

УДК 621.396.218

Повышение точности оценок параметров исследуемых объектов импеданс-частотным методом*

С.П. НОВИЦКИЙ¹, А.Л. ПЕЧНИКОВ²

¹ 630073, РФ, г. Новосибирск, пр. Карла Маркса, 20, Новосибирский государственный технический университет, доктор технических наук, профессор. E-mail: novitskiysp@mail.ru

² 630087, РФ, г. Новосибирск, ул. Новогодняя, 24/2, инженер ООО «Версет». E-mail: pechnikov@ngs.ru

Предложен ряд новых методик оценки параметров исследуемых объектов (ИО), в частности электродного процесса (ЭП) с замедленными стадиями разряда (затруднен переход электронов через потенциальный барьер электродной границы) и диффузии (замедлена доставка потенциалопределяющих продуктов электрохимической реакции к электродной границе), моделируемого схемой замещения Эршлера–Рэндлса, а также параметров абсорбции конденсатора, по их импеданс-частотным характеристикам. Оценка сопротивления электролита R_e может быть получена усреднением значений действительной составляющей полного измеренного импеданса на высокой частоте. Оценка емкости двойного слоя C_d определяется как среднее значение отношения мнимой составляющей адмиттанса электродной границы к круговой частоте для верхнего диапазона частот. Оценки константы Варбурга A и сопротивления переноса заряда R_p определяются по действительной и мнимой компонентам оценки импеданса Фарадея после компенсации сопротивления электролита и емкости двойного слоя в полном измеренном импедансе ИО. Промоделирован процесс измерения искомых параметров ИО при наличии в сигналах воздействия и отклика шумов с равномерным распределением амплитуды в диапазоне от 0 до 1 % полезного сигнала и фазы в диапазоне от 0 до 2π . Для получения более точных оценок параметров использовалось получение искомых параметров как средних значений оценок 10 отдельных экспериментов и получение оценок параметров из усредненного по 10 экспериментам полного импеданса ИО. Полученная оценка сопротивления электролита R_e использовалась для модельного эксперимента компенсации сопротивления электролита R_e и последующего получения оценок емкости двойного слоя C_d , константы Варбурга A и сопротивления переноса заряда R_p . Аналогичное моделирование выполнялось при определении параметров абсорбции конденсатора без учета шумов в сигналах воздействия и отклика. Применение этих методик обеспечивает повышение точности определения искомых параметров ИО на порядок и более. Это позволяет повысить достоверность сведений о свойствах ИО.

Ключевые слова: исследуемый объект, электрохимический импеданс, амплитудно- и фазочастотная характеристики, оценки параметров, сопротивление электролита, емкость двойного электрического слоя, константа Варбурга, сопротивление переноса заряда, погрешность

DOI: 10.17212/1814-1196-2015-3-48-57

* Статья получена 17 июня 2015 г.

ВВЕДЕНИЕ

Получение достоверных сведений о процессах, протекающих в ИО, например электрохимических (ЭХО), является весьма важным при решении задач повышения эффективности процессов в гидрометаллургии, защите металлов от коррозии, получении сверхчистых металлов и др. Для определения параметров электродных процессов, параметров конденсаторов и других электро- и радиотехнических элементов в медицине и биологии широко используется импеданс-частотный метод [1–17]. Однако, вследствие невозможности прямого измерения искомых параметров точность их определения невысокая.

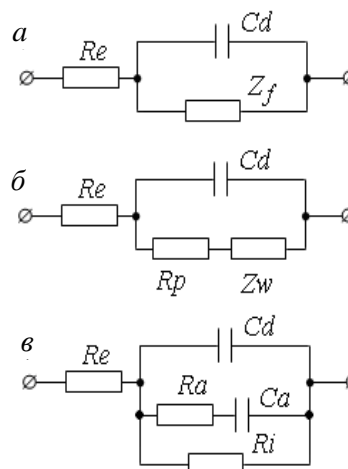
В настоящей работе для повышения точности измерения параметров электродных процессов, параметров абсорбции конденсаторов и других ИО предложен ряд модификаций импеданс-частотного метода. Показано, что использование импеданс-частотного метода с предварительным определением и компенсацией сопротивления электролита и емкости двойного электрического слоя [16] и усреднения результатов измерений является весьма эффективным. Это позволяет снизить на порядок и более погрешности определения искомых параметров исследуемых объектов.

