

# 高参比电压高槽压恒电位仪\*

卓向东 林仲华

(厦门大学)

## 摘 要

本文报导参比电压、电解池槽压均可达到±100V的恒电位仪/恒电流仪的研制和应用。介绍以通用集成运算放大器构成高压放大电路及高摆幅电压跟随器的原理和电路。给出了实际测试结果并介绍扩展美国 PARC 公司的 173 恒电位仪的参比电压控制范围的方法。

## 一、引 言

恒电位仪/恒电流仪是电化学研究中的重要设备。

在一些电化学体系的研究中,至少在如下两种情况下迫切需要高压恒电位仪:第一,耐蚀金属(一般为贵金属,如钛)钝化膜的研究。这些钝化膜往往要很高的电极电位下才破裂。第二,研究有机等非水介质体系的电化学行为。水溶液体系由于受到氢、氧析出的影响,使测量过程的可控电位范围较窄(±3V)。然而在有些非水体系中不受此限制,控电位范围可达几十伏,甚至上百伏。目前国内市场上的恒电位仪均只有一、二十伏的槽压,参比电压只能控制在±5V以内。美国 PARC 公司的 173 和 273 恒电位仪,虽然可控制±100V槽压,但参比电压也只能控制在±5V以内(参比电极的电压跟随器只有±11V的跟随范围)。为此,我们研制了电解池槽控制电压及参比电极电压均可达±100伏的,具有微计算机接口的高压恒电位仪。

## 二、仪器原理

高压恒电位仪控制原理与一般恒电位仪相同<sup>(1,2,3)</sup>,其方框图见图1。其中 $K_1$ 为预控/极化开关, $K_2$ 为恒电位/恒电流选择开关, $R_s$ 为量程电阻。它与一般恒电位仪的主要区别在于 $A_1$ 、 $A_2$ 两个放大器。

$A_1$ 为主放大器,它决定了恒电位仪的输出电流,可控制电解槽压的大小。其构成原理见图2。 $T_1$ 、 $T_2$ 具有双重作用:首先,它与集成运算放大器输出级的互补推挽三极管组成一个共发——共基电路,既传递了放大信号又提供了一个附加的放大级增益;其次,控制供给运算放大器的电源电压。提供给运算放大器的正电压为:

$$V^+ = R_4(+V_{CC})/(R_3 + R_4) - 0.7$$

负电压为:

$$V^- = R_6(-V_{CC})/R_6 + R_7 + 0.7$$

其数值大约为±14.3V。当 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_6$ 、 $R_7$ 一经确定,运算放大器就能在它提供的电源电压下工

\* 先后参加本仪器研制和实验工作的还有:博士生罗瑾、硕士研究生陈坤尧,88级本科生管立吉同学。  
1991年1月10日收到 5月2日收到修改稿

作。图中  $T_3, T_4$  组成一个 PNP 型达林顿管,  $T_5, T_6$  组成一个 NPN 型达林顿管。这一对互补达林顿管组成主放大器的输出级, 决定了恒电位仪的输出电流的能力。所有的三极管 ( $T_{1-6}$ ) 的  $BV_{\infty}$  (集电极-发射极开路击穿电压) 必须大于所提供的电源电压  $V^+, V^-$  绝对值之和。由于功率输出级比运算放大器的频率响应宽, 电容  $C$  可保证输出级频率截止特性和运算放大器相同。

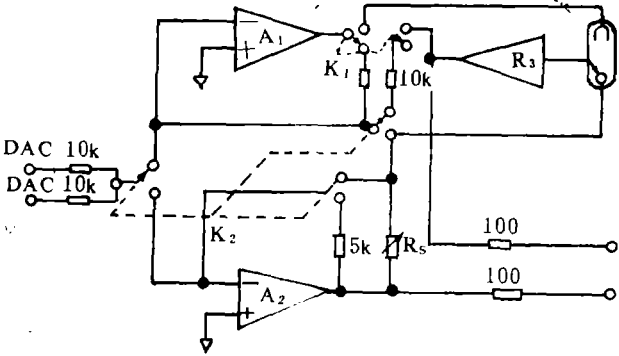


Fig. 1 Block diagram of potentiostat/galvanostat with high reference electrode potential and high cell voltage.

