

原子氢传感器电池体系静态数学模型

阎一功^{1,2}, 杜元龙¹, 肖 恺¹

1. 金属腐蚀与防护国家重点实验室 中国科学院金属研究所, 沈阳 110016;

2. 长春工业大学, 长春 130012

摘要: 利用热力学方法, 讨论了温度、隔膜材料对原子氢传感器电池体系电动势、内电阻的影响, 构建了传感器电池体系静态数学模型. 在此基础上, 给出了利用试验求解电动势、内电阻温度系数的方法, 并通过试验分析了三种隔膜材料在 280 K~360 K 范围内对电池体系传输特性的影响.

关键词: 原子氢传感器; 电池体系; 电动势; 内电阻; 温度

中图分类号: TP212.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2003)06-0361-04

STATIC MATHEMATICAL MODEL OF CELL SYSTEM FOR ATOMIC HYDROGEN SENSOR

YAN Yi-gong^{1,2}, DU Yuan-long¹, XIAO Kai¹

1. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China;

2. Changchun University of Technology, Changchun 130012, China

ABSTRACT: The relationship, that temperature and diaphragm material with electromotive force and internal resistance of cell system of atomic hydrogen sensor, was studied by the thermodynamic means, then a static mathematical model of sensor cell system was formulated. On the above-mentioned basis and experimental results, a method for founding the solutions of temperature coefficient of electromotive force and internal resistance was given. The effect of three diaphragm materials on the transmission characteristic of the cell system from 280 K to 360 K was also analyzed.

KEY WORDS: atomic hydrogen sensor; cell system; electromotive force; internal resistance; temperature

原子氢电化学传感器(以下简称传感器), 是杜元龙^[1~3]等设计的一种用于检测金属材料内部原子氢浓度的传感器探头. 利用该传感器及与之配套的二次仪表, 可实现对多种工业设备和结构(如含硫油气钻采集输管线、炼厂的加氢反应器、大型化工企业中的多种反应装置、热电厂中的高压锅炉及高压蒸汽管道、阀门等)器壁内原子氢浓度分布情况和内部腐蚀情况的原位在线无损检/监测. 该项研究, 从应用基础理论角度对与传感器相关的诸多问题进行了深入的理论探讨和实验研究, 并给出了该传感器的基本原型设计. 但按工程应用、系统优化和产品化的标准要求, 该工作还存在着一些有待进一步解决的问题, 如对温度的定量修正、性能的优化和生产过

程中的质量控制等.

本工作以文献^[1~3]的工作为基础, 从理论和实验两方面对传感器电池体系的输入输出行为进行了定量分析, 给出了修正方法, 并最终构建了表述其输入输出特性的静态数学模型.

1 传感器的基本工作原理

传感器由一对浸在 KOH 溶液中的电极构成(见图 1), 其中阳极为 Pd₇₀Ag₃₀合金, 阴极为金属氧化物(MeO). 传感器原理结构为:



工作过程中, 由被测结构外表面扩散来的氢分子在 Pd₇₀Ag₃₀合金薄膜外表面被转变为原子氢, 然后穿过合金薄膜, 吸附在与 KOH 接触的合金薄膜内表面上. 当阳极和阴极短路时, 在 Pd₇₀Ag₃₀合金阳极和具有高活性/高比表面的不极化阴极的作用下, 阳极

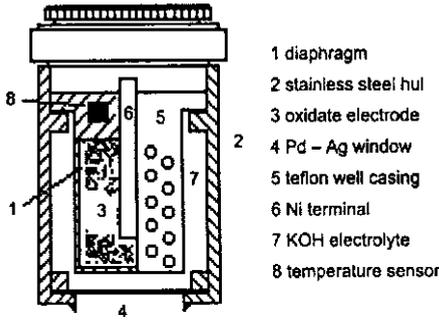
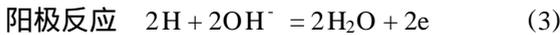
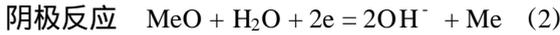


Fig. 1 Schematic diagram of sensor

电位将被维持在一个适当的范围. 此过程中传感器的电池反应为:



在回路中, 不需要恒电位仪和参比电极. 由于稳态条件下原子氢氧化电流密度正比于被测结构中氢原子的扩散速率^[3], 所以可以通过配套的二次仪表, 检测传感器输出电流, 再进一步根据与结构材料对应的数学计算模型计算出结构内部的原子氢浓度和浓度分布.