1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Электродные процессы, протекающие на границе электрод – электролит, по своему отклику на гармонический воздействующий сигнал (при амплитуде на электродной границе не более единиц милливольт) моделируются линейными электрическими двухполюсниками [1–5]. В общем случае электродный процесс моделируется схемой замещения рис. 1, *а*, где импеданс Z_f характеризует кинетику и механизм электродного процесса [1–14]. Протекание ЭП с замедленными стадиями электрохимической реакции [4] (затруднен переход электронов через потенциальный барьер электродной границы) и диффузии [5, 11] (замедлена доставка потенциалопределяющих продуктов электрохимической реакции к электродной границе) моделируется схемой рис. 1, *б* – схемой Эршлера–Рэндлса [1, 2], а эквивалентная схема конденсатора при определении параметров абсорбции – схемой рис. 1, *в* [15].

Рис. 1. Схемы замещения электродных процессов и конденсатора для переменной составляющей электрического сигнала:

а – обобщенная схема замещения электродных процессов: R_e – сопротивление объема электролита, C_d – емкость двойного электрического слоя, Z_f – фарадеевский импеданс; *б* – схема с замедленными стадиями перехода заряда электронов через потенциальный барьер электродной границы (сопротивление R_p) и диффузии, где $Z_w = A(1 - j)/\sqrt{\omega}$ – импеданс замедленной стадии диффузии (импеданс Варбурга), A – константа Варбурга, ω – круговая частота; *в* – схема замещения конденсатора с параметрами абсорбции: R_a и C_a – сопротивление и емкость абсорбции соответственно, R_i – сопротивление утечки конденсатора



Из рис. 1 видно, что ни один из элементов приведенных схем замещения не доступен прямому измерению. Поэтому для определения параметров схем замещения используют различные интерпретации импеданс-частотных характеристик ИО [2–14].

Цель данной работы – предложить методы измерения и обработки импеданс-частотных характеристик ИО, использование которых существенно повысит точность измерения искомых параметров их схем замещения, а также сформировать требования к основным погрешностям измерительной аппаратуры, реализующей эти методы.

2. МЕТОД РЕШЕНИЯ

Классический метод определения искомых параметров ЭП основан на предварительном измерении импеданс-частотной характеристики суммарного импеданса ЭП, модель которого соответствует схеме рис. 1, а. Выражение для импеданса схемы замещения рис. 1, а в частотной области имеет вид

$$Z = Re + [1 / (j\omega Cd + 1 / (Z_f))] . \quad (1)$$

Годограф импеданса для схемы замещения рис. 1, б, полученный для области частот $10^{-3} \dots 10^4$ Гц, приведен на рис. 2. При построении рис. 2 введены обозначения: $rZ = \text{real}(Z)$ – действительный компонент полного импеданса Z ЭП; $iZ = \text{imag}(Z)$ – мнимый компонент полного импеданса Z ЭП. В области высоких частот rZ стремится к значению сопротивления электролита Re , т. е.

