

POTENTIOSTATEN

EINE EINFÜHRUNG

Dr. - Ing. Rudolf Dölling

Revidierte Auflage 2004

Entwicklungsgeschichte, Schaltungsprinzip und Anwendungen von Potentiostaten sind in dieser Broschüre kurz erklärt. Im Anhang erklärt Dipl. - Phys. Hans Wenking die Theorie der potentiostatischen Regelung.

Vorwort	3
Wozu dient ein Potentiostat?	1
Charakteristische Größen von Potentiostaten	8
Regelgeschwindigkeit	8
Regelgenauigkeit	8
Strombereich und Dynamik	8
Rauschen	8
Stabilität, Schwingungssicherheit	8
Phasenreinheit	9
Baugruppen im Potentiostaten	10
Der Leistungsverstärker	10
Der Potentialverstärker	10
Die Potentiostatenstufe	11
Strom - Meßschaltungen	11
Die "Floating Supply" - Schaltung	11
Strommessung über Differenzbildung	12
Die "Current Sink" - Schaltungen	13
Sollspannungsquellen	15
Zusatzschaltungen	15
Galvanostat - Umschalter	15
IR - Potentialverschiebung und ihre Kompensation	16
Weitere Geräte für elektrochemische Messaufbauten	18
Welche Potentiostaten für welchen Zweck?	19
Zellen und Elektroden	21
Zellen	21
Elektroden	22
Rotierende Elektroden	23
Bezugselektroden	23
Gegenelektroden	24
Potentiostatisches Messen: Der Anschluß der Zelle	24
Der Anschluß der Gegenelektrode	24
Der Anschluß der Arbeitselektrode	24
Der Anschluß der Bezugselektrode	25
Erdung	26
Anschluss von Registriergeräten	29
Der Potentialausgang	29
Der Stromausgang	29
Computergestützte Messdatenerfassung für elektrochemische Messungen	30
Digitale Erzeugung von Steuersignalen	30
Digitale Aufzeichnung und Verarbeitung von analogen Meßsignalen	30
Verkabelung	30
Typische Meßschaltungen mit Potentiostaten	32
Die potentiostatische Regelung der Arbeitselektrode	32
Die Messung des Ruhepotentials	32
Die galvanostatische Zellensteuerung	32
Schaltungen mit mehreren Potentiostaten	32
Die Differenzpotentialsteuerung	32
Die Steuerung von Scheiben- Ring - Elektroden	33
Fehlersuche	36
Kalibrieren von Potentiostaten	37
Kalibriergrößen	38
Die Sollspannungsquelle	38
Der Nullpunkt der virtuellen Erde	38
Der Nullpunkt des Spannungsverstärkers (buffer)	38
Der Nullpunkt des Stromverstärkers	39
Überprüfung der Stromverstärkung	39
Theoretische Grundlagen	41
Zusammenfassung	48

VORWORT

Unternimmt man den Versuch, Potentiostaten zu beschreiben, dann kann man nicht gleichzeitig leicht verständlich und dennoch genau bleiben. Ich habe hier den Versuch unternommen, möglichst verständlich zu bleiben. Gewisse Oberflächlichkeiten mögen bitte damit entschuldigt werden. Dem Leser werden dafür nur Grundkenntnisse in der Elektrotechnik und etwas Interesse für Elektronik abverlangt.

Um den an weiteren Grundlagen interessierten Lesern entgegenzukommen, hat Herr Wenking das Kapitel über die theoretischen Grundlagen verfaßt. Darüberhinaus danke ich ihm für viele Anregungen und kritische Anmerkungen zu den anderen Kapiteln.

"Ich habe einen Frack, der sitzt, einen Potentiostaten, der geht und ein Pferd, das läuft."
(Konrad Weil)

Dr.-Ing. Rudolf Dölling
Clausthal - Zellerfeld, August 1995

Zur Revision 2004: Die obsoleten Teile im Kapitel über Computerinterfaces wurden entfernt. Verweise auf Geräte wurden erneuert.

Pohlheim, Januar 2005

WOZU DIENT EIN POTENTIOSTAT?

Potentiostaten sind Regelgeräte, die die elektrische Spannung zwischen einer Arbeitselektrode und einer Bezugslektrode konstant halten.

Bild 1: Eine einfache elektrochemische Zelle

Einfach, nicht wahr?

Blicken wir zurück ins Jahr 1950. Damals versuchten Metallkundler und Physikochemiker ein faszinierendes Phänomen in der Elektrochemie aufzuklären.

Taucht man eine Eisenelektrode in verdünnte Schwefelsäure, so löst sie sich auf, sie korrodiert. Legt man zwischen ihr und einer inerten (chemisch beständigen) Gegenelektrode, etwa Platin, eine Spannung so an, daß die Eisenelektrode zum Minuspol (Kathode) wird, so löst sie sich nicht auf. Das hatte schon Sir Humphrey Davy im ausgehenden achtzehnten Jahrhundert erkannt.

Legt man eine positive Spannung an die Eisenelektrode an, dann löst sie sich zunächst mit zunehmender Spannung schneller auf, d.h. der Auflösungsstrom steigt mit der Spannung - allerdings nicht linear, sondern exponentiell.

Oberhalb eines Grenzstroms, der u.a. von der Elektrodenfläche und der Zusammensetzung des Elektrolyten bestimmt wird, fällt der Auflösungsstrom plötzlich auf sehr kleine Werte. Dieses Phänomen wurde zuerst von Michael Faraday entdeckt und "Passivität" genannt, es blieb bis in die fünfziger Jahre ungeklärt und kann erst seit etwa zwanzig Jahren als hinreichend verstanden gelten - Restfragen sind noch offen.

Es liegt nun nahe, eine elektrochemische Versuchsanordnung zur Erforschung der Passivität zu verwenden. Man stellt jedoch fest: Der Übergang von der "aktiven" Auflösungskurve des Eisens zum "passiven" Zustand stellt sich je nach Versuchsanordnung verschieden dar.

Regelt man mittels einer geeigneten Stromquelle den Strom konstant, und mißt das Potential zwischen der Eisenelektrode und einer Bezugslektrode, so erhält man je nach der Richtung, in der die Kurve aufgenommen wurde, verschiedene Resultate.

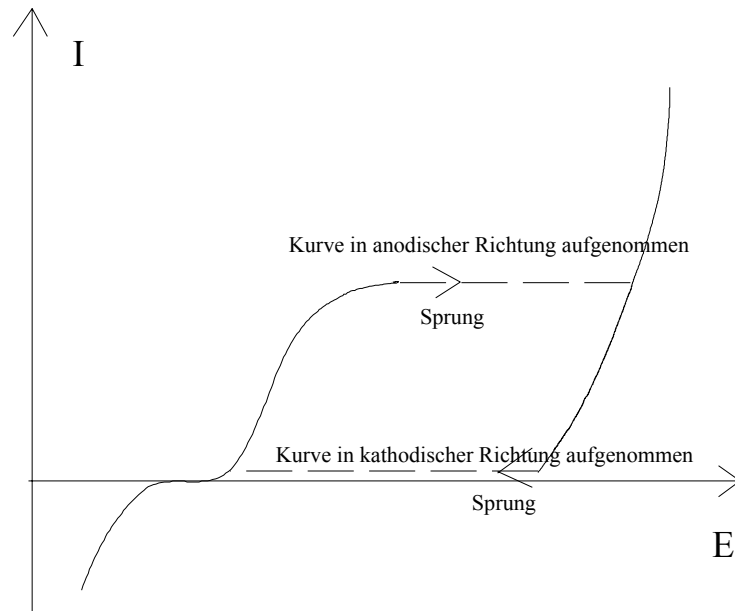


Bild 2: "galvanostatische" Aufnahme einer Strom - Potentialkurve

Regelt man das Potential mit Hilfe einer Spannungsquelle mit sehr kleinem Innenwiderstand per Hand, so kann man in einem begrenzten Bereich keinen stabilen Strom mehr einstellen. Es stellen sich vielmehr Oszillationen ein wie im folgenden Bild:

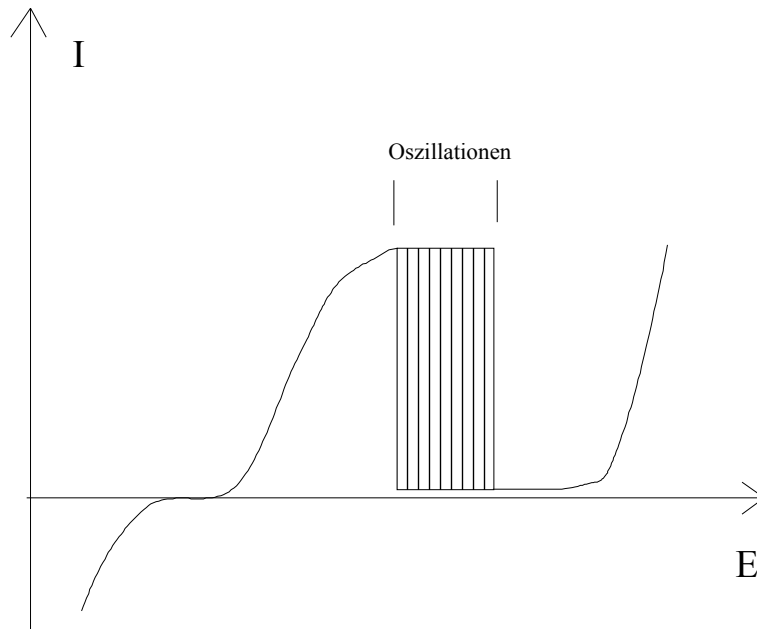


Bild 3: "potentiostatische" Kurve, Nachführung des Potentials einer niederohmigen Spannungsquelle von Hand

Wodurch entstehen diese Oszillationen?

Zwischen dem hohen Strom im Aktivbereich (Größenordnung 100 mA/cm^2) und dem niedrigen Strom im Passivbereich (Größenordnung $\mu\text{A/cm}^2$) liegen etwa 5 Größenordnungen. Die Kennlinie, d.h. die Strom-Potentialkurve, fällt in diesem Bereich. Selbst ein Innenwiderstand der Stromquelle von nur einem Ohm bewirkt beim Aktiv / Passivübergang eine Potentialänderung um 100 mV . Die Übergangszeit für solche Potentialänderungen liegt im Bereich von Millisekunden. Es ist daher mit einer von Hand geregelten Konstantspannungsquelle unmöglich, im Grenzgebiet zwischen der aktiven Eisenauflösung und dem passiven Zustand den wahren Verlauf der Strom - Potentialkurve zu messen. Dazu war eine

hinreichend schnelle Regeleinrichtung mit verschwindend kleinem Innenwiderstand notwendig.

Dies war der Stand der Dinge um 1950. Eine Möglichkeit zur Regelung des Potentials der Arbeitselektrode auf einen vorgegebenen Sollwert versprach der Einsatz von Gleichspannungsverstärkern. Damals bekannte Gleichspannungsverstärker bestanden aus kaskadierten Röhrenverstärkern, die zwei- oder dreistufig aufgebaut sein konnten. Ein derartiger dreistufiger Verstärker lieferte eine Verstärkung von 100 000. Natürlich hatten Röhren unangenehme Eigenschaften: Sie waren empfindlich gegen mechanische Erschütterungen und Temperaturschwankungen. Daneben aber hatten solche Verstärker, die aus mehreren (ähnlich aufgebauten) Stufen bestanden, Eigenschaften, die den Einsatz als Regelverstärker für elektrochemische Zellen sehr problematisch machten.

Sehen wir uns einen solchen Potential - Regelverstärker einmal näher an.

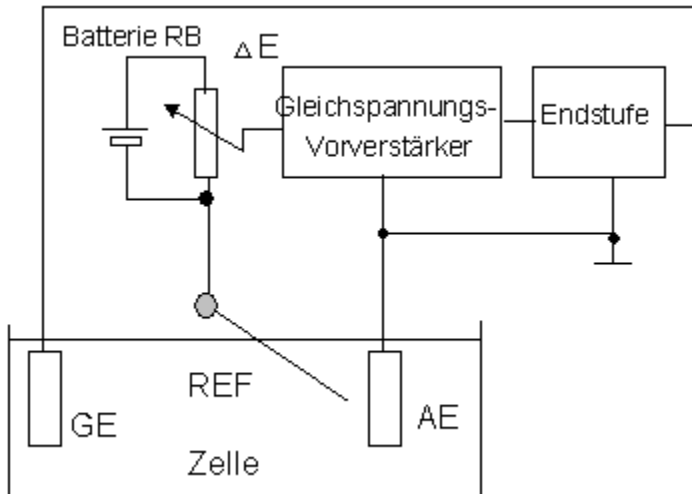


Bild 4: Ursprüngliche potentiostatische Regelschaltung

Mittels eines stabilen Batterie - Referenzelementes RB und eines hochohmigen Potentiometers P wird eine regelbare Sollspannung zwischen der Bezugs- und der Gegenelektrode erzeugt, die dem Potential der (geerdeten) Arbeitselektrode entgegengesetzt wird. Die Differenz ΔE zwischen Sollwert und Istwert des Potentials wird durch den dreistufigen Gleichspannungsverstärker verstärkt und invertiert. Das verstärkte und invertierte Signal wird von der Leistungsstufe als Strom über die Gegenelektrode GE auf die Arbeitselektrode AE geleitet und ändert dort das Potential, d.h. die Istspannung, in Richtung einer Verringerung der Soll - Ist - Differenz. Ein Restfehler bleibt. Er ist um so kleiner, je größer die Verstärkung ist. Solche Geräte wurden in Deutschland in Göttingen, nachfolgend auch in Frankreich und Großbritannien gebaut: Sie erhielten die Bezeichnung **Potentiostat**.

Diese ersten Potentiostaten brachten einen prinzipiellen Fehler ins Spiel. Jede Verstärkerstufe wirkte als Tiefpaß. Das heißt, die Verstärkung nimmt mit zunehmender Frequenz des verstärkten Signals ab. In einem dreistufigen Verstärker wirkten also drei Tiefpässe, die hintereinander geschaltet waren. Tiefpässe haben die Eigenschaft, Signale auch zeitlich zu beeinflussen: Es entsteht ein sogenannter Phasenwinkel zwischen dem Eingangssignal und dem Ausgangssignal. Stellen Sie sich vor, daß eine Sinusschwingung an den Verstärkereingang angelegt wird. Am Ausgang erhalten Sie diese Sinusschwingung verstärkt, aber auch um den Phasenwinkel verschoben wieder. Der Phasenwinkel einer Verstärkerstufe kann 90° erreichen oder sogar überschreiten. Mit Sicherheit geschehen hohe Phasenverschiebungen beim dreistufigen Verstärker. Dazu kommt, daß auch die elektrochemische Zelle selbst einen Tiefpaß bildet, dessen Charakteristik von vielen Einflüssen geprägt wird: vom Elektrodenmaterial, vom Elektrolyten, vom Potential, von der Temperatur, selbst von der Beleuchtung. Erreicht der Phasenwinkel mit zunehmender Frequenz die kritische Grenze von 180° , so tritt der fatale Fall ein, daß nunmehr statt des invertierten Signals (Phasenverschiebung $<90^\circ$), das die Potentialdifferenz zum Verschwinden bringen sollte, ein um 180° phasenverschobenes Signal ankommt, das diese Differenz noch verstärkt. Die Gegenkopplung schlägt in Mitkopplung um: Der Regelkreis wird instabil, Oszillationen setzen ein.

Nun könnte man einwenden, daß wir gar keine hochfrequenten Sinussignale einspeisen wollen. Das ist leider auch nicht nötig, denn bereits das natürliche Rauschen jedes Signals umfaßt ein sehr breitbandiges Signalspektrum, aus dem die

Oszillationen angeregt werden.

Es wurden viele Versuche unternommen, dieses Problem zu umgehen. Teilerfolge konnten nur erzielt werden, solange in einem System Zelle / Potentiostat alle Tiefpas - Daten konstant blieben bzw. laufend kontrolliert und nachgeregelt werden konnten. Eine allgemeine Lösung des Problems wurde zunächst nicht gefunden.

Zu der Zeit, als die ersten Potentiostaten diesen Stand erreicht hatten, arbeitete in Göttingen eine exzellente Gruppe von Physikochemikern um Bonhoeffer mit seinen Oberassistenten Franck und Weil. An sein Institut kam ein junger Physiker, Hans Wenking. Seine Aufgabe war es, die Meßtechnik des Instituts zu betreuen. Unter anderem wurde ihm das oben dargestellte Elektrochemieprojekt vorgestellt. Aus der Erkenntnis der prinzipiellen Schwächen der damals verwendeten Regelverstärker entwickelte er den ersten brauchbaren Potentiostaten.

Wenking's Verdienst war es, zwei Dinge in den Potentiostatenbau einzuführen: den Eingangs-Differenzverstärker und die Phasenkorrektur. Der erste so gebaute Potentiostat "nach Wenking" zeigte bereits alle wesentlichen Eigenschaften heutiger Operationsverstärker. Das damals erfundene Potentiostatenprinzip ist heute noch in vielen Instrumenten zu finden.

Eine detailliertere Darstellung dieser Probleme finden Sie im Anhang.

Zurück zur Aufgabenstellung:

Potentiostaten sind Regelgeräte, die die Spannung zwischen einer Arbeitselektrode und einer Bezugslektrode konstant halten.

Dazu sind einige Randbedingungen zu erfüllen.

Bezugslektroden sind Elektroden, deren Spannung gegenüber dem (international als elektrochemischem Nullpunkt vereinbarten) Potential der Wasserstoffelektrode stets konstant bleiben muß. Sobald ein Strom durch eine Elektrode fließt, wird sie polarisiert, d.h. ihr Potential wird verschoben. Deshalb darf durch die Bezugslektrode praktisch kein Strom fließen. Der Bezugslektrodenzugang des Potentiostaten muß dazu einen sehr hohen Eingangswiderstand im Bereich Gigaohm bis Teraohm haben.

Wie kann man dann erreichen, dass die Arbeitselektrode auf konstantem Potential gegenüber der Bezugslektrode gehalten wird?

Man führt eine Hilfelektrode ein (üblicherweise Gegenelektrode genannt). Zwischen dieser Elektrode und der Arbeitselektrode wird ein Strom so eingespeist, dass die Arbeitselektrode auf das gewünschte Potential polarisiert wird.

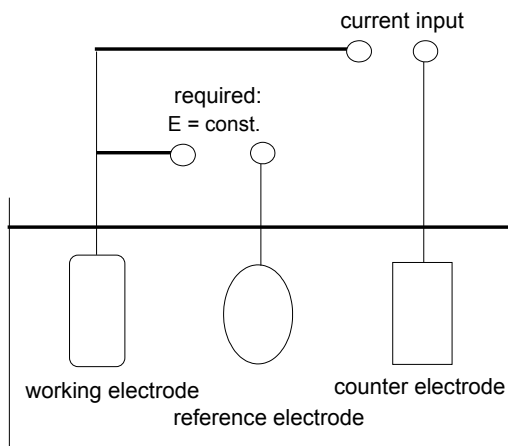


Bild 5: Prinzipielle Meßanordnung einer steuerbaren elektrochemischen Zelle

Die Potentialmessung und das Einspeisen des Stroms zwischen Arbeitselektrode und Gegenelektrode besorgt der Potentiostat. Damit ist der Potentiostat ein elektronischer Verstärker mit bestimmten Eigenschaften: Er mißt die Spannung zwischen Bezugslektrode und Arbeitselektrode an einem sehr hochohmigen Eingang, vergleicht die Spannung mit einem eingestellten Sollwert und stellt entsprechend einen Strom durch die Gegenelektrode so ein, daß die Abweichung zwischen Istwert und Sollwert des Potentials verschwindet.

Wie wird das praktisch realisiert?

Man verwendet Differenz - Operationsverstärker (OPV). Diese Operationsverstärker haben zwei Eingänge: einen invertierenden und einen nicht - invertierenden mit folgenden Eigenschaften:

Legt man eine Spannung am nichtinvertierenden ("+") Eingang an, so liefert der Ausgang das verstärkte Signal mit gleichem Vorzeichen. Legt man die gleiche Spannung am invertierenden ("-") Eingang an, so erhält man am Ausgang eine Spannung der gleichen Größe, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen. Sind beide Eingangsspannungen gleich, so liegt am Ausgang keine Spannung an.

Diese Eigenschaften des Operationsverstärkers kann man nun so benutzen: Wir schließen die Arbeitselektrode am nichtinvertierenden Eingang (+), die Bezugslektrode am invertierenden Eingang (-) und die Gegenelektrode am Ausgang des Operationsverstärkers an.

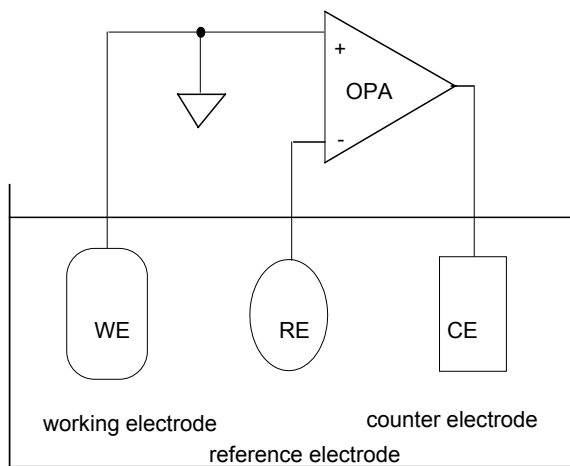


Bild 6: Ein Operationsverstärker als Potentiostat

Die Differenz der Potentiale zwischen AE und BE wird durch den OPV verstärkt und invertiert, ein entsprechender Strom wird in die Gegenelektrode eingespeist. Der Regelkreis wird durch die Zelle mit dem Elektrolyten selbst geschlossen, der Strom fließt durch die Arbeitselektrode zurück nach Erde. Damit wird die Arbeitselektrode AE genau soweit polarisiert, bis die Differenz zwischen ihrem Potential und dem der Bezugslektrode verschwindet.

