



УКРАЇНА

(19) UA (11) 120330 (13) C2
(51) МПК
G01N 27/28 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО РОЗВИТКУ
ЕКОНОМІКИ, ТОРГІВЛІ ТА
СІЛЬСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА
УКРАЇНИ

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

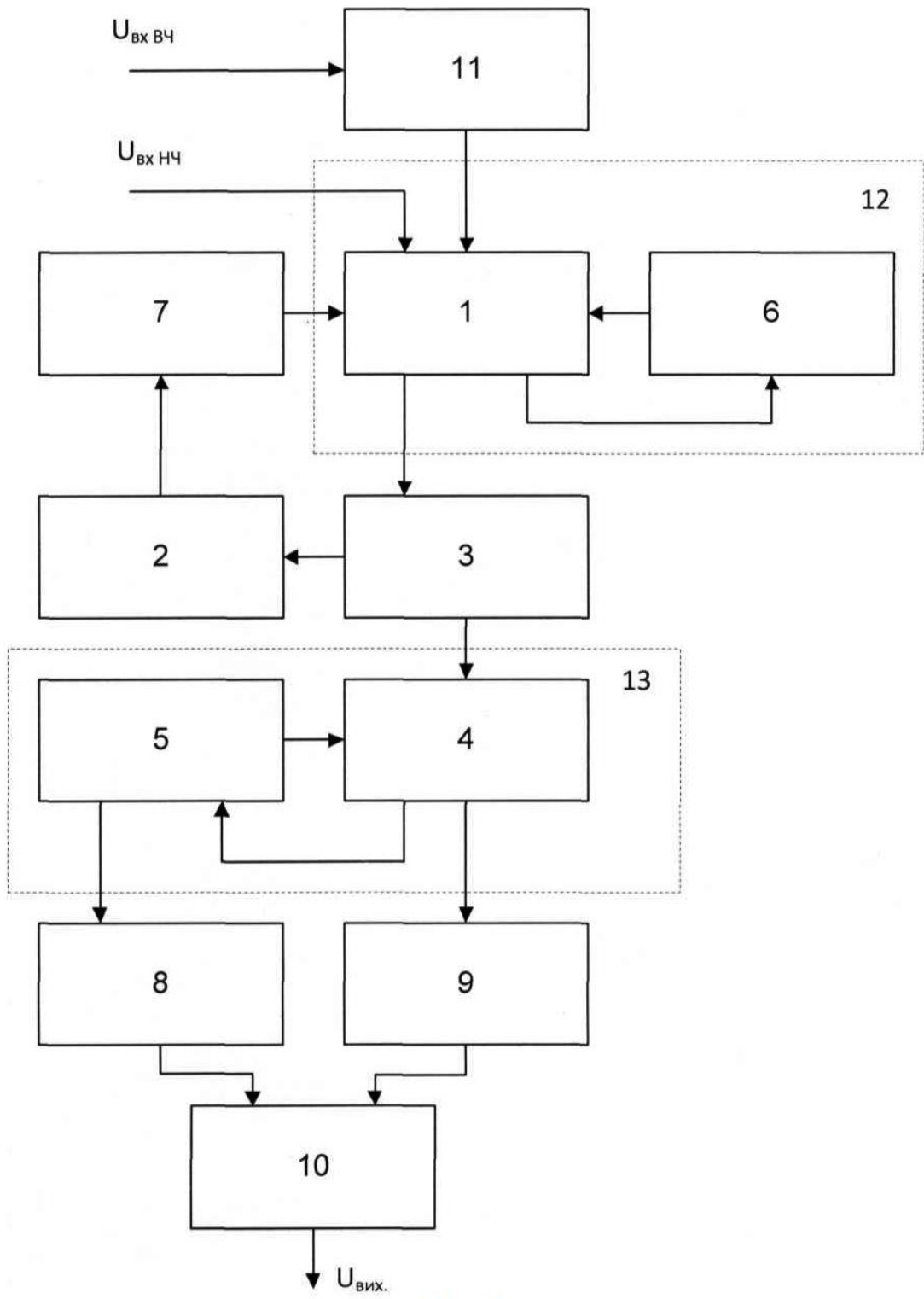
(21) Номер заявки: а 2018 07092	(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою: Сніжко Д.В. Використання над швидкого потенціостата в сучасній наноаналітиці / Д.В. Сніжко, М.М. Рожицький // Функціональна база наноелектроніки: зб. Наук. Праць V Міжнародн. наук. конф., 30 вер. - 5 жовтн. 2012 р. - X; Кацівелі: ХНУРЕ, 2012. - С. 189-192 Bard J.A. Faulkner L.R., - New York: John Wiley, 2001 - р. 261-281 US 2008223719 A1, 18.09.2008 WO 2016144266 A1, 15.09.2016 US 2006086623 A1, 27.04.2006 WO 2016050226 A1, 07.04.2016 EP 0901014 A1, 10.03.1999
(22) Дата подання заявки: 23.06.2018	
(24) Дата, з якої є чинними права на винахід: 11.11.2019	
(41) Публікація відомостей про заявку: 25.09.2018, Бюл.№ 18	
(46) Публікація відомостей про видачу патенту: 11.11.2019, Бюл.№ 21	
(72) Винахідник(и): Сніжко Дмитро Вікторович (UA), Кукоба Анатолій Васильович (UA)	
(73) Власник(и): ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ РАДІОЕЛЕКТРОНІКИ, пр. Науки, 14, м. Харків, 61166 (UA)	

(54) ПОТЕНЦІОСТАТ

(57) Реферат:

Потенціостат належить до електрохімії, аналітичної хімії, аналізу наноматеріалів. Потенціостат містить електрохімічну комірку з робочим і допоміжним електродами та електродом порівняння, каскад, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, каскад виміру рівноважного потенціалу, вхід якого підключено до електрода порівняння електрохімічної комірки, перетворювач струм-напруга, інвертуючий вхід якого підключений до робочого електрода електрохімічної комірки, а також ланцюг позитивного зворотного зв'язку для компенсації омичних втрат в електрохімічній комірці, каскад, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, містить операційний підсилювач, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, а каскад перетворювача струм-напруга містить операційний підсилювач перетворювача струм-напруга, що також входить до цього каскаду, містить вхідний буфер з коефіцієнтом підсилення $\times 2$, що відновлює амплітуду вхідного сигналу та подає його до каскаду, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, а також два буфери на виходах цього каскаду перетворювача струм-напруга, які підключено до віднімача, що забезпечує на виході напругу, яка є пропорційною струму через робочий електрод електрохімічної комірки, причому допоміжний електрод цієї комірки має більшу площину, ніж робочий електрод. За допомогою запропонованого винаходу досягається підвищення швидкодії потенціостата, що дозволяє реалізовувати швидкісні режими збудження електрохімічної комірки та відповідних аналітичних електрохімічних процесів при збереженні загальної функціональності та принципів роботи потенціостата.

UA 120330 C2



Фиг. 1

Винахід належить до технології побудови пристрою потенціостата - для проведення електрохімічних досліджень, зокрема вольтамперометричних досліджень в режимі надшвидкої розгортки потенціалу поляризації електродів.

5 Потенціостат - прилад для реалізації компенсації омичного падіння напруги в електрохімічній комірці та/або вимірному тракті електричної схеми, та здійснення поляризації електродів електрохімічної комірки. Для реалізації найпростішої електрохімічної комірки необхідно два електроди розділені електропровідним середовищем (частіш за все розчином) з носіями зарядів - іонами. Кожний з електродів можна розглядати як напівелемент, та відокремити процеси на них один від другого. Таким чином, дослідження можна спрямувати на вивчення процесів тільки на одному електроді (що зветься робочим електродом), інший електрод (допоміжний) та процеси на ньому виключити з розгляду. В електрохімічних дослідженнях інтерес викликає залежність електрохімічного струму від потенціалу, що реалізовано на межі між робочим електродом та розчином. Проблема дослідження полягає у необхідності виміру потенціалу ззовні електрохімічної комірки. Отже для вирішення проблеми виміру потенціалу між середовищем (електролітом) та робочим електродом в аналітичній електрохімії використовують триелектродну комірку. Третій електрод є електродом порівняння, потенціал якого є незмінним у наслідку використання неполяризованого електрода, тобто якому притаманний певний потенціал у середовищі за рахунок оборотної електрохімічної реакції на ньому. Для зменшення зміни потенціалу внаслідок його виміру здійснюють обмеження струму через електрод порівняння, щоб не змінювати термодинамічний баланс оборотної електрохімічної реакції. Розміщуючи електрод порівняння достатньо близько до робочого електрода, можливо компенсувати падіння напруги на межі допоміжний електрод/середовище та падіння напруги на омичному опорі середовища між допоміжним електродом та електродом порівняння. Таким чином можливе керування ззовні потенціалом на інтерфейсі розчин/робочий електрод, змінюючи потенціал, що прикладений між допоміжним та робочим електродами, вимірюючи потенціал електрода порівняння, та здійснюючи відповідну корекцію потенціалу поляризації. Схеми потенціостатів, що частіше за все використовують для побудови комерційних приладів, базуються на схемі, що наведено, наприклад, в роботі [Салихджанова Р.М-Ф. Полярографы и их эксплуатация в практическом анализе и исследованиях. [Текст] /Салихджанова Р.М-Ф., Гинзбург Г.И. -М: Химия, 1988. -160 с.]

Схему надшвидкого потенціостата, було запропоновано в роботах [Amatore C., Maisonhaute E., Simonneau G. Ultrafast cyclic voltammetry: performing in the few megavolts per second range without ohmic drop. [Текст] /Electrochemistry Communications, Vol. 2, 2000. - P. 81-84] та [Amatore C., Maisonhaute E., Simonneau G. Ohmic drop compensation in cyclic voltammetry at scan rates in the megavolt per second range: access to nanometric diffusion layers via transient electrochemistry [Текст] /Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 486, 2000. - P. 141-155], де детально описано, принцип компенсації омичних втрат в зазначеній схемі.

Недоліками цієї схеми, що зумовлено особливостями її будови, можна віднести наявність багатьох міжкаскадних зв'язків, які потребують узгодження, та відповідно утворюють умови для виникнення осциляцій та нестабільної роботи потенціостата. В схемі використано поєднання виходів підключення протиелектрода та електрода порівняння за допомогою ємності, що вносить додаткове ємнісне навантаження в схему. Останнє є небажаним для нормальної роботи операційного підсилювача каскаду, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки. Також, позитивний зворотний зв'язок, що використано в схемі, охоплює два каскади - перетворювача струм-напруга та каскад, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки. Таким чином, потенціостат потребує достатньо точної настройки цих ланцюгів для попередження виникнення осциляцій в роботі, що дає його низьку швидкодію.

Найбільш близькою за функціональним призначенням і суттєвим ознакам є схема, що наведена у роботі [Bard J.A. Electrochemical Methods [Текст] /Bard J.A., Faulkner L.R., - New York: John Wiley, 2001-833 p.], яка є класичною схемою потенціостата.

Базовими елементами наведеної схеми є: каскад, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки; каскад виміру рівноважного потенціалу; електрохімічна комірка, що містить робочий, допоміжний електроди та електрод порівняння; каскад перетворювача струм-напруга; ланцюг позитивного зворотного зв'язку для компенсації омичного падіння напруги в комірці. Каскад виміру рівноважного потенціалу на електроді порівняння в електрохімічній комірці виконують за схемою повторювача напруги. Його вихідний сигнал додають до сигналу розгортки потенціалу поляризації протиелектрода. До них додається сигнал компенсації, що задають ланцюгом позитивного зворотного зв'язку. Сигнал до останнього надходить з каскаду перетворювача струм-напруга. Сума цих трьох сигналів керує каскадом, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки.

