Применение компенсационного метода при измерениях импеданса подразумевает использование простой двухконтактной ячейки.

Однако это означает, что всегда измеряется общий импеданс ячейки, т. е. импеданс исследуемого образца *плюс* импеданс рабочего электрода, импеданс противоэлектрода, импеданс токоподводов. 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 противозэлектрода. 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.

В современной практике для измерения импеданса в основном используются замкнутые усилители или анализаторы частотного отклика, которые быстрее работают и более удобны в использовании, чем мосты переменного тока.

Резонансный метод (метод подстройки)

В данном методе (рис. 82) осуществляют подстройку с помощью конденсатора переменной емкости C с целью уравнивания цепи (приведения в резонанс).

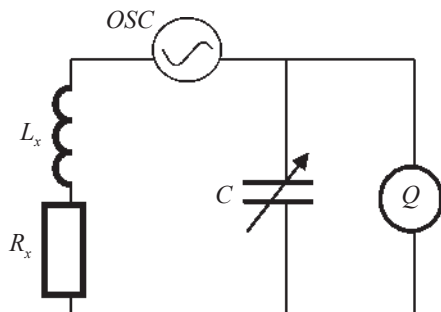


Рис. 82. Схема резонансного метода [1]

Неизвестные параметры L_x и R_x определяются из рабочей частоты и значений C и Q . Величина Q измеряется непосредственно с помощью вольтметра, подключенного параллельно переменному конденсатору. В силу того, что потери при таком методе измерений очень незначительны, можно измерять Q до значений 1000.

I-V метод

Метод может быть реализован в частотной области 10 кГц–100 МГц или в радиочастотном варианте 1 МГц–3 ГГц (рис. 83–84). Неизвестный импеданс Z_x рассчитывается из известных величин напряжения и силы тока. Сила тока известна из показаний вольтметра, подключенного параллельно с резистором с точно известным малым сопротивлением.

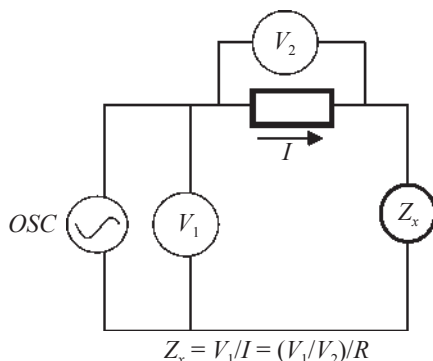


Рис. 83. Схема I-V метода [1]

Хотя методы RF I-V и I-V основаны на одном принципе, практически они осуществляются по-разному. При реализации метода RF I-V используется измерительная цепь с подобранным сопротивлением (50 Ом) и прецизионный коаксиальный порт для работы на высоких частотах. Используют два различных типа расположения вольтметра и амперметра, которые применяют для измерений низких и высоких значений импеданса.

Импеданс тестируемого устройства (ТУ) рассчитывают из измеренных значений напряжения и силы тока, как показано на рис. 84. Сила тока, который протекает через ТУ, рассчитывается

из значения падения напряжения на низкоомном резисторе. На практике используют трансформатор с низкими потерями вместо такого резистора. Однако его использование ограничивает область используемых рабочих частот с нижней стороны.

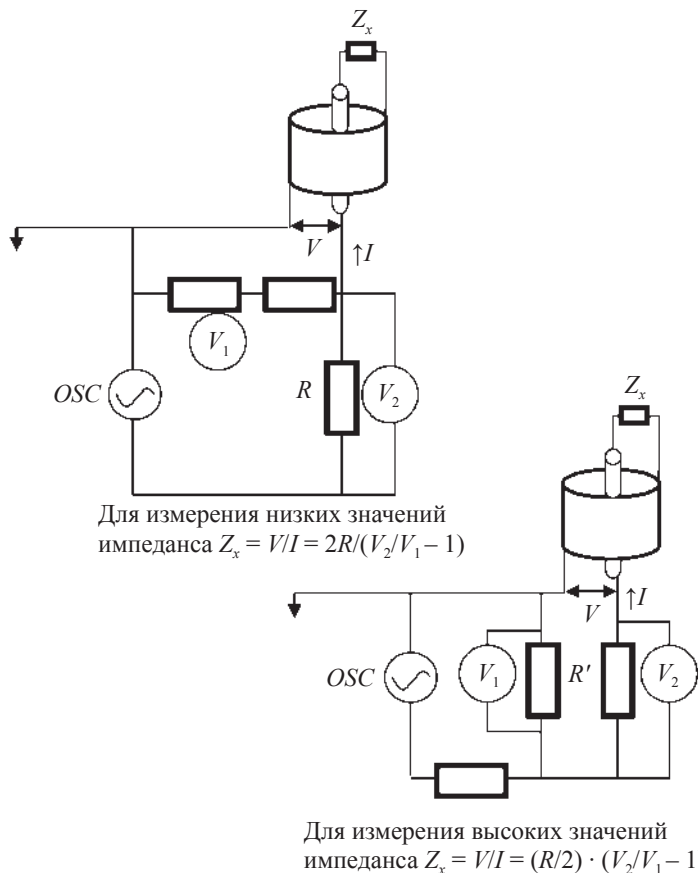


Рис. 84. Схема радиочастотного RF I-V метода для измерений низких и высоких значений импеданса [1]

Метод сетевого анализа

В данном методе определяют коэффициент отражения из соотношения набегающего сигнала к отраженному. Для детектирования

отраженного сигнала используют направленный ответвитель или мостик и сетевой анализатор для подвода и измерения сигналов (рис. 85). Из-за того, что в таком методе измеряется отраженный сигнал, он оказывается неприменим в высокочастотном диапазоне.