Damit können wir eine Arbeitselektrode jedoch nur auf das Potential der Bezugslektrode einregeln. Wollen wir sie auf ein beliebiges Potential bezüglich der Bezugslektrode einregeln, so müssen wir noch eine Spannungsquelle in Serie zwischen den Arbeitselektrodeneingang des Potentiostaten und die Arbeitselektrode einbauen. Um den Strom I durch die Arbeitselektrode messen zu können, schalten wir einen Meßwiderstand R_m in die Gegenelektrodenleitung, über dem eine dem Strom proportionale Spannung abfällt. Die Spannung zwischen Arbeitselektrode und Bezugslektrode können wir über dem Spannungsteiler R_s der Sollspannungsquelle messen.

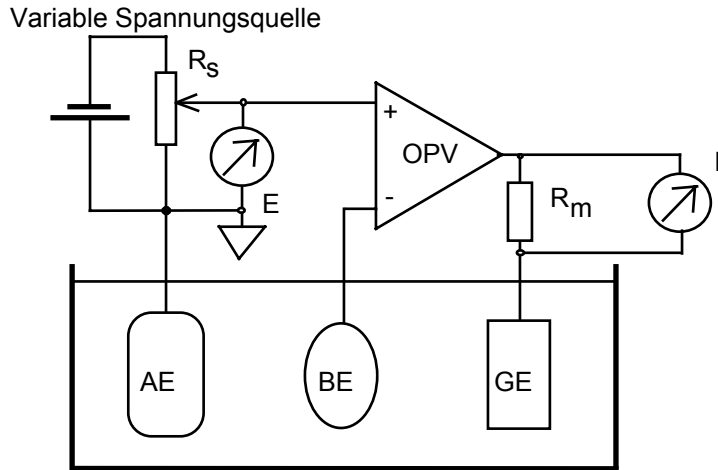


Bild 7: Ein Potentiostat mit regelbarer Sollspannung

Damit haben wir alle unbedingt notwendigen Elemente eines Potentiostaten zusammengestellt. Einige zusätzliche Elemente müssen noch erwähnt werden, die dieser Potentiostat im praktischen Betrieb benötigt:

Der Bezugsselektrodenzugang muß durch einen Schutzwiderstand R_{pr} abgesichert werden, der eine Zerstörung des Verstärkers bei offenem Eingang durch statische Aufladung verhindert. Ein Phasenkorrekturkondensator C_p muß eingeführt werden. Er hat eine wichtige Funktion:

Mit zunehmender Frequenz sinkt einerseits die Verstärkung, andererseits gibt es eine zunehmende Phasenverschiebung. Das heißt, daß eine Sinuswelle, die am invertierenden Eingang anliegt, mit zunehmender Frequenz verschoben am Ausgang erscheint. Damit tritt oberhalb einer kritischen Frequenz der Fall ein, daß die Phasenverschiebung 180° erreicht, und das Signal, das am invertierenden Eingang ansteht, wird phasengleich verstärkt am Ausgang abgeliefert: von hier an werden Regelabweichungen nicht mehr auf Null geregelt, sondern sogar noch verstärkt. Der Potentiostat wirkt dann als Oszillator, der mit voller Leistung schwingt.

Dies zu verhindern, ist die Aufgabe des Phasenkorrekturkondensators. Er sorgt innerhalb des Arbeitsfrequenzbereichs für korrekte Phasenlage.

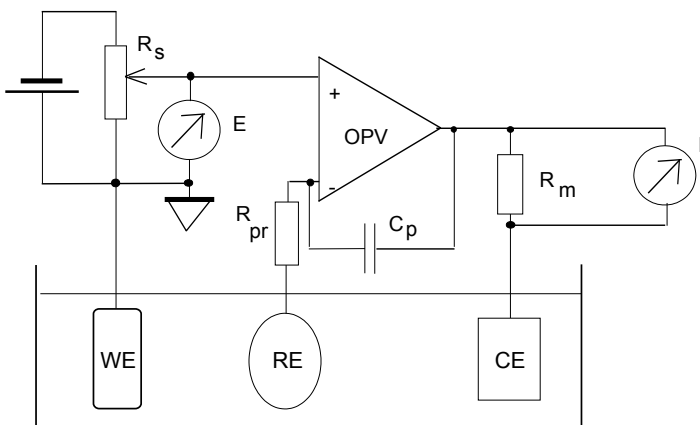


Bild 8: Vollständige Prinzipschaltung eines einfachen Potentiostaten

Einfache Potentiostaten sind in der Tat genauso konstruiert. Die Beschränkung auf wenige Bauteile hat große Vorteile:

- das Rauschen des Potentiostaten ist nur durch den Schutzwiderstand R_{pr} und durch das Eigenrauschen des OPV bestimmt und damit sehr gering.

- die erreichbare Bandbreite ist hoch

- die Arbeitselektrode liegt auf Erde und ist deshalb unempfindlich gegen Brumm- und HF - Einstreuungen, sodaß auf eine Abschirmung der Zelle meist verzichtet werden kann.

Nachteile: Der Strom wird nicht gegen Erde gemessen werden, deshalb kann zur Strommessung nur ein Zeigerinstrument oder ein anderes Instrument mit Differenzeingang angeschlossen werden. Das Potential kann direkt nur mit einem Voltmeter mit sehr hohem Eingangswiderstand gemessen werden, andernfalls muß statt des Ist - Potentials die Sollspannung am Eingang gemessen werden.

CHARAKTERISTISCHE GRÖßEN VON POTENTIOSTATEN

Regelgeschwindigkeit

Chemische Reaktionen können sehr schnell ablaufen. Die Regelung des Potentiostaten muß diesen Reaktionen folgen können. Die Regelzeitkonstante muß der Geschwindigkeit angepaßt sein, mit der die chemischen Reaktionen an der Arbeitselektrode das Potential ändern: hier sind Regelzeitkonstanten in der Größenordnung **Mikrosekunden** verlangt. Charakteristische Größen sind Bandbreite und die Regelgeschwindigkeit (slew rate). Die Bandbreite ist von der Bauweise des Potentiostaten und dem Strombereich abhängig. Sie sollte im eigentlichen Potentiostatenteil einige 100 kHz bis einige MHz betragen. Die Regelgeschwindigkeit liegt im Bereich 10^5 bis 10^6 V/s.

Regelgenauigkeit

Der Potentiostat kann Spannungsdifferenzen am Eingang nur näherungsweise auf Null regeln. Streng genommen bleibt eine Spannungsdifferenz bestehen, die dem Reziprokwert der maximal möglichen Verstärkung OG ("open loop gain") des gesamten Verstärkers entspricht. Die restliche Spannungsdifferenz ist dann $\Delta E / OG$. Bei einer Verstärkung OG von 1 : 1 000 000 wird also eine Sollspannungsdifferenz von 1 V auf höchstens 1 μ V genau eingeregelt. Der gesamte Regelfehler wird jedoch durch andere Größen, z.B. dem Widerstand der Zellenkabel, entscheidend beeinflusst. Im praktischen Anwendungsfall beträgt die Regelgenauigkeit dann etwa 1 mV.

Strombereich und Dynamik

Der Potentiostat soll oft auch hohe Ströme liefern können. In der Werkstofftechnik werden Ströme von einigen 100 mA meist als hinreichend angesehen, andere Prozesse verlangen Ströme bis zu einigen hundert Ampere. Gleichzeitig sollen auch sehr kleine Ströme meßbar sein. Von einem Laborpotentiostaten mit 1 A Ausgangsstrom wird erwartet, daß er mindestens Ströme von 100 nA genau messen kann, die Tendenz geht zu Geräten, die von 1 nA oder weniger bis 1 A Ströme mit einer relativen Genauigkeit von 0,1% messen können. Den für eine Messung nutzbaren Bereich zwischen dem maximalen Strom (Meßbereichsvollausschlag) und dem gerade noch auflösbaren kleinsten Strom in diesem Meßbereich nennt man die Dynamik. Sie umfaßt bei guten Laborpotentiostaten etwa 5 Dekaden je Meßbereich und, bezogen auf den gesamten nutzbaren Strombereich, etwa 9 bis zehn Dekaden.

Zum Vergleich: Eine gute Analysenwaage kann Massen von 200 g auf 0,1 mg genau wiegen. Das ist ein Massenverhältnis von $2 \cdot 10^6$:1. Potentiostaten können dagegen Ströme im Verhältnis 1 : 10^9 und darüber regeln und messen!

Rauschen

Unter Rauschen versteht man die Summe aller statistischen Schwankungen der Ströme oder Spannungen, die in einer Schaltung erzeugt werden. Im Wesentlichen wird das Rauschen durch Temperatureffekte in Widerständen erzeugt (Widerstandsrauschen), sowie in Halbleitern. Die entscheidende Rauschquelle in Potentiostaten ist die Eingangsverstärkerstufe: Das Rauschen des Eingangsverstärkers und das Rauschen von Eingangsschutzwiderständen. Gute Potentiostaten werden in diesen Bereichen mit rauscharmen Verstärkern bestückt.

Stabilität, Schwingungssicherheit

Je höher die Bandbreite, d.h. die Regelgeschwindigkeit des Potentiostaten wird, desto mehr steigt die Neigung des Potentiostaten zum Schwingen. Um die Schwingungssicherheit eines Potentiostaten zu testen, kann man folgende Testschaltung verwenden:

Ein 1 kHz - Rechtecksignal hoher Steilheit wird in den Steuereingang (Sollspannungseingang) gegeben. Eine Ersatzschaltung mit hoher Kapazität wird als Zelle angeschlossen. Das Rechtecksignal muß gut abgebildet werden (die Steilheit der Rechteckflanken muß weitgehend erhalten bleiben), allerdings müssen Regelschwingungen selbst bei hohen kapazitiven Lasten gut gedämpft werden.

Phasenreinheit

Die Phasenverschiebung zwischen Sollspannung und Strom soll (bei rein ohmscher Last) bis zu hohen Frequenzen klein bleiben. Andernfalls sind bestimmte Experimente (Wechselstromimpedanzmessungen) von Anfang an fehlerbehaftet.

Sie erkennen:

Ein Potentiostat, der gleichzeitig sehr schnell regelt, extrem rauscharm ist, und Ströme der Größenordnung Femtoampere (10^{-15} A) bis Kiloampere regeln kann, ist nicht herstellbar, hier bleiben physikalische Grenzen bestehen. Will man sehr schnelle Potentiostaten haben, muß man ein gewisses Rauschen in Kauf nehmen (es sei denn, man senkt die Arbeitstemperatur in die Nähe des absoluten Nullpunkts, wie es bei Verstärkern in der Radioastronomie üblich ist). Will man Ströme bis 100 A regeln, dann kann man nicht Picoampere messen. Aber der Regelumfang von $1 : 10^9$ erlaubt den Bau sehr vielseitiger Geräte.

BAUGRUPPEN IM POTENTIOSTATEN

Das einfachste Potentiostatenprinzip wurde bereits in Bild 8. dargestellt. Die Nachteile eines solchen Potentiostaten sind offensichtlich: Der Strom kann nicht massebezogen gemessen werden. Mit einem Zeigerinstrument ist das jederzeit möglich, will man jedoch einen Schreiber anschließen, muß er über einen echten Differenzeingang verfügen, d.h. keiner der beiden Eingänge darf geerdet sein. Gute Schreiber sind das natürlich, ebenso A/D - Wandler - Interfaces. Bequem ist diese Schaltung für den Anwender jedoch nie.

Bei der oben beschriebenen einfachen Potentiostatenschaltung ist die Ausgangsspannung der Gegenelektrode durch die allgemeinen Operationsverstärkerdaten auf etwa 15 V begrenzt, ebenso kann der Ausgangsstrom nur einige Milliampere betragen. Der Eingangswiderstand kann nicht beliebig hoch gemacht werden.

Zur Erweiterung dieser Grenzen müssen zusätzliche Verstärkerstufen eingesetzt werden.

Der Leistungsverstärker

Der Leistungsverstärker (oft auch Endstufe genannt) hat die Aufgabe, die vom eigentlichen Potentiostaten - Verstärker gelieferten Spannungen bzw. Ströme auf die geforderte Größe zu verstärken. Er dient also praktisch nur als "Nachbrenner". Durch eine getrennte Stromversorgung kann die Endstufe erheblich höhere Ausgangsspannungen liefern. Die Ausgangsleistung kann bis in die Größenordnung Kilowatt gesteigert werden.

Die Endstufe überwacht außerdem die Ausgangsleistung - hier wird üblicherweise eine elektronische Kurzschlußsicherung eingebaut. Endstufen können sehr unterschiedlich aufgebaut sein, z.B. mit Darlington - Transistoren oder Power - MOS - FETs. Stets handelt es sich aber um bipolare, symmetrisch arbeitende Verstärker. Die Verlustleistung der Endstufe entspricht der Ausgangsleistung, d.h. die maximal abzuführende Wärme entspricht der Nennleistung. Je nach Gehäusotyp können Endstufen bis zu ca. 80 Watt Nennleistung durch natürliche Konvektion gekühlt werden. Oberhalb 60 Watt werden aber in der Regel Lüfter zur Zwangskühlung eingesetzt (Ihr Stereoverstärker mit 2 x 200 Watt nomineller Ausgangsleistung kann darauf verzichten, denn die maximale Verlustleistung wird dort nur für einen Bruchteil der Betriebszeit abgegeben, die mittlere Leistung beträgt nicht mehr als einige Watt). Unsere Endstufen sind ausnahmslos mit Power - MOSFETs bestückt, sie garantieren hohe Lebensdauer und stabilen Betrieb auch in Verstärkern mit hoher Ausgangsleistung.

Der Potentialverstärker

Das Potential der Bezugselektrode wird meist über einen Impedanzwandler geführt. Die Spannungsverstärkung beträgt 1. Diese Stufe wird eingesetzt, die Strombelastung der Bezugselektrode durch die Eingangsströme des Verstärkers möglichst klein zu halten. Dazu werden in der Regel BIFET - Operationsverstärker mit extrem hohem Eingangswiderstand, niedrigem Eingangsstrom und niedrigem Eigenrauschen verwendet. Der Eingangsstrom liegt in der Größenordnung pA oder niedriger, das Rauschen in der Größenordnung 10 bis 20 nV/ $\sqrt{\text{Hz}}$, die Eingangsimpedanz überschreitet $10^{11} \Omega$.

Die Potentiostatenstufe

Sie ist das eigentliche Herz des Potentiostaten. An sie werden folgende Anforderungen gestellt:

- hohe Verstärkung (typischerweise 100 000 oder mehr)
- hoher Eingangswiderstand
- hohe Gleichtaktunterdrückung. Darunter versteht man das Vermögen, Signale, die sich an beiden Eingängen des Verstärkers gleichzeitig ändern, zu unterdrücken. Hohe Gleichtaktunterdrückung bedeutet hohe Sicherheit gegen Störspannungen.

Der nichtinvertierende Eingang dieser Verstärkerstufe wird meist auf Massepotential (auf dem meist auch die Arbeitselektrode liegt) gelegt, der invertierende Eingang ist der Summations- oder Sternpunkt für alle Steuersignale: Das Potential der Referenzelektrode und ein oder mehrere Sollspannungen werden an diesem Punkt addiert. Da die Signale zur gegenseitigen Entkopplung über hoch-ohmige Widerstände zusammengeführt werden, braucht auch dieser Verstärker einen hohen Eingangswiderstand. Allerdings genügt hier im Gegensatz zum Potentialverstärker ein Gigaohm.

Strom - Meßschaltungen

Wird der Strom durch die Arbeitselektrode als Spannung über einem Widerstand in der Gegenelektrodenleitung gemessen, so erhalten wir den Idealfall einer wirklich auf Masse liegenden Arbeitselektrode. Wie oben bereits gezeigt wurde, kann aber dann der Strom nur mittels eines floatenden Instruments gemessen werden. Alternativen bieten folgende Schaltungen:

Die "Floating Supply" - Schaltung

Um eine massebezogene Strommessung zu ermöglichen, kann man den Meßwiderstand R_m , über dem eine stromproportionale Spannung gemessen wird, in die Zuleitung zur Arbeitselektrode legen.

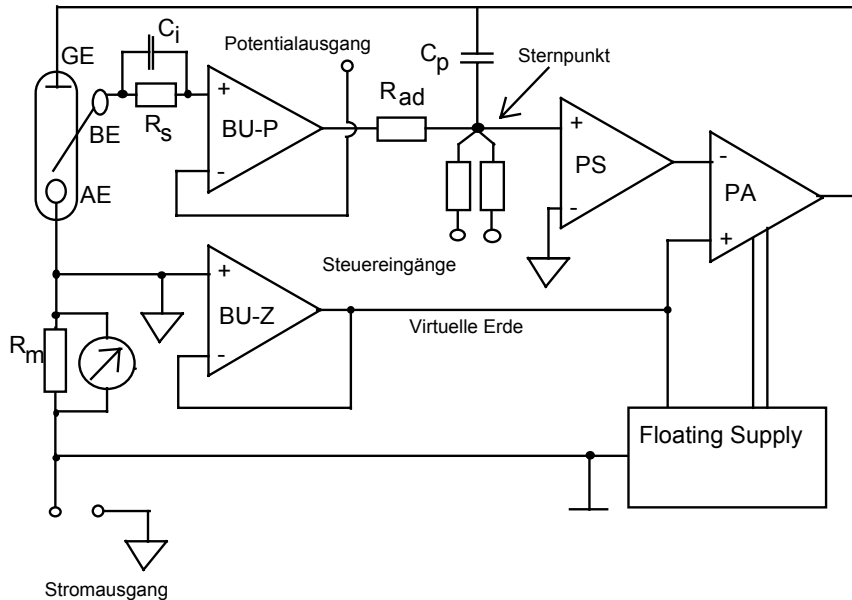


Bild 9: Prinzipschaltung eines Potentiostaten mit "Floating Power Supply"

Da aus Gründen der hohen Störsicherheit weiterhin das Potential erdbezogen gemessen werden soll, wird die Arbeitselektrode auf Masse geschaltet. Der Nullpunkt der Stromversorgung wird dagegen nicht auf Masse gelegt. Masse und Stromnullpunkt werden über den Meßwiderstand verbunden. Der Nullpunkt wird für den Leistungsverstärker PA über einen Operationsverstärker BU-Z gewonnen, der das Potential der Arbeitselektrode galvanisch getrennt an den Leistungsverstärker liefert.

Weitere Merkmale: Das Potential wird über einen Impedanzwandler (Buffer) BU-P niederohmig auf den Stern- oder Summationspunkt geführt, von dort auch zum Potentialmeßausgang. Alle Steuersignale werden vorzeichenkorrekt am Sternpunkt eingeführt.

Vorteile dieser Schaltung sind:

- Hohe Unempfindlichkeit gegen Brumm- und HF - Einstreuungen
- Die Messung von Potential und Strom erfolgt massebezogen.
- Praktisch beliebig viele massebezogene Steuersignale können am Sternpunkt überlagert werden

Nachteile:

In der Praxis werden zum Schutz des Meßinstruments und der Bereichswiderstände Dioden eingesetzt. Diese schränken einerseits den möglichen Meßbereich nach unten wegen ihrer Leckströme in Durchlaßrichtung ein, andererseits wird dadurch die Spannung am Stromausgang auf einige 100 mV bis etwa max. 1 V beschränkt. Variationen dieser Schutzschaltung bringen hier Abhilfe.

Das Rauschen wird durch den Schutzwiderstand R_s erhöht. Es kann jedoch für $R_s = 100 \text{ k}\Omega$ bis hinab zur Größenordnung nA vernachlässigt werden. Das Rauschen wird vor allem durch den Widerstand R_s , den Additionswiderstand R_{ad} zum Sternpunkt und das Rauschen der Verstärker BU-P und PS bestimmt. Das Gesamtrauschen ergibt sich unter der Annahme von 200 kHz Bandbreite für den Potentiostaten zu

$$U_R = \sqrt{U^2 R_s + U^2 R_{ad} + R^2_{BU-P} + R^2_{PS}}$$

Für zwei 200 k Ω - Widerstände und Verstärkern, die ein Rauschen von ca. 20 nV / $\sqrt{\text{Hz}}$ liefern, ergibt sich demnach ein Gesamtrauschen von 27 μV effektiv. Den Hauptbeitrag dazu liefern jedoch die beiden Widerstände mit jeweils 18 μV eff..

Strommessung über Differenzbildung

Eine weitere Möglichkeit zur Strommessung besteht darin, den Meßwiderstand in die Arbeitselektrodenleitung zu legen und dann gegen Erde zu führen. Die über dem Meßwiderstand abfallende stromproportionale Spannung wird über einen Verstärker (Strombuffer BU-C) ausgekoppelt und invertiert zum Sternpunkt geführt, also dort subtrahiert. Damit wird wiederum nur die Spannung zwischen Bezugs- und Gegenelektrode für die potentiostatische Regelung erfaßt. Gleichzeitig speist der Verstärker den Stromausgang.

Die Strommessung über einen Differenzbildner - OPV ("passive shunt") ist zwar technisch erheblich aufwendiger als die einfache Strommessung mittels floating supply, bietet aber einige Vorteile.