Недоліком цієї схеми є низька швидкодія. Це зумовлено декількома факторами. По-перше, великий опір електроду порівняння та наявність паразитних ємностей в ланцюзі виміру рівноважного потенціалу на електроді порівняння обумовлюють велику сталу часу для цього каналу. Малий струм через електрод порівняння та наявність зовнішніх завад унеможливають

5 проводити вимір рівноважного потенціалу з високою швидкістю. Оскільки для каскада, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, негативний зворотній зв'язок реалізовано через канал виміру рівноважного потенціалу, він є вельми повільним. Для попередження збудження електричної схеми потенціостата здійснюють частотне обмеження підсилення каскаду на високих частотах. Таким чином, на високих частотах функція потенціостата не

10 підтримується, що перешкоджає проводити поляризацію електродів з високою швидкістю.

Окрім цього, залишається проблема компенсації омичного опору розчину комірки. Розміщення електроду порівняння в безпосередній близькості до робочого електроду не завжди можливо, або ускладнено, наприклад, мініатюризацією електродної системи електрохімічної комірки. Отже залишається частина не скомпенсованого омичного опору в розчині між

15 електродом порівняння та робочим електродом.

Проблема компенсації омичного падіння напруги в комірці вирішують в комерційних потенціостатах, як і в прототипі, шляхом введення позитивного зворотного зв'язку між каскадом виміру струму та каскадом, що задає потенціал електрохімічної комірки. На великих швидкостях розгортки потенціалу поляризації електрохімічної комірки цей міжкаскадний зворотний зв'язок може переважати над зворотним зв'язком каналу виміру рівноважного потенціалу та бути

20 додатковим джерелом збудження схеми, що унеможливує її функціонування.

Технічною задачею винаходу є підвищення швидкодії електрохімічного потенціостату шляхом вдосконалення принципів його будови відповідно до вимог, які накладено необхідністю його роботи на високих швидкостях розгортки потенціалу поляризації.

25

Ця задача була вирішена наступним чином. У надшвидкий потенціостат, що містить електрохімічну комірку з робочим і допоміжним електродами та електродом порівняння, каскад, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, являє собою операційний підсилювач, вихід якого підключено до допоміжного електроду цієї комірки, каскад виміру рівноважного потенціалу, вхід якого підключено до електроду порівняння електрохімічної комірки, каскад

30 перетворювача струм-напруга, що містить операційний підсилювач перетворювача струм-напруга, неінвертуючий вхід якого з'єднано з виходом ланцюга позитивного зворотного зв'язку, інвертуючий вхід якого підключений до робочого електроду електрохімічної комірки для компенсації омичних втрат в електрохімічній комірці, згідно з винаходом, каскад, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки додатково містить внутрішньокаскадний ланцюг зворотного від'ємного зв'язку, вхід якого з'єднано з виходом операційного підсилювача, і що

35 переключає цей операційний підсилювач в режим повторювача на високих частотах, а каскад перетворювача струм-напруга містить внутрішньокаскадний ланцюг позитивного зворотного зв'язку, крім того, в надшвидкий потенціостат додатково введено вхідний буфер з коефіцієнтом підсилення $\times 2$, що відновлює амплітуду вхідного сигналу та подає його до каскаду, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, а саме на вхід операційного підсилювача, що

40 задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, вихід якого підключено до допоміжного електроду цієї комірки, введено також послідовно з'єднаний фільтр низьких частот між каскадом виміру рівноважного потенціалу та операційним підсилювачем, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, для забезпечення обмеження частотної області сигналу з електроду порівняння, а також додано два буфери на виходах цього каскаду перетворювача струм-

45 напруга, які підключено до віднімача, що забезпечує на виході сигнал-напругу, яка є пропорційною струму через робочий електрод електрохімічної комірки, причому допоміжний електрод цієї комірки має більшу площину, ніж робочий електрод.

На Фіг. 1 зображено блок-схему надшвидкого потенціостата.

На Фіг. 2 подано приклад реалізації надшвидкого потенціостата відтвореної у вигляді електричної схеми на 7 операційних підсилювачах.

50

До її складу входять наступні складові частини: 1 - операційний підсилювач, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, 2 - каскад виміру рівноважного потенціалу, 3 - електрохімічна комірка з робочим і допоміжним електродами та електродом порівняння, 4 - операційний підсилювач перетворювача струм-напруга, 5 - внутрішньокаскадний ланцюг позитивного зворотного зв'язку, 6 - внутрішньокаскадний ланцюг від'ємного зворотного зв'язку, 7 - фільтр низьких частот, 8, 9 - буфери, 10 - віднімач, 11 - вхідний буфер з коефіцієнтом підсилення $\times 2$, 12 - каскад, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, 13 - каскад перетворювача струм-напруга, причому вихід операційного підсилювача 1, що задає потенціал

60 поляризації електрохімічної комірки 3 з'єднано з її допоміжним електродом, а його два входи

з'єднано: з виходом фільтра низьких частот 7 та з виходом вхідного буфера з коефіцієнтом підсилення $\times 2$ -11, а третій вхід поєднано з виходом внутрішньокаскадним ланцюгом від'ємного зворотного зв'язку 6, вихід каскаду виміру рівноважного потенціалу 2 з'єднано зі входом фільтра низьких частот 7, а його вхід з'єднано з електродом порівняння електрохімічної комірки 3, робочий електрод якої з'єднано зі входом операційного підсилювача перетворювача струм-напруга 4, вхід та вихід якого з'єднано внутрішньокаскадним ланцюгом позитивного зворотного зв'язку 5, ці останні два блоки утворюють каскад перетворювача струм-напруга 13, виходи якого з'єднані зі входами буферів 8 і 9, виходи яких з'єднані з входами віднімача 10, крім того, операційний підсилювач 1, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки 3, вхід та вихід якого з'єднаний з внутрішньокаскадним ланцюгом від'ємного зворотного зв'язку 6, утворюють каскад 12, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки.