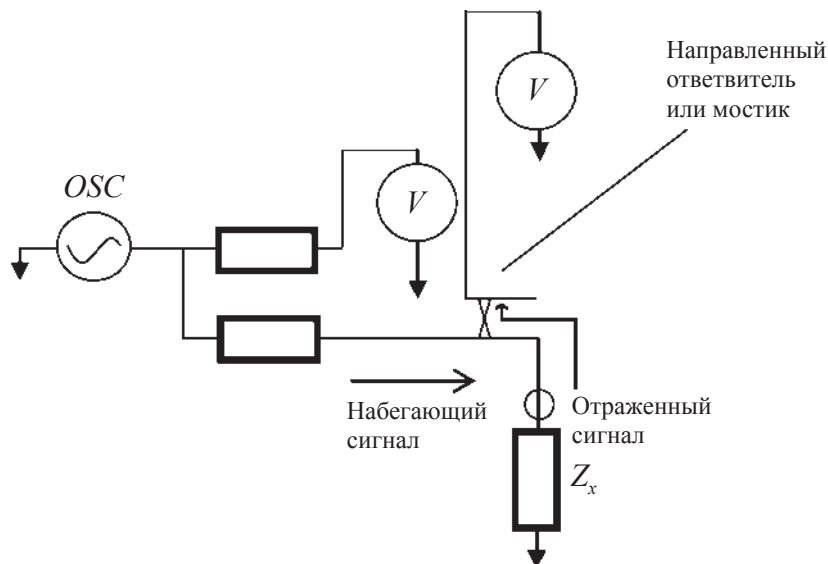


Рис. 85. Схема метода сетевого анализа [1]

Метод автобалансировочного моста

В данном методе ток, протекающий через ТУ, протекает также через резистор R . В точке L поддерживается нулевой потенциал (его называют «виртуальным заземлением»), так как ток, протекающий через резистор R , уравнивается током, протекающим через ТУ с помощью I-V конвертера-усилителя. Импеданс ТУ измеряют на верхней клемме параллельно R (рис. 86).

На практике в различных устройствах конфигурация используемого автобалансировочного моста несколько отличается. В обычных RLC -метрах, работающих при низких частотах, обычно < 100 кГц, использованы простые операционные усилители для I-V конвертера. У этого типа приборов невысокая точность

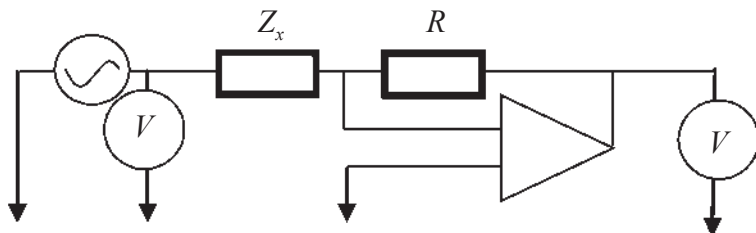


Рис. 86. Схема метода автобалансирующего моста [1]

измерений на высоких частотах из-за наличия пределов в работе усилителя. В RLC -метрах и анализаторах импеданса, работающих в широком диапазоне частот, используются I-V конвертеры, состоящие из сложного детектора нуля, фазового детектора, интегратора (контурный фильтр) и векторного модулятора для обеспечения высокой точности измерений в широком диапазоне частот (более 1 МГц). Такое устройство корректно работает до частот около 100 МГц.

В табл. 5.1 приведены достоинства и недостатки описанных методов.

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

Последовательно рассмотрим возможные варианты:

а) два электрода, четыре зонда. Рабочий электрод, противоэлектрод и оба электрода сравнения 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 и рабочий электрод сравнения расположены на одной из торцевых поверхностей образца, противоэлектрод — на другой торцевой поверхности. Противоэлектрод сравнения помещен на некотором расстоянии от нее