2 传感器的数学模型

对于公式(1)所述体系, 影响其输入输出外部特性的关键物理参数是电池体系的电动势和内电阻^[4]. 因此在数学建模过程中需要考虑诸影响因素(如: 环境温度、工艺参数等)在电池反应热力学过程中对电池体系的电动势和内电阻的影响. 对于公式(1)所述体系, 若在恒温、恒压下可逆放电, 则体系自由能 G 的降低与体系电动势 E 之间的关系如(5)式所示:

$$-G = nFE \tag{5}$$

式中: n 为反应物质电子转移数; F 为法拉第常数, 96500; E 为体系电动势. 若 M, N 和 P, Q 分别为反应物和生成物, 对应的 m, n 和 p, q 为反应物和生成物的物质质量数值, a 为活度, 则

$$mM + nN \rightleftharpoons pP + qQ \tag{6}$$

$$G = G^0 + RT \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_P^p a_Q^q} \tag{7}$$

$$-nFE = G^0 + RT \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_P^p a_Q^q} \tag{8}$$

$$E = -\frac{G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_P^p a_Q^q} \tag{9}$$

在标准状态下 ($a = 1$ 或 $p = 0.1$ MPa), 标准电动势

$$E^0 = -\frac{G^0}{nF} \tag{10}$$

故

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_M^m a_N^n}{a_P^p a_Q^q} \tag{11}$$

式(11)给出了计算(1)式所述电池体系理论电动势的方法. 由(11)式可见, 当电极材料(反应物生成物活度)和工艺因素确定后, 理论电动势仅是温度的函数. 将相应参数代入式(11), 即可计算出传感器的理论电动势.

公式(1)所述电池体系的内阻包括欧姆电阻、极化电阻两部分, 两者均为温度的函数. 如果分别用 U 表示工作电压, R 表示欧姆电阻, R_p 表示极化电阻, 则有

$$U = E - I[R(T) + R_p(T)] \tag{12}$$

式(12)中的 R 由电极本身电阻、电解质溶液电阻、离子通过隔膜微孔时受到的阻力和正负电极与隔离层的接触电阻等组成, R_p 为电极反应的极化电阻.

电极电阻主要来自金属氧化物电极. 由于粉末电极的特性、电解液在孔隙内的行为以及粉料间的接触电阻均受温度的影响, 所以电极电阻的大小与温度有关, 可以用经验公式^[5]表示:

$$\sigma_{0,T} = \sigma_{0,298K} (1 + A(T - 298) + B(T - 298)^2) \tag{13}$$

式中: T 为温度, K; $\sigma_{0,T}$ 为电解质的极限当量电导; $\sigma_{0,298K}$ 是温度 298 K 时的极限当量电导; A, B 为系数. 一般离子 $A = 0.02$, ($H^+ = 0.0142, OH^- = 0.0160$). 所以离子电导的温度系数在 2% 左右.

离子通过隔膜微孔引起的电阻, 其大小与隔膜材料的品质、厚度、孔率、孔径以及孔隙的曲折程度有关. 一般情况下, 此项性能受温度影响不大, 但对传感器灵敏度影响极大.

极化电阻 R_p 包括电化学极化和浓差极化两部分. 如果用 $+$ 、 $-$ 分别表示正极和负极的极化, 则极化电阻可表示为

$$R_p = \frac{+ + -}{I} \tag{14}$$

事实上, 很难从理论上定量的计算 R_p 的数值.

由于真实系统的复杂程度远高于理论模型的描述, 因此仅利用公式(11)、(12)很难得到满足工程计算精度要求的定量关系. 作为一种数量级估计, 若 T 在 275 K ~ 355 K 之间变化, 在极端的情况下电动势 E 的变化将超过 30%, 内阻的变化可超过 300%. 因此, 在利用传感器进行定量工程测量时, 传