Розглянемо більш докладніше роботу надшвидкого потенціостата.

В запропонованому винаході обґрунтовані наступні необхідні зміни в будові схеми потенціостата: а) введено ланцюг від'ємного зворотного зв'язку в каскад, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, це забезпечує переведення схеми потенціостата в режим повторювача потенціалу на високих частотах, б) введено фільтр низьких частот між каскадами виміру рівноважного потенціала та каскадом, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, в) компенсацію всього омичного падіння напруги в комірці у всьому діапазоні робочих частот потенціостата здійснюють шляхом введення місцевого (внутрішньокаскадного) позитивного зворотного зв'язку в каскаді виміру струму, тобто у перетворювачі струм-напруга.

Вирішення вищезазначених проблем прототипу здійснено за рахунок використання нових принципів побудови схеми надшвидкого потенціостата. Стабільність роботи потенціостата на великих швидкостях розгортки потенціалу та висока часова роздільна здатність досягають за рахунок побудови схеми відповідно до наступних принципів:

відсутність міжкаскадного зворотного зв'язку для компенсації омичного падіння напруги, використання місцевого зворотного зв'язку в каскаді, що задає потенціал, задля контролю коефіцієнта підсилення на високих швидкостях розгортки потенціалу, використання місцевого зворотного зв'язку для забезпечення компенсації омичного падіння напруги в каскаді виміру струму.

Зазначені технічні вимоги обумовлені факторами, що лімітують можливості схеми прототипу до її роботи на високих швидкостях розгортки потенціалу поляризації. А саме наявність міжкаскадного зворотного зв'язку в схемі прототипу лімітує частотний діапазон його використання, зменшуючи його. Зі збільшенням частоти відбувається збільшення розбіжності зсуву фаз сигналів потенціостата. Отже від'ємний зворотний зв'язок з електроду порівняння та позитивний зворотний зв'язок з каскаду перетворювача струм-напруга, можуть негативно вплинути на роботу каскаду, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки. Отже традиційним рішенням є частотне обмеження коефіцієнта підсилення цього каскаду шляхом пригнічення його коефіцієнта підсилення до нуля. Таким чином, унеможливають формування сигналу поляризації на високих частотах, тобто здійснення швидкісної розгортки потенціалу поляризації.

Функціональне призначення частин схеми надшвидкого потенціостата є наступне. Як і в схемі прототипу допоміжний електрод в електрохімічній комірці 3 підключено до каскаду, що задає напругу електрохімічної комірки 1. Електрод порівняння підключено до каскаду виміру рівноважного потенціалу 2. Робочий електрод електрохімічної комірки 3 підключено до каскаду перетворювача струм-напруга 13. Вхідний буфер 11, яким є підсилювач напруги з коефіцієнтом $\times 2$, виконує відтворення амплітуди сигналу збудження з генератора після його проходження довгою лінією з прикінцевим термінатором, наприклад, омичним навантаженням 50 Ом, яку зазвичай використовують для передачі сигналів високої частоти на значну відстань. Наступним елементом є операційний підсилювач 1, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки 3. Його побудовано за схемою суматора з відкритою петлею зворотного зв'язку як і в прототипі. Додатковий внутрішньокаскадний ланцюг місцевого зворотного зв'язку 6, що є фільтром високих частот, діє як ланцюг від'ємного зворотного зв'язку. Його побудовано таким чином, що для високочастотного сигналу каскад працює в режимі повторювача напруги. Ця особливість роботи надшвидкого потенціостата є суттєвою відмінністю до інших схем потенціостатів у принципі організації каскаду 12, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки 3. Для більшості відомих конструкцій обмеження швидкодії здійснюють шляхом повного пригнічення підсилення на високих частотах.

Сигнал зворотного зв'язку для каскаду 12 на низьких частотах надходить з каскаду виміру рівноважного потенціалу 2. Цей каскад 2 є підсилювачем струму, що реалізовано за схемою неінвертуючого підсилювача з коефіцієнтом $\times 1$, тобто повторювачем напруги. Він виконує

функцію підсилення за струмом слабого сигналу з електрода порівняння, що вимірює рівноважний потенціал в розчині в електрохімічній комірці 3. Як і в традиційній схемі, цей сигнал використовують в подальшому для компенсації падіння напруги в електрохімічній комірці 3 між допоміжним електродом та електродом порівняння. Завдяки чому досягають можливість контролювати потенціал на межі між розчином та робочим електродом. Таким чином, відокремлюють в дослідженні вплив допоміжного електрода, дослідження проводять в аспекті вивчення півелемента, що визначається композицією розчину та матеріалом робочого електрода. Збереження цієї функціональності з прототипу потенціостата має місце в схемі запропонованого надшвидкісного потенціостата. Оскільки величина рівноважного потенціалу визначається термодинамічними властивостями системи, що частіш за все не є швидкозмінними, отже відсутня функціональна значимість швидкісного виміру рівноважного потенціалу.

Для забезпечення стабільної роботи потенціостата запас фазового зсуву схеми виміру рівноважного потенціалу повинен бути достатнім для попередження переходу ланцюга зворотного зв'язку з від'ємного до позитивного для каналу виміру рівноважного потенціалу. На відмінність від прототипу, для усунення впливу високочастотних компонент сигналу, де фазовий зсув може набувати великих значень, підключення каскаду виміру рівноважного потенціалу 2 здійснюють за допомогою частотно-селективного ланцюга 7, що виконує функцію фільтра низьких частот. Частотне обмеження сигналу дозволяє запобігти наявності в сигналі зворотного зв'язку високих частот для каскаду 12, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки 3, та здійснювати його передачу тільки в діапазоні де фазовий зсув відповідає необхідним умовам стабільності потенціостата.

