

**ОПИСАНИЕ
ИЗОБРЕТЕНИЯ
К ПАТЕНТУ**
(12)

РЕСПУБЛИКА БЕЛАРУСЬ



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ЦЕНТР
ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ
СОБСТВЕННОСТИ

(19) **ВУ** (11) **19643**

(13) **С1**

(46) **2015.12.30**

(51) МПК

G 01R 27/02 (2006.01)

(54)

**СПОСОБ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ИМПЕДАНСА
ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОБЪЕКТА**

(21) Номер заявки: а 20121057

(22) 2012.07.16

(43) 2014.02.28

(71) Заявитель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(72) Автор: Шабловский Ярослав Олегович (ВУ)

(73) Патентообладатель: Учреждение образования "Гомельский государственный технический университет имени П.О.Сухого" (ВУ)

(56) JUNG-SUK YOO et al. Analytical chemistry. - 2000. - V. 72. - No. 9. - P. 2035-2041.

RU 2092861 C1, 1997.

RU 2028699 C1, 1995.

SU 1101756 A, 1984.

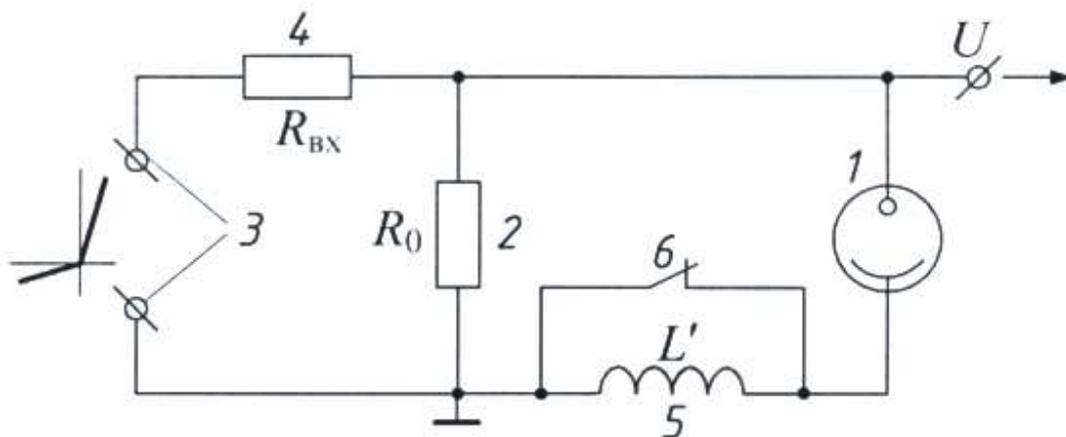
SU 1723534 A1, 1992.

US 2006/091892 A1.

CN 101952714 A, 2011.

(57)

Способ определения импеданса электрохимического объекта, при котором подключают тестируемый объект к источнику электрического питания, после окончания переходного процесса, вызванного этим подключением, скачкообразно изменяют напряжение питания, регистрируют временную развертку электрического отклика объекта от момента изменения напряжения питания, дифференцируют ее и, подвергая результат дифференцирования спектральному анализу, определяют спектры вещественной и мнимой частей импеданса, **отличающийся** тем, что в качестве источника электрического питания используют генератор линейно нарастающего сигнала, изменение напряжения питания осуществляют путем скачкообразного увеличения скорости нарастания сигнала, а дифференцирование временной развертки электрического отклика объекта производят двукратно.



Фиг. 1

ВУ 19643 С1 2015.12.30

Изобретение относится к технике электрохимических измерений, а именно к способам определения импеданса электрохимических объектов.

Известен способ определения электрохимического импеданса [1], включающий пропускание периодического тока заданной частоты через тестируемый объект, размещенный в одном из плечей электрического моста, уравнивание моста и определение составляющих импеданса по параметрам резистивного и емкостного элементов, обеспечивающих равновесие моста. Недостатками способа являются большая продолжительность определения составляющих импеданса и сложность автоматизации осуществления способа.