传感器的数学模型中必须考虑对温度的修正。

一种可行的温度修正方案是在传感器数学模型中加入温度修正项。设传感器输出电流为 I , 由公式 (12) 有

$$I = \frac{E(T)}{R(T) + R_p(T)} \quad (15)$$

式中忽略了外电路阻抗的影响, 其原因是测量电路输入阻抗可以做得很小, 与传感器内电阻相比有数量级差别。设 E 和 R 分别为传感器的电动势修正系数和内电阻修正系数, 并设温度 280 K 为基准状态, 则有

$$E = \frac{E_T}{E_{280}} \quad (16)$$

$$R = \frac{R_T}{R_{280}} \quad (17)$$

由上可得传感器的温度修正公式

$$I_{280} = \frac{E_T R(T)}{R_T E(T)} \quad (18)$$

式中: I_{280} 为基准状态下的电流输出; E_T 、 R_T 分别为传感器在温度 T 下的电动势和内电阻; E 和 R 分别为电动势修正系数和内电阻修正系数, 两者均为温度的函数。式 (18) 即为描述原子氢传感器输入输出特性的数学模型。利用式 (18), 可以将温度 T 下得到的电流输出换算成基准状态下的输出电流。由于基准状态下电流输出与原子氢浓度关系可以通过专门标定实验获得, 因此利用公式 (18) 可以得到温度 T 下的原子氢浓度。

3 传感器温度特性实验分析

3.1 实验装置

为了研究温度和隔膜材料对传感器输入输出特性的影响, 确定公式 (11)、(12) 所描述的传感器电动势和内电阻与温度之间的关系, 并在此基础上确定

公式 (18) 中的温度修正系数, 我们根据 Devanathan - Stachurski 氢渗透电化学测试原理建立了八通道氢渗透电化学测量装置。该装置可以对每侧两只对称分布的八只传感器同时进行标定或对比试验。装置由充氢系统、温控系统、测量系统等三个主要部分组成。充氢系统由充氢槽、电解液、电极、恒流仪、碳钢板等构成。在工作过程中, 充氢系统产生的氢原子渗透至碳钢板靠传感器一侧, 作为传感器的氢源。通过控制恒流仪的电流输出, 可以控制碳钢板中的氢渗透通量。温控系统由电加热管、冰槽、温度传感器、温度控制器等组成, 可在 5 ~ 85 范围内控制调节恒温箱内温度, 控制精度为 ± 1 。测量系统由传感器、3057-22 型记录仪组成。可以对最多八只传感器进行循环检测。

3.2 实验方法

电解液采用浓度为 0.2 mol 的 NaOH 溶液, 加 2 mL/L 的 Na_2S 。充氢电流密度 i_c 为 6 mA/cm²。试验之前应首先在电解池中通 N_2 , 以除去其中的 O_2 。然后在正负极之间加恒定电流, 以消除电解液中易氧化的杂质产生的残余阳极电流。残余阳极电流稳定后, 调整温度, 并开始向碳钢板充氢。碳钢板内氢渗透进入稳态状态后 (传感器电动势稳定在一恒定数值附近), 开始交替测量传感器电动势和电极内电阻。传感器包括 a、b、c 三种型号, 三者之间的差异在于采用了不同的电解质微孔隔膜。其中 a 型采用 Nafion 交换膜, b 型采用牛皮纸隔膜, c 型采用国产石棉隔膜。试验温度范围在 280 K ~ 360 K 之间, 每 5 K 一个测点。

3.3 结果与讨论

图 3 和图 4 分别给出了 a、b、c 三种型号传感器电极内阻、传感器电动势随温度变化的关系曲线。由图可见, 温度对传感器电动势和内电阻均有影响, 其

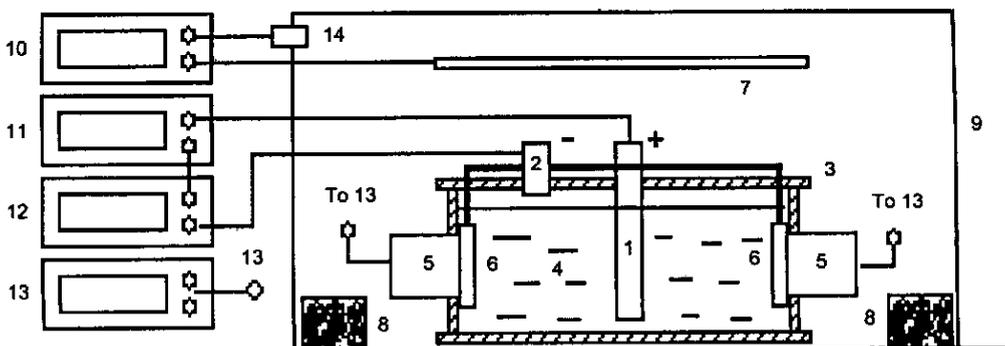


Fig. 2 Schematic diagram of 8 channel apparatus for hydrogen permeation in electrochemical manner. (1. anodic electrode; 2. cathode - lead; 3. hydrogen charging tank; 4. electrolyte; 5. sensor; 6. test piece; 7. electrical heater; 8. ice tank; 9. thermostated container; 10. temperature controller; 11. constant current source; 12. galvanometer; 13. 8 channel recording instrument; 14. temperature sensor