Фільтр низьких частот 7, що поєднує каскад виміру рівноважного потенціалу 2 та каскад 12, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки 3, узгоджують з внутрішньокаскадним ланцюгом від'ємного зворотного зв'язку 6, таким чином, щоб отримати монотонну амплітудно-частотну характеристику каскаду 12, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки 3. Монотонність передаточної функції забезпечує поступовий перехід роботи надшвидкого потенціостата з режиму прототипу до режиму повторювача сигналу генератора на високих частотах. Це зменшує можливість появи артефактів, пов'язаних з селективним підсиленням певних високих частот, та можливість роботи на високих частотах.

Експлуатація надшвидкого потенціостата запропонованої конструкції передбачає використання неоднакових за площиною допоміжного та робочого електродів. Велика різниця між робочим електродом та допоміжним зумовлює нерівномірний розподіл потенціалу в комірці. Оскільки допоміжний електрод вибирають більшої площини, подвійний електричний шар, що утворюється на ньому при зануренні електрода до розчину, має значно більшу ємність, ніж ємність подвійного електричного шару робочого електрода, що має меншу площину. Перенос електрона через межу між електродом та розчином можливо описати в першому наближенні омичним опором, який підключено паралельно до конденсатора, ємність якого відповідає ємності подвійного електричного шару. Відповідно на певній частоті, ємнісна провідність буде переважати омичну, таким чином реактивні параметри схеми переважатимуть у впливі на розподіл потенціалу в комірці. Оскільки у послідовному з'єднанні струм буде обмежено меншою з ємностей, отже ємність робочого електрода буде вирішальною в питанні розподілу потенціалів в електрохімічній комірці. Іншими словами, на ємності робочого електрода, буде переважно реалізовуватися падіння потенціалу поляризації, яке прикладене до електрохімічної комірки. Тобто матиме місце наступне: потенціал прикладений до комірки 3 буде зосереджено значною мірою на межі робочого електрода до розчину комірки, а отже робота потенціостата зводитиметься тільки до компенсації компоненти потенціалу, що падає на омичному опорі розчину. Таким чином, на високих швидкостях розгортки потенціалу поляризації (сигналу збудження) електрохімічної комірки 3 достатньо повторення амплітуди сигналу з генератора, що синтезує сигнал збудження. Точність встановлення потенціалу на межі робочий електрод-розчин буде тим більша, чим більше співвідношення площин робочого електрода до допоміжного електрода. Отримання великого значення цього співвідношення можливо шляхом використання мікро- та нанорозмірних робочих електродів в комбінації з макроелектродом, як допоміжним електродом.

Вирішення проблеми компенсації омичного падіння напруги у електрохімічній комірці 3 виконують в запропонованому надшвидкому потенціостаті за місцем виміру струму, тобто каскаді перетворювачі струм-напруга 13. Ця особливість відрізняє запроповану схему потенціостата від прототипу, в якій для компенсації омичного падіння напруги сигнал з операційного підсилювача перетворювача струм-напруга 4 подають до операційного підсилювача 1, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки. Отже використовують

ланцюг міжкаскадного зв'язку, що є додатковим джерелом нестабільності при роботі на високих частотах. Тобто робота якого унеможливлена на високих частотах, де розбіжність фаз значна між каскадом перетворювача струм-напруга 13 та каскадом 12, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки 3. В запропонованій конструкції компенсацію здійснюють в рамках роботи одного каскаду перетворювача струм-напруга 13.

Вимір струму через робочий електрод здійснюють за допомогою каскаду перетворювача струм-напруга 13, класичну схему якого удосконалено додатковим ланцюгом внутрішньокаскадного позитивного зворотного зв'язку 5 для реалізації компенсації омичного падіння напруги у електрохімічній комірці 3. Оскільки функцію компенсації частини омичного падіння напруги за схемою роботи прототипу на низьких швидкостях вимикають разом з пригніченням сигналу зворотного зв'язку електрода порівняння на високих частотах за допомогою фільтра низьких частот 7, в схемі забезпечено незалежний механізм компенсації омичного падіння напруги. Запропонований ланцюг 5 внутрішньокаскадного позитивного зворотного зв'язку незалежно забезпечує компенсацію омичного падіння напруги в комірці в частотному діапазоні, що відповідає швидкодії роботи операційного підсилювача перетворювача струм-напруга 4. Оскільки схеми компенсації є незалежними одна від іншої, як за місцем виміру, так і місцем компенсації, їх робота не залежить одна від іншої. Коли сигнал компенсації електрода порівняння пригнічується на високих частотах, робота ланцюга внутрішньокаскадного позитивного зворотного зв'язку 5 продовжується.

Каскади 8-10 використовують для формування вихідного сигналу. В прототипі сигнал з перетворювача струм-напруга є вихідним сигналом потенціостата, величина напруги якого пропорційна струму через робочий електрод. В запропонованій схемі вихідний сигнал операційного підсилювача перетворювача струм-напруга 4 містить як сигнал, величина напруги якого є пропорційною струму через робочий електрод, так і сигнал, з напругою, що є компенсацією омичних втрат в електрохімічній комірці 3. Це зумовлено принципом дії запропонованої схеми каскада перетворювача струм-напруга 13 з додатковим ланцюгом внутрішньокаскадного позитивного зворотного зв'язку 5. Відповідно для виділення корисного першого сигналу, що несе інформацію про струм через робочий електрод, від сигналу компенсації, що додано на виході операційного підсилювача перетворювача струм-напруга 4, використовують віднімач 10. Останній здійснює віднімання сигналу компенсації та формування вихідного сигналу запропонованого потенціостата, напруга якого пропорційна струму через електрохімічну комірку 3. Застосовані симетричні буфери 8, 9 для розділення каскаду перетворювача струм-напруга 13 від схеми віднімача 10, коефіцієнт підсилення яких за напругою $\times 1$. Таким чином, прикінцевим вихідним сигналом потенціостата є напруга, що пропорційна електрохімічному струму через електрохімічну комірку 3, як це має місце в прототипі.