Таблица 5.1

Методы измерения импеданса

Метод	Преимущества	Недостатки	Частотный диапазон	Применение
Мостовой	Высокая точность. Широкий диапазон рабочих частот благодаря использованию различных типов мостов. Низкая стоимость	Необходимость ручной балансировки моста. Узкий диапазон рабочих частот при использовании конкретного типа моста	От постоянного тока до 300 МГц	Обычные лабораторные исследования
Резонансный	Высокая точность определения Q до высоких значений	Необходимость в настройке для достижения резонанса. Невысокая точность измерения импеданса	10 кГц–70 МГц	Измерение импеданса с высокими значениями Q
I-V	Использование заземленных устройств. Метод пригоден для исследовательских задач	Диапазон рабочих частот ограничен типом используемого трансформатора	10 кГц–100 МГц	Использование заземленных устройств
RF (радиочастотный) I-V	Высокая точность и широкий диапазон измерений импеданса при высоких частотах	Диапазон рабочих частот ограничен типом используемого трансформатора	1 МГц–3 ГГц	Определение значений RF -компонент

Окончание табл. 5.1

Метод	Преимущества	Недостатки	Частотный диапазон	Применение
Метод сетевого анализа	Широкий диапазон рабочих частот. Высокая точность измерений даже в случае, когда измеряемый импеданс сопоставим с характеристическим импедансом	Необходима перекалибровка при смене частоты. Узкий диапазон рабочих частот	300 кГц и выше	Определение значений RF-компонент
Метод автотрансформаторного моста	Широкая область рабочих частот. Высокая точность измерений в широком диапазоне частот. Использование заземленных устройств	Недоступны высокие частоты	20 Гц–110 МГц	Измерение значений общих параметров

(достаточно 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 противоелектрода сравнения) и импеданс только одной границы раздела электрод — электролит;

в) четырехзондовый метод. Рабочий электрод расположен на торцевой поверхности образца, рабочий электрод сравнения — на некотором расстоянии от нее; противоелектрод — на другой торцевой поверхности образца, а противоелектрод сравнения — 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.

Анализ инструментальных ошибок

При исследовании импеданса необходимо проводить анализ и, по возможности, исправление ошибок измерения, возникающих при пользовании измерительными инструментами: электрохимической ячейкой, соединительными проводами, усилителями, шунтовыми сопротивлениями. Эти оценки существенны как в среднечастотном диапазоне, так и в области высоких частот, где инструментальные ошибки значительно возрастают. Рассмотрим основные виды ошибок:

1. Собственная индуктивность.

В измеряемом эквивалентном импедансе электрохимического объекта всегда участвует собственная индуктивность электрохимической ячейки, определяемая средней эффективной линией тока в цепи: исследуемый электрод/электролит/электрод сравнения даже в случаях, когда влияние индуктивности соединительных проводов полностью устранено. Влияние индуктивности особенно

сильно при высоких частотах. При этом понятие «высокие» имеет относительный характер и зависит от величины адмиттанса объекта.

2. Соединительные провода.

Провода, соединяющие измерительную ячейку с измерительной аппаратурой, вносят свой вклад в измеряемый импеданс. Основные подходы для устранения этого источника ошибок имеют инструментальный характер: применение четырехзондовых схем измерения с отдельными проводами для тока и напряжения; экранировка проводов; установка предусилителей в непосредственной близости к ячейке.

Если эти меры не применены или являются неполноценными, то необходимо ошибки, порожденные соединительными проводами, исправить численно на этапе предварительной обработки данных.

Для низкоомных объектов преобладает ошибка, обусловленная аддитивным импедансом, значение которого можно оценить при измерении в режиме короткого замыкания (без ячейки) и после этого вычесть из измеренного импеданса. Для высокоомных систем ошибка возникает от аддитивного адмиттанса, в отношении которого можно использовать аналогичный подход.

3. Входные импедансы.

Обычно входные иммиттансы измерительных усилителей, используемых в импедансометрии (входные импедансы усилителей напряжения и адмиттансы преобразователей тока), достаточно высоки. Однако в области средних и высоких частот величины входных иммиттансов изменяются существенно, и их значения снижаются, причем прежде всего начинают проявляться фазовые искажения.

Порожденные этими факторами ошибки следует учитывать при проведении как измерений на высокоомных объектах, так и при измерениях тока через объект с использованием преобразователя ток — напряжение.

4. Передаточные функции измерительной системы.

Система измерения импеданса, состоящая из каналов тока и напряжения, имеет собственные передаточные функции, которые

тоже частотно-зависимые. Отклонения этих функций от их заданных идеальных значений приводят как к постоянноточковым, так и к частотным ошибкам. Обычно эти ошибки нормированы производителем измерительного потенциостата в определенных частотно-зависимых пределах.

5. Калибрование измерительного тракта.

Решение данной проблемы можно получить при полной калибровке измерительного тракта, т. е. путем калибровочных измерений на эталонной эквивалентной ячейке. Эталонная ячейка должна быть составлена из максимально «безиндуктивных» сопротивлений и из «безиндуктивных» емкостей с минимальным значением потерь.

В области низких и инфранизких частот ошибки измерения обусловлены нестационарностью объекта и возрастают с уменьшением частоты.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. The Impedance Measurement Handbook. A Guide to Measurement Technology and Techniques. Agilent Technologies Co. Ltd., 2006.