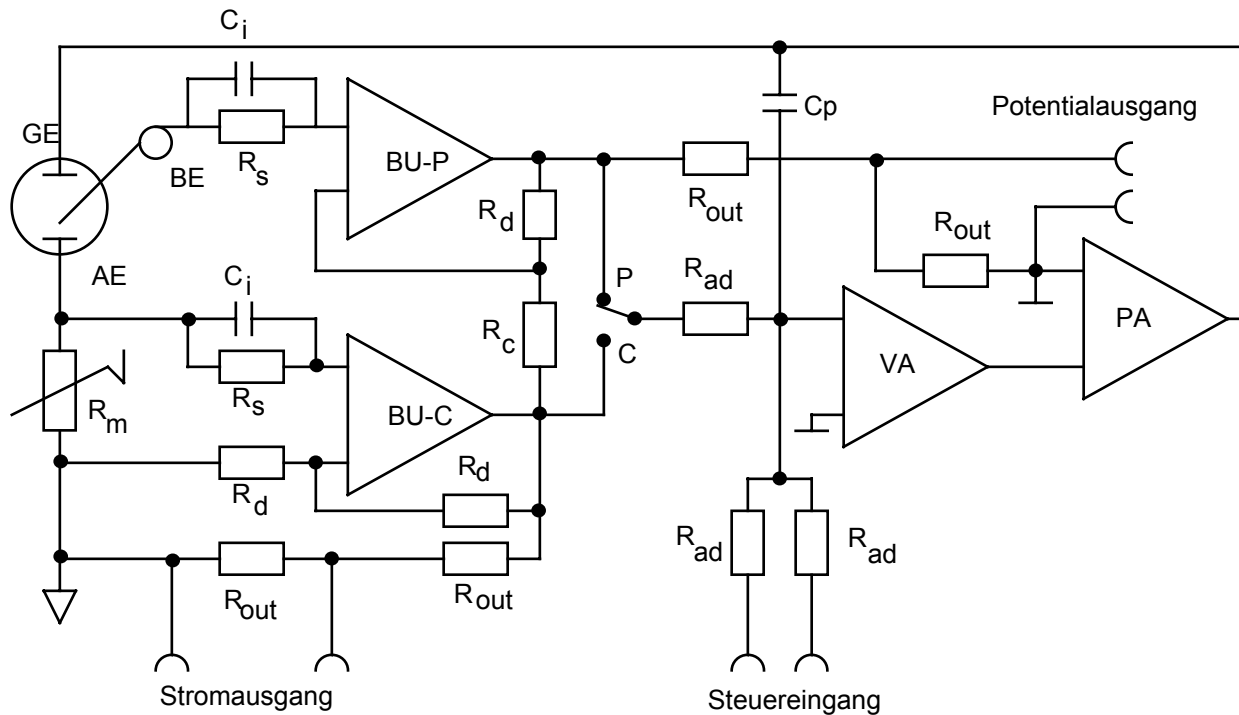


Bild 10: Potentiostat mit Eingangs-Differenzbildner BU-C zur Trennung von Potential- und Stromsignal. Die Arbeitselektrode liegt nicht auf Erde, ist jedoch über R_m relativ niederohmig an die Erde angekoppelt. Der Umschalter P/C dient zur Umschaltung von potentiostatischem auf galvanostatischen Betrieb.

Vorteile:

- Die Schaltung ermöglicht die problemlose Umschaltung vom potentiostatischen auf den galvanostatischen Betrieb, wobei der Potentialverstärker auch in galvanostatischer Betriebsart das Potential mißt und an den Potentialausgang abliefern.
- Das über R_{out} verstärkte Strom - Ausgangssignal bietet eine erhöhte Dynamik der Strommessung
- Der auf "echte" Masse bezogene Stromausgang erleichtert die Ankopplung verschiedener Datenregistriergeräte.

Nachteile:

- Die Schaltung ist technisch aufwendig.
- Brummströme laufen über R_m gegen Erde, deshalb ist eine Abschirmung der Zelle und der Kabel erforderlich.
- Zwei Eingangswiderstände R_s sowie der zweite Eingangsverstärker BU-C erhöhen das Rauschen.
- Die Bandbreite ist gegenüber dem einfachen Potentiostatenprinzip eingeschränkt.

Die "Current Sink" - Schaltungen

Die "Current-Sink" - Schaltung (auch Null-Ohm-Amperemeterschaltung genannt) verwendet einen Strom-Spannungswandler, der den Strom durch den Meßwiderstand **lastfrei** mißt, d.h. es können sehr hohe Bereichswiderstände verwendet werden. Dies wird erreicht, indem ein dem Meßsignal gleich großer Strom erzeugt und gegen Erde abgeleitet wird. Diese Schaltungstechnik ist sehr aufwendig, sie erfordert schließlich eine zweite Leistungsendstufe im Gerät, die nahezu die Daten der Potentiostatenendstufe aufweisen muß. Da sehr hochohmige Bereichswiderstände eingesetzt werden können, ist es mit dieser Schaltung möglich, selbst extrem kleine Ströme zu

messen.

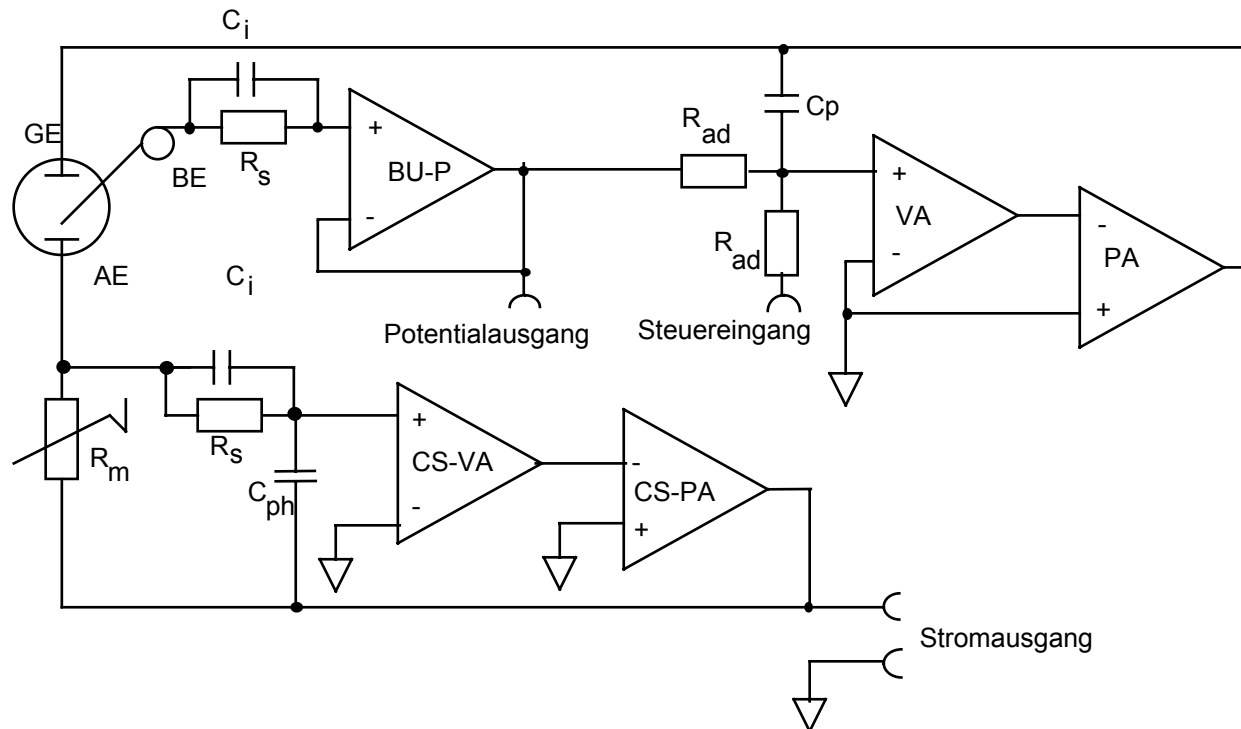


Bild 11: Der Strom durch die Arbeitselektrode wird bei diesem Potentiostat über dem Meßwiderstand R_m mittels der Null-Ohm-Amperemeterschaltung CS-VA gemessen. Die Arbeitselektrode liegt deshalb virtuell auf Erdpotential, das durch CS-VA und CS-PA erzeugt wird.

Vorteile dieser Schaltung sind:

- Sehr kleine Ströme können noch genau gemessen werden
- Hochpegeliger erdbezogener Stromausgang mit hoher Dynamik

Nachteile:

In die Zelle eingestreute Brummströme laufen über R_m gegen Erde, werden also mitgemessen. Da R_m für kleine zu messende Ströme hochohmig wird, ist die Schaltung anfällig gegen Brummeinstreuungen. Kabel und Zelle müssen unbedingt wirkungsvoll abgeschirmt werden!

Das Rauschen dieser Anordnung ist höher als das einfacher Potentiostaten, da der die Rauschbandbreite beschränkende Kondensator C_i aus Stabilitätsgründen klein gehalten werden muß.

Sollspannungsquellen

Praktisch jeder Potentiostat verfügt über eine eingebaute Sollspannungsquelle, um das Potential einzustellen. In neueren Potentiostaten wird diese Sollspannung stets aus einer hochstabilen Referenzspannungsquelle erzeugt. Eine spezielle Variante davon ist ein eingebauter Rampengenerator, der die Sollspannung zeitlich linear zwischen zwei beliebigen Spannungen variiert.

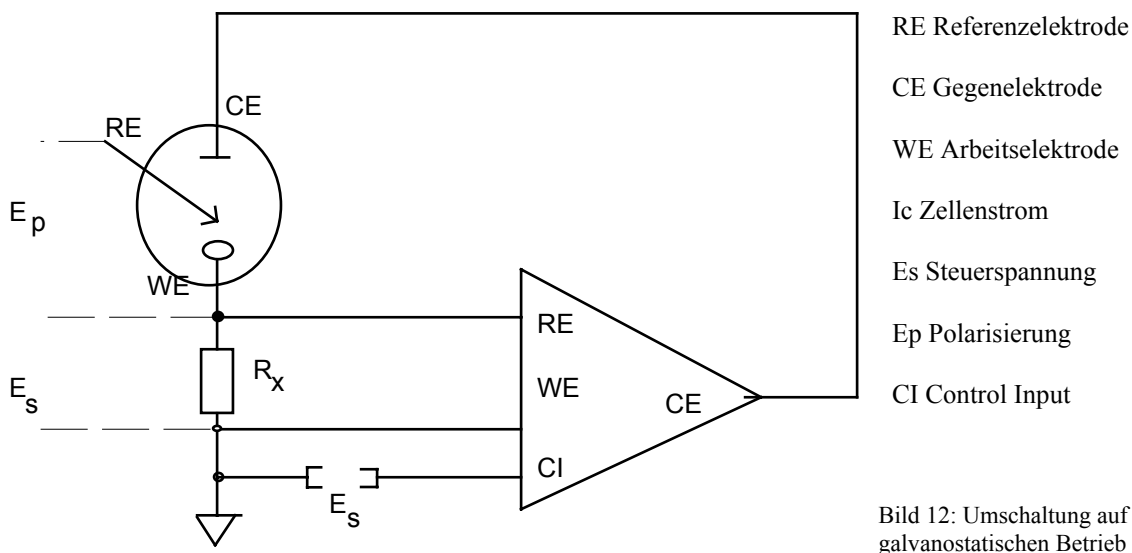
ZUSATZSCHALTUNGEN

Galvanostat - Umschalter

Potentiostaten, die keine eingebaute Umschaltung auf galvanostatischen Betrieb haben, können durch eine einfache externe Beschaltung in einen Galvanostaten verwandelt werden.

Dazu wird an Stelle des Potentials der Arbeitselektrode gegenüber der Referenzelektrode der Spannungsabfall E_s an einem äußeren Meßwiderstand R_x geregelt. Der Wert dieses Meßwiderstandes, der in die Stromleitung der Arbeitselektrode eingeschaltet wird, und der vom Potentiostaten geregelte Spannungsabfall an ihm bestimmen den Zellenstrom

$$I_c = E_s / R_x$$



Das Einbauinstrument zeigt direkt den Zellenstrom im galvanostatischen Betrieb.

Für die Potentialmessung der Arbeitselektrode gegenüber der Referenzelektrode E_p wird ein zusätzliches hochohmiges Potentialmeßgerät benötigt, das zwischen der Referenzelektrode und der Arbeitselektrode angeschlossen wird. Dieses externe Potentialmeßgerät muß erdfrei bleiben, da die Arbeitselektrode im galvanostatischen Betrieb nicht mehr an Erde liegt.

Der Spannungsabfall an R_x und mit ihm der Zellenstrom kann sowohl mit der internen Sollspannungsquelle als auch über externe Eingabe einer Spannung in einen der Sollspannungseingänge gesteuert werden. Beide Sollspannungen wirken superpositiv.

Unser Schaltzusatz GS 94 bietet eine bequeme Möglichkeit, mit Hilfe eines speziellen Zellenkabels unsere Potentiostaten in Galvanostaten zu verwandeln. Die Widerstandsdekade des GS 94 erlaubt die Einstellung aller Strombereiche, die Sie auch im potentiostatischen Betrieb erreichen können.

IR - Potentialverschiebung und ihre Kompensation

Aufgrund der nicht vermeidbaren Tatsache, daß die Kapillarenspitze des Bezugsелектродensystems nicht bis in die Grenzschicht der Arbeitselektrode vordringen kann, in der das Potential geregelt werden sollte, ergibt sich ein Potentialgefälle von der Potentialebene, in der die Kapillare endet, zur Grenzschicht der Arbeitselektrode, das von der Stromdichte und Leitfähigkeit des Elektrolyten in diesem Raum abhängig ist. Diese IR - Potentialverschiebung (IR - Drop) hat im allgemeinen nur bei höheren Stromdichten oder bei geringer Leitfähigkeit Bedeutung.

Es ist zwar leicht möglich, ein stromdichteabhängiges Potentialgefälle über einen konstanten elektrolytischen Vorwiderstand zu kompensieren, aber der genauen Ermittlung der Größe des elektrolytischen Vorwiderstandes stehen experimentelle Schwierigkeiten entgegen. Außerdem ist es keineswegs gesichert, daß der ermittelte elektrolytische Vorwiderstand über weitere Potentialbereiche und längere Experimentierdauer konstant bleibt. Methoden zur Ermittlung dieses Widerstandes sind für spezielle Fälle in der Literatur beschrieben worden. Es würde zu weit führen, diese Methoden hier zu diskutieren.

Jeder noch so raffinierten IR - Drop - Kompensationsmethode ist, sofern möglich, eine Verringerung des IR - Potentialgefälles durch spezielle Elektroden - Konstruktion der Vorzug zu geben, wenn es damit gelingt, das Potentialgefälle auf eine für das Experiment tolerierbare Größe zu verkleinern. Auch hier sind Anregungen veröffentlicht worden. Erwähnt werden sollen die Möglichkeiten, die Bezugsелектродen - Kapillare von der isolierten Rückseite durch eine zentrale, isolierte Bohrung der Arbeitselektrode zu führen und die Möglichkeit der Homogenisierung der Stromlinien und der Potential - Feldlinien auf der Oberfläche der Arbeitselektrode durch eine Schutzring Anordnung.

Die Kompensation eines IR - Drop mit konstantem R ist mit unseren Potentiostaten einfach. Am Stromausgang steht eine Spannung gegen Erde zur Verfügung, die dem Zellenstrom und dem Meßbereichswiderstand proportional ist. Führt man über einen externen potentiometrischen Spannungsteiler einen Teil dieser Spannung in einen der Sollspannungseingänge, so wird eben dieser Teil des Bereichswiderstandes kompensiert, eine solche Kopplung wirkt als positive Rückkopplung eines Zellenstrom proportionalen Potentialgefälles und führt zu einer automatischen Vergrößerung der Sollspannung um einen stromproportionalen Betrag.

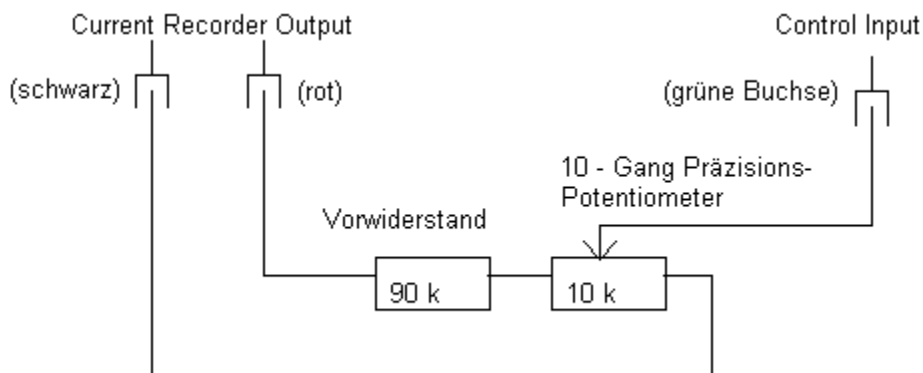


Bild 13: Anschluß der IR - Drop - Kompensation

Die Widerstände des Range - Schalters haben Werte, die im allgemeinen für eine Strommitkopplung zur IR - Kompensation zu hoch liegen. Deshalb ist es günstig, dem externen Mitkopplungspotentiometer - (Empfehlung 10 k Ω , 10 - Gang Potentiometer) - einen Widerstand R_V vorzuschalten. Eine Spannungsteilung 10 : 1 ist in der Regel passend ($R_V = 90 \text{ k}\Omega$) und schafft übersichtliche Werte für den im Bereich des externen Potentiometers zu kompensierenden elektrolytischen Vorwiderstand.

Anschlußbeispiel:

Legen Sie, wie in Bild 13, einen 90 k Ω Vorwiderstand zwischen die Current - Ausgangsbuchse und einen Anschluß eines 10 k Ω Potentiometers. Den zweiten Außenanschluß des Potentiometers legen Sie auf Masse, den Schleifer des Potentiometers auf den Sollspannungseingang (Control Input).

Für die Dynamik der Rückkopplung sollte in Rechnung gezogen werden, daß ein Kondensator von $0.2 \mu\text{F}$ parallel zu den Widerständen liegt. Dadurch wird in dem empfindlichen Strommeßbereichen eine Tiefpaßwirkung bewirkt. Erst ab 10 mA Strommeßbereich ist dieser Tiefpaß in seiner Zeitkonstante mit der Anstiegszeitkonstante des Potentiostaten vergleichbar und wird damit vernachlässigbar.

Die Probleme im Zusammenhang mit der IR - Drop - Kompensation können hier nur kurz angerissen werden. Es sollte jedoch erwähnt werden, daß es - im Gegensatz zur öfters geäußerten Meinung - möglich ist, den IR - Drop bis zu 200% zu überkompensieren, ohne daß der Regelkreis instabil wird. Instabilität tritt ein, wenn der Gesamtwiderstand des Regelkreises kompensiert ist und der Potentiostat voll durchsteuert (was üblicherweise zur Zerstörung der Elektroden führt). Eine Kompensationsschaltung zur IR - Kompensation sollte deshalb nur bei genauer Kenntnis der Vorgänge dieses Verfahrens angewandt werden. Eine Überkompensation des IR - Potentialgefälles führt über einen Schwingbereich zur Vollaussteuerung des Potentiostaten und damit zur Zerstörung der Probe und des oft mühevoll vorbereiteten Experimentes, oder auch zur Auflösung der Platin - Gegenelektrode. Auch Schäden am Potentiostaten können durch die hohe thermische Belastung nicht ausgeschlossen werden.

WEITERE GERÄTE FÜR ELEKTROCHEMISCHE MESSAUFBAUTEN

In der Regel wird man nicht ein konstantes Potential einstellen wollen, um den potentiostatischen Strom zu messen. Vielmehr wird in der Regel das Potential zeitlich variiert, um eine komplette Strom-Potential-Kurve messen zu können. (N.B.: In der Praxis wird der Elektrodenstrom meist auf die Arbeitselektrodenfläche bezogen, man spricht dann von einer Stromdichte - Potentialkurve). Dazu muß das Potential in Stufen oder kontinuierlich variiert werden. Man verwendet dazu geeignete Signalgeneratoren, die folgenden Kriterien genügen müssen:

Die Spannung muß hinreichend "sauber" von Störsignalen sein. Aus diesem Grund sind billige D/A-Wandlerkarten in Personalcomputern keine geeignete Sollspannungsquellen, so bequem sie auch in der Handhabung sein mögen. Die Ausgangsspannung ist oft von Spannungsspitzen ("glitches") überlagert, die zwar nur von kurzer Dauer sind, aber Spitzenwerte von einigen Volt über der Mittelspannung erreichen können. Die Einflüsse von Störwechselfspannungen auf den Sollspannungseingang bewirken, daß, je nach Lage des augenblicklichen Mittenpotentials, ein mehr oder minder starke Stromverschiebung ergibt:

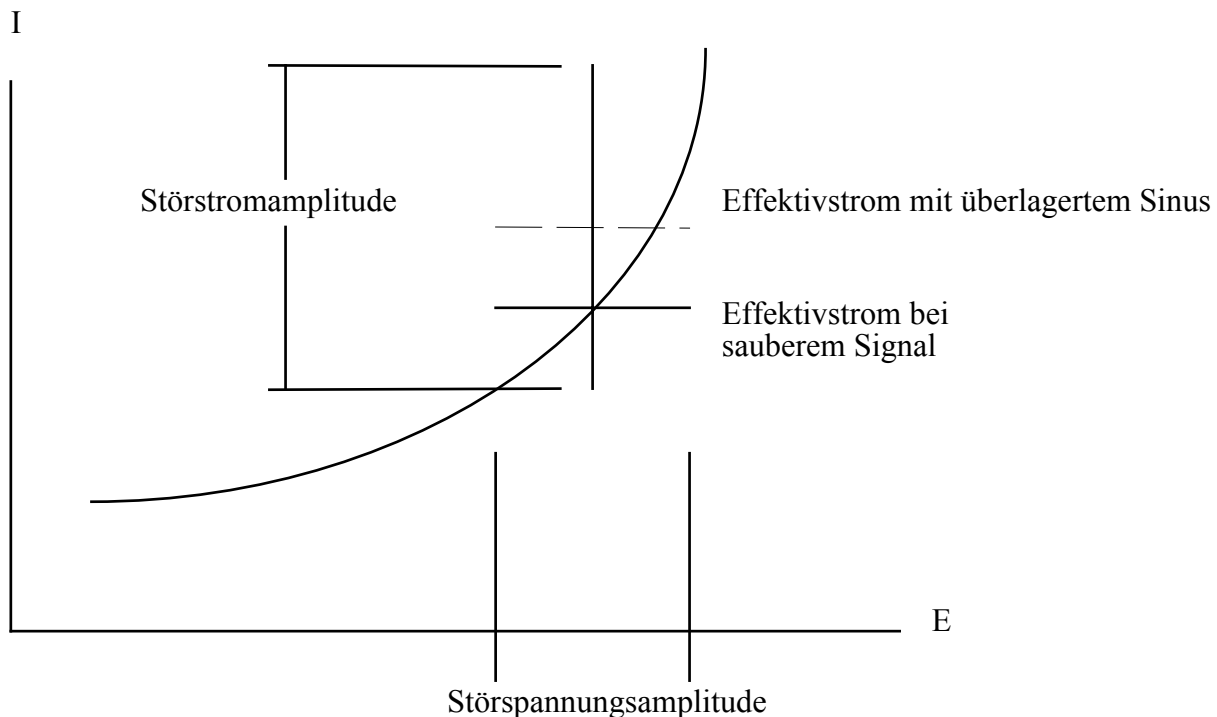


Bild 14: Einfluß einer AC-Überlagerung

Kritisch sind hier auch Messungen, bei denen jede kurzzeitige Überschreitung eines Grenzpotentials zu vollständig anderen Reaktionen führt.

