

УДК 54.07

**ПРОСТОЙ БАТАРЕЙНЫЙ ПОТЕНЦИОСТАТ-ГАЛЬВАНОСТАТ С
ПОВЫШЕННЫМ ВЫХОДНЫМ НАПРЯЖЕНИЕМ**

Крамаренко А. В.

кандидат технических наук, Семкина Е. В.

Национальный технический университет «Харьковский
политехнический институт», Украина, г. Харьков

Авторами разработан и испытан простой батарейный потенциостат-гальваностат для электрохимических измерений. Прибор предназначен поддерживать заданное значение потенциала относительно электрода сравнения в распространенном методе электрохимической импедансной спектроскопии. Данный метод широко применяется для определения характеристик оксидных слоев, анодно сформированных на поверхности металлов; исследования процессов, происходящих на границе раздела фаз; установления механизма электрохимических реакций. Автономное питание разработанного прибора позволяет избежать проникновения помех в измерительный мост от сети переменного тока через поляризующую цепь.

Используемая элементная база позволяет сделать потенциостат-гальваностат недорогим и доступным для повторения отечественными исследователями. Устройство имеет возможность управления от компьютера и обеспечивает широкий диапазон выходного напряжения.

Проведенные исследования показали стабильную и надежную работу разработанного устройства.

Ключевые слова: электрохимические измерения, импедансная спектроскопия, потенциостат-гальваностат, цифро-аналоговый преобразователь, операционный усилитель.

A. Kramarenko; E. Semkina, Candidate of Technical Sciences, Simple battery-powered potentiostat-galvanostat with increased output voltage range/ National Technical University «Kharkiv Polytechnic Institute», Ukraine, Kharkiv

The authors have developed and tested a simple battery potentiostat-galvanostat for electrochemical measurements. The device is designed to maintain a specified value of the potential relative to the reference electrode in the distributed method of electrochemical impedance spectroscopy. This method is widely used to determine the characteristics of oxide layers anodically formed on the surface of metals, to investigate processes occurring at the interface and to establish the mechanism of electrochemical reactions. Autonomous powering of the developed device allows to avoid the penetration of interference into the measuring bridge from the AC network through the polarizing circuit.

The element base used makes the potentiostat-galvanostat inexpensive and available for making by local researchers. The device has the ability to control by computer and provides a wide range of output voltage. Studies have shown stable and reliable operation of the developed device.

Key words: electrochemical measurements, impedance spectroscopy, potentiostat, digital-analog converter, operational amplifier.

Постановка проблемы. Импедансная спектроскопия – информативный метод исследований структуры оксидных пленок на поверхности металла, процессов на границе раздела фаз, механизмов электрохимических реакций и т. д. [1]. Метод

предполагает точные измерения импеданса электрохимической ячейки в широком диапазоне частот с помощью моста переменного тока, обеспечивающего весьма малое напряжение на объекте исследования (порядка 10 мВ) для устранения нелинейных явлений. Столь малое зондирующее напряжение предполагает высокий коэффициент усиления нуль-инструмента используемого моста и, как следствие, большую чувствительность его к помехам и наводкам в измеряемой цепи. Общеизвестна необходимость тщательного экранирования электрохимической ячейки [1]. Часто используется одновременное наложение постоянного потенциала на исследуемую систему, например, при анализе Мотта-Шоттки [2]. Здесь возникает опасность проникновения помех от поляризующей цепи постоянного напряжения, в частности, пульсаций питающих напряжений потенциостата, наводок от питающей его сети, неправильного подключения точки заземления и т.д.

Авторы данной работы проводили измерения импеданса с помощью моста Р-5021, имеющего клеммы для внешнего потенциостата. При подключении потенциостата ПИ-50-1 не удавалось уравновесить мост – нуль-инструмент оказывался перегружен помехой с частотой 50 Гц и амплитудой в десятки раз больше напряжения разбаланса моста. Помеха полностью исчезала при подключении вместо потенциостата батареи на 1,5 В. Так как покупка комплекса «Solartron» [3] или выпускаемого в Украине потенциостата МТех [4] была невозможна по финансовым причинам, приняли решение разработать простой потенциостат с батарейным питанием для подключения к имеющемуся мосту.