СПИСОК РЕКОМЕНДУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

Вест А. Р. Химия твердого тела : теория и приложения : в 2 ч. / А. Р. Вест ; пер. с англ. А. Р. Кауля, И. Б. Куценка ; под ред. Ю. Д. Третьякова. — М. : Мир, 1988. — Ч. 2. — 1988. — 334 с.

Дамаскин Б. Б. Электрохимия : учебник для вузов / Б. Б. Дамаскин, О. А. Петрий, Г. А. Цирлина ; [ред. Л. И. Галицкая]. — 2-е изд., испр. и перераб. — М. : Химия ; КолосС, 2006. — 670 с.

Детлаф А. А. Курс физики : учеб. пособие для студентов вузов / А. А. Детлаф, Б. М. Яворский. — 8-е изд., стер. — М. : Академия, 2009. — 720 с. (Сер. Высшее профессиональное образование).

Иванов-Шниц А. К. Ионика твердого тела : [в 2 т.] / А. К. Иванов-Шниц, И. В. Мурин ; С.-Петерб. гос. ун-т, Ин-т кристаллографии РАН. — СПб. : Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2000. — Т. 1. — 616 с.

Коровин Н. В. Топливные элементы и электрохимические энергоустановки / Н. В. Коровин. — М. : Изд-во МЭИ, 2005. — 280 с.

Кухлинг Х. Справочник по физике / Х. Кухлинг ; пер. с нем. под ред. Е. М. Лейкина. — М. : Мир, 1982. — 519 с.

Левченко А. В. Использование импедансной спектроскопии для исследования твердоэлектrolитных систем : метод. разработка к практикуму по ионике твердого тела / А. В. Левченко, А. Е. Укше. — Черноголовка : Институт проблем химической физики РАН ; НОЦ ИПХФ РАН, 2011. — 34 с.

Савельев И. В. Курс общей физики : [учеб. пособие для вузов] : в 5 кн. Кн. 2 : Электричество и магнетизм / И. В. Савельев. — М. : Астрель ; АСТ, 2003. — 336 с.

Третьяков Ю. Д. Введение в химию твердофазных материалов : учеб. пособие для студентов вузов, обучающихся по направлению подготовки «Химия, физика и механика материала» / Ю. Д. Третьяков, В. И. Путляев ; Моск. гос. ун-т им. М. В. Ломоносова. — М. : Изд-во Моск. ун-та ; Наука, 2006. — 400 с. — (Сер. Классический университетский учебник).

Трофимова Т. И. Курс физики : учеб. пособие для вузов / Т. И. Трофимова. — 18-е изд., стереотип. — М. : Академия, 2010. — 557 с. — (Сер. Высшее профессиональное образование).

Уваров Н. Ф. Композиционные твердые электролиты : [монография] / Н. Ф. Уваров ; Рос. акад. наук, Сиб. отд-ние, Ин-т химии твердого тела и механохимии, М-во образования и науки РФ, Федер. агентство по образованию, Новосиб. гос. ун-т. — Новосибирск : СО РАН, 2008. — 258 с.

Чеботин В. Н. Электрохимия твердых электролитов / В. Н. Чеботин, М. В. Перфильев ; под ред. В. Н. Чеботина. — М. : Химия, 1978. — 312 с.

Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В. В. Елкин. — М. : Наука, 1991. — 328 с.

Элементарный учебник физики : в 3 т. / под ред. Г. С. Ландсберга. — Т. 2 : Электричество и магнетизм. — 13-е изд. — М. : Физматлит, 2006–2009. — 2006. — 478 с.

Macdonald J. R. Impedance Spectroscopy. Theory, Experiment and Applications / J. R. Macdonald ; ed. E. Barsoukov. — 2nd ed. — New Jersey : A John Wiley & Sons, Inc., 2005. — 595 p.

The Impedance Measurement Handbook : A Guide to Measurement Technology and Techniques. — Agilent Technologies Co. Ltd., 2006. — 126 p.

Метод векторных диаграмм (МВД) для вычисления импеданса простых систем

Сущность МВД. Суть метода состоит в том, что значение силы переменных гармонических тока и напряжения обозначаются двумя векторами, при этом:

— длина вектора совпадает с амплитудным (максимальным значением) A_0 ;

— вектор откладывается от начала координат полярной системы.

Тогда его проекция на оси: $A_x = A_0 \cdot \cos\varphi$ и $A_y = A_0 \cdot \sin\varphi$, где φ -фаза — угол, который откладывается от оси x . Если угол изменяется со временем по закону $\omega t + \varphi_0$, то выражения преобразуются в $A_x = A_0 \cdot \cos(\omega t + \varphi_0)$ и $A_y = A_0 \cdot \sin(\omega t + \varphi_0)$ (теперь невооруженным взглядом видно, что мы действительно имеем право обозначить I и U за такие вектора).

Если между векторами, вращающимися с одной частотой, есть постоянный сдвиг фаз $\Delta\varphi$, то мы можем изобразить их в одной системе координат, учитывая угол, который они должны между собой образовывать.