Geeignete Signalgeneratoren sind analoge Rampengeneratoren und speziell für elektrochemische Anwendungen gebaute D/A - Wandler.

Für chronoamperometrische und chronovoltammetrische Messungen werden Puls- oder Mehrfachpulsgeneratoren verwendet. Zur Messung von Wechselstromimpedanzen werden Sinusgeneratoren oder gewobbelte Sinusgeneratoren, z.T. auch Rauschgeneratoren verwendet.

Sollen unabhängig vom Potentiostatenbetrieb Potentiale gemessen werden, so müssen dazu Potentialmeter mit hochohmigem Eingang verwendet werden. Geeignet sind dazu, soweit nur stationäre Potentiale gemessen werden müssen, pH-Meter. Sie können allerdings nur in einem eingeschränkten Potentialbereich von ± 2 V arbeiten und sind sehr hoch bedämpft. Für dynamische Messungen benötigt man spezielle Potentialmeter, die einerseits sehr hochohmig, andererseits dennoch hinreichend schnell und rauscharm sind.

Zur Messung von Ladungen verwendet man elektronische Integratoren. Sie werden an den Stromausgang des Potentiostaten angekoppelt und integrieren die Strommenge über der Zeit. Sie werden einerseits in der präparativen Elektrochemie (z.B. Metallographie) verwendet, andererseits zur Bestimmung der Dicke metallischer Überzüge sowie in der Batterieentwicklung.

WELCHE POTENTIOSTATEN FÜR WELCHEN ZWECK?

Alle vorgestellten Potentiostatenprinzipien werden von Bank Elektronik - Intelligent Controls gebaut. Allein die Anwendung sollte entscheiden, welchen Potentiostaten Sie verwenden.

Zunächst noch ein Wort zu unserer Potentiostaten - Nomenklatur: Die Kurzbezeichnungen ergeben sich aus der Abkürzung des Gerätenamens und dem Designjahr, zum Beispiel steht MP 04 für Mini - Potentiostat, konzipiert 1995.

MP 04

Unser Mini-Potentiostat entspricht dem einfachsten Potentiostatenprinzip, erweitert nur durch einen Potentialbuffer und eine Leistungsstufe. Das Strommeßinstrument muß extern geschaltet werden. Dank seines einfachen und transparenten Aufbaus kann der MP 04 mit wenigen externen Schaltelementen als Potentiostat, als Galvanostat, als Potentialmeter und als Null-Ohm-Amperemeter verwendet werden. Damit ist der MP 04 hervorragend als Ausbildungsinstrument geeignet. Mit mehreren MP 04 können praktisch alle elektrochemischen Meßschaltungen verwirklicht werden (siehe unsere Applikationsschrift "Minipotentiostaten: Möglichkeiten und Anwendungen"). Wegen seines günstigen Preis/Leistungsverhältnisses ist der MP 04 stets vorteilhaft, wenn Zellen über längere Zeit konstant gesteuert werden sollen.

TG 97

Der TG 97 basiert ebenfalls auf dem einfachen Potentiostatenprinzip mit Strommessung in der Gegenelektrodenleitung. Das Stromsignal wird jedoch auf eine erdbezogene Spannung umgesetzt. Ein zusätzlicher Potentialbuffer ermöglicht den Anschluß eines niederohmigen Voltmeters zur Potentialmessung. Darüberhinaus ist der TG 97 mit einer Potentiostat / Galvanostat – Umschaltung versehen. Der TG 97 ist ein preisgünstiges Instrument für Ausbildung und Forschung, die Stromauflösung ist jedoch auf etwa 100 nA beschränkt.

HP 96,, HP 96-20, HP 400

Die Hochleistungspotentiostaten der HP – Familie basieren nunmehr alle auf dem „passive – shunt“ – Prinzip. Neben Detailunterschieden in der Ausstattung unterscheiden sich diese Geräte durch den verfügbaren Strom- und Spannungsbereich. HP 96 und HP 400 bieten umschaltbare Gegenelektrodenspannung mit einem Hochspannungs- und einem Mittelspannungsbereich an. Damit kann die Verlustleistung im Hochstrombetrieb dramatisch gesenkt werden. HP 96-20 ist die preisgünstigste Hochstromvariante, die bis zu 20 A Strom bei 10 V Gegenelektrodenspannung liefert.

LPG 03

Der LPG 03 ist ein rauscharmer schneller Potentiostat / Galvanostat, der über einen Null-Ohm-Amperemeter zur Strommessung verfügt. Es sind variable Endstufen bis 190 V Ausgangsspannung lieferbar.

PGS 95

Der Potentio - Galvanoscan PGS 95 ist ein Potentiostat/Galvanostat mit eingebautem Rampen- und Dreiecksgenerator. Die Strommessung erfolgt über einen Differenzbildner. Da die Rampensteuerung über eine eingebaute Stromdetektorschaltung überwacht werden kann, ist er ein ideales Instrument zur Aufnahme von Stromdichte - Potentialkurven, bei denen ein bestimmter anodischer Strom nicht überschritten werden soll. Typisches Beispiel sei hier die Aufnahme von Stromdichte - Potentialkurven an passiven Metallen in Lösungen, in denen die Passivschicht unter bestimmten Bedingungen lokal zerstört wird.

POS 2

Der POS 2 ist in seinem Potentiostatenteil dem LPG 03 identisch. Ein eingebauter Rampengenerator erzeugt Rampen über einen sehr weiten Geschwindigkeitsbereich bis zu 500 V/s (optional 1000 V/s). Wegen dieser Eigenschaften ist der POS ein bevorzugtes Instrument für voltammetrische Messungen

MCP 94

Die Mikro-Potentiostaten der Baureihe MCP haben einen hochisolierenden Eingangverstärker und eine Current - Sink - Schaltung zur Strommessung. Sie können Ströme bis in den Bereich 1 pA auflösen. Sie werden erfolgreich zur Sensorentwicklung im Bereich Biologie, Medizin und Pharmazie eingesetzt.

ZELLEN UND ELEKTRODEN

ZELLEN

Baugröße und Konstruktion einer Zelle werden durch den Meßzweck bestimmt. Eine Universalzelle kann nur für durchschnittliche Meßaufgaben hinreichende Resultate liefern.

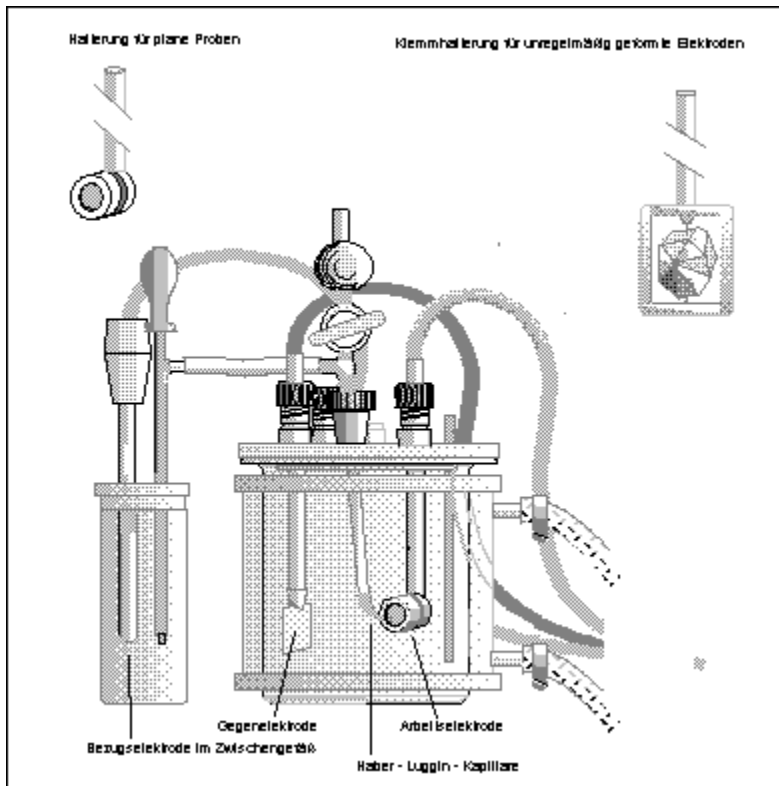


Bild 15: Universalzelle

Die Universalzelle besteht aus einem 0,5l - oder 1l - Glasgefäß mit Planschliffdeckel, der eine Messung unter Schutzgas oder Reaktionsgas ermöglicht. Der Deckel hat hinreichend viele Bohrungen mit Normschliffkegeln, in die die Elektroden, aber auch Thermometer, Gaseinleit- und Auslaßrohre, ein Rückflußkühler und ggf. Hilfselektroden wie z.B. Einstabmeßketten etc. eingeführt werden können.

Sollen hohe, gleichmäßige Stromdichten an den Elektroden erzeugt werden, dann ist die Anordnung von Arbeits- und Gegenelektrode sehr wichtig. Diese Elektroden werden dann häufig planparallel oder konzentrisch angeordnet, um einen gleichmäßigen Feldverlauf zu erzielen.

Dürfen Produkte, die an der Gegenelektrode entstehen können, nicht in den Zellenraum gelangen, dann muß die Gegenelektrode durch eine Fritte vom Hauptelektrolyten abgetrennt werden.

Sollen extrem schnelle Vorgänge gemessen werden, dann muß die Zelle möglichst klein sein, als Referenzelektrode wird man statt einer hochohmigen Kalomelektrode eine weniger stabile, jedoch niederohmige Bezugselektrode verwenden: In chloridhaltigen Lösungen etwa einen Silberdraht, der dann eine Ag / AgCl - Elektrode bildet.

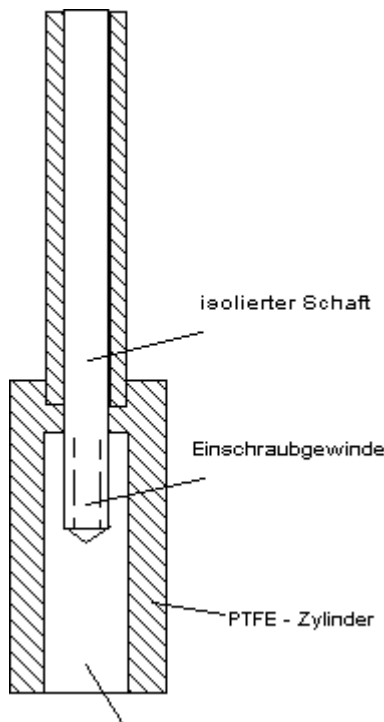
Ebenso sind Zellen für analytische Zwecke sehr klein, damit die zu analysierenden Stoffmengen klein gehalten werden können.

ELEKTRODEN

Arbeitselektroden, deren Material selbst Untersuchungsgegenstand ist, können nicht immer in beliebige Form gebracht werden. Oft sind bestimmte Oberflächen Gegenstand der Untersuchung und alle anderen Flächen müssen elektrisch isoliert werden. Dazu stehen folgende Methoden zur Verfügung:

Isolierung durch Kunstharze

Ein guter Kunstharzlack wird auf die Teilflächen aufgetragen, die von der Messung ausgeschlossen werden sollen. Von einem solchen Lack ist zu fordern, daß er elektrisch gut isoliert, beständig gegen Quellen im Elektrolyten ist, hinreichend lange spaltfrei auf der Oberfläche haftet und selbst keine störenden Stoffe an den Elektrolyten abgibt. Diese Eigenschaften werden nur von wenigen kommerziellen Produkten erfüllt! Gleiches gilt für das Eingießen von Proben in Kunstharze: Das Problem der Spaltbildung ist dort in der Regel noch erheblich größer.



Einpressen in PTFE - Isolierhalterungen

Zylindrische Arbeitselektroden können mit gutem Erfolg in Halterungen aus PTFE eingepreßt werden. Dazu wird die Probe mit leichtem Übermaß bezüglich der Bohrung in einem PTFE - Block gefertigt und kalt in einen gut vorgewärmten PTFE - Block eingedrückt. Wegen des hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und der Fließfähigkeit des PTFE werden die Seitenflächen beim Abkühlen gut abgedichtet.

Arbeitselektroden, deren gesamte Oberfläche in den Elektrolyten eintauchen darf, werden am einfachsten mit einem Platindraht gehalten und kontaktiert. Hier ist allerdings zu beachten, daß kathodische Teilstromspannungskurven in wässriger Lösung durch die niedrige Wasserstoffüberspannung des Platins verändert werden können. Eine bessere Lösung ist hier das Einklemmen der Probe zwischen zwei kleinen Spitzen, deren eine zur Kontaktierung dient. Solange die Fläche der Kontaktspitze klein gegenüber der Arbeitselektrode bleibt, ist ihr Anteil am Elektrodenumsatz vernachlässigbar.

Bild 16: Zylindrische Arbeitselektrode mit PTFE-isolierter Halterung

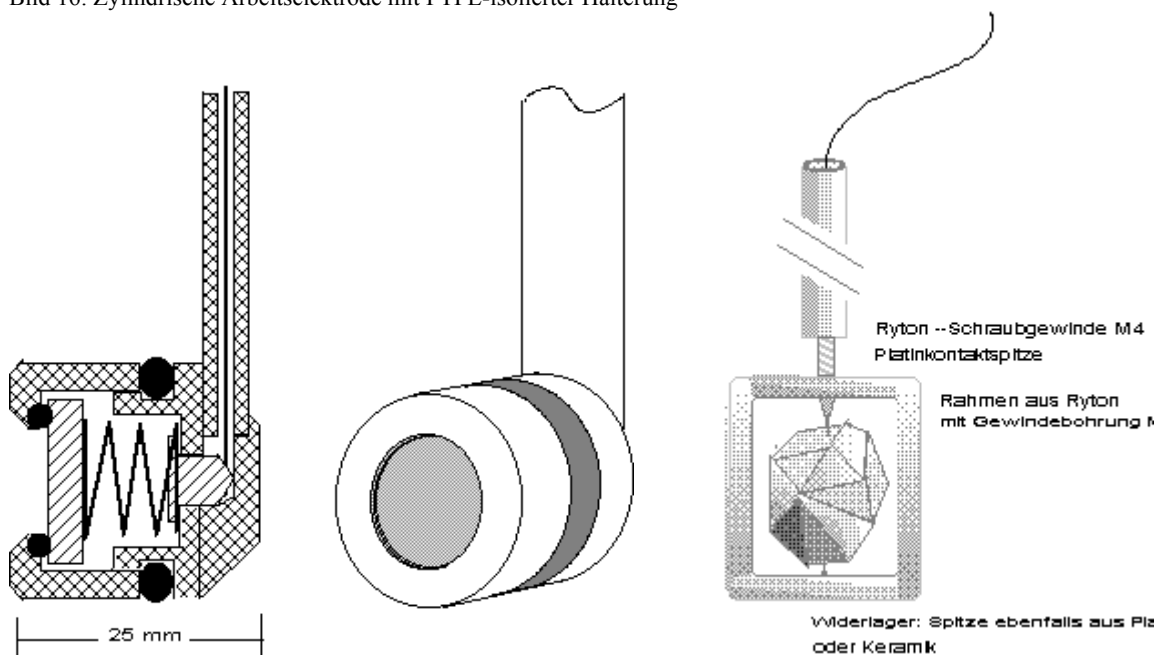


Bild 17 a und b: Konstruktionen für Wechselelektroden

Rotierende Elektroden

Rotierende Elektroden werden stets dann benötigt, wenn der An- oder Abtransport von Spezies an die Probenoberfläche bzw. von ihr weg untersucht werden soll bzw. kontrolliert werden muß. An rotierende Elektroden werden hohe Ansprüche bezüglich der Rundlaufgenauigkeit und der sicheren Kontaktierung gestellt.

Die rotierende Scheibenelektrode bietet den Vorteil, daß der Flüssigkeitsstrom tangential zur Oberfläche bis zu sehr hohen Fließgeschwindigkeiten laminar bleibt. Damit können Diffusionsgrenzschichten bis in den μm - Bereich konstant eingestellt werden. Die rotierende Scheiben-Ring - Elektrode erlaubt es, bei kleinem Abstand zwischen Scheiben- und Ringelektrode, Bildungs- und Zerfallsgeschwindigkeiten von kurzlebigen Produkten, die an der Scheibenelektrode erzeugt werden, zu bestimmen.

Rotierende Zylinderelektroden werden eingesetzt, wenn Turbulenzeffekte untersucht werden sollen. Sie sind auch gut zur Untersuchung von Thermotransfereinflüssen zwischen Elektrode und Elektrolyt geeignet.

Bezugselektroden

Bezugselektroden sollen vor allem ein stabiles Potential halten. Unter der Voraussetzung, daß der Elektrolyt um Bezugselektrodenraum nicht verschmutzt wird, sind handelsübliche Kalomelektroden, Silber/Silberchloridelektroden und Quecksilbersulfat- oder Oxidelektroden über Jahre gut stabil.

Um die Bezugselektroden einerseits frei von Verschmutzungen und andererseits den IR - Spannungsfehler in der Messung klein zu halten, setzt man sie nicht direkt in die Zelle, sondern in ein Zwischengefaß, wobei eine Fritte die eigentliche Bezugselektrode vom Zwischenelektrolyten trennt. Ist es nicht möglich, eine "artgleiche" Bezugselektrode (s.u.) zu wählen, so muß dafür gesorgt werden, daß die beiden Elektrolyten nicht ineinander diffundieren. Eine Möglichkeit ist die Verwendung feinporiger Fritten, die die beiden Elektrolyten separieren. Für dynamische Messungen sind solche Übergänge jedoch wenig geeignet. Hier bietet sich an, einen Platinstift in ein Glasrohr aus Laborglas einzuschmelzen (hier kein Spezialglas für Platindurchführungen verwenden!). Das Platin hat einen höheren Ausdehnungskoeffizienten als das Glas, deshalb bildet sich ein Ringspalt aus, der obendrein gut benetzt wird. Der elektrolytische Kontakt ist notwendig zur korrekten Potentialausbildung. Der Platindraht bildet eine niederohmige Verbindung für die korrekte Übertragung dynamischer Signale.

Vor der Arbeitselektrode wird eine Kapillare mit fein ausgezogener Mündung, die Haber - Luggin - Kapillare, angebracht. Sie wird über ein Rohr oder einen Schlauch mit dem Zwischenelektrolyten verbunden. Der die Messung verfälschende IR - Spannungsfehler ist jetzt wegen des kleinen Abstands zwischen der Kapillarenmündung und der Arbeitselektrode begrenzt und für kleine Ströme meist vernachlässigbar. Die Mündung der Haber - Luggin - Kapillare sollte im Idealfall einen Durchmesser von 0,2 bis 0,5 mm haben, ihr Abstand 0,5 bis 1 mm zur Arbeitselektrode betragen.

Bei der praktischen Ausführung der Haber-Luggin-Kapillare sollte man darauf achten, daß sie nicht zu dünn gerät. Mit abnehmendem Querschnitt im Kapillarenrohr steigt der Widerstand der Anordnung und wird zunehmend anfälliger gegen Brummeinstreuungen. Sehr schwach leitfähige Elektrolyten können hier Sonderkonstruktionen erforderlich machen, etwa den Einbau einer Mikro - Bezugselektrode in die Kapillare selbst.

Es ist ratsam, die Referenzelektrode, falls möglich, nach dem Meßelektrolyten auszuwählen (z.B. Sulfat-Bezugselektroden für Messungen in Sulfaten, Chloridbezugselektroden für Messungen in Chloridlösungen etc. Das hat den Vorteil, daß wegen der geringeren Kontaminationsgefahr keine sehr feinporigen Fritten zur Trennung von Bezugselektrodenraum und Hauptelektrolyt verwendet werden müssen. Dadurch kann der Übergangswiderstand zwischen beiden Elektrolyten klein gehalten werden.

