

连续变化电导池常数法测定电导率的 等效电路分析及应用

胡宪伟, 王兆文, 路贵民, 石忠宁, 曹晓舟, 崔建忠, 赵兴亮

(东北大学 材料电磁过程研究教育部重点实验室, 沈阳 110004)

摘 要: 通过分析所得的交流阻抗谱, 探讨了采用交流阻抗技术使用连续变化电导池常数法测定溶液和熔盐电导率的合理实验条件。通过对交流阻抗等效电路进行分析, 认为实验电路的交流阻抗过程是电化学极化与浓差极化共同控制的过程, 对于溶液来说, 扩散体现出 Warburg 扩散特性, 而熔盐的扩散体现出 Gerischer 特性。采用边连续变化电导池常数公式进行电导率计算时, 对应的电路电阻最好选择对所得的 Nyquist 图拟合分析所得的溶液/熔盐与电极及导线电阻之和。如果考虑拟合误差, 也可以采用读取高频率时电路电阻的方法来进行计算。

关键词: 连续变化电导池常数法; 电导率; 等效电路

中图分类号: TF 821

文献标识码: A

Equivalent circuit analysis and application for electrical conductivity measurement by continuously varying cell constant technique

HU Xian-wei, WANG Zhao-wen, LU Gui-min, SHI Zhong-ning, CAO Xiao-zhou, CUI Jian-zhong, ZHAO Xing-liang

(The Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials, Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

Abstract: The alternating current (AC) impedance spectroscopies of continuously varying cell constant (CVCC) experimental conductivity cell system for solution and melts electrical conductivity measurement were analyzed. The AC impedance rational condition for electrical conductivity measurement by CVCC technique was determined. The AC impedance course of the circuit researched is controlled by both of electrochemical polarization and concentration polarization, Warburg diffusion character is represented for AC impedance diffusion course of solution, meanwhile, the melts concentration polarization impedance is assumed to be Gerischer impedance through equivalent circuit analysis of AC impedance. When the electrical conductivity is calculated by CVCC equation, the best option of the circuit resistance is the sum of solution and melts resistance and electrode and line resistance gained by fitting the equivalent circuit. If fitting error is considered, the circuit high frequency resistance is also a good option.

Key words: continuously varying cell constant technique; electrical conductivity; equivalent circuit

电导率是反映溶液和熔盐物理化学性质的重要参数, 对熔盐电导率的研究具有重要的理论和实际意义。

在溶液和熔盐电导率测定的传统方法中^[1-2], 电导池常数是固定的, 导线和电极电阻以及极化电阻的去除步骤使得电导率的测定很繁琐^[3]。

WANG 等^[4-5]发明了一种采用长度连续变化的毛细管电导池测量熔盐或溶液电导率的方法, 称为连续变化电导池常数法(Continuously vary cell constant, CVCC) 将其应用于铝电解体系熔盐电导率的研究。

CVCC 法的原理是^[4]: 对于一个固定的电路和固

定的施加频率, 电路中总电阻的变化与电导池常数的变化是呈线性关系的, 线性系数是关于溶液或熔盐电导率的一个常数, 电导池常数的变化是由电导池长度的变化所引起, 可以得到:

$$\gamma = \frac{1}{A \left(\frac{dZ'}{dL} \right)} \quad (1)$$

式中 γ 为溶液或熔盐的电导率; A 为电导池的内截面积; Z' 为电路中的总电阻; L 为电导池的长度。式中的 A 需要通过测定分析标准熔盐或溶液的 dZ'/dL 值来标定。

WANG 等^[6]和 KIM 等^[7-8]采用同样的电导率测定原理分别测定了含 Al_4C_3 的冰晶石系和碱土金属氟化物熔盐电导率。王兆文等^[3]对 CVCC 法测定铝电解体系熔盐的电导率进行了应用研究, KAN 等^[9-10]和 HU 等^[11]使用该方法测定了冰晶石系多元熔盐以及钽电解体系熔盐的电导率。