Наявність декількох послідовно з'єднаних каскадів 13, 8-10 не впливає на загальну стабільність схеми, оскільки відсутній зворотний зв'язок між каскадами. Забезпечивши відповідність смуг робочих частот підсилювачів для цього ланцюга можливо задати швидкодію всього потенціостата загалом. Часова затримка у розповсюдженні сигналу в схемі виміру струму може бути компенсована, за рахунок того, що сигнали компенсації та вихідний сигнал каскаду перетворювача струм-напруга 13 формуються разом на виходах цього каскаду, проходять послідовно симетричні буфери 8, 9 та віднімач 10. Затримка розповсюдження сигналу є фіксованою та визначається часом розповсюдження сигналу у відповідних каскадах, отже може бути врахована при реєстрації залежності струм-напруга для електрохімічної комірки.

Таким чином, наявність міжкаскадного з'єднання для компенсації омичного падіння напруги в електрохімічній комірці 3 в запропонованій схемі потенціостата усунуто.

Наведемо приклад реалізації надшвидкого потенціостата, відтвореного у вигляді електричної схеми на 7 каскадах операційних підсилювачів (фіг. 2). Мінімізація кількості операційних підсилювачів є важливою з точки зору низки факторів, таких як зменшення небажаного фазового набігу між каскадами потенціостата, підвищення швидкодії, зменшення часу розповсюдження сигналу в схемі та інші.

Розглянемо технічну реалізацію запропонованої електричної схеми побудови надшвидкого потенціостата. Резистор R1 є омичним навантаженням 50 Ом - термінатором довгої лінії, що передає сигнал збудження з генератора до потенціостата. Цим генератором може бути довільний генератор ВЧ сигналу, який може працювати на довгу лінію з навантаженням 50 Ом, та підтримує синтез необхідної форми сигналу, наприклад, яка лінійно змінюється з часом, та можуть бути довільно задані потенціали мінімуму та максимуму поляризації, що необхідно для проведення циклічної вольтамперометрії.

Вхідний буфер 11 є неінвертуючим підсилювачем напруги з коефіцієнтом підсилення $\times 2$ на швидкодіяному операційному підсилювачі AD7 з низьким значенням зсуву вхідної напруги, наприклад, LM7171 від Texas Instrument Inc. Після відновлення амплітуди сигнал надходить до операційного підсилювача 1, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки 3, через резистор R2. Поєднання резисторів R2, R3, R4 в одній точці використано для додавання відповідних сигналів, а саме сигналу зворотного зв'язку з електрода порівняння, відтвореного швидкодіяного сигналу збудження електрохімічної комірки 3, низькочастотного (нешвидкодіяного) сигналу, що може використовуватися для завдання початкових умов поляризації електрохімічної комірки.

Сигнал зворотного зв'язку з електрода порівняння проходить через фільтр низьких частот 7, що зібрано на елементах R4, C1, R5. Т-подібний фільтр вибрано як фільтр першого порядку, та за рахунок відокремлення резисторами ємності зменшено її вплив на каскади операційних підсилювачів AD1 та AD2.

Каскад 12, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки 3, побудовано на швидкодіяному операційному підсилювачі AD1 з низьким значенням зсуву вхідної напруги, LM7171 від Texas Instrument Inc (операційний підсилювач 1, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки). Його побудовано за схемою суматора з відкритою петлею зворотного зв'язку на низькій частоті.

Ланцюг внутрішньокаскадного від'ємного зворотного зв'язку 6, який побудовано на елементах C2, R6, є фільтром високої частоти, що визначає частоту перемикання каскаду 12 в режим повторювача напруги.

Відповідно до функціональної необхідності здійснювати контроль потенціалу електрохімічної комірки 3, резистори R2, R3, R6, та сума резисторів (R4+R5), мають бути однакового номіналу.

Каскад 2 виміру рівноважного потенціалу побудовано на швидкодіяному операційному підсилювачі AD2 з малим вхідним струмом та працездатністю при одиничному підсиленні, наприклад, OPA627 від Texas Instrument Inc.

Каскад перетворювача струм-напруга 13 виконано на операційному підсилювачі AD3 (операційний підсилювач перетворювача струм-напруга 4) з ланцюгом від'ємного зворотного зв'язку R7, що визначає коефіцієнт перетворення струм-напруга. Основними вимогами до операційного підсилювача в цьому каскаді є надширока смуга робочих частот підсилення, при забезпеченні низьких вхідних струмів. Прикладом операційного підсилювача, що може бути використано в цьому каскаді, є THS4631 від Texas Instrument Inc.

Ланцюг внутрішньокаскадного позитивного зворотного зв'язку 5 для каскаду перетворювача струм-напруга 4 зібрано на резистивному подільнику з резисторів R8, R9. Їх співвідношення визначатиме величину напруги компенсації. З урахуванням величини опору ланцюга від'ємного зворотного зв'язку R7 опір $R_{\text{комп}}$, що компенсується каскадом перетворювача струм напруга 13 з позитивним зворотним зв'язком 5, визначається виразом:

$$R_{\text{комп.}} = R7 \cdot R9 / R8.$$

Відповідно до струму через електрохімічну комірку 3 буде формуватися сигнал компенсації падіння напруги на опорі $R_{\text{комп.}}$ в електрохімічній комірці 3, що буде подаватися на неінвертуючий вхід операційного підсилювача AD3, заставляючи його змінювати й потенціал інвертуючого входу на відповідну величину. Таким чином, на електрохімічній комірці 3 виникатиме додаткова напруга поляризації, що додається до напруги поляризації з каскаду 1, яка задається генератором.