Gegenelektroden

Die Gegenelektroden müssen praktisch nur der Bedingung genügen, nicht selbst an der Reaktion teilzunehmen. Aus diesem Grund werden oft Edelmetallelektroden, bevorzugt Platinelektroden verwendet. Die Eigenschaften von Platinelektroden können noch verbessert werden, wenn man ihre Oberfläche mit Platinmohr überzieht.

Für nicht allzu hohe Anforderungen können Gegenelektroden aus korrosionsbeständigen Nickellegierungen oder aus Graphit hergestellt werden. Die notwendige Elektrodenfläche muß hinreichend dimensioniert werden, damit diese Elektroden nicht soweit (positiv) polarisiert werden, daß sie korrodieren.

Bild 18: einfache Gegenelektrode aus 0,5 mm Platindraht, Durchführung durch PVC- oder PTFE - Stopfen

POTENTIOSTATISCHES MESSEN: DER ANSCHLUß DER ZELLE

Die korrekte Verkabelung einer Zelle wird leider oft vernachlässigt, teils aus Unkenntnis der Eigenschaften potentiostatischer Regelkreise, teils aus Bequemlichkeit. Dies resultiert dann in "verbrummt" Strömen. Bei sauberer Verkabelung sollte sie keine Rolle spielen: Nur bei sehr kleinen Strömen wird die Stromauflösung nach unten hin durch den Restbrumm im Potentiostaten oder den angeschlossenen Signalgeneratoren begrenzt. Dieser Restbrumm entsteht durch kapazitive Übertragung im Netztransformator. Man kann diese kapazitiven Ströme zum Teil durch Schirmwicklungen verkleinern, z.T. bei Mehrfachnetzteilen durch kapazitive Einkopplung einer gegenphasigen Wechselspannung. Damit ist allerdings nur die 50 - Hz - Grundwelle kompensierbar, Oberwellen können damit nicht kompensiert werden.

Potentiostaten werden mit verschiedenen Zellenanschlüssen angeboten. Eine Verkabelung mit Bananensteckern zum Potentiostaten und Krokodilklemmen zur Elektrodenverbindung genügt nur in wenigen Fällen, wenn der Elektrolyt gut leitfähig ist und Ströme im Bereich einiger mA bis 100 mA gemessen werden sollen. Andernfalls bitten wir Sie, folgende Ratschläge zu beherzigen:

Der Anschluß der Gegenelektrode

Das Gegenelektrodenkabel ist unkritisch. Es wird vom Leistungsverstärker des Potentiostaten gespeist und führt ein gegen Erde niederohmiges Signal, sodaß Brummeinstreuungen dort unkritisch sind. Eine Abschirmung führt dort nur zu einer Erhöhung parasitärer Kapazitäten, die die dynamischen Eigenschaften des Potentiostaten beeinträchtigen. In den wenigen Fällen, in denen eine Abschirmung erforderlich ist, sollte man ein möglichst kurzes Kabel mit möglichst kleiner Kapazität und hinreichender Leitfähigkeit verwenden. Geeignete Abschirmkabel sind z.B. HF - Antennenkabel, etwa der Typ RG 58. Wenn Sie Bananenstecker verwenden, achten Sie bitte auf gutes Material (versilbert oder vergoldet), bevorzugt Büschelstecker mit Lötanschluß. Ein Schraubanschluß zwischen Kabel und Stecker mag bequem sein, lockert sich aber mit der Zeit und bringt hohe Übergangswiderstände ein.

Wenn mit Potentiostaten gearbeitet wird, die eine Spannung von mehr als 42 V an der Gegenelektrode liefern können, muß auf einen berührungssicheren Anschluß dieses Kabels geachtet werden. Solange dieser Anschluß nicht mit der Gegenelektrode verbunden ist, sollte er mit dem Referenzelektrodenanschluß verbunden werden. Dann können keinen gefährlich hohen Spannungen entstehen.

Der Anschluß der Arbeitselektrode

Versehen Sie ihre Arbeitselektroden stets mit guten Anschlüssen, z.B. angelöteten oder fest angeklebten Bananenbuchsen. Nur so bleiben die Potentialmeßfehler hinreichend klein.

Das Arbeitselektrodenkabel ist bei den Potentiostaten, die mit geerdeter Arbeitselektrode betrieben werden (nur bei diesen!), ebenfalls unkritisch und kann nach den gleichen Kriterien ausgewählt werden wie das Gegenelektrodenkabel. Allerdings sind Kabelwiderstand wie auch Übergangswiderstände von hoher Bedeutung, da sie direkt Meßfehler erzeugen können.

Beispiel:

Der Kabelwiderstand des Arbeitselektrodenkabels möge 20 mΩ betragen, die Kontaktwiderstände jeweils 10 mΩ. Der gesamte Kabelwiderstand beträgt dann 40 mΩ. Fließt ein Strom von 2,5 A durch dieses Kabel, dann fallen bereits 100 mV über dem Kabel ab!

Aus diesem Grund können alle Laborpotentiostaten mit zwei Arbeitselektrodenleitungen angeschlossen werden. Die Potentialleitung liefert - praktisch ohne Strombelastung - das Potential an den Steuereingang des Potentiostaten, während die Stromleitung den Strom von der Erde (oder virtuellen Erde) zur Zelle transportiert. Diese Anschlußmöglichkeit sollte also stets dann genutzt werden, wenn Ströme von mehr als wenigen mA fließen.

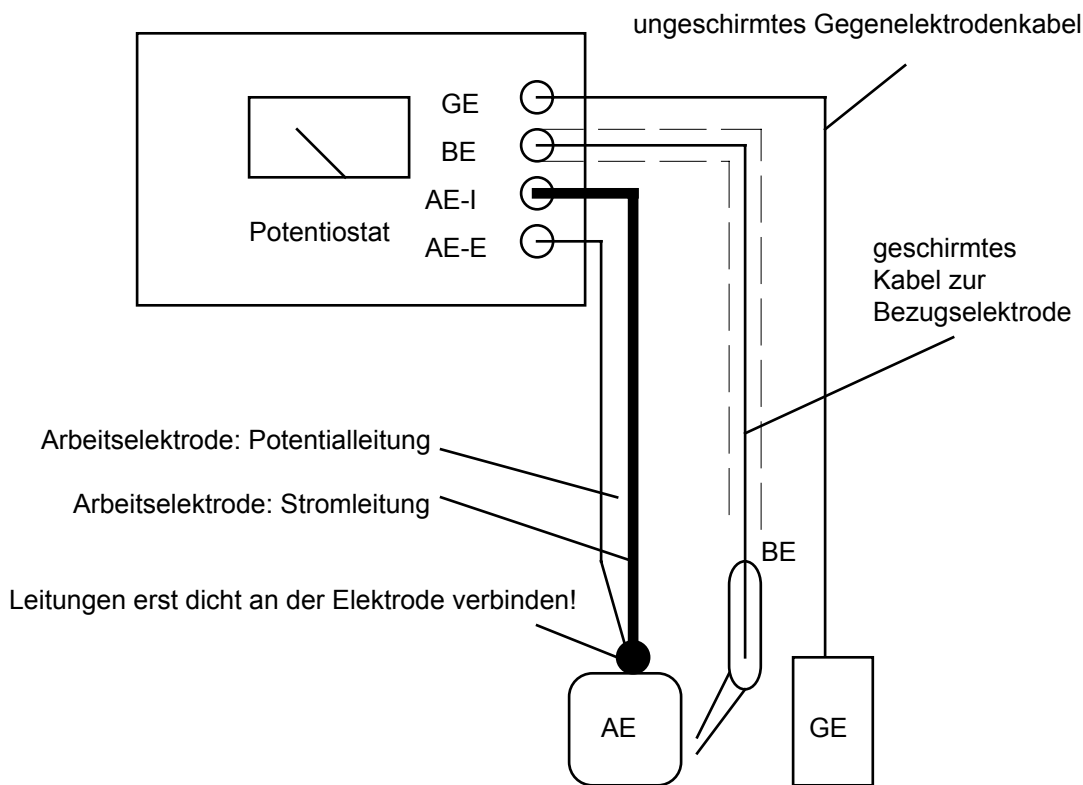


Bild 19: Anschluß der Zelle mit getrennten Arbeitselektrodenleitungen

Potentiostaten, die über solche Anschlüsse verfügen, dürfen keinesfalls nur mit der Potentialleitung angeschlossen werden: Eine Beschädigung ist dann nicht auszuschließen! Dagegen ist es unschädlich, die Arbeitselektrode nur über den Stromeingang anzuschließen. Bei größeren Strömen allerdings stellt sich der genannte Meßfehler ein.

Potentiostaten, deren Arbeitselektrode nicht auf Masse liegt, müssen ebenfalls mit abgeschirmten Arbeitselektrodenkabeln angeschlossen werden, da auch hier die Arbeitselektrode sonst anfällig für Störeinstrahlungen ist.

Der Anschluß der Bezugslektrode

Bezugslektroden sind naturgemäß hochohmig. Der Bezugslektrodeneingang besitzt entsprechend einen hohen Eingangswiderstand. Damit wirkt dieses Kabel als Antenne für alle kapazitiven Einstreuungen vom Netzbrumm bis zu

Radiowellen. Es muß unbedingt abgeschirmt werden. Allerdings ist der korrekte Abschirmpunkt zu beachten: Soweit Stecker mit eingebauter Abschirmung am Gerät vorhanden sind, darf die Abschirmung der Bezugslektrode nicht mit der Masse verbunden werden! Ebenso wichtig ist es, daß diese Abschirmung nur am Potentiostaten angeschlossen wird und nicht etwa mit der Zellenabschirmung verbunden wird. Die Zellenabschirmung darf nur mit den entsprechend gekennzeichneten Erdanschlüssen des Potentiostaten verbunden werden. Als Kabel empfiehlt sich der Typ RG-58, ggf. mit PTFE - Isolierung, die die Leckströme besonders klein hält.

Pflegen und kontrollieren Sie die Zellenkabel regelmäßig! Ersetzen Sie korrodierte Stecker und versprödete Kabel bei Bedarf. Versprödete Kabel können einen merklich geringeren Isolationswiderstand haben als entsprechende neue Kabel.

Erdung

Die elektrochemische Zelle wird am günstigsten dicht neben dem Gerät aufgestellt. Bei unseren Potentiostaten empfehlen wir, die Zelle rechts neben dem Potentiostaten aufzustellen. Sie ist damit von den Netztransformatoren im Gerät weiter entfernt. Wenn möglich, verlängern Sie bitte die Zellenkabel nicht. Die meisten unserer Potentiostaten werden über eine mitgelieferte Kabelkombination angeschlossen, die bezüglich Abschirmung, Kapazität, Induktivität und Isolationseigenschaften optimiert sind. Die Zellenstecker unserer Kabel sind farbig gekennzeichnet:

Elektrode Farbe (Bananenstecker)

Referenz	grün	
Gegenelektrode	gelb	
Arbeitslektrode:		
Potential	schwarz	(dünne Leitung)
Strom	schwarz	(dicke Leitung)
Abschirmung Referenzelektrode	kein Stecker, darf nicht nach außen verbunden werden	
Erde	weiß/hellgrau	Steckergehäuse

Auf Wunsch werden die Bezugslektrodenanschlüsse mit dem Schott - Systemstecker versehen. In diesem Fall ist der Bezugslektrodenanschluß blau.

Benutzen Sie einen Faraday - Käfig, wenn:

- sehr kleine Ströme gemessen werden sollen
- der Elektrolyt schlecht leitet
- die Referenzelektrode einen hohen Innenwiderstand hat

Achten Sie beim Erdanschluß des Käfigs darauf, daß keine Ringerden entstehen.

Benutzen Sie nicht die Abschirmung des Referenzelektrodenkabels, um den Käfig zu erden (diese Abschirmung wurde aus diesem Grund am Kabelende ohne Stecker abgeschnitten). Diese Schirmung liegt auf virtueller Erde. Eine Verbindung dieser virtuellen Erde mit Meßerde kann zu Fehlfunktionen des Potentiostaten führen!

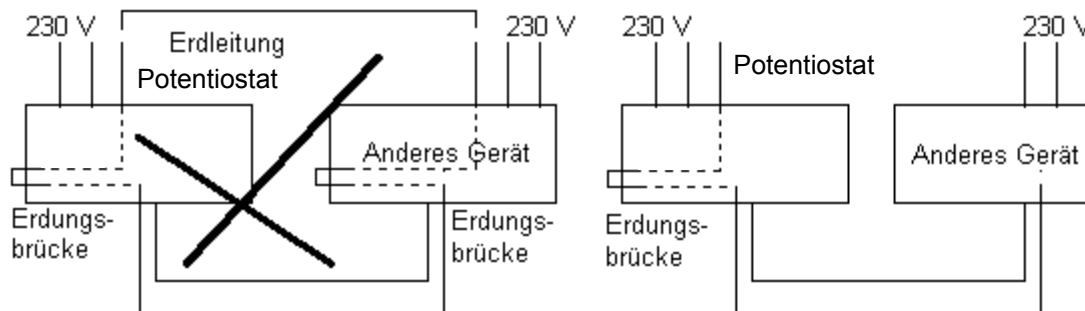
Wenn ein Rechner an den Potentiostaten angeschlossen ist, stellen Sie ihn mindestens 1 m entfernt vom Potentiostaten, den anderen Analoginstrumenten und der Zelle auf.

Legen Sie die Zellenkabel und andere Steuerleitungen (z.B. vom Sollspannungsgebern) parallel zu Netzleitungen oder in unmittelbarer Nähe von solchen.

Alle ungeerdeten Metallteile in der Umgebung der Zelle sollten geerdet werden. Besonders Metallgestelle (Racks, Stahlregale etc.) sollten mit dem weißen Erdungsstecker des Zellenkabels verbunden werden. Achten Sie dabei auf guten elektrischen Kontakt zu den entsprechenden Metallteilen. Vermeiden Sie dabei auf jeden Fall, Ringerden zu bilden (siehe Abschnitt Erdung). Ringerden sind sehr effektive Antennen für Brummeinstreuungen...

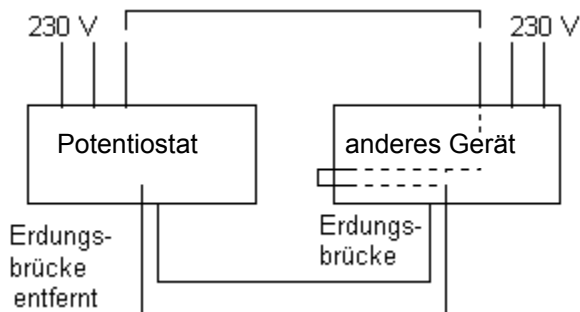
Eine metallische Abschirmung der Zelle wird notwendig, wenn sehr kleine Ströme (Bereich μA) gemessen werden sollen, wenn der Elektrolyt schlecht leitet bzw. die Elektrolytbrücke aus technischen Gründen lang sein muß, oder wenn

die Referenzelektrode einen sehr hohen Innenwiderstand hat. Stellen Sie die Zelle nie in der Nähe von elektrischen Schalttafeln oder Starkstromleitungen auf. Magnetstabilisatoren, die in schlechten Stromnetzen zur Vorstabilisierung verwendet werden, Vorschaltgeräte für andere Apparaturen, Umformer usw. sollten entfernt von der Apparatur aufgestellt werden. Metallteile, insbesondere Eisenteile, konzentrieren magnetische Streufelder in ihrer Umgebung. Sie sollten geerdet sein. Die Abschirmung der Zelle gegen elektrische Streufelder ist einfach, gegen magnetische Streufelder hilft nur ein passendes Arrangement der Baugruppen. Wenn Referenzelektroden (einschließlich der Elektrolytbrücke) hochohmig sind (über 10 k Ω), sollte die Zelle samt Referenzelektrode abgeschirmt werden. Fehlerquellen entstehen in diesem Bereich durch aussalzende Referenzelektroden bzw. Zwischengefäße - KCl ist extrem hygroskopisch und kriecht gern alle Wände entlang: häufige Reinigung wird empfohlen. Unter Beachtung aller anderen Vorsichtsmaßnahmen genügt dann anstelle eines Faraday'schen Käfigs ein abgekantetes U-Profil aus Aluminiumblech, das die Zelle abschirmt. Dieses Blech, zusammen mit allen anderen Metallteilen in der Umgebung der Zelle, wird dann mit dem weißen Stecker des Zellenkabels verbunden.



Schlecht: eine Ringerde wird entlang der gestrichelten Linie produziert

Gut: Das Fremdgerät hat ein (ungeerdetes) Kunststoffgehäuse



Gut: Die Erdungsbrücke ist nur an einem Gerät eingesetzt.

Bild 20: Vermeidung von Ringerden

Solange der Betriebsartenschalter auf "Standby" oder "0" gestellt ist, ist die Gegenelektrode intern abgeschaltet und die vorbereitenden Arbeiten können durchgeführt werden. Achten

Sie darauf, daß beide schwarze Stecker des Zellenkabels für die Arbeitselektrode zusammengesteckt sind. Dies ist sehr wichtig: Die stromführende Leitung und die Potentialmeßleitung der Arbeitselektrode sind getrennt geführt, sie müssen so dicht wie möglich an der Zelle zusammengeführt werden, um Meß- bzw. Regelfehler durch Spannungsabfälle in der Arbeitselektrodenleitung zu vermeiden, insbesondere bei Strömen über ca. 100 mA.

Wenn Sie aus bestimmten Gründen nicht das mitgelieferte Zellenkabel benutzen können, beachten Sie bitte folgende Regeln:

Arbeitselektrodenkabel und Gegenelektrodenkabel sollten so dicht wie möglich beieingeführt werden. Die induktive Einkopplung von Brumm und HF - Störungen ist nämlich direkt proportional zur Fläche zwischen den Elektrodenkabeln. Das Referenzelektrodenkabel muß abgeschirmt sein, die Schirmung wird gem. Steckerbelegung angeschlossen. Erdleitungen sollten keine Schleifen bilden und dicht parallel zur Meßelektrode geführt sein. Je länger das Zellenkabel, um so größer werden Kabelkapazitäten und -Induktivitäten, die die Leistung des Potentiostaten beeinträchtigen. Außerdem nehmen Brumm- und HF - Einstreuungen mit der Kabellänge zu.

Bild 21a: Schlechte Verkabelung: große Induktionsschleife

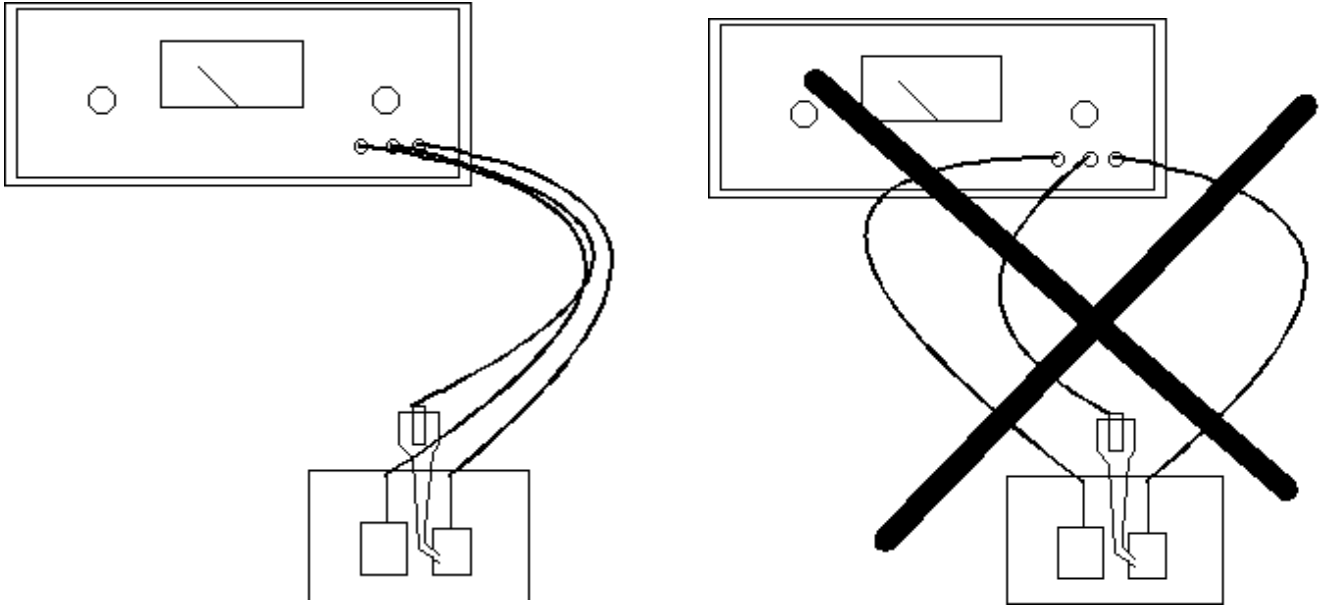


Bild 21 b: Eng geführte Kabel verhindern induktive Einstreuungen

ANSCHLUSS VON REGISTRIERGERÄTEN

Der Potentialausgang

Die meisten Potentiostaten haben einen niederohmigen Potentialausgang, an dem das Potential gegen Erde gemessen werden kann. In vielen Fällen wird das Potential vorzeichenverkehrt ausgegeben, d.h. es wird das Potential der Bezugsselektrode bezüglich der Arbeitselektrode abgeliefert, im Gegensatz zur elektrochemischen Konvention der Potentialmessung. Der Grund liegt darin, daß die Arbeitselektrode geerdet ist oder auf virtuellem Erdpotential gehalten wird. Diese kleine Unbequemlichkeit bietet den Vorteil, daß auf einen weiteren, Phasenreinheit und Rauschen beeinflussenden Verstärker verzichtet wird, der zu einer Potentialinvertierung notwendig wäre.

