

脉冲电流模拟恒电量法

张明嘉 彭 乔

(大连理工大学化工学院 大连 116012)

摘要 通过对恒电位仪的改造,用脉冲电流模拟恒电量法测量模拟体系和实际体系的结果证明,此法可行。

关键词 电化学测量 恒电量法

中图分类号 TG174·3⁺⁶ **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)03-0173-04

CONSTANT COULOMETRY STUDIED BY PULSE CURRENT

ZHANG Mingjia, PENG Qiao

(School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

ABSTRACT The electrochemical system is charged rapidly by the pulse current, the potential - timed data of the electrochemical system is analyzed automatically by computer, getting the parameters of R_p and C_d and so on. This is a kind of experimental method that constant coulometry is simulated by pulse current. In this paper, introducing the principle of the experimental method, the experimental equipment, and procedures of processing data. The simulative and the real electrochemical system is detected by the equipment. In the practice, it is doable. Comparing with traditional equipment, this equipment is more convenient.

KEY WORDS electrochemical, measurement, constant coulometry

测量 R_p 、 C_d 及 i_{corr} 的方法很多, 恒电量法就是其中一种. 其测试原理是把复杂的电化学体系简化成图 1 所示的电路, 其中 R_i 为参比电极与研究电极溶液电阻, R_p 为极化阻力, C_d 为双电层电容.

对于耐蚀体系, 采用线性极化或弱极化进行测试时都需要较长的测试时间, 而长时间的极化, 不可避免造成自腐蚀电位的严重飘移, 会增大测量误差; 恒电量法是把一小电量对 C_d 进行快速充电, 然后记录 C_d 对 R_p 的放电过程的一种暂态方法, 测试时间明显缩短, 而且电极电位是在断开极化电流时测量的, 所以可避免欧姆压降这一不利因素的影响.

一般采用图 2 所示装置进行测量, 把一电容 C 冲至一定电量, 然后记录电位衰减曲线. 这种测试装置操作比较麻烦, 数据处理也未自动化. 因此工作量大. 作者根据恒电量法的基本原理, 对恒电位仪的恒电流功能进行适当的电路改造, 用一已知的恒电流脉冲对测试体系充电(以下简称为脉冲电流 - 恒电量法)代替电容对测试体系充电, 其脉冲电流大小和充电时间长短均由计算机程序控制, 充电过后, 用计算机进行数据记录和数据处理, 简化了测试操作步

骤, 提高了处理速度.

1 脉冲电流 - 恒电量法原理

用一已知的方波脉冲电流 $I_{\text{充}}$ 对处于自腐蚀电位的金属实验电极的双电层电容充电, 脉冲电流的宽度为 Δt . 在脉冲电流作用下, 测试体系将产生一个初始过电位 ΔE_0 , ΔE_0 服从式(1)的充电方程.

$$\Delta E_0 = I_{\text{充}} R_p [1 - \exp(-\frac{\Delta t}{R_p \times C_d})] \quad (1)$$

由式(1)可得:

$$Q_{R_p} = I_{\text{充}} \int_0^t [1 - \exp(-\frac{\Delta t}{R_p \times C_d})] dt$$

$$Q_{R_p} = I_{\text{充}} [\Delta t + R_p C_d - R_p C_d \exp(-\frac{\Delta t}{R_p C_d})]$$

