

Fe/ HCl 体系中缓蚀剂吸脱附诱导的电流/ 电位振荡

江俊伟 汪的华 甘复兴

(1. 武汉大学,资源与环境科学学院 武汉 430072; 2 金属腐蚀与防护国家重点实验室)

摘要 研究了 HCl 介质中活性电位区有机缓蚀剂在 Fe 电极表面吸脱附诱导产生的电化学振荡现象,及缓蚀剂浓度、电极电位和溶液搅拌等因素对振荡行为的影响.结果表明,在 HCl 介质中 Fe 电极的活性电位区同样得到了规整的电流振荡波,但相同条件下的振荡行为要弱于 H₂SO₄ 介质中.随缓蚀剂浓度升高,振荡波的周期变长,振荡减弱;由阴极到阳极,电流振荡波形不同,周期也有所增长;搅拌对电流振荡无明显影响.同时报道了该缓蚀体系中恒电流电位振荡的新现象.

关键词 缓蚀剂 Fe 电极 吸脱附 电化学振荡

中图分类号 174.4 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2002)02-0089-03

CURRENT/ POTENTIAL OSCILLATIONS INDUCED BY ADSORPTION AND DESORPTION OF INHIBITOR IN Fe/ HCl MEDIUM

J IAN G J unwei , WANG D ihua , GAN F uxing

(1. Wuhan University, The College of Resource and Environmental Science, Wuhan 430072;

2. State Key Laboratory for Corrosion and Protection, Shenyang 110016)

ABSTRACT Electrochemical oscillations in HCl medium induced by the adsorption and desorption of the organic inhibitor on a rotating iron electrode in the active potential region of iron are observed and investigated. The effects of the inhibitor concentration, potential and stirring on the oscillation are studied. The results show that in the HCl medium the regular current oscillation waves are measured in the active potential region of iron electrode too, however the oscillations are feeble than those in the H₂SO₄ medium; The higher the concentration of the organic inhibitor, the longer the period is and the feeble the oscillations is; With the increase of the potential from cathode to anode, the oscillation waveform is changed and the period becomes longer; Furthermore, the stirring doesn't influence the electrochemical oscillation obviously. At the same time, a new potential oscillation is observed in the system.

KEY WORDS inhibitor, iron electrode, adsorption and desorption, electrochemical oscillation

电化学振荡是远离平衡的电化学体系中的一种自组织现象^[1],一般按发生振荡的外控电化学参量的不同可分为恒电位电流振荡和恒电流电位振荡,近些年来,电化学电流/ 电位振荡,尤其是有关 Fe、Cu 等金属阳极溶解过程中的电化学振荡引起了人们浓厚的兴趣^[2,3],此类振荡主要发生在电极阳极过程的活化-钝化过渡区,多数学者认为,它是由于金属阳极溶解过程中难溶性盐膜的生成和溶解所造成^[4,5].我们以前的工作发现在 Fe/ H₂SO₄ 体系的活

性电位区,可由缓蚀剂吸脱附诱导产生恒电位电流振荡现象^[6].初步研究表明,这是缓蚀剂在电极表面吸附所产生的一种不稳定的状态,可能是由于缓蚀剂的吸脱附和电极过程耦合而产生^[7].为大家所熟知的是,各种含 N 有机缓蚀剂(如各种胺和含氮杂环化合物)在 HCl 介质中的缓蚀效果常常优于在 H₂SO₄ 中,这可能是由于有机缓蚀剂与 Cl⁻ 在 Fe 电极上发生联合吸附,从而增大了吸附覆盖度,并提高了吸附层的稳定性的缘故^[7].为了进一步认识这种新的振荡现象的普遍性及产生机理,本文研究了含有有机缓蚀剂的 HCl 介质中 Fe 电极的活性电位区的电化学振荡,并考察了缓蚀剂浓度、电极电位和溶液搅拌等因素对振荡行为的影响.