Вектора сил тока, напряжений и сопротивлений можно складывать, используя геометрические правила или складывая их координаты.

Если в схеме несколько элементов, соединенных параллельно и последовательно, то сохраняются законы для простых линейных схем:

— для параллельного соединения: сила тока = сумме сил токов на элементах, напряжение везде равное;

— для последовательного соединения: напряжение = сумме напряжений на всех элементах, сила тока везде одинакова.

Например, для параллельного соединения можно сложить вектора сил тока всех элементов данного соединения по правилу

параллелограмма, получить итоговый вектор, отнести длину вектора напряжения к длине полученного вектора и получить значение импеданса системы.

Однако для этого нужно знать, как будут выглядеть вектора этих отдельных элементов. Рассмотрим вектора элементов электрохимической цепи на примере резисторов, конденсаторов и катушек.

Вектора элементов электрохимической цепи на примере резисторов, конденсаторов и катушек

Активное сопротивление (резистор)

Пусть сила тока на нем изменяется по закону: $I = I_0 \cdot \sin(\omega t)$.

Тогда по закону Ома $U = I \cdot R = I_0 \cdot R \cdot \sin(\omega t) = U_0 \cdot \sin(\omega t)$.

Выводы:

1. $Z_R = U_0/I_0 = R$ во всем диапазоне частот;
 2. Разность фаз между колебаниями напряжения и силой тока равна нулю: $\varphi_0 = 0$ (т. е. они одновременно достигают максимумов);

3. Упомянутая разность фаз между I и U равна нулю, следовательно, угла между векторами нет, они направлены одинаково, длина вектора силы тока — I_0 , длина вектора напряжения — $I_0 R$.

Вектора резистора будут выглядеть так, как показано на рис. 1.

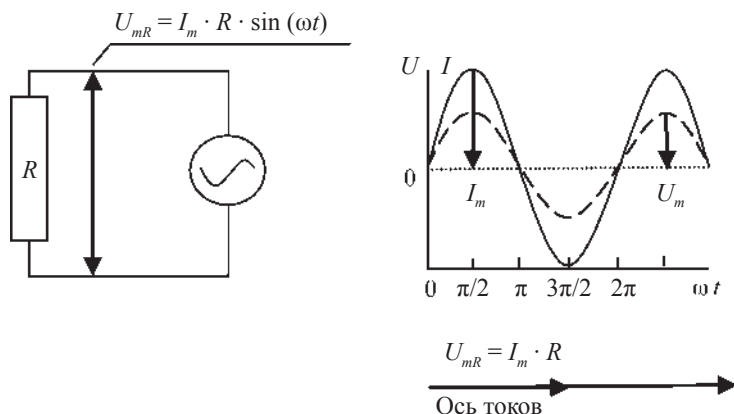


Рис. 1. Вектора резистора

Конденсатор

Приложим силу тока $I = I_0 \cdot \sin(\omega t)$.

Емкость конденсатора C исчисляется по закону: $C = q/U$, где q — заряд пластины конденсатора, т. е. $U = q/C$. Сила тока I — заряд, протекший через объект за единицу времени, т. е. $I = dq/dt$, следовательно,

$$U = (\int I dt)/C = (\int I_0 \cdot \sin \omega t dt)/C = I_0 \cdot (1/\omega) \cdot (-\cos(\omega t))/C = \\ = I_0/(\omega C) \cdot (-\cos(\omega t)) = I_0/(\omega C) \sin(\omega t - \pi/2) = U_0 \sin(\omega t - \pi/2).$$

Выводы:

1. $Z_C = U_0/I_0 = I_0/(\omega C)/(I_0) = 1/\omega C$, т. е. реактивное сопротивление конденсатора зависит от частоты обратно пропорционально;

2. Разность фаз между током и напряжением — $\pi/2$, *напряжение «отстает» от тока по фазе на $\pi/2$.*

ВАЖНО!

Когда вектор 1 «отстает» от вектора 2 на угол ϕ , то в МВД вектор 1 откладывается «вниз», «по часовой стрелке» на угол ϕ относительно вектора 2.

Если вектор 2 «опережает» вектор 1 на некоторый угол θ , то в МВД вектор 2 откладывается «вверх», «против часовой стрелки» на угол θ относительно вектора 1.

Таким образом, упомянутая разность фаз между I и $U = -\pi/2$, т. е. вектор напряжения будет лежать под углом в $\pi/2 = 90^\circ$ к оси токов (по направлению часовой стрелки, т. е. « \rightarrow »), длина вектора силы тока равна I_0 , длина вектора напряжения равна $I_0 \cdot (1/\omega C)$ (рис. 2).