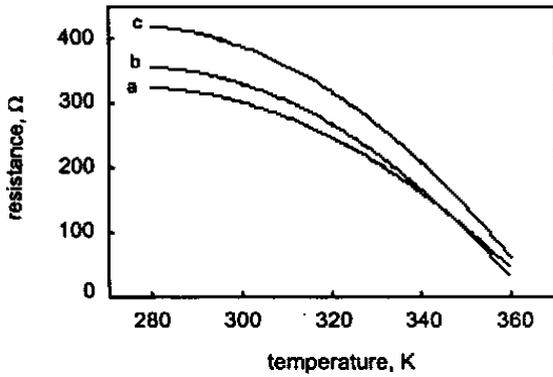


Fig. 3 Influence of temperature on internal resistance of sensor

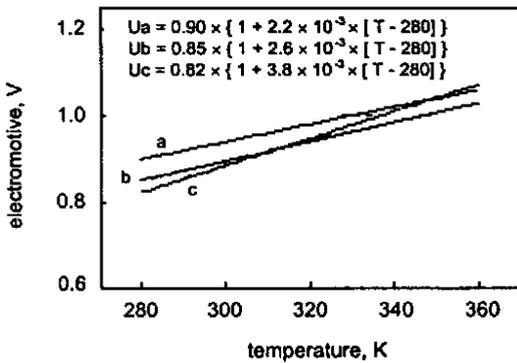


Fig. 4 Influence of temperature on electromotive force of sensor

Table 1 Parameters of temperature modified equation

传感器类型	A (×10 ⁻³)	B (×10 ⁻⁴)	C (×10 ⁻³)
Nafion 交换膜	1.25	1.2	2.2
牛皮纸隔膜	1.1	1.3	2.6
国产石棉隔膜	1.5	1.15	3.8

中对内电阻的影响尤为显著. 阴极电极隔膜材料的物理特性对内阻也有较大影响, 三种材料中 Nafion 交换膜性能最好, 牛皮纸最差.

由图 3 和图 4 所示数据, 可得电极内阻的温度方程和传感器电动势的温度方程, 分别为

$$R_T = R_{280}(1 - A(T - 280) - B(T - 280)^2) \tag{19}$$

$$E_T = E_{280}(1 + C(T - 280)) \tag{20}$$

由式(16) ~ (20), 可得原子氢传感器温度修正公式

$$I_{280} = \frac{E_T(1 - A(T - 280) - B(T - 280)^2)}{R_T(1 + C(T - 280))} \tag{21}$$

式中: E_T 为温度 T 时传感器的电动势, V ; R_T 为温度 T 时传感器的内阻, Ω ; A 、 B 、 C 为与粉末电极成份、配比, 电解液浓度、纯度, 隔膜材料物理特性, 极化状态等因素相关的无量纲参数. 式(21) 温度适用范围为 $280\text{K} \sim 360\text{K}$. 对于本试验所采用的三种传感器, 参数取值如表 1 所示.

4 结论

温度变化对传感器内电阻和电动势有很大影响, 该关系具有非线性特征, 在实际使用中必须进行在线修正.

电极隔膜材料对传感器内电阻有较大影响. 当温度变化时, Nafion 交换膜具有较好的温度稳定性.

本工作给出的传感器电池体系静态数学模型, 可作为二次仪表设计工作的基础依据.

参考文献:

- [1] 杜元龙. 海洋平台节点 HIC 敏感性在线检测和评价的智能化技术 [P]. 中国发明专利: 89105157.0, 1989.
- [2] 杜元龙. 含硫油气管线 SSCC 敏感性在线检测和评价的智能化技术 [P]. 中国发明专利: 90106449.1, 1990.
- [3] 杜元龙. 钢结构外置式 SSCC/ HE 敏感性在线无损检测技术 [P]. 中国发明专利: 95111971.0, 1995.
- [4] 宋文顺. 化学电源工艺学 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1998. 11.
- [5] 高小霞. 电分析化学导论 [M]. 北京: 科学出版社, 1986. 246.