

电化学极化过程实验数据处理分析的研究

司云森¹, 杨显万²

(1. 昆明理工大学 理学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学 材料与冶金工程学院, 云南 昆明 650093)

摘要: 讨论了电化学极化过程试验数据处理的进展情况. 结合方铅矿阳极氧化过程实验数据提出一种线性回归方法. 同时根据金属腐蚀过程实验数据, 通过 Origin6.0 软件给出一种三参数非线性曲线拟合的方法.

关键词: Butler - Volmer 方程; Tafel 方程; 非线性曲线拟合; Origin6.0

中图分类号: O621.25+9.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1007 - 855X(2003)01 - 0164 - 04

Analytical Study on the Experimental Data in the Electrochemical Polarization Process

SI Yun-sen¹, YANG Xian-wan²

(1. Faculty of Science, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China;

2. Faculty of Materials and Metallurgical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

Abstract: The development of handling the experimental data in electrochemical polarization process is discussed. Non-linear curve fit method for determining three parameters in corrosion process from a sequence of polarization data is proposed, and a new calculation method is described to determine electrochemical kinetic parameters in accordance with the experimental data of anode oxidation of galena concentrate by using Origin6.0 software.

Key words: Butler - Volmer equation; Tafel equation; non-linear curve fit; Origin6.0

0 引言

在电化学研究中, 电化学测量实验数据的处理是一个很重要的问题. 通过实验数据的处理分析, 能够求出许多电化学参数, 从而为进一步建立电化学动力学方程, 提出电化学过程的机理提供理论依据. 本文结合方铅矿阳极氧化过程实验数据和金属阳极(腐蚀)过程实验数据, 通过 Origin6.0 软件, 提出一种非线性三参数拟合曲线的方法. 同时根据 Butler - Volmer^[1]方程作变换, 对线性回归计算电化学参数的方法进行分析 and 讨论.

1 电化学极化过程实验数据的分析处理

在电化学反应过程中对溶液进行搅拌或者电极反应电流很小时, 离子扩散过程比电极溶液界面的电荷迁移过程快得多, 使得电解质在电极表面的浓度与溶液体相的浓度基本相等; 同时对溶液的阻抗进行补偿, 可以得到电化学动力学方程:

$$i = \left\{ \exp\left[\frac{\beta z F \eta}{RT}\right] - \exp\left[-\frac{(1-\beta) z F \eta}{RT}\right] \right\} \quad (1)$$

(1)式为著名的 Butler - Volmer 方程, 它是重要的电流 - 过电势方程. 在方程(1)中包括了 i_0 、 α 、 β 三个电化学动力学参数. 通过一次实验, 要同时求出三个动力学参数, 就必须对方(1)进行变换, 下面分三种情况加以讨论(以阳极极化为例).

收稿日期: 2002 - 08 - 03; 基金项目: 云南省自然科学基金、省教育厅基金资助项目(项目编号: 2000E0029M、0012146).

第一作者简介: 司云森(1957.12~), 男, 在职博士生, 副教授; 主要研究方向: 电化学.

1) 当 $zF/RT << 1$ (即 η 很小) 时, (1) 式可以简化成

$$i = i_0 \left[1 + \frac{\beta z F \eta}{RT} - \left(1 - \frac{\alpha z F \eta}{RT} \right) \right]$$

$$i = i_0 \frac{z F}{RT} \eta \quad (2)$$

由(2)式可知, 此时电流与过电势呈线性关系, 通过实验所测量的 $i \sim \eta$ 数据, 以 i 对 η 作图可得一条直线或采用线性回归法, 由直线的斜率可求得交换电流密度 i_0 . 但是这要求实验在 η 很小时即在微极化区进行测量. 若采用一般的电化学测量仪器, 实验数据很难测量准确, 而且测量会带来很大的误差. 另一方面, 通过一次实验也无法求得传递系数 α 和 β .