WANG 等^[4]认为, 对于 CVCC 法来说, 当改变电导池长度时, 电路体系中只有熔盐电阻是呈线性变化的, 这种观点是基于电路中总阻抗的实部由熔盐电阻、导线及电极电阻和极化电阻串联而成的, KIM 等^[7-8]和王兆文等^[3]也认可这种观点。但是, 这与经典的电化学等效电路有些差别。经典的电化学等效电路认为, 极化阻抗是与双电层电容并联后, 再与熔盐电阻和电极及导线电阻串联; 而极化阻抗通常又包括扩散阻抗和与电化学极化相关的传荷电阻, 其中扩散阻抗根据实际情况不同又分为半无限扩散(Warburg)阻抗、有限层扩散阻抗、阻挡层扩散阻抗和 Gerischer 阻抗等。

本文作者采用交流阻抗谱研究 CVCC 法测定溶液及熔盐电导率的等效电路问题, 并通过考查不同微扰频率下电路阻抗实部的变化情况探讨研究电路的电化学过程, 分析 CVCC 法测定电导率的合理参数选择。

1 KCl 水溶液电导率的测定情况

1.1 实验装置与方法

实验用电导池系统如图 1 所示。实验采用二电极体系, 工作电极为一根位置固定的铂丝, 其下部缠成细柱, 直径约为 3 mm, 参比电极和对电极同为烧杯底部的石墨圆柱, 它们与铂丝外面的细玻璃管组成毛细管电导池, 玻璃管内径为 5 mm 左右, 石墨柱可以随烧杯通过自动升降装置精确地上下移动, 从而与

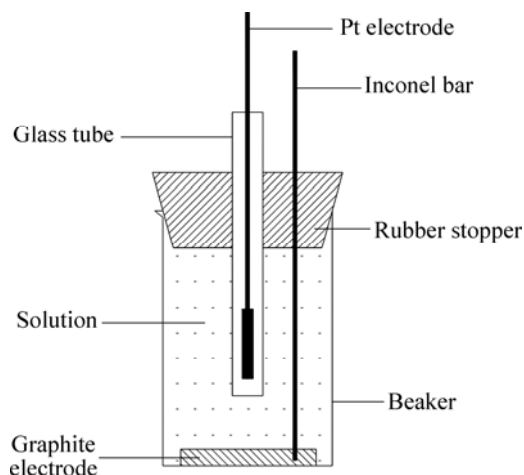


图 1 KCl 水溶液电导池系统装置图

Fig.1 Schematic diagram of conductivity cell system used for KCl solution

铂丝的相对位置发生变化以改变毛细管电导池的长度。

将电路连接到 Autolab PGSTAT30 恒电位仪上, 交流频率信号的施加和阻抗计数由电脑控制来实现。电压微扰为 10 mV, 施加的频率范围为 0.1~100 kHz, 读取其中的 31 个频率所对应的阻抗实部及虚部。

1.2 结果与讨论

1.2.1 施加频率的选择

待测溶液为 1 mol/L KCl 水溶液。对于对电极在一特定位置的电导池, 所测得的典型 Nyquist 图如图 2 所示。

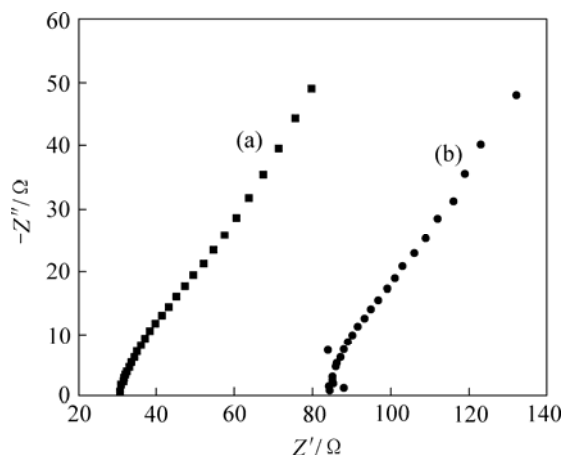


图 2 1 mol/L KCl 水溶液 Nyquist 图

Fig.2 Nyquist plot of 1mol/L KCl solution: (a) Close distance between work electrode and counter electrode; (b) Far distance between work electrode and counter electrode

当工作电极与对电极距离很近时, 如图 2 中的曲线(a), 根据 Nyquist 图形状可以判断出实验的交流阻抗过程是由电化学极化与浓差极化共同控制的, 且扩散体现出 Warburg 扩散特征。

