

铜在 55% LiBr 溶液中的电势 - pH 图

梁成浩^{1,2}, 黄乃宝¹, 扈显琦¹

1. 大连海事大学 机电材料学院, 大连 116026; 2. 大连理工大学 化工学院, 大连 116012

摘要:根据化学势绘制了室温下在 55% LiBr 溶液中 Cu-Br⁻-H₂O 体系的铜的电势 - pH 图和腐蚀 - 免蚀 - 钝化条件图. 结果表明, 水溶液中 Br⁻ 离子浓度增大后, Cu₂O 的稳定存在区域明显减小, CuBr 的生成电势负移, 溶解电势正移, 且其稳定存在区域明显拓宽, 导致了铜的免蚀和钝化区域的缩小, 腐蚀加剧. 电势 - pH 图的建立对研究高浓度 LiBr 溶液中铜及其合金的腐蚀行为有一定的参考价值.

关键词:铜; 溴化锂; 电势 - pH 图

中图分类号: TG174.42 **文献标识码:** A **文章编号:** 1002-6495(2006)03-0157-04

POTENTIAL-pH DIAGRAM OF COPPER IN 55% LiBr SOLUTION

LIANG Cheng-hao^{1,2}, HUANG Nai-bao¹, HU Xian-qi²

1. Electromechanics & Materials Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian 116026;

2. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116012

ABSTRACT: Potential-pH diagrams with condition figure for corrosion and anti-corrosion, passivity of copper have been established according to the chemical potential of copper in 55% LiBr solution at room temperature. The results indicate that the area of Cu₂O region decreases and formation potential of CuBr moves towards negative while its soluble potential shifts to positive with Br⁻ concentration increasing, which accelerate the corrosion of copper. The potential-pH diagrams will be of avail for studying the corrosion behavior of copper in high temperature and high concentration LiBr solution.

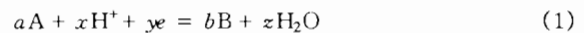
KEY WORDS: copper; LiBr; potential-pH diagram

室温条件下的二元体系电势 - pH 图建立以来, 在冶金、电沉积及腐蚀与防护等领域得到了广泛的应用. 但二元体系电势 - pH 图只是该元素单质、离子、氧化物、氢氧化物和水合离子等之间的平衡, 不包括不溶性盐、络合物等的平衡, 在实际应用中还存在许多局限性, 因而电势 - pH 图逐渐向多元化发展^[1]. 有关铜的电势 - pH 图已报道的有 Cu-Cl-H₂O^[1-3]、Cu-Br⁻-H₂O^[4]、Cu-Cl⁻-BTA-H₂O^[5] 等多元系, 而关于 Cu-Br⁻-H₂O 的电势 - pH 图是依据铜在室温下 1 mol/L NaBr 溶液中的热力学数据绘制. 但未见铜在高浓度 LiBr 溶液中电势 - pH 图的报道. 铜及其铜合金是溴化锂吸收式制冷机换热器的主要材质, 绘制铜在室温条件下高浓度 LiBr 溶液中的电势 - pH 图, 对研究溴冷机中铜及铜合金的电化学反应历程和腐蚀行为有一定的参考意义.

1 电势 - pH 图的绘制

1.1 基本原理

水溶液中的化学反应, 可用方程(1)所示的通式表示.



根据 Nernst 方程, 平衡电势为:

$$E_T = E_T^\ominus - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_B^b \cdot a_{H_2O}^z}{a_A^a \cdot a_{H^+}^x} \quad (2)$$

$$E_T = E_T^\ominus - \frac{2.303RT}{nF} \text{pH} - \frac{2.303RT}{nF} \lg \frac{a_B^b}{a_A^a} \quad (3)$$

$$\Delta G_T^\ominus = -RT \ln K = -nFE_T^\ominus \quad (4)$$

只要知道 ΔG_T^\ominus 、K 或 E_T^\ominus 中的一个值, 即可计算出 E_T -pH 间的关系, 从而绘制出该温度下的电势 - pH 图.

对于标准状态, 只要查找所需物质的热力学数据 ΔG_T^\ominus 、K 或 E_T^\ominus 中的任何一个值, 便可计算出 E_T -pH 间的关系; 对非标准态, 则根据标准态时的热力学数据, 依据式(5) 计算其化学势, 从而得到 E_T -pH 间的表达式, 绘制出实际体系的电势 - pH 图.