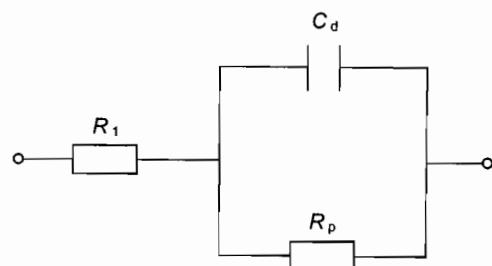


Fig.1 Equivalent Circuit of Corrosion System

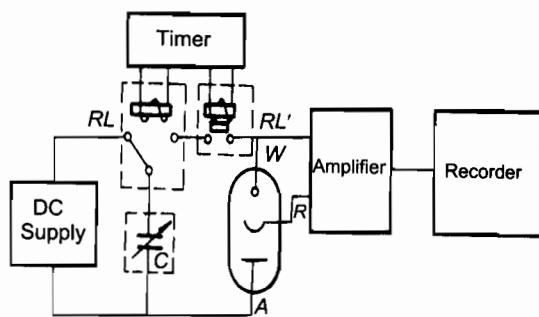


Fig. 2 Traditional console of constant coulometer

其中 Q_{Rp} 为 R_p 在充电期间所消耗的电量。在实验中选取 $\Delta t \leq 0.1$ 秒, 被测试的体系 $\tau (\tau = R_p \cdot C_d) \geq 10$ 时, 有 $Q_{Rp}/Q_{\text{总}} \leq 0.5\%$, 剩下 99.5% 是对电容充电。对于耐蚀体系, 往往 τ 大于 10, 因此在计算充电量时, 可忽略 R_p 的分流影响。

当 R_p 分流可忽略时有:

$$\begin{aligned} Q_{\text{充电}} &= I_{\text{充电}} \times \Delta t \\ \Delta E_0 &= \frac{Q_{\text{充电}}}{C_d} \\ C_d &= \frac{I_{\text{充电}} \times \Delta t}{\Delta E_0} \end{aligned} \quad (2)$$

由上式求出 C_d 值。当断开充电回路后, 由于 R_p 的存在, 双电层电容将通过 R_p 进行放电, 其衰减电位 ΔE 将按照下式变化:

$$\Delta E = \Delta E_0 \exp(-\frac{t}{R_p \times C_d}) \quad (3)$$

由上式求出 R_p 值。

2 测试装置

脉冲电流 - 恒电量法实验装置是作者在 CP 6 型综合腐蚀测试仪(恒电流范围 0.1 nA 至 1 A, 槽压 > 20 V, 电位测量范围 ± 10 V, 分辨率 0.1 mV) 上开发的一项功能, 与该部分功能有关的电路原理如图 3 所示。它由个人电脑、恒电流、给定电流信号发生器、计时器及单片机系统组成, 除个人电脑外、其余电路部分均安置在 CP6 型综合腐蚀测试仪内部。其各部分的作用是:①个人电脑是实验操作控制平台, 它控制实验装置所需要的动作, 同时接受测试数据以便处理;②单片机系统负责管理恒电位仪硬件、测试数据预处理及通讯;③DAC 用于产生给定电流信号;④恒电流电路及功放根据给定电流值使负载得到恒定电流;⑤极化电流输出继电器用于打开和关闭充电电流;⑥ADC 把电极电位转换成数字信号送单片机系统。

充电电流受给定电流信号和极化电流输出继电器两者控制, 给定电流信号是 DAC 变换电路, 它具有变换速度快的优点; 但当给定电流为零时, 极化电流输出端并不一定就为零, 而有一定误差; 继电器速度慢, 但当断路后绝缘电阻大, 电流几乎为零, 通过两者配合, 可保证脉冲电流的质量。

脉冲极化电流由程序安排: 充电前, 先设置给定电流为零后, 打开充电继电器, 延时 100 ms, 再把给定电流设置到给定电流值, 延时 Δt , 给定电流设置为零, 断开继电器。

3 实验系统控制程序

实验系统控制程序由 PC 机控制软件和单片机系统软件两部分组成, PC 机控制软件是用户直接接触和操作的界面, 是 Windows 软件, 内容包括恒电量测试条件选择、测试控制、动态显示、数据保存、数据处理、绘图及打印等功能。单片机主要是控制恒电位仪的信号发生器、采集极化电位、极化电流、给定电位/电流, 控制极化输出继电器, LED 数码显示, 键盘信号处理及串口通讯等程序。

3.1 恒电量测试条件选择

恒电量极化测试条件选择是在一对话框中进行, 它包括①充电电流大小、②充电时间、③数据记录间隔、④数据记录结束时间、⑤动态显示电位坐标范围等; 除此之外, 测试前, 还可把实验的一些其它数据如试样、介质、温度、参比电极、开路电位、测试时间等输入到系统作为数据文件的一部分保存, 以便日后的查阅。