2) 当阳极极化很大 (即 η 很大) 时, (1) 式右边第二项可以忽略不计, 这时 (1) 式可简化为

$$i = i_0 \exp\left(\frac{\beta z F \eta}{RT}\right) \quad (3)$$

(3) 式两边取对数后, 整理得

$$\eta = \frac{RT}{\beta z F} \lg i_0 + \frac{RT}{\beta z F} \lg i \quad (4)$$

与著名的 Tafel^[2] 公式

$$\eta = a + b \lg i \quad (5)$$

相比较, 可以看出 (5) 式是一个 Tafel 形式的关系式, 其中,

$$a = \frac{2.303 RT}{\beta z F} \lg i_0 \quad b = \frac{2.303 RT}{\beta z F}$$

由(5)式, 通过实验所测量的极化数据, 以 $\eta \sim \lg i$ 作图, 可得一条直线, 由直线的斜率和 Tafel 外推法可求出 β 和 i_0 ; 或采用线性回归求得交换电流密度 i_0 和传递系数 β . 但是令人遗憾的是, 采用 Tafel 外推法求交换电流密度 i_0 , 这只适用于阳极或阴极过电势较高的情况, 即在强极化区进行测量和数据处理. 实际测量计算过程中, 采用 Tafel 直线外推法, 由于人为的因素将产生很大误差. 同时对于阴极极化, 在电势很高时直线发生弯曲, 这是由于受传质影响的缘故 (也就是说, 当过电势很高时, 容易产生浓差极化), 这时 Tafel 公式不再成立.

3) 当过电势 η 适中时, 即在弱极化区进行测量, 这时将 Butler - Volmer 方程 (1) 式进行变换得

$$i = i_0 \left\{ \exp\left(\frac{\beta z F \eta}{RT}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{z F \eta}{RT}\right) \right] \right\} \quad (6)$$

将(6)式两边取对数得:

$$\lg i = \lg i_0 + \frac{\beta z F \eta}{2.303 RT} + \lg \left[1 - \exp\left(-\frac{z F \eta}{RT}\right) \right] \quad (7)$$

$$\lg \left\{ \frac{i}{1 - \exp\left(-\frac{\beta z F \eta}{RT}\right)} \right\} = \lg i_0 + \frac{\beta z F}{2.303 RT} \eta \quad (8)$$

由(8)式, 以 $\lg i / [1 - \exp(-zF\eta/RT)]$ 或 $\lg i / [\exp(zF\eta/RT) - 1]$ 对过电势 η 作图可得一条直线, 或采用 Origin6.0 计算机软件进行线性拟合, 即可求出交换电流密度 i_0 和传递系数 β 、 α ($\alpha = 1 - \beta$), 这样通过一次实验, 在弱极化区测量极化数据, 就可以同时求出三个电化学动力学参数, 进而计算出阴阳极 Tafel 斜率 b_c 和 b_a . 我们结合方铅矿阳极氧化过程所得实验数据, 通过计算机作线性拟合得直线如图 1 所示, 同时计算出 i_0 和 β 、 α . 由图 1 可见, 在不同的温度下, 直线的斜率几乎相同, 拟合的相关系数为 0.999.

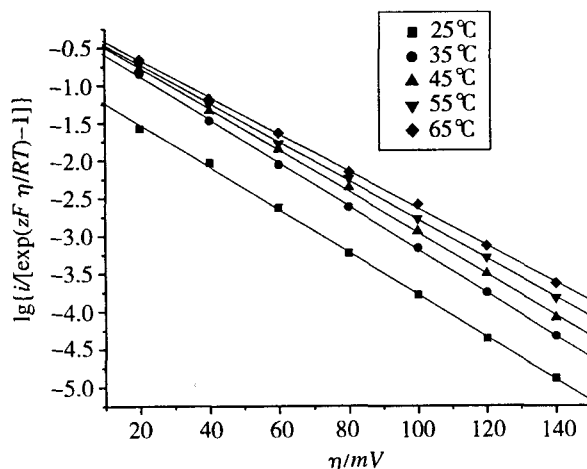


图 1 $\lg\{i/[\exp(zF/RT) - 1]\}$ 对 η 曲线

2 金属阳极腐蚀过程实验数据分析

对于金属阳极腐蚀过程, 同样可得 Butler - Volmer^[3] 方程

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{2.303\Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{2.303\Delta E}{b_c}\right) \right] \quad (9)$$

