

# 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<sup>+</sup>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 reall 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漂移,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  $I_{充电}$  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  $\Delta t$ .在脉冲电流作用下,测试体系将产生一个初始过电位  $\Delta E_0$ ,  $\Delta E_0$  服从式(1)的充电方程.

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

由式(1)可得:

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

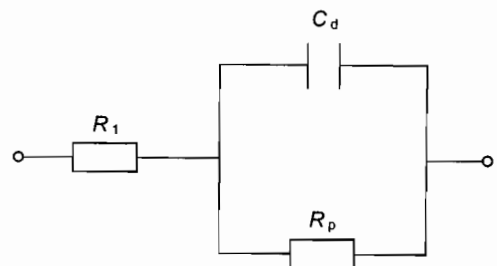


Fig.1 Equivalent Circuit of Corrosion System

石油大学重质油加工国家重点实验室资助。  
收到初稿:2000-07-02;收到修改稿:2000-10-13  
作者简介:张明嘉,男,1955年生,高工

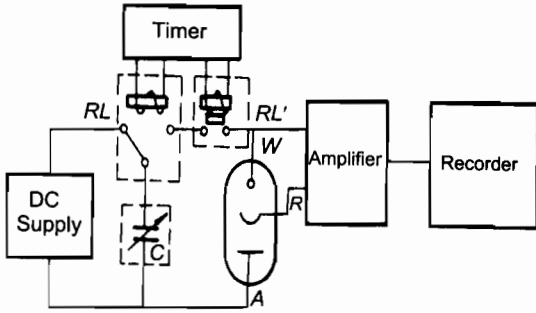


Fig. 2 Traditional console of constant coulometer

其中  $Q_{Rp}$  为  $R_p$  在充电期间所消耗的电量. 在实验中选择  $\Delta t \leq 0.1$  秒, 被测试的体系  $\tau (\tau = R_p \cdot C_d) \geq 10$  时, 有  $Q_{Rp}/Q_{总} \leq 0.5\%$ , 剩下 99.5% 是对电容充电. 对于耐蚀体系, 往往  $\tau$  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:

$$Q_{充电} = I_{充电} \times \Delta t$$

$$\Delta E_0 = \frac{Q_{充电}}{C_d}$$

$$C_d = \frac{I_{充电} \times \Delta t}{\Delta E_0} \quad (2)$$

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  $\Delta E$  将按照下式变化:

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

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  $\pm 10$  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  $\Delta t$ , 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.

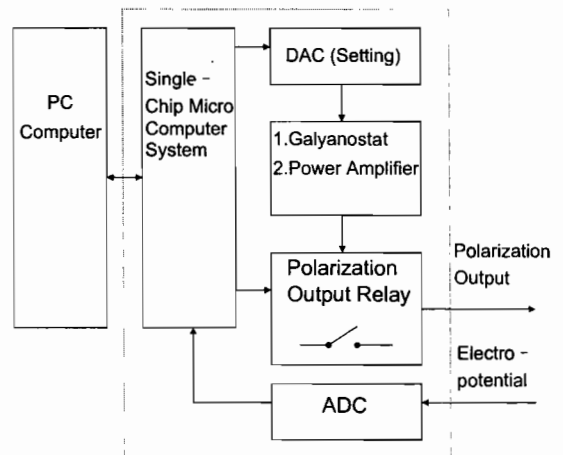


Fig. 3 Partial Schematic diagram of Potentiostat of Model CP6 about Pulse Current - Constant Coulometer

### 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腐蚀体系,  $R_p$  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 千个浮点类型存储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, 存入数据存储区。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,  $\Delta E_0$  并不等于  $\Delta P_0$  ( $\Delta P_0$  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  $\Delta P_0, \Delta P_1, \dots, \Delta P_n$ , 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  $tg \alpha$ ,

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

式中:  $0 < m < n$

然后反推出放电时间刚开始时刻的电极电位,

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

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

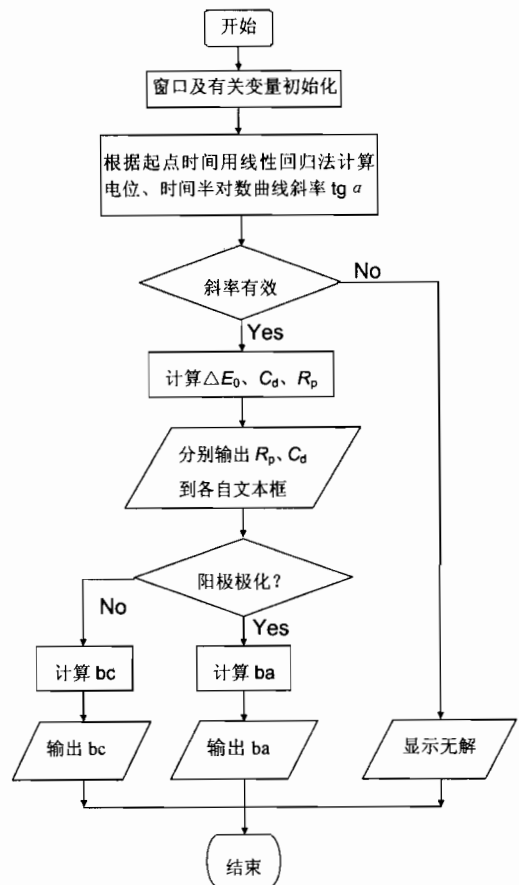


Fig. 4 Flow Chart Calculating Electrochemical Parameter