Характеристики разработанного устройства. Устройство имеет технические характеристики, приведенные в таблице 1.

Таблица 1.

Технические характеристики батарейного потенциостата-гальваностата

Характеристика	Значение	Примечание
Диапазон напряжений питания	$18 \text{ В} < E_{\text{sup}} < 60 \text{ В}$	–
Размах выходного напряжения	$U_{\text{out}} = \pm(E_{\text{sup}}/2 - 2) \text{ В}$	–
Максимальный долговременный выходной ток	$I_{\text{max}} = 200 \text{ мА};$	безопасные режимы работы см. [5, с. 19]
Диапазон и шаг дискретизации задающего напряжения	$-7,938 \text{ В} < U_{\text{set}} < +7,938 \text{ В}$ $\Delta U_{\text{set}} = 0,0625 \text{ В}$	в ручном режиме
	$-15,984 \text{ В} < U_{\text{set}} < +15,984 \text{ В}$ $\Delta U_{\text{set}} = 0,0156 \text{ В}$	от компьютера
Предел задаваемого потенциала в режиме потенциостата	$\varphi_{\text{lim}} = \pm 7,938 \text{ В}$	в ручном режиме
	$\varphi_{\text{lim}} = \pm 15,984 \text{ В}$	от компьютера, по двухэлектродной схеме без электромметра
	$\varphi_{\text{lim}} \approx \pm 9,5 \text{ В}$	от компьютера, по трехэлектродной схеме с электромметром
Предел задаваемого тока в режиме гальваностата	$i_{\text{lim}} = \varphi_{\text{lim}}/R_{\text{sens}}$	сопротивление резистора шунта $R_{\text{sens}} \geq \varphi_{\text{lim}}/I_{\text{max}} $

Собранное нами устройство поддержания потенциала с батарейным питанием (батарейный потенциостат) изображено на рис. 1. Монтаж устройства выполнен на макетной плате монтажом гибкими проводами МГТФ. Плата помещена в экранирующий корпус из тонкой листовой стали. На корпусе расположены зажимы подключения электродов и разъем подключения внешнего электрометрического усилителя.