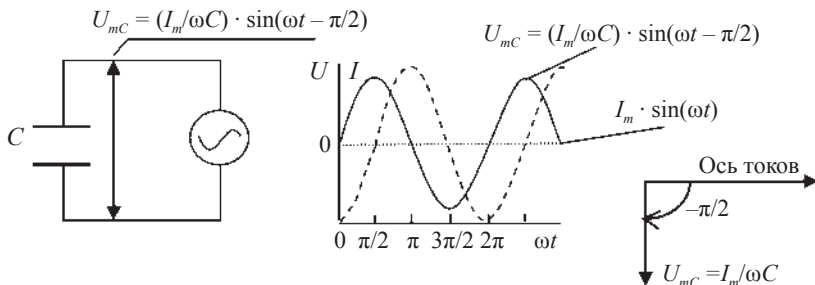


Рис. 2. Вектора конденсатора

Катушка индуктивности

Приложим силу тока $I = I_0 \cdot \sin(\omega t)$. Будем считать, что собственное активное сопротивление катушки пренебрежимо мало. Тогда U определяется значением ЭДС самоиндукции катушки:

$$U = -\varepsilon = L(dI/dt), \text{ т. е. } U = L \cdot (d(I_0 \cdot \sin(\omega t))/dt) = L \cdot (I_0 \cdot \cos(\omega t) \cdot \omega) = \omega L I_0 \cdot \cos(\omega t) = \omega L I_0 \cdot \sin(\omega t + \pi/2) = U_0 \cdot \sin(\omega t + \pi/2).$$

Выводы:

1. $Z_L = U_0/I_0 = \omega L I_0/(I_0) = \omega L$, т. е. реактивное сопротивление катушки индуктивности зависит от частоты прямо пропорционально.

2. Разность фаз между током и напряжением $\pi/2$, напряжение «опережает» ток по фазе на эту величину.

3. Упомянутая разность фаз между I и $U = \pi/2$, т. е. вектор напряжения будет лежать под углом в $\pi/2 = 90^\circ$ к оси токов (против направления часовой стрелки), длина вектора силы тока I_0 , длина вектора напряжения $I_0 \cdot (\omega L)$ (рис. 3).

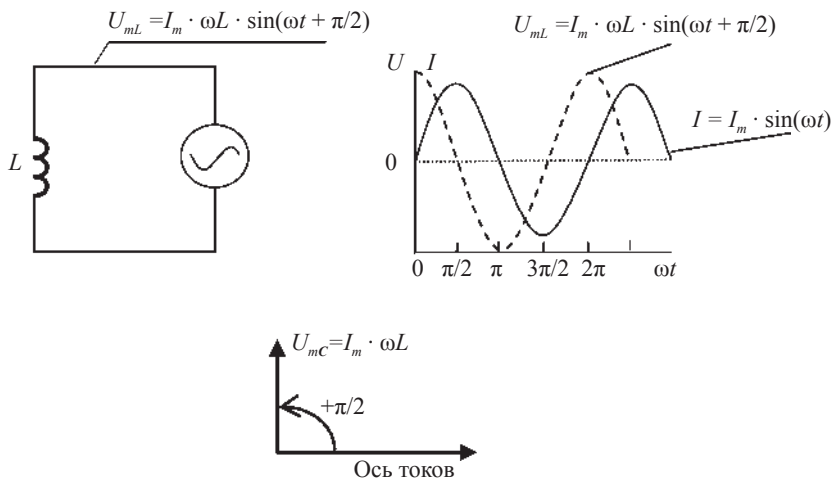


Рис. 3. Вектора катушки индуктивности

Иллюстрация метода векторных диаграмм на конкретных примерах

Во всех случаях нам надо найти модуль импеданса системы Z_0 и фазовый сдвиг ϕ , а для этого определиться, какие параметры в системе мы будем складывать, а какие параметры будут одинаковы для всех элементов.

Напомним, что для *последовательного соединения* одинаковы силы тока (и равны общей силе тока), а величины напряжения складываются в общее значение: $I_{\text{общ}} = I_i$; $U_{\text{общ}} = \sum U_i$.

Для *параллельного соединения* напряжения на всех элементах равны и равны общему напряжению, а величины силы тока складываются в общее значение: $I_{\text{общ}} = \sum I_i$; $U_{\text{общ}} = U_i$.

Последовательное соединение катушки, конденсатора и резистора (рис. 4)

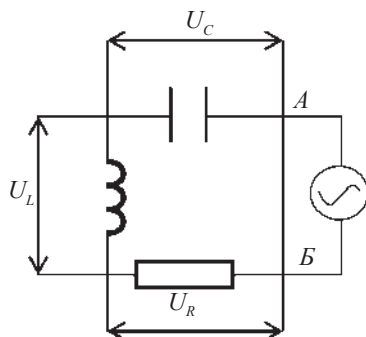


Рис. 4. Последовательное соединение катушки, конденсатора и резистора

Приложим силу тока $I = I_0 \cdot \sin(\omega t)$. Она будет одинакова для всех элементов: I_r , I_c , I_L . Напряжения на элементах будут складываться следующим образом: $U = U_R + U_c + U_L$. Чтобы найти U , изобразим вектора всех трех напряжений на одной диаграмме и сложим их (рис. 5):