可是, 随着烧杯下降, 工作电极与对电极距离渐远, 所得的 Nyquist 图与所施加的交流频率信号中与高频(大于 10 kHz)相对应的点呈现出不规则性, 如图 2 中曲线(b)所示。考虑到水溶液的电阻相对于熔盐较大, 认为这是由所用导线的承受能力以及电子活动性, 极化性和与偶极子活动相关的一些性质所引起的^[12-14]。但曲线(b)后面的非高频部分又体现出电化学极化与浓差极化共同控制的交流阻抗过程。

1.2.2 等效电路分析及讨论

根据图 2 所示的 Nyquist 图, 可认为实验用电导池系统的交流阻抗等效电路如图 3 所示。

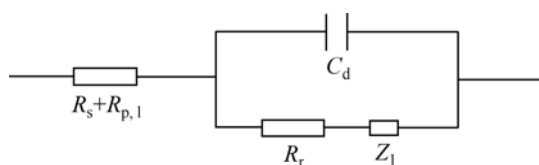


图 3 KCl 水溶液电导池系统的交流阻抗等效电路

Fig.3 AC impedance equivalent circuit of KCl solution conductivity cell system

图 3 中的 R_s , $R_{p,1}$ 分别为水溶液电阻和电极与导线电阻; R_t 为传荷电阻; C_d 为工作电极双电层电容; Z_1 为 Warburg 阻抗, 它在数值上等于 $\sigma[2/(i\omega)]^{1/2}$; σ 为浓差极化中与离子浓度和扩散系数相关的参数, 称为 Warburg 系数; ω 为电路所施加的角频率的值。经推导, 电路电阻部分可以由式(2)表示^[15]:

$$Z' = R_s + R_{p,1} + \frac{R_t + \sigma' \nu^{-1/2}}{(C_d \sigma' \nu^{-1/2} + 1)^2 + \nu^2 C_d^2 (R_t + \sigma' \nu^{-1/2})^2} \quad (2)$$

由此可见, 电路阻抗中电阻部分并非是溶液电阻, 电极与导线电阻以及极化电阻的简单叠加, 而是一个包含 σ 以及 ω 在内的复杂代数式。对所得到的 Nyquist 图进行拟合分析后, 可以得到对电极在每一个特定位置的电导池系统的 $R_s + R_{p,1}$ 。

为了进一步考察 CVCC 法用于水溶液电导率测量的合理性, 将不同频率下整个电路的电阻部分以及对 Nyquist 图进行拟合分析后得到的 $R_s + R_{p,1}$ 对电极移动距离作图(见图 4)。

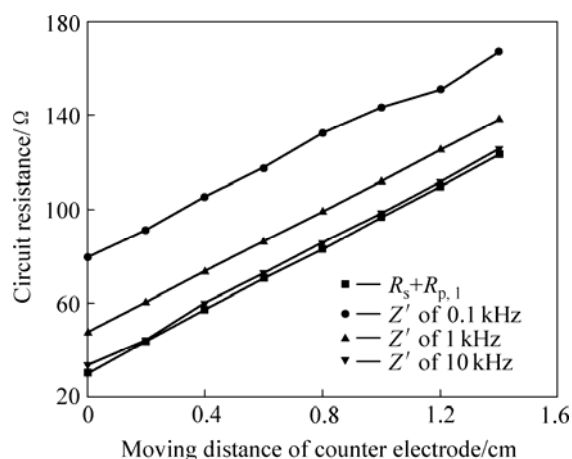


图 4 不同频率下 1 mol/L KCl 水溶液电路 Z' 及电路 $R_s + R_{p,1}$ 与对电极移动距离的关系

Fig.4 Relationship between Z' for different frequencies and $R_s + R_{p,1}$ and moving distance of counter electrode for 1 mol/L KCl solution

由图 4 可以看出, 进行比较的电阻与电导池的长度变化基本上都是呈线性关系, 且其斜率差别不大, 这与上述分析得到的等效电路方程有些不符合。

当移动对电极改变电导池的长度时, $R_s + R_{p,1}$ 是一定呈线性变化的, 而方程(2)右侧第三项又显然与电导池的长度不呈线性关系, 这也可以通过考察其数值与电导池长度的关系来证明(见图 5), 其中式(2)中右侧第三项可以由所测得的 Z' 与拟合所得的 $R_s + R_{p,1}$ 求差求出。