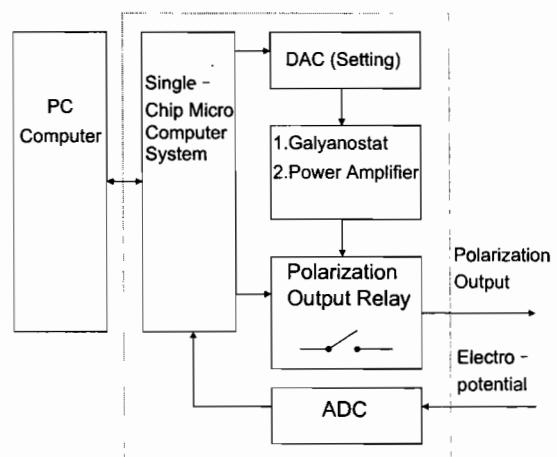


Fig.3 Partial Schematic diagram of Potentiostat of Model CP6 about Pulse Current - Constant Coulometer

3.2 数据通讯及测控过程

PC机与恒电位仪通过串口进行数据通讯,PC机发向恒电位仪单片机系统主要是控制信号,如给定电位/电流大小,极化电流输出继电器开/断等,而单片机发向PC机主要为测试数据,如电极电位、极化电流及给定电位/电流等。

当实验参数选定之后,应用程序根据参数转换成相应指令发给单片机,控制单片机给定、充电等。当脉冲电流充电过后,系统开始通过串行口从恒电位仪中取得数据,被测试的电化学体系一般是耐蚀体系, R_p 一般在兆欧级, C_d 一般也有几十微法至一百多微法,所以,放电常数为几十秒至几百秒之间,可采用双积分型AD变换器进行数模变换采样(采用高速AD更好,但价格较贵),本系统采用的是ICL 7109,AD变换速度为30次/秒,由于一块AD变换同时采集电位/电流/给定3路信号,所以采用模拟开关进行多路切换。开关切换过程中,为了取得稳定信号须放弃一个采样周期,实际每一路信号的采样间隔为5次/秒。

PC机与单片机系统通讯由Windows发送时间消息函数EvTimer(UINT timerId)进行控制,并在窗口初始化时设置时间常数为100ms。PC机对串口采用直接访问方式,把通讯波特率设为57600,以缩短通讯所占用的CPU时间。

应用程序开辟出2千个浮点类型存贮空间保存电位和时间数据,当记录指令到了后,就与恒电位仪通讯联系一次,取得当前电位/电流数据,存入数据存贮器。在测试窗口中,提供当前恒电位仪所有状态参数文本显示和电位-时间曲线。

测试完成后,应用程序把测试数据与测试条件一起作为恒流-恒电量法的专门数据文件存盘,扩展名为“.HHD”,以便利用文件名过滤器区分其它文件,方便文件查找过程。

3.3 数据处理

3.3.1 C_d 计算:

由式(2)可求出 C_d ,但由于浓差极化影响, ΔE_0 并不等于 ΔP_0 (ΔP_0 是 $t=0$ 时检测到的电位值),为了减少其影响,作如下处理:

对式(2)取自然对数可得:

$$\ln \Delta E_t = \ln \Delta E_0 - \frac{t}{R_p \times C_d} \quad (4)$$

式(4)为一线性方程,设测试的电位数据为 ΔP_0 , $\Delta P_1, \dots, \Delta P_n$,对应的时间为 t_0, t_1, \dots, t_n ,由于浓差极化衰减较快,故对放电一段时间之后的数据进行线性回归,求出其斜率 $\operatorname{tg}\alpha$,

$$\operatorname{tg}\alpha = \frac{\sum_{i=m}^n \Delta P_i t_i - (\sum_{i=m}^n \Delta P_i) (\sum_{i=m}^n t_i)}{\sum_{i=m}^n t_i^2 - (\sum_{i=m}^n t_i)^2 / (n-m-1)}$$