$$eRe = rZ_{\omega \rightarrow \omega_{\max}} . \quad (2)$$

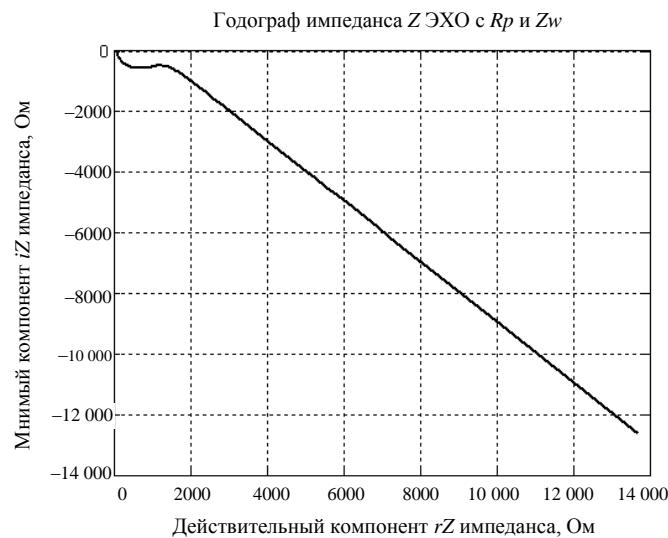


Рис. 2. Годограф импеданса для схемы замещения рис. 1, б:

$$Re = 100 \text{ Ом}, Cd = 10 \text{ мкФ}, Rp = 1000 \text{ Ом}, \text{ константа Варбурга } A = 1000 \text{ Ом} \cdot \text{с}^{-1/2}$$

Значение eRe , полученное в выражении (2) в обычном классическом импеданс-частотном методе, принимают за оценку значения сопротивления электролита Re . При постановке измерительного эксперимента учтем, что в реальных условиях результаты измеренийотягчены аддитивным шумом со случайными амплитудой и фазой. Методика введения такого шума, учет и снижение его влияния на результаты измерений искомых параметров импеданса ИО пояснены ниже.

2.1. Модель измерительного эксперимента

Примем, что схема замещения ЭП с замедленными стадиями перехода и диффузии (см. рис. 1, б) имеет следующие параметры: $Re = 100$ Ом, $Cd = 10$ мкФ, $Rp = 1000$ Ом, константа Варбурга $A = 1000$ Ом \cdot с^{-1/2}. Измерения импеданса ЭХО проводятся в гальваностатическом режиме [1] со значением модуля гармонической составляющей тока $|I| = |Uz| / |Zmax|$, где $|Uz| = 5 \cdot 10^{-3}$ В и $|Zmax| = \max(\text{abs}(Z))$ соответственно максимальные значения модулей напряжения на ЭХО и его импеданса. В рассматриваемом эксперименте сигнал воздействия – гармонический ток I через ЭХО – имеет одинаковую амплитуду и нулевую начальную фазу для всех 64 рабочих частот, задаваемых по логарифмическому закону в диапазоне от 10^{-3} до 10^4 Гц. Ниже для пояснения способа моделирования эксперимента приводятся части программного кода (выделены жирным шрифтом) среды Matlab.

Исходные данные для схемы рис. 1, б:

```
Re=100 %Ом; Rp=1000 % Ом; Cd=10^-5 % Ф;
A=1000; % константа Варбурга, Ом*с^(-1/2)
N=64; % количество отсчётов в частотной области
fmin=10^-3; % нижняя частота измерительного сигнала, Гц
fmax=10^4; % верхняя частота измерительного сигнала, Гц
w=2*pi*f; % вектор-строка круговых частот
Numb = 10; % количество независимых по аддитивному шуму экспериментов
Zw=(A*(1-j))./sqrt(w); % импеданс Варбурга
Zf=Rp+Zw; % импеданс Фарадея
Y3=(j.*w*Cd)+1./(Zf); % адмиттанс электродной границы
Z=Re+(1./Y3); % полный импеданс Z ЭХО
rZ = real(Z); % действительный компонент импеданса Z ЭХО
iZ = imag(Z); % мнимый компонент импеданса Z ЭХО
```

Теоретический годограф импеданса Z ЭХО приведен на рис. 2.

Данные измерительного эксперимента.