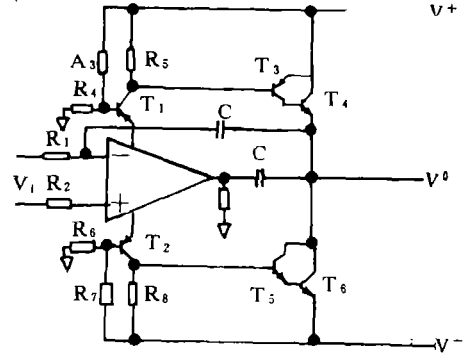


Fig. 2 Schematic diagram of the high voltage amplifier.

$A_2$  为电流/电压转换放大器, 它不要求有很高的输出电压, 一般要求在  $\pm 5V$  以下, 不会超过通用运算放大器的输出范围。但要求有与极化电流(即主放大器约输出电流)相适应的电流输出能力。

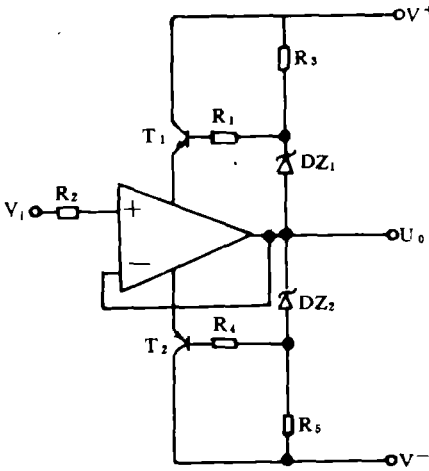


Fig. 3 Schematic diagram of the big swing voltage follower.

$A_3$  为高电压跟随器, 其原理见图 3。图中运算放大器的输出端, 直接引到运算放大器的负输入端, 其电压增益为 1, 是一理想的电压跟随器。它的正电源通过稳压管  $DZ_1$ 、三极管  $T_1, R_3$  供给, 比输出电压  $U$ 。大约高 15 伏; 负电源通过稳压管  $DZ_2$ 、三极管  $T_2, R_5$  供给, 比输出电压  $U$ 。大约低 15 伏。当输入电压改变时运算放大器的输出就随着变化, 运算放大器的电源电压也随着浮动, 而  $(V^+ - V^-)$  却一直稳定在 30 伏以内。因此, 运算放大器的电压跟随范围仅受电源电压和三极管  $T_1, T_2$  的  $BV_{\infty}$  的限制。按本电路所给的参数, 输入输出的电压范围可达  $\pm 100$  伏。电路的输入阻抗, 频率特性以及最大输出电流与运算放大器的特性相同。

微计算机控制的接口和控制方法参见文献 [2, 3]。

利用上述的高电压跟随器还成功地对美国 PARC 公司的 173 恒电位仪的参比电压控制范围进行扩展。其接法见图 4、图中的  $A_3$  即图 3 的高电压跟随器。扩展的参比电极电压由下式给出:

$$V_r = (1 + R_1/R_2) \times V_{ref}$$

式中  $V_{ref}$  为原恒电位仪设置的参比电极电压值,  $V_r$  为扩展后的参比电极电压值。

### 三、应用

本系统仪器完成后,首先应用于金属钝化膜的研究。由于耐点蚀的金属的钝化膜的破裂需在较高的电极电位下进行,采用一般恒电位仪无法研究其破裂行为,而用本文介绍的高压恒电位仪,则可以完满地解决这个问题。

钛是一种典型的钝金属,通常情况下,它的表面生成一层致密的氧化膜,从而使钛很耐腐蚀。但钛表面的氧化膜还不如铝、镍的膜稳定。在阳极氧化的过程中,正向扫描到一定电位,膜破裂,大量的氧析出,在氧放出的瞬间,膜生长电流效率会突然降低,在伏安图上出现一个电流突然增大的峰。反向扫描后,膜处于亚稳态,电流减少,但当反向扫描到一临界电位,膜裂纹穿透钛金属基体,伏安图上再次出现电流峰,接着因钛金属表面新的氧化层的生长,破裂的膜得以修复,电流又减少。

