

А.Г. Капитонов

КОМПЬЮТЕРНАЯ СИСТЕМА ОБРАБОТКИ КУЛОНОСТАТИЧЕСКИХ КРИВЫХ СЛОЖНЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Аннотация. В рамках уточненной математической модели релаксации потенциала в кулоностатических условиях разработана методика восстановления импедансного спектра изучаемого объекта. Методика реализована на базе компьютерной системы и апробирована на реальных электрохимических процессах.

Ключевые слова: релаксация, импеданс, модель.

1. Постановка проблемы

Ранее ([1]) было показано, что для адекватного описания процесса релаксации потенциала в кулоностатических условиях необходимо производную по времени в соответствующем уравнении математической модели заменить функционалом

$$\frac{D^n E}{Dt^n} \equiv \frac{I}{\Gamma(1-n)} \int_0^t \frac{dE(\tau) / d\tau}{(t-\tau)^n} d\tau \quad (1)$$

где n – безразмерный параметр, изменяющийся в интервале от 0,5 до 1. В простейшем случае, когда в электрохимической системе возможны лишь два процесса, а именно: а) заряджение границы фаз электрод-электролит; б) протекание фарадеевского тока i_F , уравнение релаксации принимает вид:

$$K(D^n E / Dt^n) = -i_F \quad (2)$$

Применяя к (2) преобразование Лапласа, имеем:

$$Z(s) = \bar{E}(s) s^{1-n} / E_0 \quad (3)$$

$Z(s)$ – операционный импеданс системы, E_0 – начальный потенциал релаксации.

Если же в системе протекают и другие процессы, то уравнение (2) уже не может быть использовано в представленном виде. Для сложных систем соответствующее соотношение может быть записано только в том случае, когда известны все участвующие в релаксации

составляющие. С другой стороны, необходимую информацию об этих составляющих зачастую получают именно из кулоностатических измерений. Для того чтобы разрешить это противоречие, необходимо отказаться от традиционного алгоритма обработки кривых потенциал — время, основанном на регрессионном анализе для известной априори электрической схемы замещения.

2. Методика обработки кривых релаксации потенциала

В работе [2] отмечалось, что одним из путей выхода из отмеченного выше логического противоречия является получение дополнительной информации в ходе эксперимента. В кулоностатических условиях единственной величиной, которую можно варьировать в ходе опыта, является величина переданного заряда. При этом потребуются соответствующее изменение временного окна, в котором регистрируется релаксация. Уравнение (3) показывает, что трансформанта потенциала кривой спада, нормированная на E_0 , не зависит от формы зарядного импульса тока, если его длительность достаточно мала. В общем случае, для сложных систем (3) не выполняется, но в подавляющем большинстве процессов, когда релаксация протекает за счет расхода заряда, предварительно инжектированного исключительно на границу раздела фаз, операционный импеданс сложной системы будет связан с трансформантой потенциала тем же соотношением.

Обработка данной методики обработки кулоностатических данных первоначально была проведена на эквиваленте электрохимической системы, представляющим собой две последовательные RC-цепочки (рисунок 1). Параметры элементов составляли: $R_1=10,22\text{кОм}$; $C_1=0,345\text{мкФ}$; $R_2=9,96\text{кОм}$; $C_2=22,5\text{мкФ}$. Таким образом, соответствующие временные константы $\tau_1=R_1C_1=3,53\text{мс}$ и $\tau_2=R_2C_2=22,41\text{мс}$ различались в достаточной степени, чтобы спектр импеданса имел два хорошо разрешенных максимума для мнимой составляющей. Кулоностатические кривые регистрировались в диапазонах $0\text{ч}20\text{мс}$; $0\text{ч}100\text{мс}$; $0\text{ч}1\text{с}$. Учитывая, что минимальный период дискретизации составлял 10мкс , можно было ожидать адекватного воспроизведения спектра импеданса в области частот $1\text{Гц} - 10\text{кГц}$; однако, как видно из рис.1, спектр достаточно хорошо воспроизводится и при более низких частотах, примерно до $0,1\text{Гц}$. Это, очевидно, связано с простым асимптотическим поведением импеданса при $\omega \rightarrow 0$, а также с адекватным выбором аппроксимирующей функции для кривой спада потенциала в

диапазоне 0-1с. В то же время, в спектре, рассчитанном по кулоно-статическим данным, полученным во временном диапазоне 0-20мс, низкочастотный максимум $\text{Im}Z$ вообще отсутствует, а для диапазона 0-1с восстанавливается с большой погрешностью. Расчет соответствующих частотных зависимостей для действительной составляющей импеданса демонстрирует еще большее возрастание погрешности при расчете по отдельно взятым кривым; спектр же, восстановленный по совокупности трех указанных выше релаксационных кривых, отличается от расчетного не более, чем на 5%.