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a \quad (5)$$

1.2 室温 55% LiBr 溶液中铜的电势 - pH 图的绘制

溶液中总离子浓度大于 4 mol/L ~ 5 mol/L 时, 必须考虑水活度的影响^[6]. 压力不大时, 计算公式式(6).

$$a = \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^\ominus} \quad (6)$$

式中: $P_{H_2O}^\ominus$ 为纯水的蒸汽压, P_{H_2O} 为溶液上部水的分压. 本文

收稿日期: 2004-11-21 初稿; 2005-03-03 修改稿

作者简介: 梁成浩(1951-), 男, 教授, 博士生导师. 主要从事材料的腐蚀与防护技术研究.

Tel: 0411-84727989 E-mail: liangch@newmail.dlmu.edu.cn

为室温时 55% LiBr 溶液上部水的分压,可在文献^[7]中查到。

绘制铜在 55% LiBr (10.24 mol/L) 溶液中的电势 - pH 图时,进行以下假设:

1. LiBr 在溶液中不存在 Br⁻ 离子的缔合;
2. LiBr 加入到水中后只对水的化学势有影响,不影响其它离子的标准化学势;
3. Br⁻ 离子络合物仅考虑 CuBr⁻ 一种;
4. 固体物质仅考虑 Cu、Cu₂O、CuO 和 CuBr,不考虑 Cu(OH)、Cu(OH)₂、Cu₂O₃ 等。

Br⁻ 的化学势按(5)式计算,高浓度 LiBr 溶液的活度系数数据来源于文献^[8]。铜在 55% LiBr 溶液中各组分的热力学数据如表 1 所示,可能发生的化学反应和电化学反应示于表 2。根据表 2 得到的电势与 pH 值之间的表达式绘制铜在 55% LiBr 溶液中的电势 - pH 图和铜在 55% LiBr 溶液中的

理论腐蚀 - 免蚀 - 钝化条件图,结果见图 1 和图 2。

2 结果与讨论

将本文得到的电势 - pH 图与铜在水溶液中^[1]和 1 mol/L NaBr 溶液中^[4]的电势 - pH 图(见图 3 和图 4)进行比较,发现水溶液中 Br⁻ 离子浓度增大时,Cu₂O 只能在高 pH 值和低电势下才能稳定存在,稳定存在的区域明显减小,而 CuBr 的形成电势负移、溶解电势正移,其稳定存在区域则显著拓宽。CuBr 虽为不溶性化合物,其稳定存在区域的拓宽看似扩大了铜的钝化区区间,但 CuBr 与铜表面的结合力较差,极易从铜表面脱落,对基体金属没有保护作用^[10],实质上扩大了铜的腐蚀区域。作者的实验结果^[11,12]亦证实,随 LiBr 浓度的增大,铜的腐蚀速率急剧增大,两者的结果相吻合。

Table 1 data of free energy at 25°C

species	state	G, kJ/mol	species	state	G, kJ/mol	species	state	G, kJ/mol
H ⁺	aq	0	¹ Br ⁻	aq	-85.925	H ₂	g	0
¹ H ₂ O	l	-242.307	² CuBr ₂ ⁻	aq	-189.12	O ₂	g	0
OH ⁻	aq	-157.293	Cu	S	0			
Cu ⁺	aq	50.3	Cu ₂ O	S	-148.1			
Cu ²⁺	aq	65.7	CuO	S	-134			
HcuO ₂ ⁻	aq	-258.9	CuBr	S	-101			
CuO ₂ ²⁻	aq	-183.9						

Remark: 1 - Results of calculation; 2 - Cited from reference[6]; Other data cited from reference[9]; aq-aqua, l-liquid, s-solid