Известен способ определения электрохимического импеданса [2], включающий получение периодических электрических импульсов, пропускание их через входной резистор, а затем через тестируемый объект, регистрацию и численную обработку временной развертки электрического отклика объекта. Пропускание периодических электрических импульсов осуществляют периодическим замыканием ключа, управляемого меандровым напряжением. Для получения регистрируемого сигнала получают первое измерительное напряжения путем перемножения напряжения, снятого с входного резистора, на меандровое напряжение с последующей фильтрацией полученного напряжения, выделяют переменную составляющую напряжения, снимаемого с тестируемого объекта, и перемножают ее с меандровым напряжением с последующей фильтрацией полученного напряжения и получением второго измерительного аналогового напряжения, по отношению второго измерительного аналогового напряжения к первому определяют значение комплексного сопротивления тестируемого объекта, затем образуют третье и четвертое измерительные аналоговые напряжения при однократном замыкании аналогового ключа путем измерения изменения напряжений на тестируемом объекте и входном резисторе в момент замыкания управляемым ключом названной последовательной цепи и по их значениям определяют значение омического сопротивления тестируемого объекта, затем измеряют постоянное напряжение на входном резисторе и изменение напряжения на тестируемом объекте и по полученным значениям рассчитывают составляющие электрохимического импеданса. Недостатками способа являются сложность его осуществления и невозможность достижения высокой точности определения импеданса.

Известен способ определения электрохимического импеданса [3], при котором подключают тестируемый объект к источнику электрического питания, скачкообразно изменяют режим питания, регистрируют временную развертку электрического отклика и подвергают ее преобразованию Лапласа, после чего определяют электрохимический импеданс делением лапласовского изображения отклика на лапласовское изображение возмущающего сигнала. Способ не позволяет обеспечить высокую точность определения электрохимического импеданса и имеет ограниченную применимость. Эти недостатки способа обусловлены тем, что он основан на скачкообразном изменении режима электрического питания путем скачкообразного изменения величины силы тока источника, прерывания тока источника либо внезапного подключения резистора. Сила тока источника не может измениться скачком, поскольку такой скачок противоречит закону сохранения энергии. Прерывание тока источника и внезапное подключения резистора приводят к возникновению в электрической цепи переходных процессов. Для их учета необходимо знание электрической схемы замещения, которую для электрохимических объектов невозможно определить однозначно.

Наиболее близок к заявляемому способ определения электрохимического импеданса [4], при котором подключают тестируемый объект к источнику электрического питания, после окончания переходного процесса, вызванного этим подключением, скачкообразно изменяют режим питания, регистрируют временную развертку электрического отклика и дифференцируют ее. Недостатки способа-прототипа обусловлены тем, что он основан на скачкообразном изменении режима электрического питания путем скачкообразного изменения величины электрического потенциала. В действительности электрический потенци-

ал не может измениться скачком, поскольку такой скачок противоречит закону сохранения энергии. Для осуществления способа-прототипа требуется потенциостат, обеспечивающий возрастание потенциала с бесконечной скоростью, тогда как наибольшая достижимая скорость возрастания потенциала составляет $\sim 10^7$ В/с. Это вносит в конечный результат определения электрохимического импеданса весьма значительную погрешность.

Задачей изобретения является повышение точности определения электрохимического импеданса.

Поставленная задача решается тем, что в способе определения электрохимического импеданса, при котором подключают тестируемый объект к источнику электрического питания, после окончания переходного процесса, вызванного этим подключением, скачкообразно изменяют напряжение питания, регистрируют временную развертку электрического отклика от момента изменения напряжения питания, дифференцируют ее и, подвергая результат дифференцирования спектральному анализу, определяют спектры вещественной и мнимой частей импеданса, согласно изобретению в качестве источника электрического питания используют генератор линейно нарастающего сигнала, изменение напряжения питания осуществляют путем скачкообразного увеличения скорости нарастания напряжения, а дифференцирование временной развертки электрического отклика объекта производят двукратно.