Obwohl der Potentialausgang niederohmig ist, sollte er nicht allzu hoch belastet werden, um den Meßfehler klein zu halten. Als Faustregel gilt, daß das angeschlossene Meßinstrument einen Eingangswiderstand haben sollte, der 1000 mal größer ist als der Quellwiderstand des Ausgangs, um den Meßfehler auf 0,1% zu begrenzen. Hat der Potentialausgang also einen Quellwiderstand von 1 kOhm, so sollte das angeschlossene Registriergerät einen Eingangswiderstand von 1 MOhm haben.

Der Stromausgang

Der Stromausgang liegt bei einfachen Potentiostaten in der Gegenelektrodenleitung. Die Strommessung erfolgt also nicht erdbezogen. Die entsprechenden Meßausgänge sind meist entsprechend gekennzeichnet. Registriergeräte, die dort angeschlossen werden, müssen folgende Eigenschaften aufweisen:

- Sie müssen einen erdfreien Differenzeingang haben
- Sie müssen einen hinreichend hohen Eingangswiderstand haben, da in der Regel das Ausgangssignal direkt über dem Bereichswiderstand abgegriffen wird. Dieser darf durch den Innenwiderstand der Meßschaltung nicht beeinträchtigt werden. Damit muß, um allen Strommeßbereichen Rechnung zu tragen, das Registriergerät einen Eingangswiderstand der Größenordnung 1 bis 10 MOhm haben.

Bei allen anderen Potentiostatenprinzipien ist der Stromausgang auf die wahre Erde, zumindest auf die virtuelle Erde bezogen. Der Ausgangswiderstand liegt in der Größenordnung einiger 100 Ohm, d.h. auch das angeschlossene Aufzeichnungsgerät sollte einen Eingangswiderstand in der Größenordnung von mehreren 100 kOhm haben, um die Strommessung nicht zu verfälschen.

Besonders wichtig ist aber stets die saubere Einstellung der Nullpunkte des Potentiostaten, damit die Dynamik der Instrumente voll ausgenutzt werden kann.

COMPUTERGESTÜTZTE MESSDATENERFASSUNG FÜR ELEKTROCHEMISCHE MESSUNGEN

Die Besonderheiten elektrochemischer Messungen verlangen spezielle Maßnahmen, die beim Anschluß eines Computers an eine solche Anlage beachtet werden müssen.

Das Problem besteht darin, daß die Einstreuung auch kleiner Wechselströme in das Meßsystem die Messung verfälscht. Wir sind deshalb der Ansicht, daß viele der angebotenen A/D-D/A-Wandlerkarten für Computer **nicht** zu brauchbaren Lösungen führen. Deshalb möchten wir Ihnen hier die Vor- und Nachteile der einzelnen Systeme darstellen.

Digitale Erzeugung von Steuersignalen

Bei der Erzeugung von analogen Spannungen durch DA-Wandler-Karten wird stets ein Anteil digitaler Signale aus dem Rechner an die Analogseite der Wandlerkarte weitergegeben, ein Effekt, der Ihnen sicher als "Übersprechen" aus der Hifi - Technik bekannt ist. Je "näher" der DA-Wandler am Rechner lokalisiert ist, desto stärker werden diese Störsignale. Im Rechner selbst eingebaute D/A-Wandler - oder gar Potentiostaten - Steckkarten - sind deshalb nur für sehr anspruchslöse Anwendungen eingeschränkt akzeptabel.

Zur Erzeugung der Signale gibt es zwei brauchbare Lösungen: Die Verwendung von analog arbeitenden Signalgeneratoren und die Verwendung von digitalen Signalgeneratoren, die speziell für diesen Zweck entwickelt sind und entsprechend reine Analogsignale abgeben.

Digitale Aufzeichnung und Verarbeitung von analogen Meßsignalen

Die Wandlung analoger Meßsignale in digitale Werte ist in elektrochemischen Anlagen weniger problematisch. Hier kann ein Übersprechen der Digitalsignale auf die Analogseite zwar die Qualität des Meßsignals beeinflussen, aber sie beeinflussen die Messung nicht selbst, da die Analogsignale an den niederohmigen Ausgängen der Potentiostaten bzw. Galvanostaten abgegriffen werden. Die Störungen der Meßsignale kann somit in gewissen Grenzen toleriert werden.

Die Messung von Strom - Zeit - Transienten oder Spannungs - Zeit - Transienten verlangt eine sehr schnelle Messung, nicht aber hohe Dynamik. Zur Datenaufnahme werden in diesem Bereich sehr schnelle Transientenrekorder eingesetzt, die mit 8 bis 12 bit - Wandlern hinreichende zeitliche Auflösung bis in den Bereich Nanosekunden erlauben. Für die Elektrochemie sind 1 bis 5 μ s als untere Zeitauflösung jedoch stets hinreichend, um z.B. Doppelschichtkapazitäten zu messen oder IR - Drop - Messungen durchzuführen.

Quasistationäre Stromdichte - Potentialkurven umfassen oft bis zu 6 Dekaden im Strombereich. Hier ist eine schnelle Signalaufzeichnung eher unerwünscht, da sonst die Datenflut die nachfolgende Verarbeitung doch merklich verlangsamt. Für solche Messungen ist der Einsatz von hochauflösenden System - Multimetern das Mittel der Wahl.

Einen Kompromiß stellen A/D - Wandlerkarten im Rechner selbst dar. Sie bringen mehrere Abtastraten zwischen 10^4 bis 10^5 Hz bei 12 bis 16 bit Auflösung. Durch eingestreute Störsignale aus dem Rechner verringert sich der nutzbare Dynamikbereich jedoch u.U. auf weniger als 12 bit. Verglichen mit dem Dynamikbereich guter Potentiostaten, der 4 bis 5 Stromdekaden umfaßt, ergibt sich somit mehr als eine Dekade Einbuße im Dynamikbereich. Eingebaute, durch den Rechner steuerbare Vorverstärker erweitern den nutzbaren Bereich, wenngleich nicht die Qualität guter Systemmultimeter erreicht wird.

Die höchsten Anforderungen werden bei der Messung elektrochemischer Impedanzen gestellt. In diesem Fall ist klar ersichtlich, daß jede Einstreuung mittel- und hochfrequenter Meßsignale die Messung absolut verfälscht. Zudem sind sehr hohe Anforderungen an Potentiostaten und Signalquellen zu stellen, da eine hohe Phasentreue der Verstärker bis in den Bereich oberhalb 100 kHz Voraussetzung für eine korrekte Messung ist. Außer speziell für diesen Zweck gebauten Meßanlagen empfiehlt sich hier die Kombination sehr guter Potentiostaten mit sehr guten Transientenrekordern. Das gleiche gilt auch für die Messung von elektrochemischem Rauschen.

Verkabelung

Stets wichtig ist die korrekte Verkabelung der Geräte. Auch der geeignete Aufstellungsort muß ggf. durch Versuche ermittelt werden. Als spezielle Störquelle sei hier der Monitor genannt. Es wird deshalb empfohlen, Rechner und Monitor möglichst entfernt vom Potentiostaten und der Zelle aufzustellen. Das Monitoranschlußkabel muß gut abgeschirmt sein! Die meisten PC werden mit Schaltnetzteilen betrieben, die leider oft Störspannungen an das Netz abgeben. Verwenden Sie in diesem Fall ein Universalfilter zwischen PC (bzw. Monitor) und der Steckdose. Solche Filter arbeiten nicht in beiden Richtungen symmetrisch, achten Sie hierbei auf die richtige Richtung.

Analogausgänge vom Potentiostaten zum A/D - Wandler müssen nicht notwendigerweise abgeschirmt sein. Sollten Probleme auftreten, helfen Kabel, die Sie durch paarweises Verdrillen einer Erdleitung mit der Signalleitung herstellen, meist besser als Abschirmkabel.

Wir möchten Ihnen auf den nachfolgenden Seiten einige typische Beispiele für brauchbare elektrochemische Meßsysteme auflisten, die ein gutes Preis- / Leistungsverhältnis erbringen.

TYPISCHE MEBSCHALTUNGEN MIT POTENTIOSTATEN

Die potentiostatische Regelung der Arbeitselektrode

Dies ist die eigentliche Aufgabe von Potentiostaten. Die Zelle wird, den Regeln zur korrekten Verkabelung folgend, angeschlossen. Damit ist die Schaltung betriebsbereit. Falls die Arbeitselektrode empfindlich ist, sollten Sie jedoch einige Regeln beherzigen:

Überprüfen Sie die eingestellten Sollspannungen vor dem Anschalten der Zelle. Die meisten unserer Potentiostaten haben dazu einen speziellen Betriebsmodus (E_c), in dem die Auswirkungen der eingestellten Sollspannungen an einem internen Zellenersatzwiderstand überprüft werden können. Wenn Sie sich nicht sicher sind, sollten Sie zunächst den kleinsten Strombereich wählen. In diesem Fall wird vermieden, daß die Arbeitselektrode zerstört wird, auch wenn versehentlich eine falsche oder polaritätsverkehrte Sollspannung eingespeist wurde.

Die Messung des Ruhepotentials

Zur Messung des Ruhepotentials wird der Betriebsartenschalter in die entsprechende Stellung (bei unseren Potentiostaten mit - Er bezeichnet) gestellt. Die Gegenelektrode ist in dieser Betriebsart abgeschaltet. Einige Potentiostaten gestatten in dieser Betriebsart, durch Überlagerung einer Sollspannung das Ruhepotential so auf Null zu kompensieren, daß beim Umschalten auf potentiostatische Betriebsart sofort das Ruhepotential potentiostatisch eingeregelt wird. Diese Kompensation ist bei unseren Potentiostaten z.T. von vornherein, z.T. optional vorhanden. Wenn diese Betriebsart für Sie von Bedeutung ist, sollten Sie vor dem Kauf darauf hinweisen.

Die galvanostatische Zellensteuerung

Potentiostaten ohne eingebaute Umschaltung auf galvanostatischen Betrieb können jederzeit durch eine einfache externe Beschaltung als Galvanostat betrieben werden. Siehe dazu Abschnitt "Galvanostatische Steuerung" im Kapitel "Zusatzschaltungen".

SCHALTUNGEN MIT MEHREREN POTENTIOSTATEN

Die Differenzpotentialsteuerung

Die potentiostatische Regelung eines Differenzpotentials zwischen zwei Referenzelektroden, z.B. an beiden Seiten einer Membran, erfordert den Einsatz von zwei Potentiostaten.

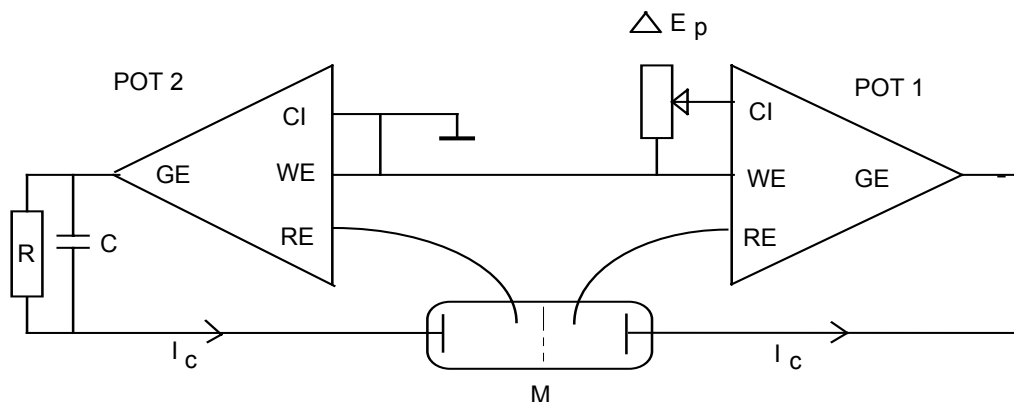


Bild 24: Differenzpotentialregelung mit zwei Potentiostaten

ΔE_p	Differenzpotential	RE	Referenzelektrode	WE	Arbeitselektrode
I_c	Zellenstrom	CE	Gegenelektrode	CI	Sollspannungseingang
M	Membran				

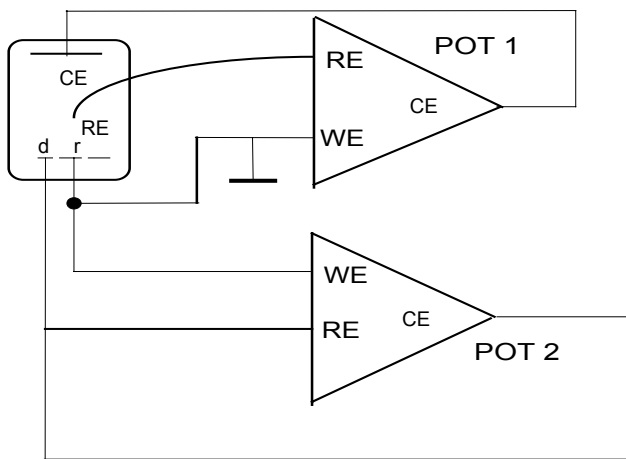
POT 1 regelt die Referenzelektrode RE 1 der Zelle 1 auf virtuelles Erdpotential, da der Eingang "Control Input" von POT 1 auf Erde liegt. Der dazu erforderliche Strom wird über die Gegenelektrode CE1 geliefert. POT 2 kontrolliert das Potential der Referenzelektrode RE 2 auf die in den Eingang "Control Input" von POT 2 eingegebene Spannung gegen Erde bzw. gegenüber der auf virtueller gehaltenen Referenzelektrode RE 1, d.h. POT 2 bildet das Differenzpotential.

Der zur Bildung des Differenzpotentials notwendige Strom muß zwischen den beiden Steuerelektroden ST1 und ST2 fließen. Sie werden an die entsprechenden Gegenelektrodenbuchsen CE1 und CE2 angeschlossen.

Eine dem Regelstrom proportionale Spannung kann erdfrei über einen Meßwiderstand R abgegriffen werden (es ist unerheblich, ob dieser in die Leitung von CE1 oder CE 2 eingeschaltet wird). Zur Bandbreitenbeschränkung in der Stromregistrierung kann dem Meßwiderstand R ein Kondensator C parallel geschaltet werden. Er sorgt dafür, daß die Regelgeschwindigkeit von POT 1 nicht klein gegenüber der von POT 2 wird. Wiederum sollte dazu die Kapazität so gewählt werden, daß die Zeitkonstante $t = R \cdot C$ groß gegenüber der Einstellzeit des Potentiostaten wird. Beispiel: Für $R = 10 \text{ k}\Omega$ und einer geforderten Zeitkonstante $t > 10^{-5} \text{ s}$ ist $C > 1000 \text{ pF}$ zu wählen.

Zur Vermeidung von Ringerden wird POT 2 durch Ziehen der Erdungsbrücke erdfrei gemacht. Beide Buchsen WE der Potentiostaten POT 1 und POT 2 werden gut leitend miteinander verbunden. Zur Messung kleiner Ströme müssen die Zelle und die Zuleitungen abgeschirmt werden.

Die Steuerung von Scheiben- Ring - Elektroden

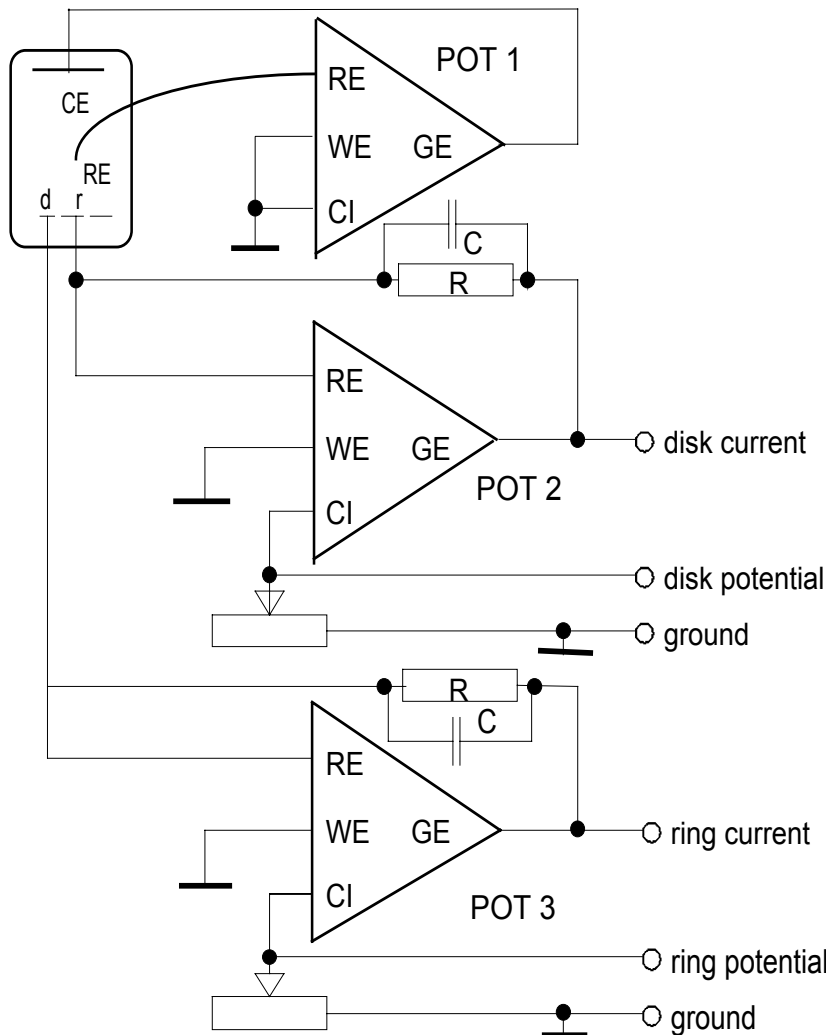


Prinzipiell sind dazu zwei getrennte Potentiostaten erforderlich, deren einer die Scheibenelektrode, der andere die Ringelektrode steuert. Nur eine der beiden Elektroden kann auf wahren Erdpotential gehalten werden, da die zweite Elektrode in der Regel ein davon verschiedenes Potential annehmen soll, oder gar galvanostatisch gesteuert sein soll, während die erste Elektrode potentiostatisch gesteuert wird.

Bild 25: Steuerung von Scheiben-Ring - Elektroden durch zwei Potentiostaten. Potentiostat 2 steuert hier das Ringpotential als Differenzpotential zur Scheibe. RE: Bezugselektrodeneingang, CE: Gegenelektrodeneingang bzw. Gegenelektrode der Zelle, WE Arbeitselektrodeneingang, r Ringelektrode, d Scheibenelektrode

Eine sehr einfache und dennoch betriebssichere Schaltung erhält man bereits mit drei Minipotentiostaten:

Die Anordnung von drei Potentiostaten hat den entscheidenden Vorteil, daß die Potentiale von Scheibe und Ring völlig unabhängig voneinander geregelt werden können. Außerdem bietet sich damit die Möglichkeit, etwa die Scheibe galvanostatisch und den Ring potentiostatisch zu steuern.



RE Referenzelektrode
 CE Gegenelektrode
 WE Arbeitselektrode
 CI Sollspannungseingang
 d Scheibe
 r Ring

Bild 26: Steuerung von Scheiben - Ring - Elektroden mit drei Potentiostaten

POT 1 regelt die Referenzelektrode der Zelle auf virtuelle Erde und liefert den Strom über die Gegenelektrode, der dazu erforderlich ist.

POT 2 regelt das Potential der Scheibe gegen Erde oder gegenüber der auf virtueller Erde gehaltenen Referenzelektrode und übernimmt den dazu erforderlichen Teilstrom der

Scheibenelektrode.

POT 3 regelt das Potential der Ringelektrode gegen Erde oder gegenüber der auf virtueller Erde gehaltenen Referenzelektrode und übernimmt den dazu erforderlichen Teilstrom des Rings.

Die in den Stromkreis der beiden Potentialregler POT 2 und POT 3 eingefügten Widerstände sind so auszulegen, daß die Teilströme einen Spannungsabfall im Bereich von 1 mV bis 10 V hervorrufen.

Beispiel: Für Teilströme im Bereich von 1 A bis 10 mA entspricht das einem Widerstand von 1 kOhm.

Die zu den Widerständen R parallel geschalteten Kondensatoren sollten mit R eine Zeitkonstante von mindestens einer Mikrosekunde bilden, d.h. für einen Widerstand von 1 kOhm beträgt die Kapazität mindestens 1 pF. Höhere Kapazitäten sind dann sinnvoll, wenn das Stromrauschen durch Bandbreitenbescheidung verringert werden soll. Eine Obergrenze dazu existiert nicht, denn die Bandbreitenverringerng betrifft nur die Registrierungsbandbreite, nicht aber die Regelgeschwindigkeit: diese nimmt insbesondere bei relativ hochohmigen Widerständen noch zu.

Bei dieser Schaltung müssen die Registriergeräte für Strom und Potential erdfreie Eingänge haben.

Alle Arbeitselektrodenanschlüsse WE werden gut leitend und möglichst kurz miteinander verbunden und zur Vermeidung von Ringerden an einem Punkt, vorzugsweise nahe POT 1, geerdet. POT 2 und POT 3 werden durch Entfernung der Erd - Brückenstecker erdfrei gemacht. Sie erhalten ihre Erdverbindung nur durch die WE - Leitung.

Für die Potentialregistrierung können direkt die Spannungen an den Eingängen "Control Input" zum Registriergerät

geführt werden. Sie stimmen mit den wahren Elektrodenpotentialen überein, solange die Potentiostaten nicht übersteuert werden.

