

Моделювання електрохімічних систем

Т. Бубела, к.т.н., доц., П. Столярчук, д.т.н., проф., М. Микійчук, д.т.н., доц., О. Воробець, асп.

Lviv Polytechnic National University, 28 Bandera St., Lviv-13, 79013, Ukraine

Abstract: In the paper is carried out simulation of electrochemical system: primary transducer – object by analyzing impedance spectra in different frequency ranges and for different concentrations of these objects.

Key words: simulation of electrochemical system, impedance spectra, primary transducer.

Актуальність. Імпедансний метод є одним з перспективних методів визначення параметрів якості об'єктів неелектричної природи. Проте для різних типів електродних систем (наприклад, різний матеріал – платина, нержавіюча сталь, графіт, різна конструкція) під час дослідження одного і того самого об'єкта можна отримати імпедансні спектри, які будуть відрізнятися між собою. Отже, для правильної інтерпретації результатів імпедансного контролю, вибору умов контролю приладами аналітичного призначення а також для розуміння процесів, що відбуваються на межі досліджуваного об'єкта – первинний перетворювач, необхідно здійснювати аналіз цих спектрів. Тому важливим є дослідження цієї системи з точки зору електрохімії, а отже представлення її у вигляді пасивного двополюсника. За імпедансними частотними спектрами можна відтворити внутрішню структуру двополюсника, тобто синтезувати еквівалентну схему. Проте під час контролю об'єктів неелектричної природи трапляються випадки, коли в системі розчин – електрод протікають процеси, які не можна описати скінченною кількістю елементів. Так на межі електрод – розчин утворюється приелектродний електричний шар, відбуваються явища дифузії заряду. Тоді треба переходити на вищий рівень синтезу двополюсників, а саме використовувати спеціальні електрохімічні елементи, такі як, наприклад, імпеданс Варбурга, елемент постійної фази CPE, імпеданс якого розраховується, як:

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

де n - експоненціальний показник, що визначає зсув фази, P - коефіцієнт пропорційності.

Таблиця 1. Фізичний зміст коефіцієнта P у виразі (1)

n	назва	значення	розмірність
1	ємність	C	Φ
0.5	елемент W	λ	$Om \cdot c^{-1/2}$
0	опір	R^{-1}	Om^{-1}
-1	індуктивність	L^{-1}	ΓH^{-1}

Задачами досліджень були: Здійснити моделювання електрохімічної системи первинний перетворювач – низькоомний та високоомний об'єкт на основі аналізу імпедансних спектрів в різних частотних діапазонах та для різних концентрацій об'єкта (а саме для розчинів цукру та солі).

Результати дослідження. Класичний підхід до моделювання базується на прийнятті гіпотез про специфіку досліджуваного об'єкта та складанні системи диференціальних рівнянь, але їх складність обмежує можливості класичного підходу. З метою подолання цих недоліків доцільно користуватись структурним моделюванням, яке базується на системному підході до аналізу об'єкта. Останній розглядається як система електротехнічних елементів, пов'язаних між собою. При цьому структурна модель виявляється повністю адекватною структурі відповідного рівняння, але містить меншу кількість параметрів, необхідну для опису імпедансу в заданій частотній області. Оскільки схеми заміщення для низькоомних об'єктів - соляних розчинів, які наводяться у літературних джерелах [1, 2], не містять конкретної інформації про частотний діапазон, в якому пропонується схема може застосовуватись та не конкретизуються особливості електрохімічної комірки та концентрації досліджуваного об'єкта, наприклад, рідкого електроліту, то на основі комп'ютерного моделювання спектрів імпедансу (отриманих шляхом експерименту для системи з двома електродами, виготовленими з нержавіючої сталі у вигляді пластин), проведеного за допомогою програми EIS Spectrum Analyzer, були розраховані значення елементів схеми заміщення соляних розчинів (на прикладі NaCl) різних концентрацій та у різних частотних діапазонах, а також для цукрових розчинів. Програма здійснює моделювання на основі алгоритму Левенберга-Марквардта, який є модифікацією методу Ньютона. Шляхом аналізу імпедансних спектрів синтезовано еквівалентну схему для низькоомних та високоомних об'єктів (див. рис.).