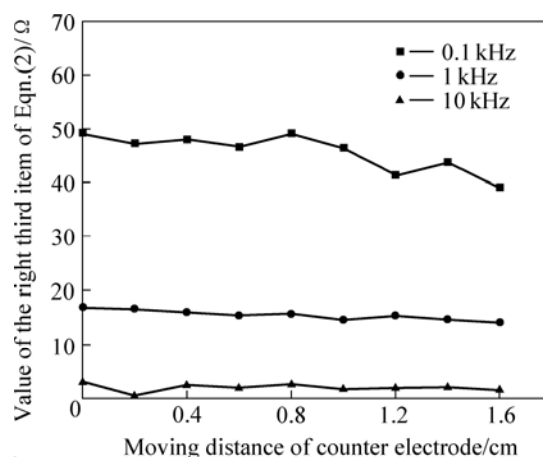


图 5 不同频率下 1 mol/L KCl 水溶液方程(2)右侧第三项对应的电阻与对电极移动距离的关系

Fig.5 Relationship between the right third item of Eqn.(2) and moving distance of counter electrode for 1 mol/L KCl solution under different frequencies

由此, 式(2)中右侧第三项与电导池长度的变化并非呈绝对的线性关系, 因此图 4 中与各施加频率对应的 Z' 与电导池长度变化的线性关系只能认为是近似的, 而只有 $R_s+R_{p,l}$ 关于电导池长度的线性关系才是绝对的。采用最小二乘法对图 4 中的曲线进行线性拟合, 得到的斜率及偏差见表 1。

表 1 图 4 中各曲线斜率及偏差

Table 1 Slope and deviation of curves in Fig.4

Circuit resistance/ Ω	Curve slope/ $(\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$	Deviation/ $(\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$
$R_s+R_{p,l}$	66.200 83	0.175 76
Z' of 0.1 kHz	60.827 50	1.346 99
Z' of 1 kHz	64.623 33	0.130 79
Z' of 10 kHz	66.037 50	0.545 57

由表 1 可知, 虽然各曲线斜率相差不大, 但随着施加频率的增加, 斜率呈增大趋势, 而与拟合的 $R_s+R_{p,l}$ 所对应的曲线的斜率最大; 其实, $R_s+R_{p,l}$ 就是将施加频率外推至无限大时电路的电阻^[16-17]。式(2)右侧第三项对计算结果的影响可以通过表 1 体现出来。

因此, 认为使用 CVCC 法测定溶液电阻率时, 如果采用交流阻抗法读数, 施加的频率不宜超过 10 kHz; 而采用式(1)进行电导率计算时, 对应的 Z' 最好选择对所得的 Nyquist 图拟合分析所得的 $R_s+R_{p,l}$ 。由图 7 可以看出, 方程(2)右侧第三项随频率的增加而减小。由表 1 可以看出, 随着频率的增加, Z' 已经越来越接近于 $R_s+R_{p,l}$, 频率为 10 kHz 时电路的 Z' 已经与 $R_s+R_{p,l}$ 相差很小, 因此, 如果考虑到拟合 $R_s+R_{p,l}$ 时的误差, 也可以采用读取高频率时 Z' 的方法, 由式(1)计算电导率。

2 冰晶石熔盐电导率的测定

2.1 实验装置与方法

所用的实验装置如图 8 所示。采用直径约 5 mm 的 BN 管作为毛细管, 同样采用固定位置、下部缠成直径为 3 mm 柱状的铂丝作为工作电极, 参比电极和对电极为连有导电杆的石墨坩埚, 其内径为 12 mm。Pt-PtRh₁₀ 型热电偶进行测温, 石墨坩埚可以随炉体通过自动升降装置精确地上下移动, 从而与铂丝的相对位置发生变化以改变毛细管电导池的长度。电脑控制