收到初稿:2001-03-14;收到修改稿:2001-04-21

作者简介:江俊伟,男,1976 年生,硕士

Tel: 027-87682513 E-mail: junweij@hotmail.com

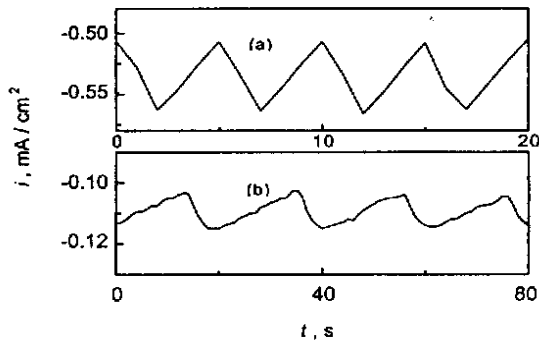


Fig. 1 Current oscillations of Fe RDE in different media at -0.58 V ($\nu = 3600$)

- (a) $0.5 \text{ mmol/L H}_2\text{SO}_4 + 2 \times 10^{-4} \text{ mol/L PAP}$
 (b) $1.0 \text{ mmol/L HCl} + 2 \times 10^{-4} \text{ mol/L PAP}$

1 实验方法

工作电极为 Fe 圆盘电极,面积为 0.2 cm^2 ,实验前依次用 $0^\# \sim 6^\#$ 金相砂纸逐级打磨至镜面,依次用无水乙醇,二次蒸馏水清洗,以饱和甘汞电极作为参比电极,Pt 片为辅助电极,用 PAPC M352 腐蚀测量系统中的计时电流法测量电流-时间曲线.用其中的计时电位法恒电流测量电位-时间曲线.实验试剂 HCl、 H_2SO_4 均为优级纯,缓蚀剂 PAP(- 苯胺基苯丙酮)为本实验室合成.实验中电解液通高纯 N_2 去 O_2 ,实验温度为 $(35 \pm 0.5)^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 HCl 与 H_2SO_4 中振荡行为的比较

图 1a, b 分别是在含有缓蚀剂 PAP 的 H_2SO_4 和 HCl 介质中将 Fe 电极电位阶跃至 -0.58 V 时测得的电流振荡波.由图可见,实验条件下,在 HCl 介质中也可由缓蚀剂的吸脱附诱导产生电流的周期振荡,只是在 Fe/ $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{PAP}$ 体系中振荡周期为 5.0 s ,振幅为 $60 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,而在 Fe/ HCl + PAP 体系中,周期明显变长,振幅大幅度降低,分别为 21 s , $12 \mu\text{A}/\text{cm}^2$,振荡减弱.实验测得 2 种介质中 PAP 的缓蚀效率分别为 67% 和 88% ,表明 HCl 介质中 PAP 与 Cl^- 的联合吸附产生了协同缓蚀作用,提高吸附的覆盖度的同时,也增强了吸附层的稳定性.

2.2 缓蚀剂浓度的影响

图 2 示出了在含不同浓度 PAP 的 HCl 溶液中将 Fe 电极电位由开路电位阶跃至 -0.58 V 的电流振荡波形,由图可见随着 PAP 浓度的增加,周期变

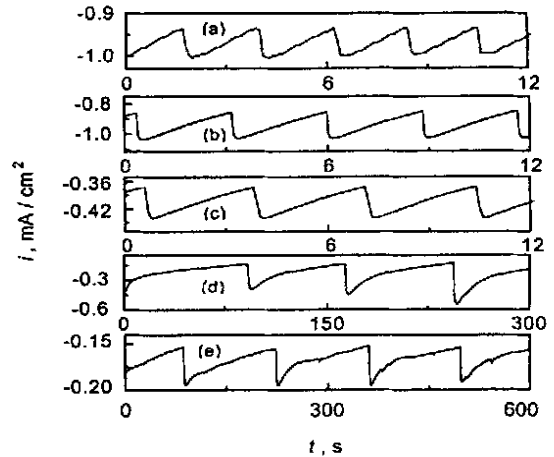


Fig. 2 Current oscillations of Fe RDE in $1.0 \text{ mol/L HCl} + x \text{ mol/L PAP}$ at -0.56 V

- (a) $x = 1 \times 10^{-5}$ (b) $x = 5 \times 10^{-5}$ (c) $x = 1 \times 10^{-4}$
 (d) $x = 5 \times 10^{-4}$ (e) $x = 1 \times 10^{-3}$

长,表明随 PAP 浓度的增大,振荡有减弱趋势.这是由于随着 PAP 浓度的增加,PAP 在 Fe 电极表面的覆盖度增加,同时 PAP 与 Cl^- 产生的联合吸附层可能由重叠吸附模式逐渐转变为交错吸附,吸附层更致密,稳定性更高,对电流振荡的抑制作用更明显.