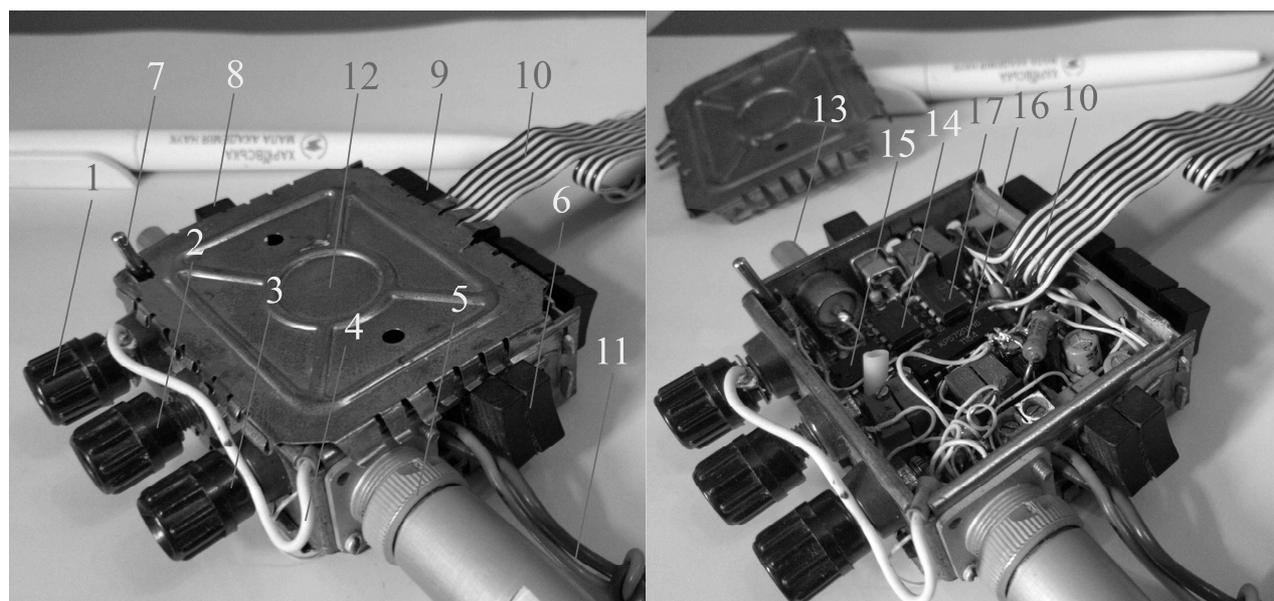


Рис. 1. Батарейный потенциостат в сборе

- 1 – выходной зажим (вспомогательный электрод); 2 – общий зажим (рабочий электрод);
 3 – зажим выхода электрометра (потенциал электрода сравнения); 5 – разъем подключения электрометра; 6 – выключатель питания; 7 – тумблер подключения ячейки;
 8 – переключатель полярности; 9 – тумблеры для установки двоичного кода;
 10 – кабель LPT-порта; 11 – провода питания; 12 – экранирующая крышка;
 13 – разъем для подключения внешнего генератора переменного напряжения
 14 – операционный усилитель искусственной средней точки ОРА551; 15 – выходной операционный усилитель ОРА551; 16 – цифро-аналоговый преобразователь К572ПА1А;
 17 – прецизионный операционный усилитель задающего напряжения ОР37

Уменьшение габаритов устройства, его упрощение и удешевление достигнуто за счет отказа от измерительной части, которая легко заменяется внешними цифровыми вольтметром и амперметром, использования готового электрометрического усилителя от потенциостата ПИ-50-1 [6], а также отказа от переключателя рода работы («потенциостат/гальваностат»). Работа устройства в качестве гальваностата обеспечивается шунтом, включаемым между рабочим электродом и землей, с которого подается напряжение обратной связи.

В качестве батареи питания нами использовались два последовательно соединенных аккумулятора от шуруповерта на 18 В

каждый (например [7]). Диапазон напряжений питания применяемых операционных усилителей (ОУ) [5] позволяет включать последовательно до трех таких аккумуляторов. Это может быть необходимо, например, в случае большого падения напряжения на электрохимической ячейке, что может иметь место при значительном расстоянии между вспомогательным и рабочим электродами или использовании электролита с малой электропроводностью при относительно большом токе. Таким образом, согласно [5], размах выходного напряжения при $E_{\text{пит}} = 3 \times 18 \text{ В} = 54 \text{ В}$ может составлять до $\pm 25 \text{ В}$.

Для двухэлектродной схемы подключения ячейки напряжение обратной связи U_{fb} может подаваться от выхода потенциостата. В трехэлектродной схеме U_{fb} подается от выхода электрометра. Для работы в режиме гальваностата U_{fb} необходимо подавать с шунта сопротивлением R_{sens} , включенного между рабочим электродом и землей. Возможность подачи U_{fb} от разных источников физически реализована клеммой на отдельном проводе, которую можно подключать к разным зажимам (белый провод на рис. 1).

С помощью разработанного устройства были измерены значения импеданса, полученные при различных потенциалах поляризации для образцов алюминия А1070, на поверхности которого была анодно синтезирована оксидная пленка (см. таблицу 2). Условия формирования оксидной пленки: раствор – 0,5 М щавелевая кислота, время обработки – 1 час, напряжение – 60 В.

Потенциал, В	Частота, Гц			
	300	2500	13000	1000000
	Емкость, Ф / Проводимость, мСм			
0,22	$2,87 \cdot 10^{-7} / 8,8$	$2,74 \cdot 10^{-7} / 14,81$	$2,46 \cdot 10^{-7} / 17,099$	$1,77 \cdot 10^{-7} / 19,57$

-0,28	$2,82 \cdot 10^{-7} /$ 7,65	$2,692 \cdot 10^{-7} /$ 13,75	$2,362 \cdot 10^{-7} /$ 16,05	$1,5 \cdot 10^{-7} /$ 18,6
-0,78	$3,5 \cdot 10^{-7} /$ 5,33	$3,2 \cdot 10^{-7} /$ 14,29	$2,7 \cdot 10^{-7} /$ 18,362	$1,9 \cdot 10^{-7} /$ 21,49

Как видно из приведенных данных, отклонение потенциала от стационарного значения на 0,5 В в положительную и отрицательную стороны оказывает заметное влияние на значения емкости и проводимости исследуемых образцов, что при дальнейшей математической обработке позволяет сделать выводы о структурных и электрических характеристиках оксидных пленок на поверхности алюминия [2].