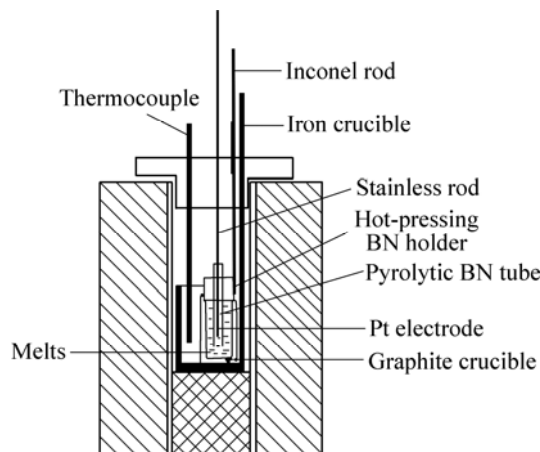


图 6 Na_3AlF_6 熔盐电导池系统装置示意图

Fig.6 Schematic diagram of conductivity cell system used for Na_3AlF_6 melts

Autolab PGSTAT30 恒电位仪(BOOSTER 20A 电流扩展)对电路施加频率并记录数据。

由于熔盐的电导率相对较大, 因此, 可以对电路系统施加高频, 在实验中, 电压微扰为 10 mV, 施加的频率范围为 10~20 000 Hz, 读取其中的 31 个频率所对应的阻抗实部及虚部, 实验温度控制在 1 019 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.2 结果与讨论

对于铂丝在一定位置的电导池系统, 所测得的 Nyquist 图如图 7 所示。

由图 7 可以判断出, 实验交流阻抗过程也是电化学极化与浓差极化共同控制的过程, 而扩散体现出了 Gerischer 特性, 这要比水溶液的交流阻抗过程复杂一些。

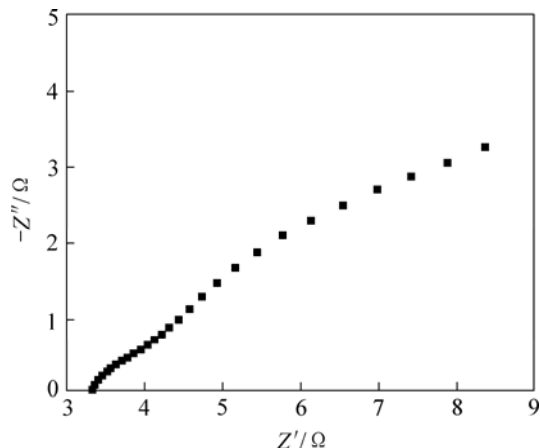


图 7 Na_3AlF_6 熔盐 Nyquist 图

Fig.7 Nyquist plot of Na_3AlF_6 melts

实验用电导池系统的等效电路如图 8 所示。图中 Z_2 为 Gerischer 阻抗, 它等于 $\sigma'[2/(i\omega+k)]^{1/2}$; σ' 为 Warburg 系数; ω 为电路所施加的角频率; k 为扩散速率常数。经推导, 电路电阻部分可以分别由式(3)表示:

$$Z' = R_s + R_{p,l} + \frac{\{(k^2 + \omega^2)^{1/2} + [R_r(k^2 + \omega^2)^{1/2} + (k^2 + \omega^2 + k)^{1/2}\sigma']\}}{\{[R_r(k^2 + \omega^2)^{1/2} + (k^2 + \omega^2 + k)^{1/2}\sigma']^2 + [\omega C_d(k^2 + \omega^2)^{1/2} - (k^2 + \omega^2 - k)^{1/2}\sigma']^2\}} \quad (3)$$

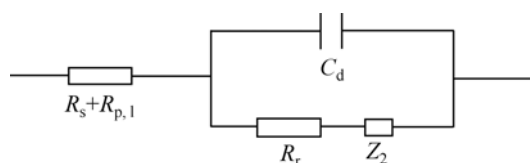


图 8 Na_3AlF_6 熔盐电导池系统的交流阻抗等效电路

Fig.8 AC impedance equivalent circuit of Na_3AlF_6 melts conductivity cell system

由此可见, 电路阻抗中电阻是一个很复杂的代数式。对所得到的 Nyquist 图进行拟合分析后, 同样可以得到对电极在每一个特定位置的电导池系统的 $R_s + R_{p,l}$ 。