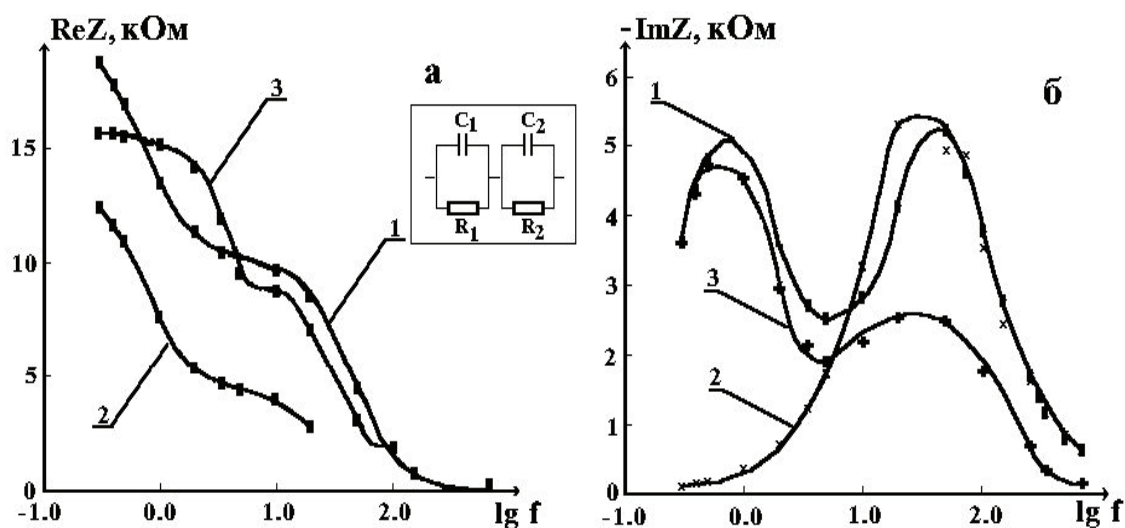


Рисунок 1 - Импеданс сложной эквивалентной схемы.

Кривая 1 - спектр, полученный импедансным методом; закрашенные прямоугольники на кривой 1 - расчет спектра по совокупности кривых релаксации, полученным во временных диапазонах 0-20мс; 0-100мс; 0-1с. Кривые 2,3 — расчет спектра по кривым релаксации, зарегистрированным во временных диапазонах 0-20мс и 0-1с соответственно

Процедура расчета заключается в следующем. Участки кривых, соответствующие линейной области, аппроксимируются согласно методу, предложенному Ван Левеном [3]. Полученные коэффициенты аппроксимации нормируются на величину E_0 и фиксируются моменты времени начала каждого участка обработки t_i . Далее рассчитываются трансформанты косинус- и синус- преобразования релаксации потенциала на участках, соответствующих временному интервалу $[t_i; t_{i+1}]$.

Для первой кривой величина t_1 принимается равной нулю, а для последней кривой с номером N величина t_{N+1} полагается равной

бесконечности. Полученные трансформанты суммируются и с помощью соотношений

$$\operatorname{Re}Z(j\omega) = \omega^{1-n} [E' \sin(\pi n/2) - E'' \cos(\pi n/2)]/KE_0 \quad (4)$$

$$\operatorname{Im}Z(j\omega) = \omega^{1-n} [E' \cos(\pi n/2) + E'' \sin(\pi n/2)]/KE_0 \quad (5)$$

пересчитываются в частотную зависимость импеданса. Мнимая единица в данном случае обозначена как j . При этом, несмотря на увеличение времени обработки, достигается существенное сокращение времени съема экспериментальных спектров по сравнению с импедансным методом, что несомненно важно при исследовании нестационарных объектов. Так, для рассмотренного выше эквивалента набор частот для импедансометрии состоял из 28 точек, а совокупное время измерения составило 5 минут, тогда как тот же спектр с погрешностью 5% был получен по 3 кривым спада, общее время регистрации которых составило около 1,5с.