Модуль тока I воздействующего сигнала:

```
I(1:N) = 5*10^-3/max(abs(Z)); % I(1:64) = 0.2685*10^-6 А – вектор-строка модуля гармонического тока, протекающего через ЭХО, с нулевой фазой для всех 64 частот.
```

Отклик сигнала – напряжение U на ЭХО:

```
U=I.*Z; % вектор-строка напряжения на ЭХО
```

Создадим вначале по 10 идентичных строк ($Numb=10$) незашумленных сигналов воздействия и отклика, в которых каждая вектор-строка $UU(i) = U$ и $II(i) = I$ содержит по 64 отсчета сигнала, полученных для различных частот: **for i=1:Numb; UU(i,:)=U; II(i,:)=I; end;**

Сформируем 10 вектор-строк значений векторов помехи для сигнала воздействия I с равномерным распределением модуля в диапазоне $[0...1]$ % от значения модуля тока I на любой частоте измерительного сигнала, а фазы – с равномерным распределением в диапазоне $[0; 2\pi]$:

```
for i=1:Numb; errI(i,:)=((abs(I)./100).*rand(1,N)) .* exp(j.*(2*pi.*rand(1,N)));  
end;
```

Аналогичным образом получим 10 вектор-строк помехи для сигнала отклика U :

```
for i=1:Numb; errU(i,:)=((abs(U)./100).*rand(1,N)) .*  
exp(j.*(2*pi.*rand(1,N))); end;
```

Ниже массивы Im и Um содержат зашумленные сигналы воздействия и отклика для 10 экспериментов и моделируют процесс измерения (индекс m):

```
Im = I + errI; Um = U + errU;
```

Измеренный импеданс ИО может быть получен как отношение сигналов отклика и воздействия:

```
Zm = Um./Im;
```

Получим теперь усредненный по десяти экспериментам измеренный импеданс ЭХО с 64 частотными отсчетами.

```
Zms = sum(Zm)./10; % усредненный измеренный импеданс ЭХО
```

```
rZms = real(Zms); % 64 отсчета действительного компонента импеданса  
Zms
```

```
iZms = imag(Zms); % 64 отсчета мнимого компонента импеданса Zms
```

2.2. Определение параметров ЭХО по частотной зависимости измеренного импеданса

2.2.1. Определение оценки eRe сопротивления электролита Re

Базовый вариант. Оценка сопротивления электролита eRe производится по минимальному значению реальной составляющей импеданса Zm [2] в области высоких частот:

```
for i=1:Numb; eRe(i)=min(rZm(I,:)); end;
```

Новый вариант. Оценка сопротивления электролита выполняется усреднением значений реальной составляющей полного импеданса в диапазоне высоких частот (для трех или более верхних частотных отсчетов):

```
for i=1:Numb; eRe_new(i)=mean(rZm(i,60:64)); end; %  $eRe$  по пяти верхним частотам
```

Усредненные по десяти экспериментам оценки дают более достоверный результат:

```
eRe_avr = mean(eRe); eRe_new_avr = mean(eRe_new);
```

Кроме того, оценка сопротивления электролита может быть получена по усредненному импедансу Zms :

```
eRe_s = min(rZms); eRe_new_s = mean(rZms(60:64));
```

2.2.2. Определение оценки емкости двойного слоя Cd

Далее приводится описание способа определения оценок Cd и параметров фарадеевской ветви для случая использования усредненного по десяти экспериментам полного импеданса Zms . Для исключения из полного импе-

данса Z_{ms} сопротивления электролита используется его оценка eRe_new_s как наиболее достоверная:

Zk=Zms-eRe_new_s; % вычет сопротивления электролита

Yk=1./(Zk); % проводимость некомпенсированного остатка импеданса

Оценка емкости двойного слоя eCd определяется как среднее значение отношения мнимой составляющей адмиттанса Yk к круговой частоте для пяти отсчетов в верхнем частотном диапазоне:

eCd=imag(Yk)./w; % вектор-строка оценки eCd с 64 отсчетами

eCd_avr=mean(eCd(60:64)); % усредненная оценка емкости Cd по пяти частотным отсчетам

Для определения параметров импеданса Фарадея вначале получим оценку адмиттанса фарадеевской ветви:

Ym_kk = Yk -j*eCd_avr.*w; % оценка комплексной проводимости фарадеевской ветви

Zm_kk = 1./Ym_kk; % остаточный фарадеевский импеданс

rZm_kk = real(Zm_kk); % действительный компонент импеданса Фарадея

iZm_kk = imag(Zm_kk); % мнимый компонент импеданса Фарадея

2.2.3. Определение оценки константы Варбурга

Оценка константы Варбурга eA определяется по мнимой компоненте оценки импеданса Фарадея iZm_kk для нижнего диапазона частот:

eA = -Im_kk(1:5) .* sqrt(w(1:5)); % оценки константы Варбурга eA для пяти нижних частот

eA_avr = mean(eA) ; % среднее значение оценок eA по пяти нижним частотам и десяти экспериментам

2.2.4. Определение оценки сопротивления переноса заряда

Оценка сопротивления переноса заряда eRp определяется по реальной и мнимой компонентам оценки импеданса Фарадея iZm_kk в области нижних частот:

eRp = rZm_kk(10:20)+ iZm_kk(1:10);

eRp_avr = mean(eRp_mx);

2.2.5. Моделирование процесса аппаратной компенсации сопротивления электролита

Аппаратная компенсации влияния сопротивления электролита на выходной сигнал измерителя организуется путем введения в измерительную цепь равного по модулю, но отрицательного по знаку напряжения $-I eRe$. Процесс компенсации, выполненный с погрешностью 1 %, может быть промоделирован следующим образом:

for i=1:Numb; k_U(i,:) = UU(i,:) - II(i,:).*eRe_avr*0.99; end;

Далее для получения оценок параметров ЭХО должны быть использованы процедуры по п. 2.2.1–2.2.4, причем величина оценки сопротивления электролита будет соответствовать оценке некомпенсированного остатка сопротивления электролита.

Ниже в таблице сведены максимальные относительные погрешности оценок параметров Re , Cd , A , Rp для ЭП с замедленными стадиями переноса заряда и диффузии, полученные для различных методик.

Максимальные погрешности оценок параметров ЭП, %

Метод	δRe_{max}	δCd_{max}	δA_{max}	δRp_{max}
Оценки одного из экспериментов	1,7	41,0	1,3	8,6
Среднее оценок 10 отдельных экспериментов; оценка Re получена по новому варианту (см. текст)	0,2	15,0	0,25	1,8
Оценки, полученные из усредненного по 10 экспериментам полного импеданса ИО	0,1	0,45	0,21	0,32
Усредненные по 10 экспериментам оценки после инструментальной компенсации сопротивления Re	0,13	0,32	0,10	0,23

2.3. Определение параметров конденсатора

В схеме замещения конденсатора (см. рис. 1, в) приняты следующие значения параметров: $Re = 10$; % сопротивление электролита, Ом;
 $Ra=10^3$; % сопротивление абсорбции, Ом;
 $Ri=10^5$; % сопротивление утечки (параллельный процесс), Ом;
 $Cd=10^{-5}$; % емкость двойного слоя, Ф;
 $Ca=10^{-4}$; % емкость абсорбции, Ф.

Из анализа импеданс-частотной зависимости конденсатора в диапазоне $10^{-3} \dots 10^4$ Гц, выполненного по методике, близкой к представленной выше, но без учета шумов, определены и скомпенсированы параметры Re , Cd и сопротивление утечки Ri . При этом получены относительные погрешности оценок искомых параметров (в %): $rRe = 0.04407$; $rRi = 0.47931$; $rCd = 0.00043$; $rRa = -0.00824$; $rCa = -0.00972$. При расширении частотного диапазона до 10^{-4} Гц относительная погрешность $rRi = -0.00525$ %. Учет наличия шума приводит к возрастанию погрешностей искомых параметров конденсатора примерно на порядок.

ВЫВОДЫ

1. Измерения импеданс-частотных зависимостей ИО при предварительном усреднении десяти и более осложненных шумами экспериментов, при определении и компенсации сопротивления электролита Re и емкости двойного слоя Cd (по методу [16]) позволяют по сравнению с известными импеданс-частотными методами [1–14] снизить не менее чем на порядок погрешности оценок искомых параметров, т. е. выполнить их измерение с относительной погрешностью, не превышающей 0,5 %.