Вихідний сигнал перетворювача струм-напруга 4 та сигнал компенсації напруги омичних втрат через повторювачі напруги (буфери 8-9) AD4 та AD5 надходять до каскадів віднімача 10, побудованого на операційному підсилювачі AD6. Як буфери AD4 та AD5 вибрано підсилювачі з коефіцієнтом підсилення $\times 1$ з надвисокою швидкодією та малим часом розповсюдження сигналу. Прикладом операційного підсилювача, що може бути використано в цьому каскаді, є OPA633 від Texas Instrument Inc.

Віднімач 10 зібрано на операційному підсилювачі AD6, з ланцюгами зворотного зв'язку на однакових резисторах R10-R13, що забезпечують одиничне підсилення різниці між вихідним сигналом перетворювача струм-напруга 4 та сигналом компенсації. Таким чином, вихідним сигналом потенціостата запропонованої конструкції є напруга, пропорційна струму через робочий електрод $I_{\text{роб. ел}}$ відповідно до виразу:

$$U_{\text{вих}} = R7 \cdot I_{\text{роб. ел.}},$$

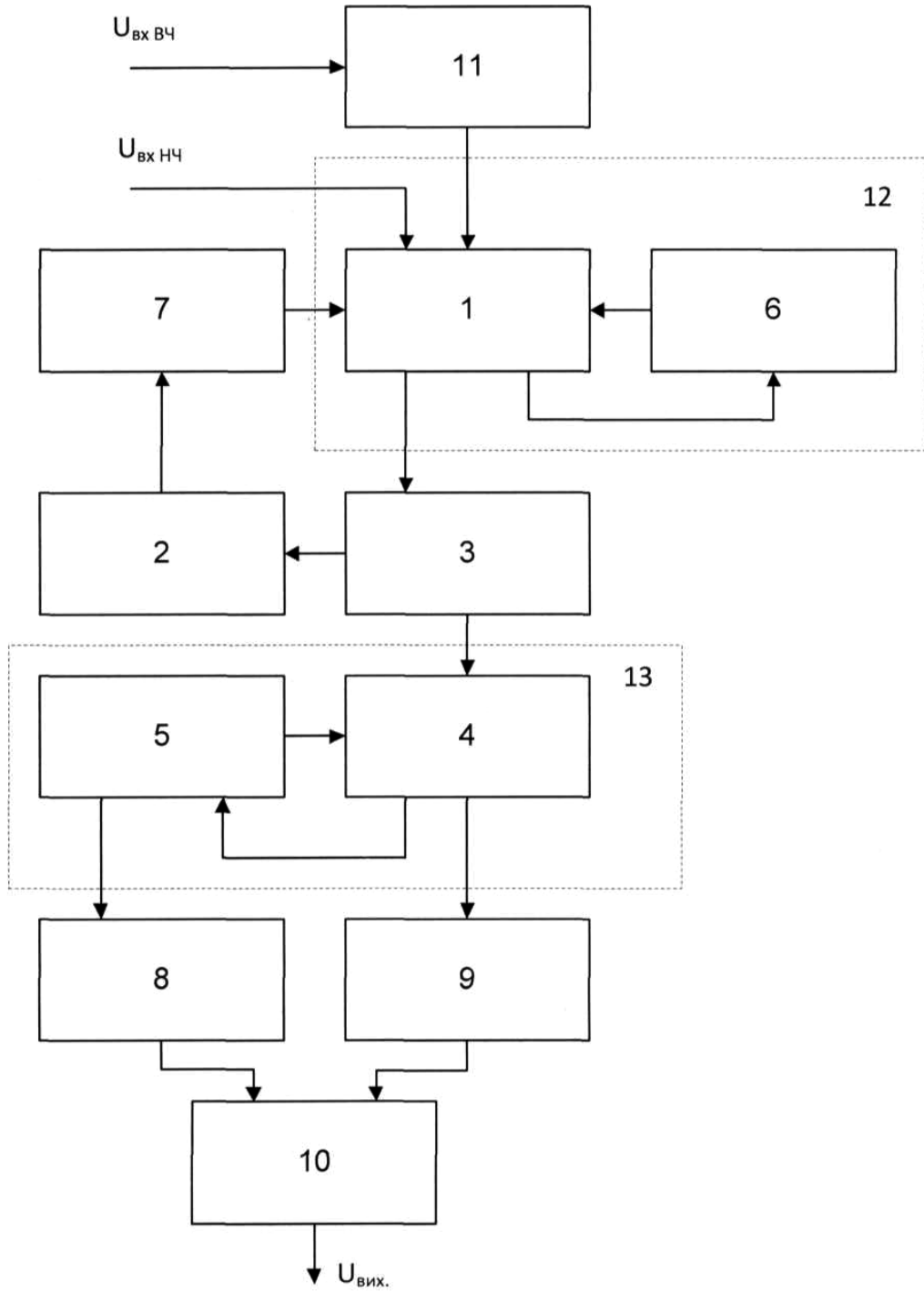
де $I_{\text{роб. ел.}}$ - струм через робочий електрод. Для реалізації цього каскаду, як наприклад, може бути використано операційний підсилювач LM7171 від Texas Instrument Inc.

Сигнал з віднімача 10 подається на вихід потенціостата через резистор R14, який ізолює вихідний каскад AD6 від довгої лінії на виході надшвидкодіяного потенціостата.