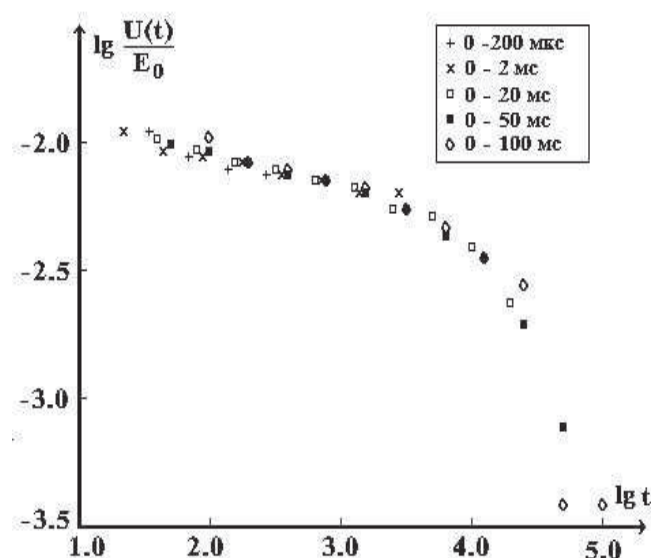


Рисунок 2 — Зависимость нормированного на E_0 потенциала от времени релаксации (мкс) по совокупности кривых спада

При переходе к реальным объектам чрезвычайно важным является вопрос о возможности получения непрерывной суммарной релаксационной кривой после нормирования значений потенциала на величину начального потенциала. Поскольку теоретическое обоснование этой непрерывности требует анализа сложных проблем асимптотической устойчивости решений исходного уравнения, это условие каждый раз в ходе эксперимента проверялось построением соответствующей кривой в логарифмических координатах. Типичный пример

такого графика приведен на рисунке 2, который был получен для стального электрода в растворе серной кислоты (ст3, 150 г/л H_2SO_4). Для построения графика из каждой релаксационной кривой была произведена выборка экспериментальных точек, промежутков времени между которыми монотонно возрастал в геометрической прогрессии. Как в указанном случае, так и для всех остальных исследованных систем непрерывность нормированного потенциала и его первой производной по времени выполнялась практически во всем временном диапазоне измерения. Скачок первой производной при $t > 10^4$ мкс связан с эффектом квантования сигнала аналого-цифровым преобразователем; аппроксимация кривой суммой пробных функций устраняет скачки такого рода.

3. Заключение

Чрезвычайно важным является вопрос о получении возможно большего количества информации об объекте в ходе релаксационных измерений, поскольку преимущества метода проявляются в значительной степени при исследованиях нестационарных объектов. Автоматизация процесса управления экспериментом сделала реальной регистрацию ряда кривых спада потенциала при незначительном увеличении суммарного времени эксперимента, что позволяет получить достаточно данных для восстановления импедансного спектра системы в интересующем диапазоне частот, а также контролировать условия, при которых допускается использование описанной выше методики расчета. Таким образом, кулоностатический метод может быть использован для изучения электрохимических систем, у которых не установлена электрическая схема замещения процессов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Капітонов О.Г. Математична модель релаксації електричного заряду на твердофазних електродах. Питання адекватності //Системні технології. Регіональний міжвузівський збірник наукових праць. – Випуск 2 (67). – Дніпропетровськ, 2010. – С. 96-99.
2. Капитонов А.Г. Определение тока коррозии по результатам релаксационных измерений //Системні технології. Регіональний міжвузівський збірник наукових праць. – Випуск 2 (79).–Дніпропетровськ, 2012.–С.57-62.
3. Van Leeuwen H.P., Koojman D.J., Sluyters-Renbach M., Sluyters J.H. Complex plane analysis of single pulse data.// J. Electroanal. Chem.- 1969.- v.23, N 3.- p.475-483.