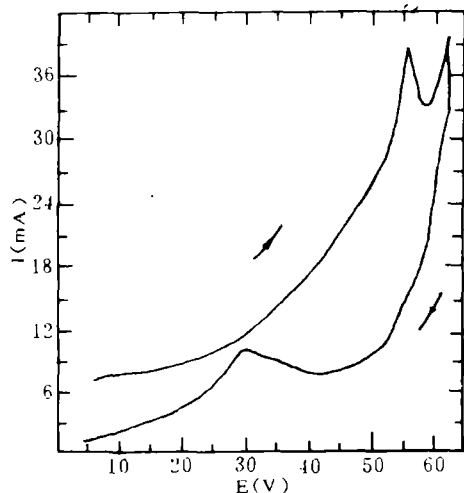


Fig. 5 Cyclic voltammogram for a titanium electrode in 1mol/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 1.2V/s.

的钝化膜完全破裂而又生成一层新的氧化物所致。根据该实验现象,可以推测反应机理,可参阅文献〔7〕。

### 参考文献

- (1) 田昭武著, 电化学研究方法, 科学出版社, 1984年, 3月, P. 345~371
- (2) 田昭武等 编著, 电化学实验方法进展, 厦门大学出版社, 1988年, P. 247~305
- (3) 卓向东、林元、郑智敏、吴辉煌, 现代电镀, 1986年第二期, P. 13~17
- (4) 李清泉、黄冒宁编著, 集成运算放大器原理和应用, 科学出版社, 1980年, P. 145~146
- (5) 吕光平、徐笑貌, 集成电路应用 500 例, 人民邮电出版社, 1983年, 2月, P. 340
- (6) David, stant, Handbook of Operational Amplifier Circuit Design, Milton Kaufman, New York, P. 258, (1976)
- (7) McAleer, J. F., and Peter, L. M., J. Electrochem. Soc., 129, 1252(1982)

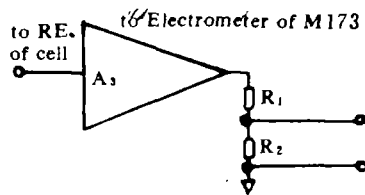


Fig. 4 Reference electrode potential expander for PARC Model 173 Potentionstat/Galvanostat.

本实验就是基于这个原理来研究金属钛表面的电化学行为,并验证仪器的可靠性。

采用铂电极为辅助电极,甘汞电极为参比电极、钛电极为研究电极, 1mol/L 的硫酸溶液为电解质溶液, 电位扫描速度在 1.2V/s, 其实验条件及操作步骤可参阅文献〔7〕。

循环伏安实验结果见图 5,是在高压恒电位仪控制下由函数记录仪记录的。在图中可以看出,正扫描时大约在 25V 电流显著增大,在接近 55V 时出现一电流峰,这时金属钛表面的钝化膜开始破裂同时有氧气放出,膜增长的电流效率突然下降。在以后的扫描过程中,可以看到钛表面不断有少量气泡冒出。在回扫过程中,大约在 30 伏又出现一电流峰,这是金属钛表面的

# A POTENTIostat/GALVANostat WITH HIGH REFERENCE ELECTRODE POTENTIAL AND HIGH CELL VOLTAGE

*Zhuo Xiangdong and Lin Zhonghua*  
(*Xiamen University*)

## Abstract

In this paper the development and applications of a potentiationstat/galvanostat with high reference electrode potential ( $\pm 100\text{V}$ ) and high cell voltage ( $\pm 100\text{V}$ ) are described. The principles and circuit diagrams of the high voltage amplifier as well as the big swing voltage follower using general purpose IC operational amplifiers are presented. The method of expanding the range of reference electrode potential for PARC potentiostat of model 173 is shown, and the testing results are given.