Выводы. Разработанный автономный батарейный потенциостат-гальваностат является доступным для отечественных исследователей устройством, позволяющим проводить импедансные измерения оксидных пленок на различных металлах. Кроме того, устройство возможно использовать для проведения электрохимического анализа потенцио- и гальваностатическими методами.

Литература:

1. Емельянова Ю. В., Морозова М. В., Михайловская З. А., Буянова Е. С. (2017). *Импедансная спектроскопия: теория и применение*. Екатеринбург, изд-во Урал. ун-та. 156.
2. Семкина, Е.В., Байрачный, Б.И. (2015) Полупроводниковые свойства пленок пористого оксида алюминия. *Электронный периодич. науч. журнал «SCI-ARTICLE.RU»*, 19, 80–86. – [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://sci-article.ru/stat.php?i=1425152485>.

3. *Электрохимический интерфейс Solartron 1287A [Электронный ресурс]. – Режим доступа:*
<http://vltest.ru/sysfiles/files/Solartron1287AElectroInt%281%29.pdf>. (2019)
4. І. Пацай (2018) Універсальний потенціостат-гальваностат на основі мікроконтролера С8051F410. *VIII Український з'їзд з електрохімії та VI Науково-практичний семінар студентів, аспірантів і молодих учених «Прикладні аспекти електрохімічного аналізу»: збірник наукових праць (4–7 червня 2018 р., м. Львів), 2, 232-233.*
5. OPA55xHigh-Voltage, High-Current Operational Amplifiers [Электронный ресурс]. – Режим доступа:
<http://www.ti.com/lit/ds/symlink/opa551.pdf>. (2019)
6. Potentiostat-PI-1-1 [Электронный ресурс]. – Режим доступа:
<http://chemist.in.ua/wp-content/uploads/2016/06/Potentiostat-PI%C2%98-50-1.djvu>. (2019)
7. The 18V Lithium-ion Book [Электронный ресурс]. – Режим доступа:
<https://images-eu.ssl-images-amazon.com/images/I/F1CezuUmJ7S.pdf>. (2019)

References:

1. Emel'janova Ju. V., Morozova M. V., Mihajlovskaja Z. A., Bujanova E. S. (2017). *Impedansnaja spektroskopija: teorija i primenenie*. Ekaterinburg : izd-vo Ural. un-ta. 156.
2. Semkina E.V., Bajrachnyj B.I. (2015) Poluprovodnikovye svojstva plenok poristogo oksida aljuminija. *Jelektronnyj periodich. nauch. zhurnal «SCI-ARTICLE.RU»*, 19, 80–86. – [Electronic resource]. – Resource access mode: *<http://sci-article.ru/stat.php?i=1425152485>*.
3. *Jelektrohimicheskij interfejs Solartron 1287A [Electronic resource]. – Resource access mode:*
<http://vltest.ru/sysfiles/files/Solartron1287AElectroInt%281%29.pdf>. (2019)

4. I. Patsai (2018) Universalnyi potentsiostat-halvanostat na osnovi mikrokontrolera C8051F410. *VIII Ukrainskyi z'ezd z elektrokhemii ta VI Naukovo-praktychnyi seminar studentiv, aspirantiv i molodykh uchenykh «Prykladni aspekty elektrokhemichnoho analizu»: zbirnyk naukovykh prats (4–7 chervnia 2018 r., m. Lviv)*, 2, 232-233.
5. OPA55xHigh-Voltage, High-Current Operational Amplifiers [Electronic resource]. – Resource access mode: <http://www.ti.com/lit/ds/symlink/opa551.pdf>. (2019)
6. Potentiostat-PI-1-1 [Electronic resource]. – Resource access mode: <http://chemist.in.ua/wp-content/uploads/2016/06/Potentiostat-PI%C2%98-50-1.djvu>. (2019)
7. The 18V Lithium-ion Book [Electronic resource]. – Resource access mode: <https://images-eu.ssl-images-amazon.com/images/I/F1CezuUmJ7S.pdf>. (2019)