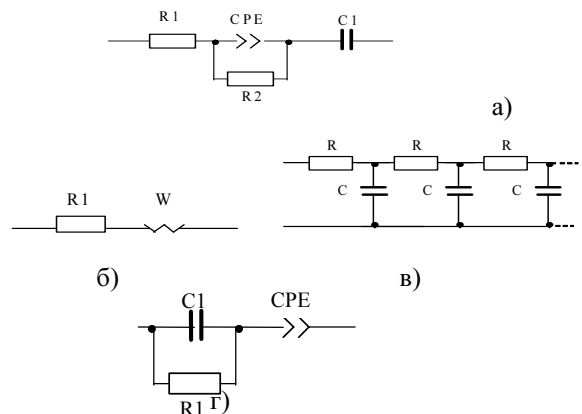


Рис. Схема заміщення: а) системи електрод - електроліт для низьких частот 50 Гц - 1 кГц; б) системи електрод - електроліт для вищих частот 1 кГц - 100 кГц; в) імпедансу Варбурга; г) системи електрод – водний розчин цукру для частот 0,05 – 100 кГц

Таб. 2. Відтворення значень елементів схеми заміщення (рисунок а) у різних частотних діапазонах для різних значень концентрації водного розчину солі NaCl

C, г/л	F, кГц	R1, Ом	δ_{R1} , %	C1, мкФ	δ_{C1} , %	R2, Ом	δ_{R2} , %	P	δ_P , %	n	δ_n , %
1	0,050÷1	151,7	1,07	147	21,8	139,2	14,6	0,00048286	6,79	0,55	1,76
1	1÷100	151,54	0,14	27	12,9	39,76	11,9	0,00045057	3,81	0,53	0,72
2	0,050÷1	53,12	3,7	145	51	39,31	31,4	0,00050177	31,7	0,61	6,63
2	1÷100	52,11	2,66	505	>1000	0,00002	>1000	0,00011223	63	0,78	6,12
3	0,050÷1	30,41	2,76	251	21,7	39,65	12,29	0,00004823	9,6	0,65	1,97
3	1÷100	28,15	3,55	357	>1000	15,42	69,97	0,00019113	109	0,64	11,34
4	0,050÷1	21,71	3,43	238	19,74	36,43	11,32	0,00050373	9,39	0,64	1,96
4	1÷100	20,94	0,28	53	5,5	11,19	4,35	0,00032127	2,12	0,65	0,31
5	0,050÷1	16,33	4,16	257	17,8	29,99	10,50	0,00050103	9,61	0,65	1,89
5	1÷100	15,70	0,48	55	13,1	9,52	7,88	0,00048743	7,02	0,61	1,11

Аналізуючи дані таблиці 2, можна зробити наступний висновок, що у низькочастотному діапазоні можна було б використовувати модель типу (рис. а), проте загалом спостерігається прояв елементу СРЕ, як елементу, що характеризує дифузію активних частинок до межі розділу електрод – електроліт, тобто переміщення іонів через електроліт відбувається лише завдяки дифузії іонів провідності. Отже, поблизу електрода процеси перенесення заряду визначаються дифузією, тобто перенесенням заряду у дифузійному шарі, де формується дифузійна сміть приелектродного шару Штерна. Такий імпеданс називають дифузійним імпедансом Варбурга для відображення імпедансу ідеальної лінійної напівнес-кінченної дифузії (рисунок в), тобто досліджувані частоти недостатньо низькі, щоб забезпечити проникнення дифузійної синусоїдальної хвилі до границі реального дифузійного шару. Заміна елементу СРЕ на елемент Варбурга (рис. б) привела до підвищення точності результатів щодо відтворення елементів схеми заміщення (таб. 3).