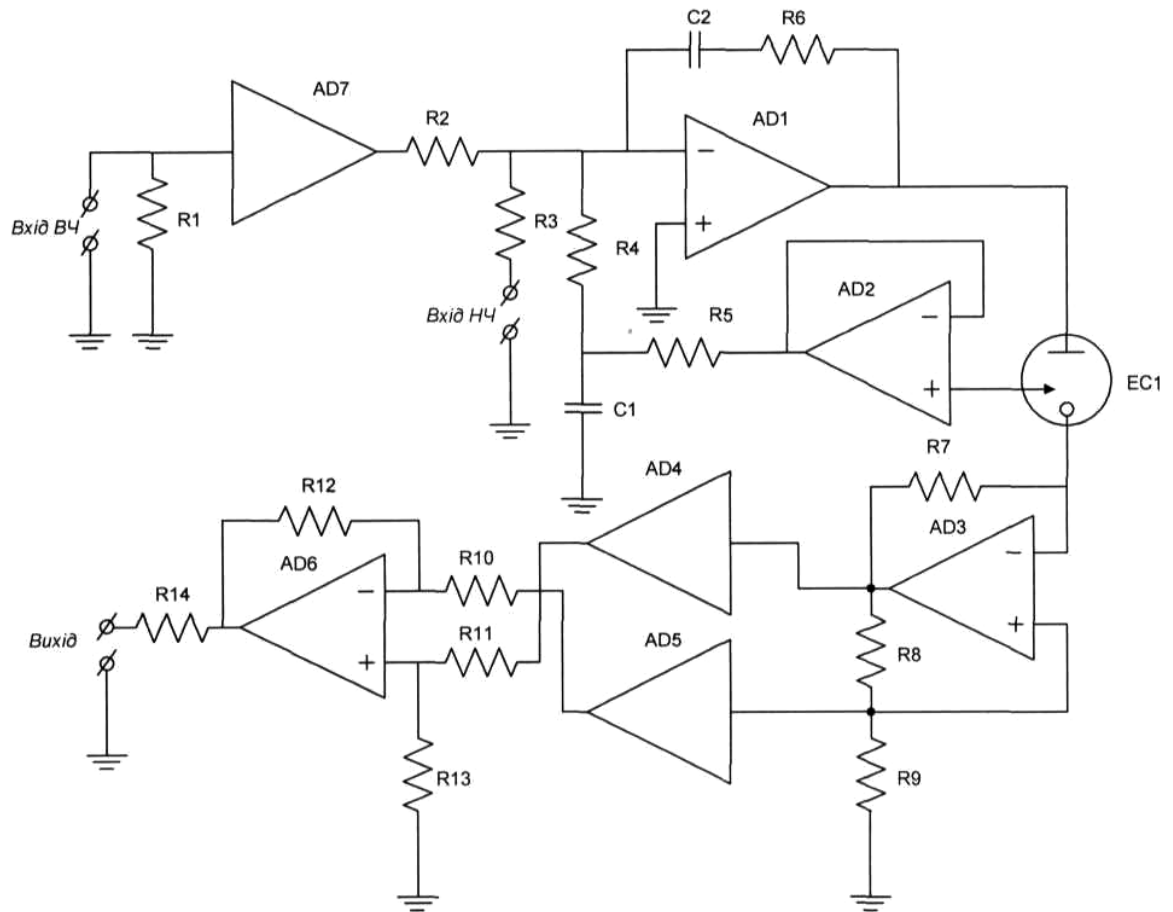
Технічна реалізація на базі наведених у прикладах операційних підсилювачів для запропонованої схеми побудови надшвидкого потенціостата дозволяє реалізувати надшвидкий потенціостат, який може здійснювати поляризацію електрохімічної комірки з максимальною швидкістю розгортки потенціалу 2 МВ/с, що лімітується швидкодією схеми на межі 20 МГц, та здійснювати вимір струму робочого електрода в діапазоні від 100 пА до 80 мА.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Потенціостат, що містить електрохімічну комірку з робочим і допоміжним електродами та електродом порівняння, каскад, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, який включає операційний підсилювач, вихід якого підключений до допоміжного електрода цієї комірки, каскад виміру рівноважного потенціалу, вхід якого підключений до електрода порівняння електрохімічної комірки, каскад перетворювача струм-напруга, що містить операційний підсилювач перетворювача струм-напруга, неінвертуючий вхід якого підключений до виходу ланцюга позитивного зворотного зв'язку, інвертуючий вхід якого підключений до робочого електрода електрохімічної комірки для компенсації омичних втрат в електрохімічній комірці, який **відрізняється** тим, що каскад, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки додатково містить внутрішньокаскадний ланцюг зворотного від'ємного зв'язку, вхід якого з'єднаний з виходом операційного підсилювача, та виконаний з можливістю переключати цей операційний підсилювач в режим повторювача на високих частотах, а каскад перетворювача струм-напруга містить внутрішньокаскадний ланцюг позитивного зворотного зв'язку, при цьому в потенціостат додатково введений вхідний буфер з коефіцієнтом підсилення $\times 2$, для відновлення амплітуди вхідного сигналу та подачі його до каскаду, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, а саме на вхід операційного підсилювача, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, вихід якого підключений до допоміжного електрода цієї комірки, додатково введений послідовно з'єднаний фільтр низьких частот між каскадом виміру рівноважного потенціалу та операційним підсилювачем, що задає потенціал поляризації електрохімічної комірки, для забезпечення обмеження частотної області сигналу з електрода порівняння, та додані два буфери на виходах цього каскаду перетворювача струм-напруга, які підключені до віднімача, що забезпечує на виході сигнал напруги, який є пропорційним струму на робочому електроді електрохімічної комірки, причому допоміжний електрод цієї комірки має більшу площину, ніж робочий електрод.



Фиг. 1



Фіг. 2

Комп'ютерна верстка Л. Литвиненко

Міністерство розвитку економіки, торгівлі та сільського господарства України,
вул. М. Грушевського, 12/2, м. Київ, 01008, Україна

ДП "Український інститут інтелектуальної власності", вул. Глазунова, 1, м. Київ – 42, 01601