2.3 电极电位的影响

图 3 是在 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L PAP} + 1.0 \text{ mol/L HCl}$ 介质中将 Fe 电极电位阶跃到不同电位时测得

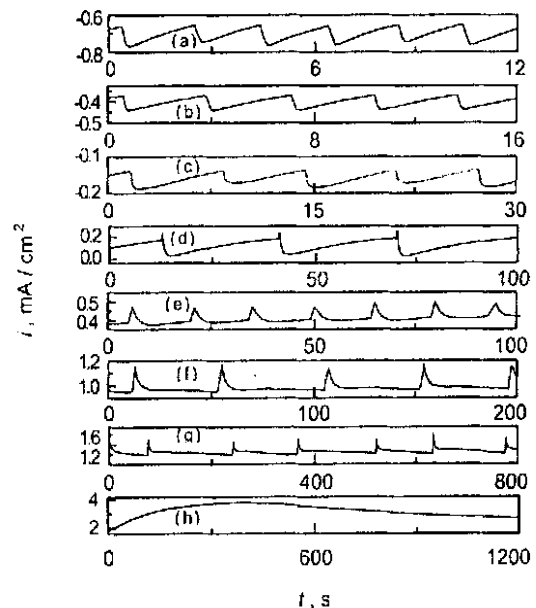


Fig. 3 Current oscillations of Fe RDE in $1.0 \text{ mol/L HCl} + x \text{ mol/L PAP}$ at different potentials

- (a) -0.58 V (b) -0.56 V (c) -0.54 V
 (d) -0.52 V (e) -0.50 V (f) -0.48 V
 (g) -0.46 V (h) -0.42 V

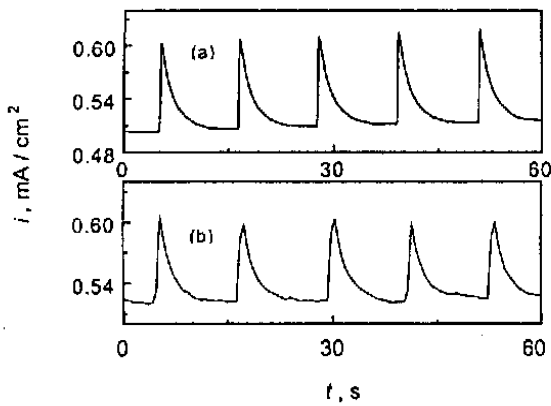


Fig. 4 Current oscillations of Fe RDE in 1.0 mol/L HCl + 1.0×10^{-5} mol/L PAP at -0.50 V stepped from open voltage with different rotating speeds
(a) = 0 (b) = 2400

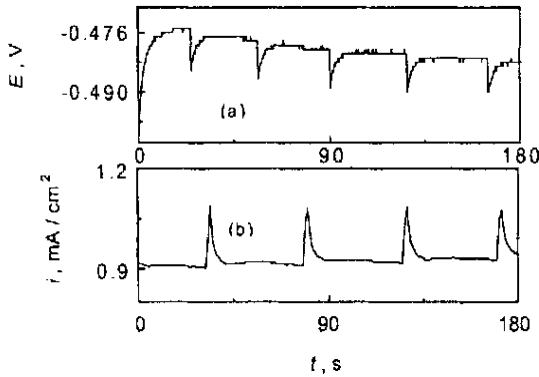


Fig. 5 Voltage and current oscillations of Fe RDE in 1.0 mol/L HCl + 1.0×10^{-4} mol/L PAP ($\omega = 0$)
(a) Voltage oscillation at 1.000 mA/cm
(b) Current oscillation at -0.48 V