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

C, г/л	F, кГц	R1, Ом	δ_{R1} , %	AW	Δ_{AW} , %
1	0,050÷1	152,07	0,51	931,22	1,88
1	1÷100	151,32	0,11	1063,5	2,07
2	0,050÷1	50,56	1,11	532,81	2,46
2	1÷100	49,80	0,18	617,79	1,82
3	0,050÷1	29,21	1,62	433,09	2,70
3	1÷100	28,57	0,19	498,02	1,70
4	0,050÷1	21,14	2,30	420,46	2,95
4	1÷100	20,54	0,24	478,06	1,87
5	0,050÷1	15,89	2,49	370,43	2,81
5	1÷100	15,46	0,27	414,64	1,95
6	0,050÷1	13,51	3,12	342,07	3,24
6	1÷100	12,88	0,29	392,97	2,03

Наявність у схемі заміщення елементу СРЕ (рис. а) та його значення характеризує ступінь шорсткості поверхні електроду, а також протікання електрохімічної реакції на електроді. За вищих частот (рисунок б) вплив приелектродної ємності зникає і процеси перенесення заряду описуються імпедансом Варбурга.

Біохімічні системи на основі природних матеріалів, зокрема цукрових розчинів, представляють інтерес для дослідження, коли мова йде про об'єкти неелектричної природи, а саме високоомні об'єкти.

На основі експериментальних даних вимірювання імпедансу було здійснено їх аналіз та отримано відповідну структуру схеми заміщення (рисунок г). Оскільки йдеться про поляризовані електроди, то схема заміщення містить ланку, яка описує наявність ємності C1 у приелектродному шарі Гельмгольца та опору перенесення заряду R1. Еквівалентна схема, синтезована для цукрових розчинів містить елемент постійної фази СРЕ, що пояснюється врахуванням неоднорідності поверхні електродів, що може бути обумовлена вибірковою адсорбцією цукру на електродах, або ж наявністю навіть невеликої кількості газу (кисню, що потрапив з повітря). Тому електрохімічні комірки необхідно створювати закритого типу для усунення контакту об'єкта з повітрям.

Таблиця 4. Відтворення значень елементів схеми заміщення (рисунок г) у різних частотних діапазонах для різних значень концентрації водного розчину цукру

C, г/л	F, кГц	R1, кОм	δ_{R1} , %	C1 мкФ	δ_{C1} , %	$P^x \cdot 10^{-5}$	δ_P , %	n	δ_n , %
20	0,05 ÷ 100	189	0,24	7,6	0,7	0,3	11,9	0,6	4,1
30	0,05 ÷ 100	122	0,25	7,4	0,9	1,0	11,1	0,4	3,2
40	0,05 ÷ 100	80	1,31	7,2	1,4	0,4	10,7	0,6	2,2

Похибка відтворення опору об'єкта дослідження зростає з ростом концентрації (таблиця 4). Це може бути свідченням того, що для різних концентраційних областей еквівалентні схеми теж можуть відрізнятися як і у випадку різних частотних піддіапазонів.

Висновок: Здійснено синтез еквівалентних схем електрохімічних систем відповідно первинний перетворювач – низькоомний та високоомний об'єкти на основі аналізу імпедансних спектрів в різних частотних діапазонах та для різних концентрацій цих об'єктів. На основі моделювання інтерпретовано електрохімічні процеси, що відбуваються у досліджуваній системі з використанням елементів вищого ієрархічного рівня побудови двополюсників. Результати були використані під час впровадження методу визначення показників якості органічного виробництва.

[1]. Григорчак І.І. Імпедансна спектроскопія / І.І. Григорчак, Г.В. Понеділок // Л.: Вид-во Львівської політехніки, – 2011, – 352 с.
[2]. Першина К.Д. Спектроскопія імпедансу електролітичних матеріалів / К.Д. Першина, К.О. Каздобін // К: ОсвітаУкраїни, – 2012. – 224 с.