2. Для выполнения операций компенсации сопротивления электролита и емкости двойного электрического слоя необходимо создавать соответствующие измерительные цепи, обеспечивающие погрешность компенсации, не превышающую 0,5 %. Использование таких цепей и рассмотренных выше методик определения искомых параметров ИО позволит создавать специализированные автоматизированные измерительные системы класса 0,5 и 1,0. Такие системы могут быть эффективно использованы в электрохимии [1–14], биологии и медицине [17], электро- и радиотехнике [16] и других областях народного хозяйства.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Графов Б.М., Укше Е.А. Электрохимические цепи переменного тока. – М.: Наука, 1973. – 128 с.
2. Лейкус Д.И. Об интерпретации результатов измерения импеданса в электрохимических исследованиях // Электрохимия. – 1965. – Т. 1, № 4. – С. 472–476.
3. Баркер Дж.К. Аперiodические эквивалентные электрические цепи для фарадеевского импеданса // Основные вопросы современной теоретической электрохимии: труды 14 Совещания Международного комитета по электрохимической термодинамике и кинетике / под. ред. А.Н. Фрумкина. – М.: Мир, 1965. – С. 42–90.
4. А.с. 1779985 СССР. Способ раздельного измерения параметров электродной границы при замедленной стадии разряда / С.П. Новицкий (СССР). – № 4883272/21; заявл. 14.11.90; опубл. 07.12.92, Бюл. № 45. – 4 с.
5. А.с. 1817011 СССР. Способ раздельного измерения параметров электродной границы при замедленной стадии диффузии / С.П. Новицкий (СССР). – № 4915594/21; заявл. 28.11.90; опубл. 23.05.93, Бюл. № 19.
6. Schon G., Weisbeck W., Lorenz W.J. High-frequency impedance spectroscopy of fast electrode reactions // Journal Electroanalytical Chemistry. – 1987. – Vol. 229, N 1/2. – P. 407–421.
7. Sluyters J.H. On the impedance of galvanic cells. 1. Theory // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. – 1960. – Vol. 79, iss. 9/10. – P. 1092–1100. – doi: 10.1002/recl.19600791013.
8. Sluyters J.H., Oomen J.J.C. On the impedance of galvanic cells. 2. Experimental verification // Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas. – 1960. – Vol. 79, iss. 9/10. – P. 1101–1110.
9. Stoyanov Z., Savova-Stoyanov B. Spectral impedance analysis of electrochemical system // International Society of Electrochemistry, 37th Meeting, Vilnius, USSR, 24–31 August 1986: extended abstracts. – Vilnius, 1986. – Vol. 3. – P. 332–333.
10. Uksche E.A., Bukun N.G., Frumkin A.N. Investigation of the electric double layer in salts melts // Electrochimica Acta. – Vol. 9, N 1. – P. 31–44.
11. Warburg E. Über das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom // Annalen der Physik und Chemie. – 1899. – Vol. 67. – P. 493–499.
12. Whitehouse D.R. Analysis and interpretation of the interfacial impedance in adsorption kinetics // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1971. – Vol. 32, N 2. – P. 265–270.
13. Pilla A.A. A Transient impedance technique for the study of electrode kinetics // Journal of The Electrochemical Society. – 1970. – Vol. 117, iss. 4. – P. 467–477.
14. Rybalka K.V., Etman M. Application of the operational impedance method to investigation of the electrochemical behaviour of lead in sulphuric acid // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 1983. – Vol. 148, N 1. – P. 73–78.
15. Энштейн С.Л. Схемы для определения коэффициента абсорбции конденсаторов // Электронная техника. Серия 8, Радиодетали. – 1967. – Вып. 1. – С. 107–112.
16. Патент 2204839 Российская Федерация. Измеритель параметров электрохимических объектов / С.П. Новицкий, А.Г. Матасов, А.Л. Печников, А.В. Филатов; заявитель и патентообладатель Новосибирский государственный технический университет. – № 2001112435/09; заявл. 04.05.01; опубл. 20.05.03, Бюл. № 14.
17. Азаров Ю.К., Дубровин Э.Д. Устройство для получения электроскопической информации о биологических объектах // Радиоэлектронные приборы для биологических и медицинских исследований. – М.: Наука, 1966. – 96 с.