Импеданс определяют как передаточную функцию, связывающую отклик системы с малым внешним возмущением при условии, что последнее имеет гармоническую (синусоидальную) форму [5]. Обычно требуется определить импеданс в широком (от мГц до МГц) частотном диапазоне, поэтому в качестве возмущающего целесообразно использовать воздействие, имеющее соответствующий гармонический спектр. С этой точки зрения идеальным воздействием является единичный электрический импульс, который в отличие от всех остальных электрических воздействий содержит составляющие всех частот с одинаковыми амплитудами и одинаковыми начальными фазами. Единичный импульс описывается δ -функцией, представляющей собой производную по времени t от функции единичного скачка $1(t)$:

$$\delta(t) = \frac{d}{dt}1(t); \quad \int_{-\infty}^{\infty} \delta(t)dt = \int_0^t \delta(t)dt = 1(t)\Big|_0^t = 1; \quad t \cdot \delta(t) = 0. \quad (1)$$

С практической точки зрения такой импульс представляет собой предельный случай импульса чрезвычайно большой амплитуды и очень малой продолжительности. Реализовать такой импульс при импедансных измерениях невозможно. Поэтому, чтобы воспользоваться спектральными преимуществами воздействия в форме единичного импульса, целесообразно применить интегральную форму этого импульса. Поскольку импеданс определяется как линейная составляющая электрического отклика, правомерно применение известной теоремы [6], согласно которой линейная система, откликающаяся на сигнал напряжения $u(t)$ сигналом тока $i(t)$, откликается интегральной ($\int idt$) либо дифференциальной (di/dt) формой сигнала тока на интегральную ($\int udt$) либо дифференциальную (du/dt) форму сигнала напряжения соответственно. Применительно к нашему случаю это, в частности, означает [1], что при воздействии на тестируемый объект скачка напряжения соответствующий отклик в виде сигнала тока будет представлять собой интегральную форму тока, которым откликалась бы данная система на воздействие единичного импульса напряжения. На практике идеальный скачок напряжения либо тока осуществить невозможно. Поэтому для решения поставленной задачи вышеупомянутую теорему необходимо применить двукратно. Именно в качестве возмущающего электрического воздействия необходимо использовать линейно изменяющийся сигнал со скачкообразным увеличением скорости его нарастания, т.е. ток

$$i(t) = (a_i + b_i \cdot 1(t))t \quad (2)$$

либо напряжение

$$u(t) = (a_u + b_u \cdot 1(t))t, \quad (3)$$

где a_i , b_i , a_u , и b_u - константы. В силу (1) сигналы вида (2) и (3) являются двукратными интегральными формами единичного импульса тока и единичного импульса напряжения соответственно. С учетом этого двукратное дифференцирование временной развертки отклика на воздействие вида (2) [либо (3)] даст временную развертку отклика на воздействие единичного импульса тока [либо единичного импульса напряжения].

Представлены фигуры, поясняющие осуществление способа.

На фиг. 1 представлена схема сборки измерительной электрической цепи для определения электрохимического импеданса заявляемым способом. На фиг. 2 представлена электрическая схема возможного исполнения генератора линейно нарастающего напряжения со скачкообразным увеличением скорости нарастания.

Тестируемый электрохимический объект 1, соединенный параллельно с безреактивным балластным резистором 2, посредством зажимов 3 подключен через безреактивный входной резистор 4 к генератору линейно нарастающего напряжения (на фиг. 1 не показан). Устройство обработки электрического отклика тестируемого объекта 1, подключаемое к его выходному зажиму U, на фигурах не показано. Предусмотрена возможность включения последовательно с тестируемым объектом 1 высокодобротной индуктивной катушки 5 (например, посредством размыкания ключа б).

Способ осуществляют следующим образом.

Тестируемый электрохимический объект 1 соединяют параллельно с безреактивным балластным резистором 2 и посредством зажимов 3 подключают через безреактивный входной резистор 4 к генератору линейно нарастающего сигнала. После окончания переходного процесса, вызванного этим подключением, скачкообразно изменяют режим питания путем скачкообразного увеличения скорости нарастания сигнала, регистрируют временную развертку электрического отклика, двукратно дифференцируют ее и подвергают спектральному анализу. После этого известными методами [7] определяют спектры вещественной и мнимой частей электрохимического импеданса.

Ниже приводится пример осуществления заявляемого способа.