将不同频率下整个电路的电阻部分以及对 Nyquist 图进行拟合分析后得到的 $R_s + R_{p,l}$ 对对电极移动距离作图, 见图 9。

由图 9 可以看出, 较高频率所对应的 Z' 及拟合所得的 $R_s + R_{p,l}$ 与电导池的长度变化基本上呈线性关系,

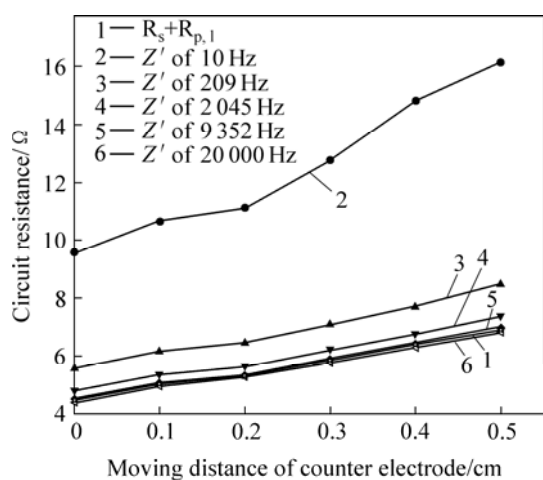


图 9 不同频率下 Na_3AlF_6 熔盐电路 Z' 及电路 $R_s + R_{p,l}$ 与对电极移动距离的关系

Fig.9 Relationship between Z' and $R_s + R_{p,l}$ and moving distance of counter electrode of Na_3AlF_6 melts under different frequencies

但施加频率 10 Hz 所对应的 Z' 与电导池的长度变化的线性关系很不明显, 且其对应曲线的斜率较其他曲线有很大变化, 认为低频时方程(3)右侧的第三项关于电导池长度变化的非线性对实验结果的分析产生了很大的影响。采用最小二乘法对图 9 中的曲线进行线性拟合, 得到的斜率及偏差如表 2 所示。

表 2 图 9 中各曲线斜率及偏差值

Table 2 Slope and deviation of curves in Fig.9

Resistance/ Ω	Curve slope/ $(\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$	Deviation/ $(\Omega \cdot \text{cm}^{-1})$
$R_s + R_{p,l}$	4.699 14	0.220 78
Z' of 10 Hz	13.433 29	1.215 56
Z' of 209 Hz	5.636 89	0.347 38
Z' of 2 045 Hz	5.049 34	0.227 84
Z' of 9 352 Hz	4.793 66	0.221 00
Z' of 20 000 Hz	4.717 86	0.168 72

由表 2 可知, 图 9 中除了施加频率 10 Hz 对应的曲线斜率明显较大外, 其余各曲线斜率相差不大, 且随着施加频率的增加, 斜率呈减小趋势, 与拟合的 $R_s + R_{p,l}$ 所对应的曲线的斜率最小, 这与溶液情况正好相反。

因此, 认为使用 CVCC 法测定熔盐电阻率并采用交流阻抗法读数, 采用式(1)计算电导率时, 对应的 Z' 最好选择对所得的 Nyquist 图拟合分析所得的 $R_s + R_{p,l}$ 。由表 1 也可以看出, 随着频率增加, Z' 已经越来越接近于 $R_s + R_{p,l}$, 如果考虑到拟合 $R_s + R_{p,l}$ 时的误差, 也可以采用读取高频率时 Z' 的方法来进行电导率的计算。

3 结论

1) 使用 CVCC 法测定溶液及熔盐电阻率时, 电路的交流阻抗过程是电化学极化与浓差极化共同控制的过程, 对于溶液来说, 扩散体现出了 Warburg 扩散特性, 而熔盐的扩散体现出 Gerischer 特性。

2) 对于溶液电导率的交流阻抗测量施加的频率不宜超过 10 kHz。使用 CVCC 法测定溶液及熔盐电阻率, 当频率足够高时, 不同频率对应的电路中的电阻部分 Z' 与电导池的长度变化呈近似线性关系, Z' 与电导池的长度变化曲线斜率差别不大。

3) 采用式 CVCC 法进行电导率计算时, 对应的 Z' 最好选择对所得的 Nyquist 图拟合分析所得的 $R_s + R_{p,l}$ 。如果考虑到拟合 $R_s + R_{p,l}$ 时的误差, 也可以采用读取高