(9)式中, i 是电流密度, 即流经金属电极(工作电极)和对电极(辅助电极)之间的电流密度(它等于阳极电流密度与阴极电流密度的差; $\Delta E = E - E_{corr}$ (E 为施加于金属电极上的极化电势, E_{corr} 为开路电势); b_a 和 b_c 为阳、阴极 Tafel 斜率). (9)式称之为三参数方程. 于是可以按照上述讨论的方法分别给出在微极化区和强极化区的电动力学方程式

$$i = i_{corr} \frac{zF}{RT} \Delta E \quad (10)$$

$$\Delta E = b_a \lg i_{corr} + b_a \lg i \quad (11)$$

这样能够以 i 对 ΔE 作图, 得一条直线(线形极化法), 由直线斜率求出 i_{corr} ; 或者以 ΔE 对 $\lg i$ 作图, 得一条直线, 由直线的斜率求出 b_a , 同时由 Tafel 外推法求出 i_{corr} . 然而, 无论是在微极化区还是在强极化区, 由于实验测量时的误差或实验数据处理时采用了直线外推法产生的误差, 使得上述两种方法有很大的局限性.

因此, 目前采用较多的是弱极化区实验方法. 20世纪70、80年代初, Barnartt、Danielson、Jankowski 和 Juchniewicz 分别提出了处理弱极化数据的三点法、四点法^[4], 可以从极化值正、负几十毫伏范围内的弱极化数据同时求得腐蚀过程的电动力学参数 b_c 和 b_a 和 i_{corr} ; 与强极化区的测量相比较, 弱极化区的测量对被测体系的扰动要小得多, 测量所需时间也较短, 实验中遇到的困难也远少于强极化区测量所遇到的困难, 因而这些方法引起了腐蚀电化学工作者的注意. 从数值计算的角度来考察, 所有这些方法得出的计算公式, 都是或多或少地含入误差影响比较大的不良计算式, 另一方面, 由于极化值之间必须成一定的比例关系, 使得实验数据的利用率受到限制. 随着计算机技术应用的日益普及, 腐蚀电化学工作者开始应用曲线拟合技术从弱极化测量数据计算腐蚀过程的电动力学参数, 如 Vicor 程序^[5]、Betacrunch 程序^[6] 以及其它的计算机编程方法^[7]. 比较于上述解析或近似的计算方法, 曲线拟合时实验数据的利用率高, 运算极快, 结果可靠.

然而, 采用计算机编程来求电动力学参数时, 首先需要编程序, 然后调试程序等, 这样也会给计算带来不便, 事实上, 计算机编程也比较麻烦. 我们则采用现有的计算软件如 Origin6.0 对腐蚀过程电动力学参数进行非线性拟合. Origin6.0 软件中, 含有大量的曲线拟合模型(公式), 同时也可以在该软件中输入自己需要的拟合公式, 且不需进行编程, 就可以作曲线拟合, 这一点非常方便和实用. 本文根据方程(9):

$$i = i_0 \left[\exp\left(\frac{2.303\Delta E}{b_a}\right) - \exp\left(-\frac{2.303\Delta E}{b_c}\right) \right]$$

利用文献[5]所给数据进行三参数非线性曲线拟合. 拟合结果见表1、表2和图2、图3. 由表1、表2可见, 所得结果与文献[5]的结果完全一致.