FEHLERSUCHE

Falls Fehlfunktionen auftreten, beachten Sie bitte folgende Regeln:

Üblicherweise ist der Potentiostat selbst nicht defekt. Fehlerquellen treten in folgenden kritischen Bereichen des Regelkreises auf: Haber - Luggin - Kapillare, Salzbrücke und Zellenkabel.

Um dies zu überprüfen, setzen Sie bitte eine Zellenersatzschaltung wie folgt ein:

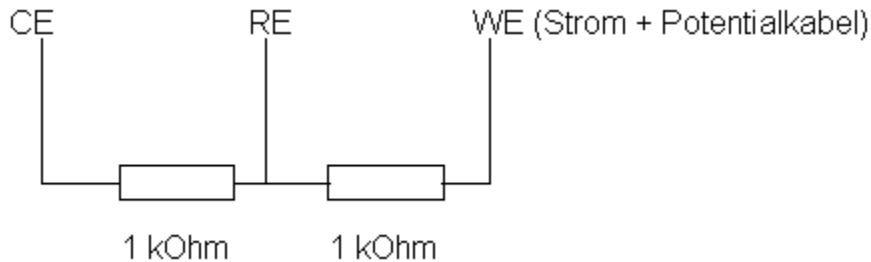


Bild 27: Einfache Zellenersatzschaltung zum Überprüfen von Potentiostaten

Stellen Sie die Sollspannung auf 1 V, den Strombereich auf 1 mA. Stellen Sie den Betriebsartenschalter auf potentiostatische Zellensteuerung (Bei unseren Potentiostaten: **Operating Selector** auf "I").

Das Meßinstrument sollte jetzt auf Vollausschlag zeigen. Wenn Sie die Sollspannung auf kleinere Werte drehen, sollte daß Meßinstrument entsprechend niedrigere Werte zeigen.

Wenn die Zellenersatzschaltung arbeitet, jedoch die Zelle selbst nicht, ersetzen Sie die Referenzelektrode samt Haber - Luggin - Kapillare durch einen Metalldraht, der direkt in die Zelle eintaucht. Jetzt sollte es möglich sein, die Zelle potentiostatisch zu steuern, wenngleich das Potential der "Referenzelektrode" bezüglich der vorher benutzten beliebig verschoben sein kann.

Wenn auch damit keine potentiostatische Regelung möglich ist, liegt der Fehler innerhalb der Zellenkabel. Überprüfen Sie diese, indem Sie sie während der Durchgangsprüfung biegen und strecken, nur so können Wackelkontakte entdeckt werden.

Wenn die Zellenkabel in Ordnung sind, die Zellenersatzschaltung aber dennoch nicht arbeitet, kann ein Fehler im Potentiostaten vorliegen. Wechseln Sie den Strombereich am **Range** - Schalter und wiederholen den Test: In geänderten Strombereichen wird allerdings der Ausschlag am Meßinstrument nicht mit dem oben beschriebenen übereinstimmen! Wenn hier der Potentiostat reagiert, kann ein Bereichswiderstand defekt sein.

Wenn alle Tests negativ verlaufen, liegt ein ernsthafter Fehler im Gerät vor. In diesem Fall sollten Sie uns schnellstmöglich benachrichtigen:

KALIBRIEREN VON POTENTIOSTATEN

Zur Kalibrierung der Nullpunkte liegt jedem Gerät eine spezifische Anweisung bei. Viele Geräte haben jedoch gemeinsame Merkmale, sodaß hier die Vorgehensweise allgemein beschrieben werden kann:

Allgemeine Eigenschaften:

Die Dynamik guter Laborpotentiostaten beträgt bis zu 5 Dekaden, d.h. z.B. im Arbeitsbereich 1A können Ströme von 10 μA noch sicher geregelt werden. Die Ablesegenauigkeit der Ströme am Stromausgang beträgt 0,1% bis 0,5 % des Meßwerts (bzw. nach Herstellerangaben).

Einfache Potentiostaten sollten eine Dynamik von mindestens 3 Dekaden und eine Ablesegenauigkeit von besser als 1% gewährleisten.

Von der internen Sollspannungsquelle können 0,1 % bis 0,2% Genauigkeit erwartet werden.

Die Regelgeschwindigkeit beträgt 10^5 bis 10^7 V/s.

Begriffe:

Betriebsartenschalter

Der Schalter für die Betriebsart des Potentiostaten ist meist folgend bezeichnet:

I - Zelle / Ruhepotential
Operating Selector
Cell Operation

Potentialausgang

auch Recorder Output Potential

ist die Buchse, an der das Potential der Arbeitselektrode bezüglich der Bezugselektrode abgegriffen werden kann. Achtung: Je nach Bauprinzip kann diese Spannung als BE gegen AE oder AE gegen BE (also mit umgekehrtem Vorzeichen) angezeigt werden!

Sollspannung

Ist die Spannung, die zwischen Arbeitselektrode und Bezugselektrode eingeregelt werden soll. Nahezu alle Potentiostaten haben eine eingebaute regelbare Sollspannungsquelle.

Stellspannung

(Compliance Voltage) ist die Spannung, die zur Einstellung des Arbeitselektrodenpotentials an der Gegenelektrode anliegt.

Stromausgang

(Recorder Output Current)

ist die Buchse, an der eine Spannung proportional zum Strom durch die Arbeitselektrode abgegriffen werden kann.

Strombereichsschalter

(Range oder I - Range)

Schaltet den Strommeßbereich um

Virtuelle Erde

(Virtual Zero, Virtual Ground)

Auf Erdpotential gehaltener Anschluß der Arbeitselektrode bei Potentiostaten mit sog. Null-Ohm-Amperemeterschaltung (Stromsenke, Current Sink) zur Strommessung

Kalibriergrößen

In Potentiostaten sind allgemein folgende Größen zu kalibrieren:

- Sollspannungsquelle (falls vorhanden)
- Spannungsnullpunkt
- Stromnullpunkt
- Nullpunkt der Stromsenke (current sink), falls vorhanden

Gehen Sie in folgender Reihenfolge vor:

Die Sollspannungsquelle

Die Sollspannungsquelle ist nach Herstellerangaben zu justieren. Ältere Geräte mit batteriegespeister Sollspannungsquelle haben dazu meist ein außen zugängliches Trimpmpotentiometer, bei neueren Geräten mit netzgespeister Sollspannungsquelle kann das Trimpmpotentiometer von außen zugänglich sein, z.T. ist eine Öffnung des Geräts notwendig.

Kalibrierintervalle:

Batteriegespeiste Sollspannungsquellen sollten mindestens monatlich justiert werden, netzgespeiste Sollspannungsquellen jährlich.

Erforderliche Geräte: Digitalmultimeter, 4 - 1/2 - stellig oder besser, Genauigkeit 0.05%

Einstellung: Nach Herstellerangaben

Der Nullpunkt der virtuellen Erde

Ist eine Stromsenke (current sink) vorhanden, so wird ihr Nullpunkt im nächsten Schritt eingestellt. Für den Nullpunkt der Stromsenke ist meist ein externer Trimmer an Front- oder Rückseite vorhanden, ebenso ein gekennzeichnete Meßausgang. Ist kein gekennzeichnete Meßausgang vorhanden, dann kann der Nullpunkt zwischen Erde und dem Arbeitselektrodenanschluß eingestellt werden.

Der Nullpunkt des Spannungsverstärkers (buffer)

Der Nullpunkt der Sollspannung und des Spannungsverstärkers sind meist an einem gemeinsamen Ausgang

(Potentialausgang, potential output etc.) abzugreifen. Zur Einstellung des Nullpunkts müssen die externen Sollspannungsquellen abgetrennt sein, die interne Sollspannungsquelle wird abgeschaltet bzw. am Regelpotentiometer auf Null gestellt. Nur an wenigen Geräten wird eine getrennte Einstellung des Nullpunkts der Sollspannungsquelle erforderlich sein.

Erforderliche Geräte: Digitalmultimeter, 4 - 1/2 - stellig oder besser, Genauigkeit 0,05%

Einstellung: Potentiostat- Betriebswahlschalter in Stellung "Standby" oder "0" oder "Ruhepotential"

Das Meßinstrument wird am Potentialausgang angeschlossen. Der Nullpunkt wird auf mindestens 0,1 mV oder besser eingeregelt.

Der Nullpunkt des Stromverstärkers

Meßpunkt: Kalibration am Meßausgang (current recorder output) und ggf. der Stromsenke (current sink).

Der Strombereich (Current Range, Range) wird auf den empfindlichsten Bereich geschaltet. Alle Sollspannungen werden auf Null gestellt, externe Sollspannungseingänge werden kurzgeschlossen.

Das Meßinstrument wird am Stromausgang angeschlossen. Der Nullpunkt wird auf mindestens 0,1 mV oder besser eingeregelt.

Bei der Überprüfung und Kalibrierung der Stromverstärkung muß die Stromsenke mit eingeschlossen werden. Dazu bitte unbedingt das Handbuch für den Potentiostaten zu Rate ziehen!

Überprüfung der Stromverstärkung

Vor der Überprüfung der Stromverstärkung müssen die Nullpunkte kalibriert sein.

Erforderliche Meßgeräte:

Sie benötigen dazu:

- ein kalibriertes mV - Meter, Anzeigaauflösung mindestens 0,01 mV, Innenwiderstand $> 10 \text{ M}\Omega$
- 1 Meßwiderstandsdekade 1Ω bis $10 \text{ k}\Omega$, 0,1 %, 10 W bzw. einzelne Meßwiderstände
- 1 Meßwiderstand $1 \Omega / 0,1\% 10 \text{ W}$.
- ggf. Sollspannungsquelle mit mindestens 0,1% Genauigkeit

Zum vollständigen Testen aller Meßbereiche wird eine Widerstandsdekade verwendet, deren Meßbereiche den Bereichen am Potentiostaten entspricht. Sollten Sie eine solche Dekade brauchen (ggf. zum Kalibrieren der Bereiche nach den Anforderungen der ISO 9000), dann wenden Sie sich bitte an uns. Wir liefern Ihnen die benötigten Dekaden einschließlich Zertifikat (Rückführung auf internationale Widerstandsnormale).

Durchführung der Messung

Meßwiderstände wie folgt anschließen:

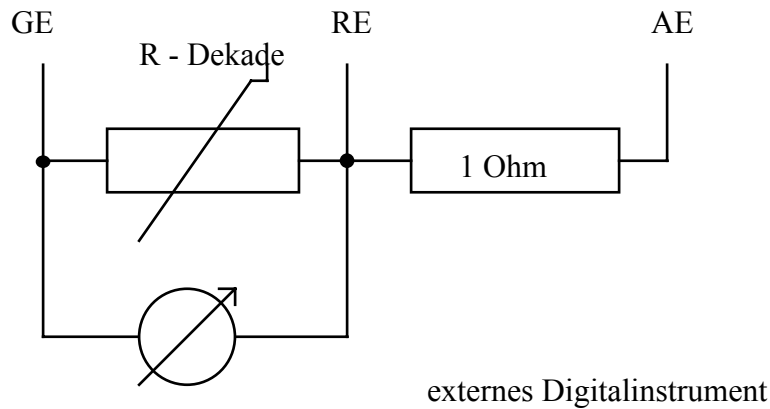


Bild 28: Anschluß der Widerstandsdekade zur Kalibration der Stromverstärkung

Die Widerstandsdekade wird zwischen Gegenelektrodeneingang und Referenzelektrodeneingang, der 1 - Ohm - Widerstand zwischen Referenzelektrodeneingang und Arbeitselektrodeneingang des Potentiostaten angeschlossen.

Das Meßinstrument wird über der Widerstandsdekade angeschlossen.

Je nach Strommeßbereich sind folgende Widerstandsbereiche und Sollspannungen einzustellen und die entsprechenden Spannungen über der Dekade abzulesen:

Bereich	Dekade / Ohm	Sollspannung / V	Spannungsabfall extern / V
10 A	1	2	1
2 A	1	2	0,2 (für andere entsprechend)
1 A	10	1,1	1
100 mA	100	1,01	1
10 mA	1000	1,001	1
1 mA	10 k	1	1
0,1 mA	10 k	1	0,1
0,01 mA	10 k	5	0,05

Im Regelfall ist es hinreichend, die Überprüfung für die Bereiche zwischen höchstem Strombereich und dem 100 mA - Bereich durchzuführen, da die anderen Meßbereichswiderstände im Potentiostaten nur gering belastet sind und nicht durch Alterung oder Überlastung variieren.

THEORETISCHE GRUNDLAGEN

Elektronische Potentiostaten werden dazu benutzt, das Potential einer Arbeitselektrode gegenüber einer Bezugselektrode (Referenzelektrode) zu kontrollieren. Dazu wird ein Strom zwischen einer Hilfselektrode (Gegenelektrode) so gesteuert, daß das Potential der Arbeitselektrode den gewünschten Sollwert einhält, unabhängig von den ablaufenden elektrochemischen Prozessen.

Der ideale Potentiostat hat eine unendlich hohe Verstärkung, einen unendlich kleinen Innenwiderstand und eine unendlich kleine Regelzeitkonstante.

Die Eigenschaften realer Potentiostaten werden durch das **Bauprinzip**, die **Eigenschaften der verwendeten Bauelemente** und die **Eigenschaften der Zelle** bestimmt. Hier sollen die geräteunabhängigen fundamentalen Prinzipien dargelegt werden, die die erreichbaren Grenzen eines Potentiostaten bestimmen.

Ein Potentiostat ist prinzipiell ein Differenzoperationsverstärker, dessen Ausgang die Spannung und den Strom für einen rückgekoppelten Regelkreis liefert. Im Gegensatz zu üblichen Anwendungen von Differenzverstärkern, in denen der Rückkopplungskreis durch streng definierte elektrische Bauelemente gebildet wird, bildet die elektrochemische Zelle selbst einen Teil des Regelkreises. Deren Impedanz variiert sehr in Abhängigkeit vom Potential und von der Zeit. Sowohl die Leitfähigkeit als auch die Doppelschichtkapazität der Arbeitselektrode können sich über viele Dekaden verändern, wenn das Potential geändert wird. Dies ermöglicht es, das Ersatzschaltbild der elektrochemischen Zelle experimentell durch Potentialvariation zu bestimmen. Dazu ist es unabdingbar, daß der Potentiostat eine präzise und stabile Potentialkontrolle über einen extrem weiten Strombereich zeigt und große Variationen im komplexen Rückkopplungskreis mit hinreichender Geschwindigkeit ausregeln kann.

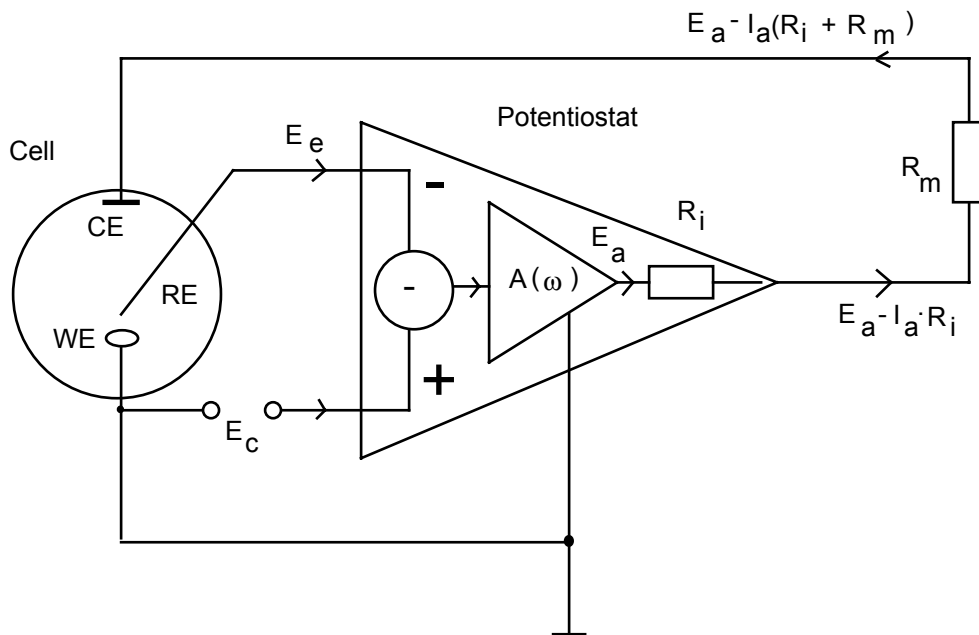


Bild A1: Schematisches Diagramm der Potentialkontrolle

Das Differenz - Eingangsglied bildet die Differenz $\Delta E = E_c - E_e$ zwischen der Sollspannung, die in den nicht - invertierenden Eingang (+) des Potentiostatenverstärkers eingespeist wird, und dem momentanen Potential E_e zwischen der Bezugselektrode RE und der Arbeitselektrode WE. Diese Differenz ΔE wird mit der Leerlaufverstärkung (open - loop - gain) $A(\omega)$ auf $\Delta E * A(\omega)$ verstärkt.

Der Innenwiderstand des Leistungsverstärkers R_i vermindert die verstärkte Leerlaufspannung des Potentiostatenverstärkers um den Betrag $I_a * R_i$, wenn der Ausgang, an die Gegenelektrode angeschlossen ist, durch den Zellenstrom I_a belastet wird.

Das Verhältnis zwischen der Abweichung der aktuellen Spannung von der Sollspannung (ΔE), und der Leerlauf - Ausgangsspannung durch die Leerlaufverstärkung wird bestimmt:

$$\Delta E * A(\omega) = E_a \quad (1)$$

Die Leerlaufausgangsspannung ist der verstärkten Eingangsspannungsdifferenz gleich

$$dE = E_c - E_e \quad (2)$$

Die aktuelle Spannung E_e ist selbst Teil der Leerlaufausgangsspannung E_a . Sie wird durch den Rückkopplungsfaktor β der die Spannungsteilung im Ausgangskreis bestimmt:

$$\beta(\omega) = \frac{E_e}{E_a} = \frac{R_e}{R_i + R_m + R_z + R_e} \quad (3)$$

mit R_j Innenwiderstand der Ausgangsstufe
 R_m Widerstand des verwendeten Meßinstruments
 R_z Widerstand zwischen Gegenelektrode und Grenzschicht der Arbeitselektrode
 R_e Grenzschichtimpedanz, der Spannungsabfall darüber beträgt E_e .

Die relative Abweichung der aktuellen Spannung bezüglich der Sollspannung wird bestimmt durch

$$\frac{\Delta E}{E_c} = \frac{\Delta E}{E_e + \Delta E} \quad (4)$$

Durch Substitution der Gleichungen 1 und 3 in Gleichung 4 erhält man die Frequenz - Transferfunktion der relativen Abweichung:

$$\Delta F(\omega) = \frac{\Delta E}{E_c} = \frac{1}{1 + \beta(\omega)A(\omega)} \quad (5)$$

Die Transferfunktion der aktuellen Spannung ist dann

$$F(\omega) = \frac{E_e}{E_c} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \beta(\omega)A(\omega)}} \quad (6)$$

Beide Transferfunktionen werden bei $\beta(\omega) = -1$ unstetig. Hier wird die Rückkopplung instabil.

Im Prinzip ist es möglich, daß das Produkt $\beta(\omega) * A(\omega)$ den Wert -1 erreicht, da beide Terme im allgemeinen komplex sind. Der Regelkreis wird dann zum Beispiel instabil, wenn der Phasenwinkel der Rückkopplung $\beta(\omega)$ wie auch der Phasenwinkel zwischen der Eingangs - Differenzspannung und der Ausgangsspannung des Potentiostaten größer oder gleich 90° wird, so daß ihre Summe 180° überschreitet, bevor das Produkt $\beta(\omega) * A(\omega)$ unter 1 fällt (unity gain crossover frequency).

Da der Rückkopplungsfaktor $\beta(\omega)$ in einer elektrochemischen Zelle ein komplexer Operator ist, der sehr stark variieren kann, ist es nötig, daß der Potentiostat selbst phasenkompensiert ist, d.h. daß sein interner Phasenwinkel nicht 90° überschreitet. Wenn der Innenwiderstand des Ausgangs - Leistungsverstärkers ebenfalls bis zur Grenzfrequenz in Phase bleibt, behält man einen Phasenwinkel von 90° für den Rückkopplungskreis, bevor die Stabilitätsgrenze erreicht wird und Oszillationen eintreten.

Es hat deshalb keinen Sinn, durch Ausdehnung der Bandbreite eines Potentiostaten bis zur Grenzfrequenz eine höhere Regelgeschwindigkeit erzielen zu wollen, da an diesem Punkt der interne Phasenwinkel 90° überschreitet und die interne Impedanz des Ausgangs - Leistungsverstärkers merkliche Größenordnungen erreicht.

Innerhalb des Bereichs bis zur Grenzfrequenz ist es notwendig, einen Phasenwinkel von 90° zwischen der Spannung an

der Gegenelektrode und der Teilspannung an der Bezugselektrode. In einem Potentiostaten ohne Phasenkompensation erreicht dann das System die Instabilitätsgrenze. Oszillationen werden angeregt, die bis zur Vollaussteuerung des Potentiostaten führen können. Unter diesen Umständen ist eine weitere Potentialkontrolle nicht mehr möglich.

Die Verstärkung eines phasenkompensierten Potentiostaten fällt im Frequenzbereich bis zur Grenzfrequenz (unity gain cross-over limit), die im Folgenden als Transitionsfrequenz ω_t bezeichnet wird, die von einer Eckfrequenz ω_o mit 20 dB pro Dekade bis zur Verstärkung 1. Der Phasenwinkel erreicht 45° bei ω_o und steigt bis auf 90° bei ω_t . In der Theorie nähert er sich den 90° asymptotisch, ohne sie zu erreichen.