式中: $0 < m < n$

然后反推出放电时间刚开始时刻的电极电位,

$$\Delta E_0 = \exp((t_i - t_0) \times \operatorname{tg}\alpha + \ln P_i)$$

式中: $m < i < n$

把 E_0 代入式(2)计算得出 C_d 。

3.3.2 R_p 计算

由式(4)可得:

$$R_p = \frac{t}{C_d(\ln \Delta E_0 - \ln \Delta P_i)} \quad (5)$$

式中: $m < i < n$

由式(5)计算 R_p 。程序流程如图4所示。

3.3.3 数据的选取

当打开测试数据文件后,软件根据测试数据绘制出相应的测试曲线;若不进行计算数据区域选择,软件会对所有数据进行计算,得出相应的 R_p 与

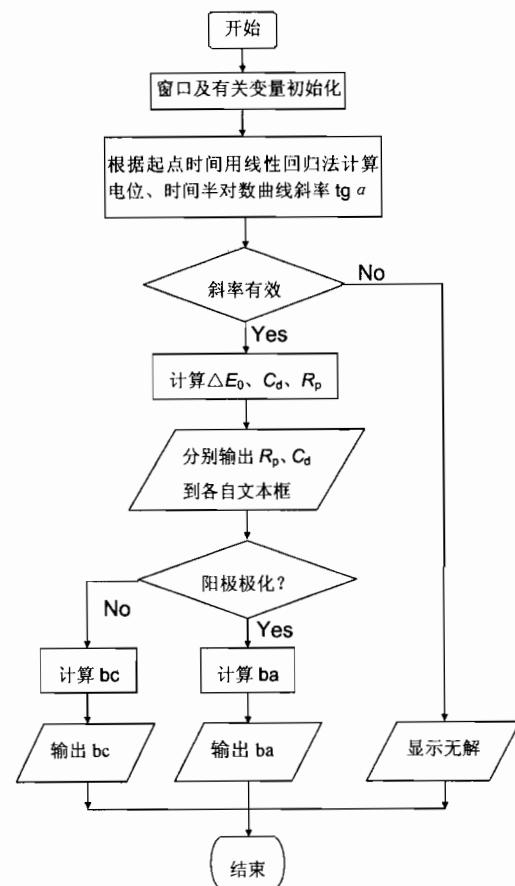


Fig. 4 Flow Chart Calculating Electrochemical Parameter

C_d , 根据此值可画一条曲线, 这条曲线为计算曲线, 把这条曲线与测试曲线叠在一起显示, 以便用图形比较计算结果的准确性; 若两者相符, 则曲线会彼此重合。

在实际测试中, 作者测试了电阻/电容模拟体系, 其测试曲线与计算曲线能够很好吻合; 但对于实际电化学体系, 这两者就有明显差别, 其中主要原因是电化学体系存在浓差极化和极化后的自腐蚀电位漂移。根据有关文献, 数据选取在放电一段时间之后, 以减少浓差极化的影响, 软件提供计算数据起点选择功能, 当选择好起点后, 软件根据选择起点重新计算和绘图, 用户通过图形比较可了解到起点是否合适, 若选取不合适, 可重新选定; 由于计算机速度快, 整个处理过程能在很短的时间内完成, 这是用计算机进行数据处理的一大优点。

4 实验

对电阻 $R = 1 \text{ M}\Omega$, 电容 $C = 100 \mu\text{F}$ 的模拟体系进行测试, 测试结果为 $R_p = 1.09 \text{ M}\Omega$, $C_d = 98 \mu\text{F}$, 显示结果与实际模拟体系十分接近, 计算曲线与实际测试曲线重合。

图 5 是实际体系测试曲线图。试样为 L304 不锈钢, 在模拟生理盐水中, 面积 4 cm^2 , 由于浓差极化的影响, 从图中可以看出, 理论曲线与实际曲线的差别。

浓差极化电位大小与充电参数(电流、时间)有关, 不同的电化学体系其浓差极化大小也不同, 因而无法从理论上确定起点时间。表 1 和表 2 分别是 Ti 和 L304 不锈钢试样的测试处理数据。从表中可看