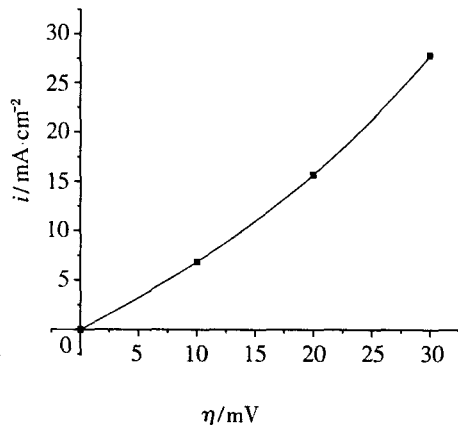


图2 极化曲线(1)

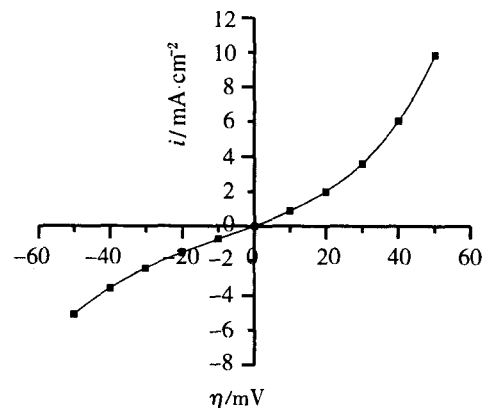


图3 极化曲线(2)

表1 由阴、阳极数据曲线拟合计算的动力学参数

过电势 η/mV	50	40	30	20	10	0	-10	-20	-30	-40	-50
电流密度 $i/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	9.811	6.043	3.609	1.994	0.885	0	-0.759	-1.533	-2.432	-3.570	-5.081
$i_{\text{corr}}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	文献值:			1.000							
	拟合值:			0.999							
b_a/mV	文献值:			49.993							
	拟合值:			49.995							
b_c/mV	文献值:			69.997							
	拟合值:			69.989							

而且,由表1、表2还可看到,无论是由阴、阳极极化数据曲线拟合计算的动力学参数,还是只根据阳极极化数据拟合的动力学参数,其结果均与文献中的结果相吻合。

3 结论

(1) 本文提出了处理电化学极化实验数据的线性回归法方法. 在电化学极化过程中,利用 Butler - Volmer 方程进行变化,然后采用 Origin6.0 软件作线性回归计算电化学动力学参数,这种方法避免了在微极化区或强极化区处理实验数据带来的问题;

(2) 本文应用 Origin6.0 软件对所给弱极化区金属腐蚀实验数据进行三参数非线性曲线拟合,所得的结果与文献值非常吻合;

(3) 应用现有的计算机软件,无论是采用线性回归法或是采用非线性曲线拟合法,都能避免计算机编程带来的麻烦,同时,又能克服线性极化法、Tafel 外推法的局限性,使得问题的讨论带来许多方便之处。

参考文献:

- [1] Allen J. Bard and Larry R. Faulner. Electrochemical Method, fundamentals and Applications[M]. New York, John Wiley & Sons, 1980.103 ~ 107
- [2] 查全性. 电极过程动力学导论[M]. 北京: 科学出版社, 1987.
- [3] 曹楚南. 腐蚀电化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994.42 ~ 45.
- [4] 宋诗哲. 腐蚀电化学研究方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 1988.114 ~ 120.
- [5] V. Feliv and S. Feliv. A Noniterative Method for Determining Corrosion Parameters from a Sequence of Polarization Data[J]. Corrosion, 1986,42(3):151.
- [6] N. D. Greene and R.H. Gandhi. Calculation of Corrosion Rates From Polarization Data With A Microcomputer[J]. Materials Performance, 1982,34(7):15.
- [7] Florian Mansfeld. Tafel slopes and Corrosion Rates from Polarization Resistance Measurements[J]. Corrosion, 1997,29(10): 397.

表2 阳极极化数据拟合的动力学参数

过电势 η/mV	0	10	20	30
电流密度 $i/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	0	6.85	15.7	27.8
$i_{\text{corr}}/\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$	文献值:	9.948		
	拟合值:	9.9475		
b_a/mV	文献值:	57.723		
	拟合值:	57.723		
b_c/mV	文献值:	104.186		
	拟合值:	104.186		