的电流振荡曲线, a、b、c 为阴极电流振荡曲线, e、f、g 是阳极电流振荡曲线, 图 d 则是在腐蚀电位附近测到的电流振荡波形. 由图可见, HCl 介质中在 Fe 电极的活性区, 在不同阴、阳极电位下都可由缓蚀剂的吸脱附诱导产生振荡, 只是随电位的变化振荡特征有所不同, 在阴极电流振荡区内, 随着电位的正移, 振荡波形由准正弦波向尖脉冲波过渡, 振荡周期变长, 振荡变小; 在腐蚀电位附近 (-0.52 V), 波形变为尖脉冲; 在较强的阳极极化区为锯齿波. 当电位正移至 -0.42 V 时, 联合吸附层发生了大量的脱附, 阳极电流急剧增大, 在实验时间内无振荡现象发生.

2.4 溶液搅拌的影响

溶液搅拌对振荡行为的影响示于图 4, 发现搅拌对阳极极化区电流振荡的周期、振幅、波形均无明

显影响, 这与 H_2SO_4 介质中有所不同. 一般认为, Cl^- 会参与 Fe 电极的阳极过程, 在阳极极化条件下, 一方面 Cl^- 可经由电迁等过程向电极表面迁移, 另一方面电极表面也存在大量 Cl^- 的吸附, 加之振荡过程中仅发生部分吸附层的吸脱附, 反应所需 Cl^- 可得到迅速补充, 表现为搅拌对实验条件下电流振荡的影响较小.

2.5 缓蚀剂吸脱附诱导的恒电流电位振荡

实验发现, 在 Fe/ HCl + PAP 体系中, 不仅可观察到恒电流振荡, 而且当恒定电流时, 在一定条件下也可得到电位振荡波. 图 5 是在 Fe/ 1.0×10^{-4} mol/L PAP + 1.0 mol/L HCl 体系中的电位振荡与电流振荡的波形, 图 5a 所示的电位振荡波形是在恒电流 1 mA/cm 条件下测得, 所得电位振荡平均周期为 36 s, 平均电位为 -0.484 V, 而图 5b 是在恒电位 -0.48 V 条件下测得的电流振荡波形, 平均电流密度是 1.025 mA/cm, 平均周期为 40 s, 二者无论从振荡波形, 振荡的特征参数如电压, 电流, 波长, 振幅都吻合良好, 这说明了在 Fe 电极表面由缓蚀剂吸脱附诱导产生的电位振荡与电流振荡的一致性. 图 5a 中振荡周期愈来愈接近 40 s, 振荡也渐趋稳定. 由于受到测量仪器检出限的限制, 电位振荡波形有一定的噪音, 但信噪比也达 95% 以上. 有关缓蚀剂吸附诱导的电位振荡尚在进一步研究之中.

3 结论

- 1 在 Fe/ HCl 体系的活性电位区亦可由有机缓蚀剂的吸脱附诱导产生电化学振荡现象.
- 2 HCl 介质中, 随缓蚀剂浓度的增加, 吸附层的稳定性增强, 振荡周期变长.
- 3 随着电极电位的正移, 振荡周期变长, 振荡的波形由准正弦波向尖脉冲波、锯齿波转变. 溶液搅拌对振荡影响甚微.
- 4 在阳极极化区 (-0.48 V), 首次观测到恒电流电位振荡现象, 而且其振荡波型的振荡参数与对应条件下的电流振荡相当吻合.

参考文献:

- [1] Wojtowicz. Modern Aspects of Electrochemistry, New York: Plenum Press, 1972. 47
- [2] Philip Russell, John Newman. J. Electrochem. Soc., 1986, 133 (10): 2093
- [3] Lei Jinglei, Luo Jiuli. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21 (3): 453
- [4] H P Lee, Ken Nobe. J. Electrochem. Soc., 1985, 132 (9): 2159
- [5] H P Lee, Ken Nobe. J. Electrochem. Soc., 1985, 132 (5): 1031
- [6] D H Wang, F X Gan, J Y. Zou. Electrochimica Acta, 1998, 43: 2241
- [7] 汪的华. 武汉: 武汉大学博士学位论文, 1998. 78