Новицкий Станислав Поликарпович, доктор технических наук, профессор кафедры радиоприемных и радиопередающих устройств факультета радиотехники и электроники Новосибирского государственного технического университета. Основное направление научных исследований – измерение электрических величин. Имеет более 200 публикаций, в том числе одну монографию. E-mail: novitskiysp@mail.ru

Печников Андрей Львович, магистр техники и технологии, инженер ООО «Версет». Имеет более 30 публикаций, в том числе одну монографию. E-mail: pechnikov@ngs.ru

Improving an estimation accuracy of research object parameters by the impedance spectroscopy method*

S. NOVITSKIY¹, A. PECHNIKOV²

¹ Novosibirsk State Technical University, 20, K. Marx Prospekt, Novosibirsk, 630073, Russian Federation, D.Sc. (Eng.), professor. E-mail: novitskiysp@mail.ru

² Verset Ltd. Co., 24/2, Novogodnyaya Street, Novosibirsk, 630087, Russian Federation, M.Sc., engineer. E-mail: pechnikov@ngs.ru

In this paper, some new approaches are proposed to get parameter estimations of objects, specifically, an electrode process with a slow discharge stage (an electron transition through the electrode edge energy barrier is hindered) and a diffusion stage (delivery of potential-determining products of an electrochemical reaction to the electrode edge is slow) with this process being simulated by the Ersler-Rendlse equivalent circuit as well as to get capacitor absorption parameters by their impedance-frequency characteristics. An estimation of the electrolyte resistance R_e could be obtained by averaging real part values of the total impedance measured in a high frequency range. An estimation of the double layer capacitance C_d is determined as a mean value of the ratio between an imaginary part of the electrode edge admittance and a circular frequency for an upper frequency range. Estimations of the Warburg constant A and the charge transfer resistance R_p are made by real and imaginary parts of the Faraday impedance estimation obtained by compensating electrolyte resistance and double layer capacitance in the total impedance of the object under study. The process of measuring required object parameters was simulated under conditions of noise presence in impact and response signals with a uniform amplitude distribution in the 0-1% range of a useful signal and phase distribution in the 0-2 π range. To obtain more accurate parameter estimations, the required parameters obtained as mean estimation values in ten different experiments and parameters estimations obtained in ten experiments from the research object averaged total impedance were used. The obtained estimate of the electrolyte resistance R_e was used for the model experiment of the electrolyte resistance compensation (IR-compensation). After that estimations of the double layer capacitance C_d , the Warburg constant A and the charge transfer resistance R_p were obtained. Similar modeling was performed to find absorption parameters of the capacitor, with noise in impact and response signals being not taken into account. Applying these procedures leads to improving estimation accuracy of research object parameters by an order or more. This makes it possible to increase the reliability of information about research object features.

Keywords: research object, electrochemical impedance, amplitude- and phase-frequency characteristics, parameter estimation, electrolyte resistance, double layer capacitance, Warburg constant, charge transfer resistance, error

DOI: 10.17212/1814-1196-2015-3-48-57

* Received 17 June 2015.