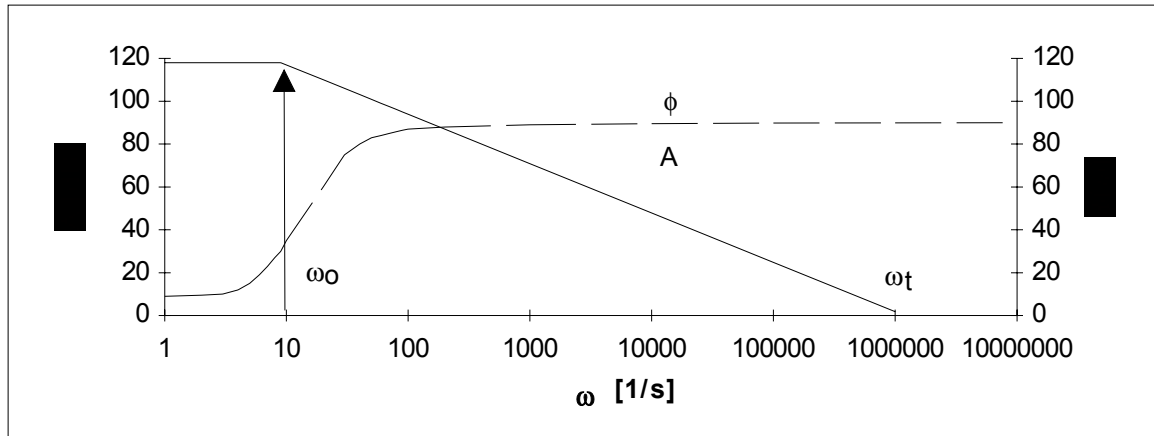


Bild A2: Änderung der Verstärkung und des Phasenwinkels mit der Verstärkung eines phasenkompensierten Potentiostaten (hier: ST 88)

Die phasenkompensierte Leerlaufverstärkung $A(\omega)$ wird in der folgenden Gleichung im Intervall $0 \leq \omega \leq \omega_t$ beschrieben:

$$A(\omega) = A_o \frac{1}{1 + j \frac{\omega}{\omega_o}} = \frac{A_o}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_o}\right)^2}} \exp(-j * \arctan \frac{\omega}{\omega_o}) \quad (7)$$

Im Intervall $\omega > \omega_o$ kann diese Gleichung durch

$$A(\omega) = A_o \frac{\omega_o}{\omega} \exp(-j * \arctan \frac{\omega}{\omega_o}) \quad (8)$$

näherungsweise ersetzt werden, wobei $A_o \omega_o = \omega_t$ die Transitfrequenz darstellt, die auch als Bandbreiten - Verstärkungsprodukt bezeichnet wird.

Für $\omega > \omega_o$ kann diese Approximation ersetzt werden durch

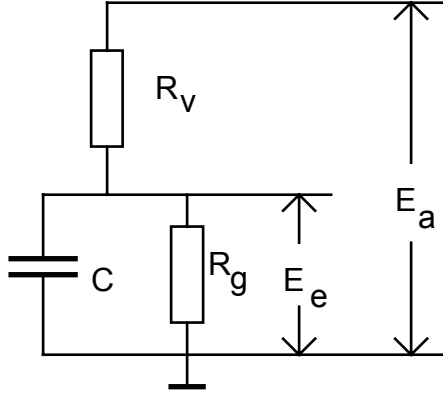
$$A(\omega) = A_o \frac{\omega_o}{\omega} \exp(-j90^\circ) = -j A_o \frac{\omega_o}{\omega} \quad (9)$$

Diese Approximation bezieht den realen Fall ein, daß sich technische Systeme nicht nur dem Phasenwinkel von 90° annähern, sondern ihn auch bei guter Phasenkompensation erreichen können.

Wir wollen nun die Analyse auf praktische Zellenersatzschaltungen und die entsprechenden Rückkopplungsfaktoren ausdehnen. Der Regelungskreis ist zunächst nach Stabilitätskriterien zu wählen.

Die Symbole im folgenden Ersatzschaltbild bedeuten:

$R_v = R_j + R_m + R_z$ die Summe der frequenzunabhängigen Widerstände vor der Grenzschicht der Elektrode (Details siehe Gl. 3)



R_g ist der ohmsche Grenzschichtwiderstand der Arbeitselektrode und C die Doppelschichtkapazität der Grenzschicht.

Mit dem Rückkopplungsfaktor bei $\omega = 0$

$$\beta_o = \frac{R_g}{R_v + R_g}$$

Bild A3: Spezialfall 1 eines Zellenersatzschaltkreises

und der 3 dB - Bandbreite für den Rückkopplungsfaktor $\omega_p = \frac{1}{R_p * C}$

wobei R_p den Widerstand durch die Parallelschaltung von R_v und R_g darstellt

$$R_p = \frac{R_v * R_g}{R_v + R_g}$$

wird der Rückkopplungsfaktor als Funktion der Frequenz gegeben durch

$$\beta(\omega) = \beta_o \frac{1}{1 + j \frac{\omega}{\omega_p}} = \frac{\beta_o}{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)^2}} \exp(-j * \arctan\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)) \quad (10)$$

Im Bereich $\omega_p < \omega < \omega_t$ kann diese Gleichung näherungsweise ersetzt werden durch

$$\beta(\omega) = \beta_o \frac{\omega_p}{\omega} \exp(-j * \arctan\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right)) \quad (11)$$

Die Stabilitätsanalyse kann auf dieses Intervall beschränkt werden, da die Werte des Phasenwinkels $\tan^{-1} \frac{\omega}{\omega_f}$ nur in diesem Bereich von Belang sind.

Stabilität ist sichergestellt, wenn der Wert von $A(\omega) * \beta(\omega)$ kleiner als 1 wird, bevor der Phasenwinkel 180° erreicht, wie in den Gleichungen 5 und 6 dargestellt.

Wir haben

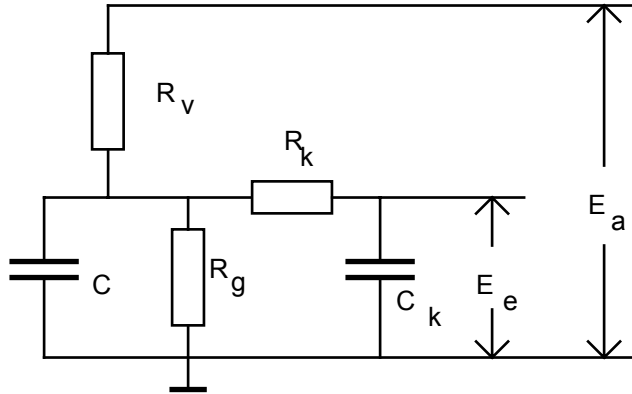
$$A(\omega)\beta(\omega) = A_o \beta_o \frac{\omega_o \omega_p}{\omega^2} \exp(-j(\arctan\left(\frac{\omega}{\omega_o}\right) + \arctan\left(\frac{\omega}{\omega_p}\right))) \quad (12)$$

Sogar wenn $A_o \beta_o$ sehr groß ist, wird der Wert von $A(\omega) \beta(\omega)$ für zunehmendes ω kleiner als 1 bevor der Phasenwinkel φ , gemäß

$$\varphi = \arctan \frac{\omega}{\omega_o} + \arctan \frac{\omega}{\omega_p} \quad 180^\circ \text{ erreicht, wenn } \omega \text{ gegen } \infty \text{ geht.}$$

Der Regelkreis muß damit stabil bleiben. Die Unstetigkeitsstelle gem. Gl. 5 und 6 wird gerade nicht erreicht.

Die Betrachtungen des Phasenwinkels werden verändert, wenn die Potentialübertragung von der Grenzschicht zum Potentiostateneingang im Intervall $0 \leq \omega \leq \omega_t$ frequenzabhängig wird.



In der nebenstehenden Zellenersatzschaltung bedeuten:

R_k der ohmsche Widerstand des Referenzelektroden- und Kapillarsystems

C_k ist die Eingangskapazität des Referenzelektroden- und Kapillarsystems einschließlich der Kabelkapazität

Bild A4: Zellenersatzschaltung 2 mit Zeitglied

Wenn die 3 - dB - Grenze dieses RC - Kreises

$$\omega_k = \frac{1}{R_k * C_k}$$

kleiner wird als die Transitfrequenz des Potentiostaten, muß sie mit in Betracht gezogen werden.

Für $R_k \gg R_p$ gilt in diesem Fall

$$\beta(\omega) = \beta_o \frac{1}{1 + j \frac{\omega}{\omega_p}} * \frac{1}{1 + j \frac{\omega}{\omega_k}} \quad (13)$$

oder, nach Trennung in Betrag (Amplitude) und Phase:

$$\beta(\omega) = \beta_o \frac{1}{\sqrt{1 + (j \frac{\omega}{\omega_p})^2}} * \frac{1}{\sqrt{1 + (j \frac{\omega}{\omega_k})^2}} \exp(-j(\arctan \frac{\omega}{\omega_p} + \arctan \frac{\omega}{\omega_k})) \quad (14.)$$

Für den Bereich $\omega > \omega_p$ können diese Gleichungen durch die Näherung

$$\beta(\omega) = \beta_o \frac{\omega}{\omega_o} * \frac{1}{\sqrt{1 + (j \frac{\omega}{\omega_k})^2}} \exp(-j(\arctan \frac{\omega}{\omega_p} + \arctan \frac{\omega}{\omega_k})) \quad (15)$$

ausgedrückt werden.

Das Produkt $A * \beta$, das die Stabilität für $\omega \gg \omega_p$ bestimmt, wird gegeben durch

$$A(\omega) * \beta(\omega) = \frac{\omega_o A_o \beta_o}{\omega} \frac{1}{\sqrt{1 + (j \frac{\omega}{\omega_p})^2}} * \frac{1}{\sqrt{1 + (j \frac{\omega}{\omega_k})^2}} \exp(-j(90^\circ + \arctan \frac{\omega}{\omega_p} + \arctan \frac{\omega}{\omega_k})) \quad (16)$$

Die Stabilitätsgrenze ist erreicht, wenn der Phasenwinkel 90° erreicht

$$\arctan \frac{\omega}{\omega_p} + \arctan \frac{\omega}{\omega_k} = 90^\circ$$

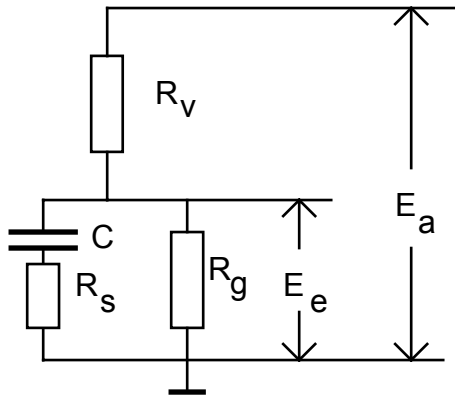
und der Betrag

$$\beta_o \frac{\omega_t}{\omega} \frac{1}{\sqrt{1 + \left(j \frac{\omega}{\omega_p}\right)^2}} * \frac{1}{\sqrt{1 + \left(j \frac{\omega}{\omega_k}\right)^2}} \geq 1 \text{ größer als 1 wird.}$$

Der Phasenwinkel erreicht 90° bei $\omega = \sqrt{\omega_p * \omega_k}$

und der Betrag erreicht bzw. überschreitet 1, wenn $\omega_p + \omega_k \leq \beta_o \omega_t$.

Instabilität kann sicher vermieden werden, solange $\omega_k > \omega_t \beta_o$ bleibt, oder für unendliches β_o , wenn $\omega_k > \omega_t$.



Die etwas kritische Rückkopplungskonfiguration in Bild 3 oder die noch kritischere in Bild 4 tritt in der Praxis nicht so auf. Eine verlustfreie Kapazität in der Grenzschicht ist praktisch nicht möglich.

Wenn ein Widerstand R_s in Serie mit der Kapazität liegt, erreicht der Phasenwinkel des Rückkopplungsfaktors nicht die kritische Grenze von 90° . Nachdem ein maximaler Phasenwinkel zwischen 45° und 90° erreicht wird, sinkt er mit zunehmender Frequenz ω wieder ab.

Setzt man vereinfachend die Kombination Rückkopplungsfaktor β_o bei $\omega = 0$, den Gesamtwiderstand R_p der parallelen Widerstände R_v und R_g (s. Gl. 10)

Bild A5: Ersatzschaltung mit Verlustwiderstand R_s

und die 3 dB - Grenze $\omega_g = \frac{1}{(R_p + R_s) * C}$ erhält man den

Rückkopplungsfaktor

$$\beta(\omega) = \frac{1 + \omega R_s C}{1 + j\omega(R_p + R_s) * C} * \beta_o \quad (17)$$

Mit $\omega_s = \omega_s = \frac{1}{R_s C}$ die wegen der obigen Definition immer größer ist als ω_g erhält man nach Trennung in Betrag und Phase:

$$\beta(\omega) = \beta_o \frac{\sqrt{1 + \left(j \frac{\omega}{\omega_s}\right)^2}}{\sqrt{1 + \left(j \frac{\omega}{\omega_p}\right)^2}} \exp\left(-j\left(\arctan \frac{\omega}{\omega_g} - \arctan \frac{\omega}{\omega_s}\right)\right) \quad (18)$$

Der Phasenwinkel hat ein Maximum bei $\omega = \sqrt{\omega_g * \omega_s}$, wie leicht durch Differenzieren festzustellen ist.

Der Phasenwinkel kann nun die 90° - Grenze nicht mehr asymptotisch erreichen. Vom maximalen Phasenwinkel an sinkt er wieder mit steigender Frequenz ω auf Null.

Die Stabilitätskriterien von Gl. 12 können deshalb angewandt werden, ohne den kritischen Grenzen zu nahe zu kommen. Der Phasenwinkel bleibt kleiner, wenn R_s an R_p angenähert wird. Für $R_s = R_p$ erhält man $\omega_s = 2\omega_g$ und der maximale Phasenwinkel bleibt unter 20° . Für $R_p = 10 * R_s$ bleibt der Phasenwinkel unter 55° ; er erreicht 80° erst für $R_p = 100 * R_s$.

Wir wollen nun die Transferfunktion für diese Ersatzschaltung bestimmen, die annähernd den realen Bedingungen entspricht. Dazu sei angenommen, daß die Zeitkonstante des Referenzelektrodensystems samt Kapillare für $\omega_k > \omega_t$ vernachlässigbar wird. Diese Annahme kann stets in der Praxis erzielt werden (siehe Details unter 5.1).

Die Transferfunktion für die aktuelle Spannung bezüglich der Sollspannung wird gem. Gl. 6 beschrieben durch

$$F(\omega) = \frac{E_e}{E_c} = \frac{1}{1 + \frac{1}{1 + \beta(\omega)A(\omega)}}$$

das ist ein Operator der Form

$$F(\omega) = \frac{1}{1 + K * \exp(j * \varphi)}$$

wobei K im Bereich $0 < \omega < \omega_t$

$$K(\omega) = \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_o}\right)^2} * \sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_g}\right)^2}}{A_o \beta_o * \sqrt{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_{2s}}\right)^2}}$$

und
$$\varphi(\omega) = \arctan\left(\frac{\omega}{\omega_o}\right) + \arctan\left(\frac{\omega}{\omega_g}\right) - \arctan\left(\frac{\omega}{\omega_s}\right)$$

Nach Trennung in Amplitude und Phase erhalten wir

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{1 + 2K \cos \varphi + K^2}} * \exp(-j * \arctan\left(\frac{K \sin \varphi}{1 + K \cos \varphi}\right)) \quad (19)$$

Im Intervall $0 < \omega < \omega_g$ ist K viel kleiner als 1 und φ liegt dicht bei 90° .

Die Transferfunktion erhält man nach Einsetzen der praktischen Werte $\omega_t = 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, $\omega_t = 100 * \omega_g$ und $\omega_t = 10 \omega_s$ mit $\beta_o = 0.5$.

Am Punkt $\omega = \omega_s$ ergibt sich mit $K = \frac{\omega_s^2}{\omega \omega_g \beta_o}$ und $\varphi = 135^\circ$

$$F(\omega) = \sqrt{2} \exp(-j * 45^\circ),$$

ein Anstieg um + 3 dB.

Am Punkt $K = 1$ liegt der Phasenwinkel φ wieder bei 90°

und
$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \exp(-j * 45^\circ)$$

bei der - 3 dB - Grenze.

Die Gesamtcharakteristik ist in Bild 6 dargestellt.

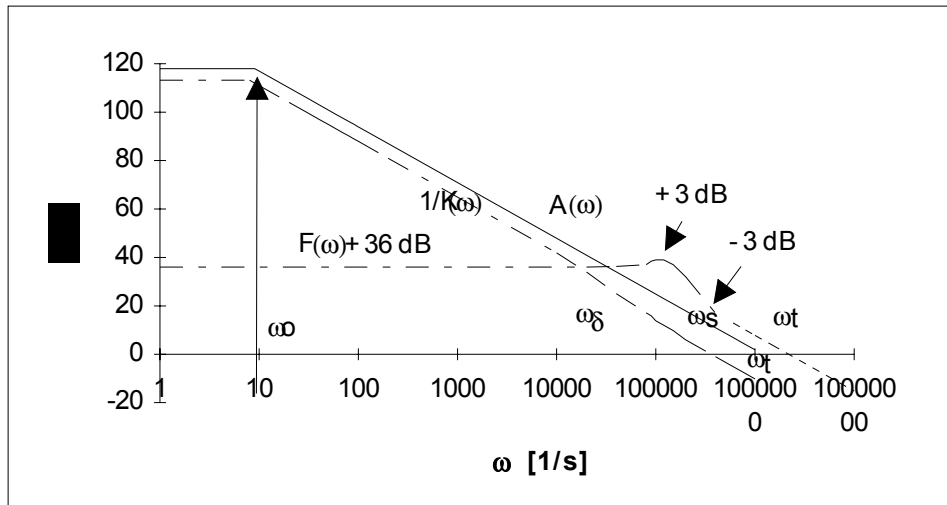


Bild A6: Frequenz - Transferfunktion mit der Ersatzschaltung nach Bild 5

Es ist üblich, die Anstiegsgeschwindigkeit oder Geschwindigkeitskonstante in den technischen Daten von Potentiostaten aufzuführen. Dies macht jedoch nur Sinn für den geschlossenen Regelkreis (closed loop), in dem der Ausgang mit dem Eingang kurzgeschlossen wird, und wiederum nur dann, wenn der Potentiostat phasenkompensiert ist.

Ein phasenkompensierter Potentiostat hat bei voller Rückkopplung mit $\beta(\omega) = 1$ für alle $\omega > \omega_0$ eine Transferfunktion

$$F(\omega) = \frac{1}{\sqrt{1 + \left(j \frac{\omega}{\omega_t}\right)^2}} \exp\left(-j \left(\arctan \frac{\omega}{\omega_t}\right)\right)$$

Diese Funktion ist identisch mit einem Tiefpaßfilter, der aus R und C mit einer Zeitkonstante

$$T = RC = \frac{1}{\omega_t} = \frac{1}{2\pi f_t} \text{ besteht.}$$

Diese Zeitkonstante beschreibt die Zeit, in der sich Ausgangsspannung nach einem Spannungssprung am Sollspannungseingang sich auf $1/e$ ihres neuen Endwerts angenähert hat.

Nach einer Zeit $t = 2.5 T$ hat die sich Ausgangsspannung dem Endwert auf mehr als 90 % angenähert. Nach $t = 5 T$ ist die Abweichung vom Endwert kleiner als 1%. Dies ist die Zeitkonstante, die in unseren technischen Daten angegeben wird.

Die Anstiegszeit im Regelkreis eines Potentiostaten mit einer elektrochemischen Zelle hängt maßgeblich von β_0 und der Position von ω_g und ω_s ab. Sie ist deshalb überhaupt nicht durch die Übergangsfrequenz oder einer daraus berechneten Anstiegszeitkonstante abhängig. Wenn es einen Anstieg in der Transferfunktion $F(\omega)$ gibt, erhält man im Ausgang der Regelung eine Überschwingung. Bei großen Anregungsimpulsen kann dies zu Oszillationen führen, deren Abklingen wesentlich durch die Position von ω_g und ω_s bestimmt wird, d.h. sie ist unabhängig vom Potentiostaten. In diesem Fall hat es wenig Sinn, das Verhalten durch Anstiegszeiten der Impulsantwort auf 10 oder 1% des Endwerts zu charakterisieren.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Um stabile Potentialkontrolle in einer elektrochemischen Zelle mit einer Doppelschichtkapazität in der Grenzschicht zu erzielen ist es notwendig, einen phasenkompensierten Potentiostaten

einzusetzen. Der interne Phasenwinkel des Potentiostaten darf bis zur Grenzfrequenz nicht 90° überschreiten.

2. Aus gleichem Grund ist es notwendig, daß der Innenwiderstand der Endstufe keine zusätzliche Phasenverschiebung bis hin zur Grenzfrequenz erzeugt.
3. Die Zeitkonstante des Systems Referenzelektrode / Kapillare $T_k = R_k C_k$ muß klein gegenüber der Anstiegszeitkonstante $T = 1/\omega_t$ des Potentiostaten sein.
4. Der Zellenwiderstand R_z und die Widerstände R_m und R_j sollten so klein wie möglich gehalten werden, um eine hohe Bandbreite zu erzielen.
5. Wenn ω_g kleiner als $\beta_o \omega_t$ wird, entsteht ein Maximum der Frequenzcharakteristik, das mit der Differenz zwischen ω_g und $\beta_c \omega_t$ der Differenz zwischen R_p und R_s zunimmt. Diese Maximum erzeugt Überschwingen und gedämpfte Oszillationen, die mit zunehmender Pulshöhe ansteigen.