Тестируемый электрохимический объект 1 соединяют параллельно с безреактивным балластным резистором 2 и посредством зажимов 3 подключают через безреактивный входной резистор 4 к генератору линейно нарастающего напряжения, выполненному в соответствии с электрической схемой, показанной на фиг. 2. Генератор содержит входные зажимы 7 для подключения к источнику постоянного напряжения указанной на схеме полярности, входной резистор 8, операционные усилители 9 и 10, резисторы 11-13, диод 14, конденсатор 15, стабилитрон 16 и резисторы 17-19. При подаче на входные зажимы 7 постоянного напряжения $U_{вх}$ на выходных зажимах 3 формируется линейно изменяющееся напряжение $u(t) = zt$, причем скорость его нарастания

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

где

$$t_- = \frac{u_-(R_5 + R_6)}{aR_5}; \quad R_{||} = \frac{R_4 R_5}{R_4 + R_5}.$$

Здесь обозначено: R' - сопротивление резистора 8, C' - емкость конденсатора 15, u_- - напряжение пробоя стабилитрона 16, R_4 , R_5 и R_6 - сопротивления резисторов 17, 18 и 19 соответственно. В результате пробоя стабилитрона в момент $t = t_-$ скорость z нарастания

напряжения скачком увеличивается от значения $z = \frac{R_6 U_{вх}}{R' C' (R_5 + R_6)}$ до значения

$z = \frac{R_0 U_{\text{вх}}}{R' C' (R_{\parallel} + R_0)}$. Проведя при $t \geq t_0$ регистрацию временной развертки электрического

отклика, преобразуют ее во временную развертку тока, двукратно дифференцируют и подвергают спектральному анализу. После этого известными методами [7] определяют спектры вещественной и мнимой частей электрохимического импеданса.

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

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

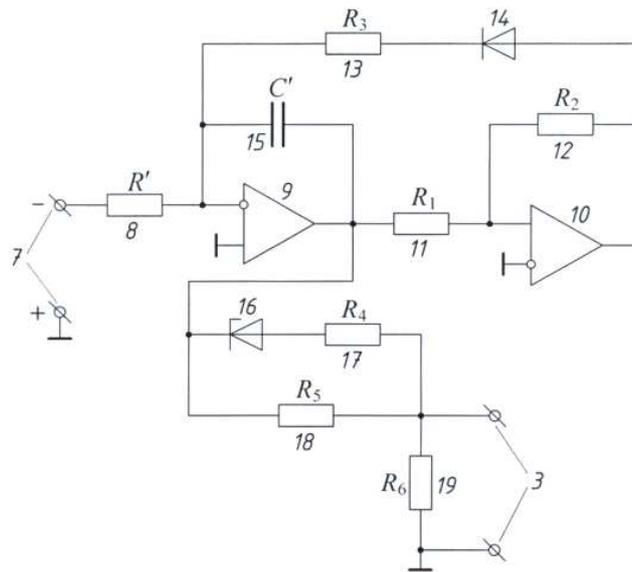
где R_0 - сопротивление балластного резистора 2.

Таким образом, заявленный способ обеспечивает достижение высокой точности определения составляющих электрохимического импеданса простыми техническими средствами.

Источники информации:

1. Астафьев Е.А. Электрохимические ячейки и методы исследований. Черноголовка: ООО "Элинс", 2011. - 35 с.
2. RU 2 449 302 C1, МПК G 01R 31/36, G 01R 27/02, 2012.
3. Barsoukov E., Ryu S., Lee H. A novel impedance spectrometer based on carrier function Laplace-transform of the response to arbitrary excitation // Journal of Electroanalytical Chemistry. - 2002. - Vol. 536. - No. 1-2. - P. 109-122.
4. Yoo J.-S., Park S.-M. An Electrochemical Impedance Measurement Technique Employing Fourier Transform // Analytical Chemistry. - 2000. - Vol. 72. - No. 9. - P. 2035-2041.
5. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Савова-Стойнова Б.С., Елкин В.В. Электро-химический импеданс. - М.: Наука, 1991. - 336 с.
6. Ifeachor E.G., Jervis B.W. Digital Signal Processing. 2nd Edition. Prentice hall, 2002. - 933 p.
7. Orazem M., Tribollet B. Electrochemical Impedance Spectroscopy. John Wiley & Sons, 2008. - 560 p.

BY 19643 C1 2015.12.30



Фиг. 2