频率时 Z' 的方法来进行电导率的计算。

REFERENCES

- [1] 鲁雄刚, 李福荣, 李丽芬, 周国治. 交流阻抗谱在炉渣电导率测定中的应用[J]. 中国有色金属学报, 2000, 10(3): 437-439.
LU Xiong-gang, LI Fu-shen, LI Li-fen, ZHOU Guo-zhi. Application of AC impedance for measuring resistance of slag[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2000, 10(3): 437-439.
- [2] 李运刚, 翟玉春, 王娜, 梁精龙. 熔盐体系的电导率[J]. 中国有色金属学报, 2005, 15(7): 1139-1144.
LI Yun-gang, ZHAI Yu-chun, WANG Na, LIANG Jing-long. Conductivity of $\text{Na}_2\text{WO}_4\text{-ZnO-WO}_3$ molten salt system[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2005, 15(7): 1139-1144.
- [3] 王兆文, 胡宪伟, 高炳亮, 石忠宁. CVCC 法测定冰晶石系熔盐电导率的应用研究[J]. 东北大学学报(自然科学版), 2006, 27(7): 786-789.
WANG Zhao-wen, HU Xian-wei, GAO Bing-liang, SHI Zhong-ning. Study on application of measuring conductivity of cryolite-based melts by CVCC technique[J]. Journal of Northeastern University (Natural Science), 2006, 27(7): 786-789.
- [4] WANG X W, RAY D P, ALTON T T. Electrical conductivity of cryolitic melts[C]//Light Metals 1992. Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 1991: 481-488.
- [5] WANG X W, RAY D P, ALTON T T. A multiple regression equation for the electrical conductivity of cryolitic melts[C]//Light Metals 1993. Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 1992: 247-255.
- [6] WANG L M, ALTON T T, NOLAN E R. The electrical conductivity of cryolitic melts containing aluminum carbide[C]//Light Metals 1994. Warrendale: Minerals, Metals & Materials Soc, 1994: 177-185.
- [7] KIM K B, SADOWAY D R. Electrical conductivity measurements of molten alkaline-earth fluoride[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139(4): 1027-1033.
- [8] KIM K B, SADOWAY D R. Electrical conductivity measurements of binary solutions of molten alkaline-earth fluorides[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139(8): 2128-2133.
- [9] KAN Hong-min, WANG Zhao-wen, BAN Yun-gang, SHI Zhong-ning, QIU Zhu-xian. Electrical conductivity of $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CaF}_2\text{-LiF}$ (NaCl) system electrolyte[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2007, 17(1): 181-186.
- [10] KAN H M, WANG Z W, SHI Z N, BAN Y G, CAO X Z, YANG S H, QIU Z X. Liquidus temperature, density and electrical conductivity of low temperature electrolyte for aluminum electrolysis[C]//Light Metals 2007. Orlando: Minerals, Metals & Materials Soc, 2007: 531-535.
- [11] HU X W, WANG Z W, SHI Z N, GAO B L, LU G M, CUI J Z, CAO X Z, ZHANG B. Electrical conductivity and Nd solubility of $\text{NdF}_3\text{-LiF-Nd}_2\text{O}_3$ melts[C]//Characterization of Minerals, Metals and Materials. Orlando: Minerals, Metals & Materials Soc, 2007: 79-82.
- [12] HILLS G L, DJORDJEVIC S. Electrode polarization in conductance measurements, with special reference to molten salt systems[J]. Electrochimica Acta, 1968, 13(7): 1721-1726.
- [13] ROBBINS G D. Measurement of electrical conductivity in molten fluorides: a survey[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1969, 116(6): 813-817.
- [14] TOMKINS R P, JANZ G J, ANDALRAFT E. The polarization in conductance measurements[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1970, 117(7): 906-907.
- [15] 刘永辉. 电化学测试技术[M]. 北京: 北京航空学院出版社, 1987: 185-187.
LIU Yong-hui. Electrochemical measuring technique[M]. Beijing: Beihang University Press, 1987: 185-187.
- [16] FELLNER P, MIDTLYNG S, STERTEN A, THONSTAD J. Electrical conductivity of low melting baths for aluminum electrolysis: the system $\text{Na}_3\text{AlF}_6\text{-Li}_3\text{AlF}_6\text{-AlF}_3$ and influence of additions of Al_2O_3 , CaF_2 , and MgF_2 [J]. Journal of Applied Electrochemistry, 1999, 23(1): 78-81.
- [17] JAN H, JOMAR T. Electrical conductivity of low-melting electrolytes for aluminium smelting[J]. Electrochimica Acta, 2004, 49(28): 5111-5114.

(编辑 李艳红)