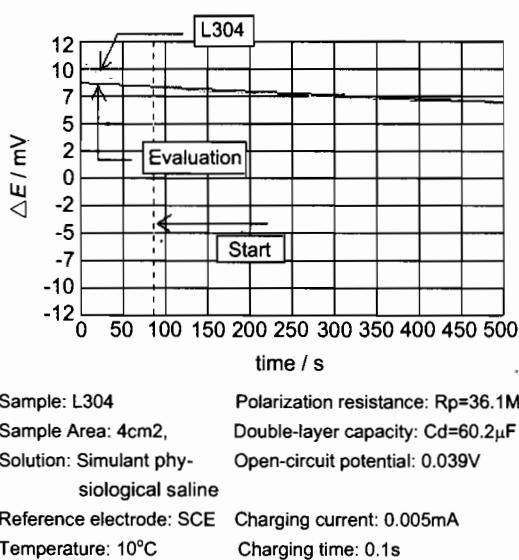


Fig.5 Chart of real electrochemical system printing by this software

Table 1 Evaluation of R_p and C_d of titanium sample with different starting time

time t/s	R_p $/\text{M}\Omega$	R_p rate of change/% $(R_{p_{i+1}} - R_{p_i})$ $\times 100/R_{p_i}$	C_d $/\mu\text{F}$	C_d rate of change/% $(C_{d_{i+1}} - C_{d_i})$ $\times 100/C_{d_i}$
0	6.1		64	
50	6.8	10.3	128	50.0
100	7.7	11.7	146	12.3
150	8.6	10.5	157	7.0
200	9.2	6.5	162	3.1
250	9.9	7.1	169	4.1
300	10.6	6.6	173	2.3
350	10.8	1.9	174	0.6
400	10.6	-1.9	178	2.2

Table 2 The evaluation of R_p and C_d of L304 stainless steel sample with different starting time

time t/s	R_p $/\text{M}\Omega$	R_p rate of change/% $(R_{p_{i+1}} - R_{p_i})$ $\times 100/R_{p_i}$	C_d $/\mu\text{F}$	C_d rate of change/% $(C_{d_{i+1}} - C_{d_i})$ $\times 100/C_{d_i}$
0	21.5		45.4	
50	31.4	31.5	57.4	20.9
100	37.0	15.1	60.6	5.3
150	40.4	8.4	62.1	2.4
200	42.6	5.2	62.9	1.3
250	45.8	7.0	63.9	1.6
300	46.9	2.3	64.2	0.5
350	51.3	8.6	65.2	1.5
400	52.3	1.9	65.5	0.5

到, 用不同起点计算的数值随着起点时间后延, R_p 、 C_d 数值不断增加, 但变化逐渐减少, 在 $t \approx 150 \text{ s}$ 后, 计算曲线与测试曲线在选取的数据范围内的曲线基本重合。

5 讨论及结论

(1) 用恒电流充电代替电容充电的恒电量方法对于模拟体系测试证明是可行的, 而且对于实际体系, 只要参数选择得当, 在理论上也是可行的。

(2) 恒电流-恒电量法实验操作简单, 充电量易于控制与计算, 特别是采用计算机以后, 数据采样及计算实现了自动化。

(3) 用恒电流-恒电量法对耐蚀体系测试有测试时间短、对腐蚀体系干扰小的优点。

参考文献:

- [1] 宋诗哲. 腐蚀与防护全书: 腐蚀电化学研究方法. 北京: 化学工业出版社, 1988.28
- [2] 何立民. 单片机应用技术选编(3). 北京: 北京航空航天大学出版社, 2018.218
- [3] 曹楚南. 腐蚀电化学原理. 北京: 化学工业出版社, 1985.209
- [4] Kanno K, et al. J. Electrochem. Soc., 1978, 125, (9):1389
- [5] Kanno K, Susuki M, Sato Y. Corrosion Science. 1980, 20, (8/9):1059
- [6] 宋诗哲. 工程学报(防护与包装分册), 1982, (1):26