$$U = U_R + U_c + U_L;$$

$$U_R = I_0 \cdot R \text{ (это мы вывели в предыдущей части);}$$

$$U_c = I_0 \cdot (1/\omega c) \text{ (это мы вывели в предыдущей части);}$$

$$U_L = I_0 \cdot \omega L.$$

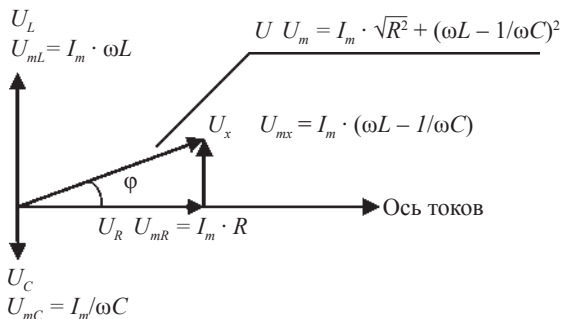


Рис. 5. Вектора напряжения к схеме рис. 4

Когда мы прибавим к получившейся сумме и вектор U_R , то получим суммарный вектор длиной

$U_0 = I_0(R^2 + (\omega L - 1/\omega C)^2)^{0.5}$ (по правилу параллелограмма построили, по теореме Пифагора вычислили).

Таким образом, значение импеданса для данной схемы:

$$Z_0 = U_0/I_0 = (R^2 + (\omega L - 1/\omega C)^2)^{0.5}.$$

Его можно представить как прямоугольный *треугольник сопротивлений* (рис. 6) со сторонами R и $(\omega L - 1/\omega C)$. Несложно показать, что при этом острый угол данного треугольника такой же, как между вектором U_R и вектором суммы $U_c + U_L$.

Один из катетов соответствует при этом активному сопротивлению — R , другой — реактивному.

Тангенс угла сдвига фаз при этом можно вычислить как отношение этих катетов:

$$\begin{aligned} \operatorname{tg} \varphi &= (\omega L - 1/\omega C)/R = \omega L/R - 1/\omega CR, \\ \varphi &= \arctg(\omega L - 1/\omega C)/R. \end{aligned}$$

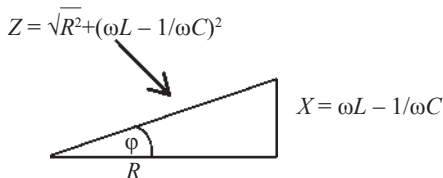


Рис. 6. Треугольник сопротивлений

Теперь, зная Z_0 и φ , мы можем записать выражение для комплексного сопротивления описанной системы.

Например, в алгебраическом виде:

$$Z = Z_0 \cdot \cos\varphi - jZ_0 \cdot \sin\varphi = Z_x - j \cdot Z_y \rightarrow Z = R + j \cdot (\omega L - 1/\omega C).$$

Или в экспоненциальном виде:

$$Z = Z_0 e^{j\omega t} = Z_0 e^{j\varphi} \rightarrow Z = (R^2 + (\omega L - 1/\omega C)^2)^{0,5} \cdot e^{j(\arctg(\omega L - 1/\omega C)/R)}.$$

Параллельное соединение катушки, конденсатора и резистора (рис. 7)

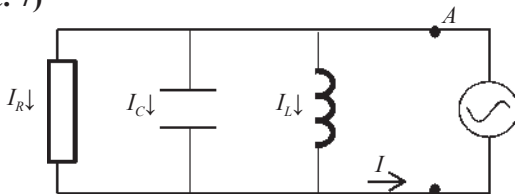


Рис. 7. Параллельное соединение катушки, конденсатора и резистора

В данном случае ток I_0 от источника разделяется на три пучка: I_R , I_C , I_L , поэтому $I = I_R + I_C + I_L$. Напряжение при параллельном соединении такое же, как на входе, и равно U . Поэтому при параллельном соединении строят векторную диаграмму сил тока, откладывая ее на оси напряжения (рис. 8).

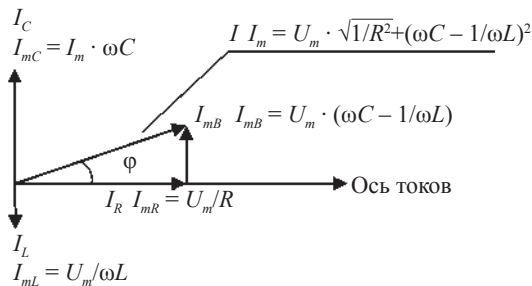


Рис. 8. Векторная диаграмма сил тока

На данной диаграмме длина вектора силы тока на конденсаторе $I_C = U_0/Z_C = U_0/(1/\omega C) = U_0 \cdot \omega C$; на катушке: $I_L = U_0/Z_L = U_0/(\omega L)$; на резисторе $I_R = U_0/Z_R = U_0/R$.

Аналогично предыдущему случаю проводим сложение и получаем, что

$I_0 = U_0 \cdot (1/R^2 + (\omega C - 1/\omega L)^2)^{0.5}$ — значение импеданса;

$Z_0 = U_0/I_0 = (1/R^2 + (\omega C - 1/\omega L)^2)^{-0.5}$ — адмиттанса;

$Y = I/U_0 = (1/R^2 + (\omega C - 1/\omega L)^2)^{+0.5}$.