REFERENCES

1. Grafov B.M., Ukshe E.A. *Elektrokhimicheskie tsepi peremennogo toka* [Electrochemical circuits of alternate current]. Moscow, Nauka Publ., 1973. 128 p.
2. Leikis D.I. Ob interpretatsii rezul'tatov izmereniya impedansa v elektrokhimicheskikh issledovaniyakh [About result interpretation of measurement impedance in electrochemical research]. *Elektrokhimiya – Electrochemistry*, 1965, vol. 1, no. 4, pp. 472–476.
3. Barker Dzh.K. [Aperiodic equivalent electrical circuit for Faraday impedance]. *Osnovnye voprosy sovremennoi teoreticheskoi elektrokhimii. Trudy 14 Soveshchaniya Mezhdunarodnogo komiteta po elektrokhimicheskoi termodinamike i kinetike* [Main questions of modern theoretical electrochemistry. Abstracts of 14th meeting International committee of electrochemical thermodynamics and kinetics]. Moscow, 1965, pp. 42–90.
4. Novitskiy S.P. *Sposob razdel'nogo izmereniya parametrov elektrodnoi granitsy pri zamedlennoi stadii razryada* [Method of separate measurement of parameters of an electrode edge for slow discharge stage]. Inventor's Certificate USSR, no. 1779985, 1992.
5. Novitskiy S.P. *Sposob razdel'nogo izmereniya parametrov elektrodnoi granitsy pri zamedlennoi stadii diffuzii* [Method of separate measurement of parameters of an electrode edge for slow diffusion stage]. Inventor's Certificate USSR, no. 1817011, 1993.
6. Schon G., Weisbeck W., Lorenz W.J. High-frequency impedance spectroscopy of fast electrode reactions. *Journal Electroanalytical Chemistry*, 1987, vol. 229, no. 1/2, pp. 407–421.
7. Sluyters J.H. On the impedance of galvanic cells. I. Theory. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1960, vol. 79, no. 9/10, pp. 1092–1100. doi: 10.1002/recl.19600791013
8. Sluyters J.H., Oomen J.J.C. On the impedance of galvanic cells. II. Experimental verification. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 1960, vol. 79, no. 9/10, pp. 1101–1110.
9. Stoyanov Z., Savova-Stoyanov B. Spectral impedance analysis of electrochemical system. *International society of electrochemistry, 37th meeting, Vilnius, USSR: extended abstracts*. Vilnius, 24–31 August 1986, vol. 3, pp. 332–333.
10. Ukshe E.A., Bukun N.G., Frumkin A.N. Investigation of the electric double layer in salts melts. *Electrochimica Acta*, 1964, vol. 9, no. 1, pp. 31–44.
11. Warburg E. Über das Verhalten sogenannter unpolarisierbarer Elektroden gegen Wechselstrom. *Annalen der Physik und Chemie*, 1899, vol. 67, pp. 493–499.
12. Whitehouse D.R. Analysis and interpretation of the interfacial impedance in adsorption kinetics. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1971, vol. 32, no. 2, pp. 265–270.
13. Pilla A.A. A transient Impedance technique for the study of electrode kinetics. *Journal of the Electrochemical Society*, 1970, vol. 117, no. 4, pp. 467–477.
14. Rybalka K.V., Etman M. Application of the operational impedance method to investigation of the electrochemical behaviour of lead in sulphuric acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 1983, vol. 148, no. 1, pp. 73–78.
15. Epshtein S.L. Skhemy dlya opredeleniya koeffitsienta absorptsii kondensatorov [Schemes for determination of capacity absorption factor]. *Elektronnaya tekhnika. Seriya 8, Radiodetali – Electronic technique. Series 8. Radiodevices*, 1967, no. 1, pp. 107–112.
16. Novitskiy S.P., Matasov A.G., Pechnikov A.L., Filatov A.V. *Izmeritel' parametrov elektrokhimicheskikh ob"ektov* [Meter of electrochemical objects parameters]. Patent RF, no. 2204839, 2003.
17. Azarov Yu.K., Dubrovin E.D. Ustroistvo dlya polucheniya elektroskopicheskoi informatsii o biologicheskikh ob"ektakh [Device for obtain electrochemical information about biological objects]. *Radioelektronnye pribory dlya biologicheskikh i meditsinskikh issledovaniy* [Radiotechnical devices for biological and medical researches]. Moscow, Nauka Publ., 1966. 96 p.