Также мы можем построить треугольник проводимости (т. е. адмиттанса (рис. 9)):

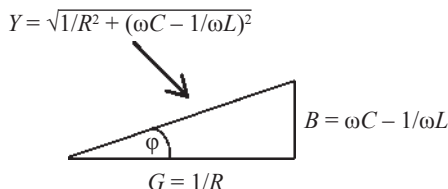


Рис. 9. Треугольник проводимости

В треугольнике проводимости катетами являются $G = 1/R$ — активная составляющая проводимости и B — реактивная составляющая.

Тангенс угла сдвига фаз при этом можно вычислить как отношение этих катетов:

$$\operatorname{tg} \varphi = [(\omega C - 1/\omega L)/(1/R)].$$

Теперь, зная Z_0 и φ , мы можем записать выражение для комплексного сопротивления описанной системы.

Например, в алгебраическом виде:

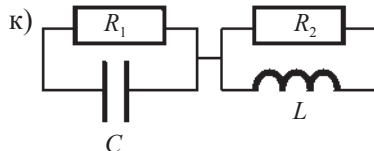
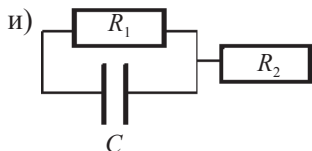
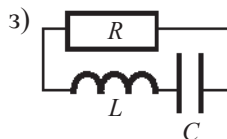
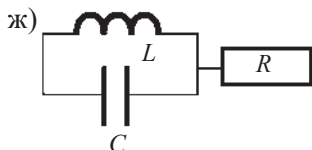
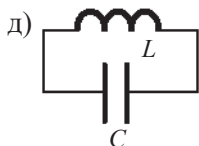
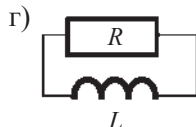
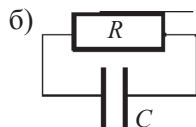
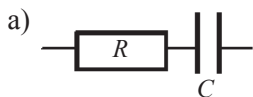
$$Z = Z_0 \cdot \cos \varphi - j Z_0 \cdot \sin \varphi = Z_x - j \cdot Z_y \rightarrow Z = R + j \cdot (\omega C - 1/\omega L)^{-1}.$$

Или в экспоненциальном виде:

$$Z = Z_0 e^{j\omega t} = Z_0 e^{j\varphi} \rightarrow Z = (1/R^2 + (\omega C - 1/\omega L)^2)^{-0.5} e^{j \arctg[(\omega C - 1/\omega L)/(1/R)]}.$$

Задания

1. Вычислить значения импеданса и углы сдвига фаз, применив метод векторных диаграмм для схем:



Если при сложении векторов нельзя напрямую воспользоваться теоремой Пифагора, например, как в случаях «и» и «к», то складываем вектора по их координатам:

1) пусть вектор $\vec{C} = \vec{A} + \vec{B}$;

2) $C(C_x, C_y) = A(A_x, A_y) + B(B_x, B_y) \rightarrow C_x = A_x + B_x; C_y = A_y + B_y$,
где A_x, A_y — проекции вектора A на ось x и y соответственно, т. е.

$$A_x = A \cdot \cos(\varphi_a),$$

$$A_y = A \cdot \sin(\varphi_a),$$

где (φ_a) — угол фазового сдвига соответствующего вектора, т. е. угол между ним и осью x (знак угла — «+» или «-» — должен учитываться);

3) длина $C = (C_x^2 + C_y^2)^{1/2}$;

4) угол фазового сдвига суммарного вектора: $\operatorname{tg}(\varphi_c) = C_x/C_y$.

Учебное издание

Емельянова Юлия Валерьевна
Морозова Мария Витальевна
Михайловская Зоя Алексеевна
Буянова Елена Станиславовна

ИМПЕДАНСНАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ: ТЕОРИЯ И ПРИМЕНЕНИЕ

Учебное пособие

Заведующий редакцией
Редактор
Корректор
Оригинал-макет

*М. А. Овечкина
В. И. Попова
В. И. Попова
Л. А. Хухаревой*

План выпуска 2017 г. Подписано в печать 20.09.17
Формат $60 \times 84^{1/16}$. Бумага офсетная. Цифровая печать.
Уч.-изд. л. 7,5. Усл. печ. л. 9,1. Тираж 50 экз. Заказ 78.

Издательство Уральского университета
Редакционно-издательский отдел ИПЦ УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 389-94-79, 350-43-28
E-mail: rio.marina.ovechkina@mail.ru

Отпечатано в Издательско-полиграфическом центре УрФУ
620083, Екатеринбург, ул. Тургенева, 4.
Тел.: +7 (343) 358-93-06, 350-58-20, 350-90-13
Факс +7 (343) 358-93-06
<http://print.urfu.ru><http://print.urfu.ru>