Table 2 Electrode reaction and equation of potential or pH values

electrode reaction	equation of pH or potential relating to pH
1. Cu ²⁺ + 2H ₂ O = HCuO ₂ ⁻ + 3H ⁺	lg[a(HCuO ₂ ⁻)/a(Cu ²⁺)] = 3pH - 29.827
2. Cu ²⁺ + 2H ₂ O = CuO ₂ ²⁻ + 4H ⁺	lg[a(CuO ₂ ²⁻)/a(Cu ²⁺)] = 4pH - 42.965
3. HCuO ₂ ⁻ = CuO ₂ ²⁻ + H ⁺	lg[a(CuO ₂ ²⁻)/a(HCuO ₂ ⁻)] = pH - 13.138
4. Cu ⁺ = Cu ²⁺ + e	E = 0.160 + 0.0592lg[a(Cu ²⁺)/a(Cu ⁺)]
5. Cu ⁺ + 2H ₂ O = HCuO ₂ ⁻ + 3H ⁺ + e	E = 1.924 - 0.1776pH + 0.0592lg[a(HCuO ₂ ⁻)/a(Cu ⁺)]
6. Cu ²⁺ + 2H ₂ O = CuO ₂ ²⁻ + 4H ⁺ + e	E = 2.701 - 0.2368pH + 0.0592lg[a(CuO ₂ ²⁻)/a(Cu ²⁺)]
7. 2Cu + H ₂ O = Cu ₂ O + 2H ⁺ + 2e	E = 0.515 - 0.0592pH
8. Cu + H ₂ O = CuO + 2H ⁺ + 2e	E = 0.588 - 0.0592pH
9. Cu ₂ O + H ₂ O = 2CuO + 2H ⁺ + 2e	E = 0.661 - 0.0592pH
10. 2Cu ⁺ + H ₂ O = Cu ₂ O + 2H ⁺	lg a(Cu ⁺) = -pH - 1.009
11. Cu ⁺ + H ₂ O = CuO + 2H ⁺	lg a(Cu ²⁺) = -2pH + 8.362
12. CuO + H ₂ O = HCuO ₂ ⁻ + H ⁺	lg a(HCuO ₂ ⁻) = pH - 21.465
13. CuO + H ₂ O = CuO ₂ ²⁻ + 2H ⁺	lg a(CuO ₂ ²⁻) = 2pH - 34.603
14. Cu = Cu ⁺ + e	E = 0.521 + 0.0592lg a(Cu ⁺)
15. Cu = Cu ²⁺ + 2e	E = 0.340 + 0.0296lg a(Cu ²⁺)
16. Cu + 2H ₂ O = HCuO ₂ ⁻ + 3H ⁺ + e	E = 1.223 - 0.887 + 0.0296lg a(HCuO ₂ ⁻)
17. Cu + 2H ₂ O = CuO ₂ ²⁻ + 4H ⁺ + 2e	E = 1.611 - 0.1184 + 0.0296lg a(CuO ₂ ²⁻)
18. Cu ₂ O + H ⁺ = 2Cu ²⁺ + H ₂ O + 2e	E = 0.166 + 0.0592pH + 0.0592lg a(Cu ²⁺)
19. Cu ₂ O + 3H ₂ O = 2HCuO ₂ ⁻ + 4H ⁺ + 2e	E = 1.931 - 0.1184pH + 0.0592lg a(HCuO ₂ ⁻)
20. Cu ₂ O + 3H ₂ O = 2CuO ₂ ²⁻ + 6H ⁺ + 2e	E = 2.708 - 0.1776pH + 0.0592lg a(CuO ₂ ²⁻)
21. Cu ⁺ + H ₂ O = CuO + 2H ⁺ + e	lg a(Br ⁻) = pH - 11.34
22. CuBr ₂ ⁻ = Cu ⁺ + 2Br ⁻	lg $\frac{a(Cu^+)}{a(CuBr_2^-)}$ = -11.832 + 2lg a(Br ⁻)

Continued Table 2

electrode reaction	equation of pH or potential relating to pH
23. $\text{CuBr}_2^- = \text{Cu}^{2+} + 2\text{Br}^- + \text{e}$	$E = 0.860 + 0.0592 \lg \frac{a(\text{Cu}^{2+})}{a(\text{CuBr}_2^-)} + 0.1184 \lg a(\text{Br}^-)$
24. $\text{CuBr}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCuO}_2^- + 2\text{Br}^- + 3\text{H}^+ + \text{e}$	$E = 2.624 - 0.1776\text{pH} + 0.0592 \lg \frac{a(\text{HCuO}_2^-)}{a(\text{CuBr}_2^-)} + 0.1184 \lg a(\text{Br}^-)$
25. $\text{CuBr}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuO}_2^{2-} + 2\text{Br}^- + 4\text{H}^+ + \text{e}$	$E = 3.401 - 0.2386\text{pH} + 0.0592 \lg \frac{a(\text{CuO}_2^{2-})}{a(\text{CuBr}_2^-)} + 0.1184 \lg a(\text{Br}^-)$
26. $\text{CuBr} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{Br}^- + 4\text{H}^+ + \text{e}$	$\lg a(\text{Br}^-) = \text{pH} - 11.34$
27. $\text{Cu} + \text{Br}^- = \text{CuBr} + \text{e}$	$E = -0.156 - 0.0592 \lg a(\text{Br}^-)$
28. $\text{Cu} + \text{CuBr}_2^- = 2\text{CuBr} + \text{e}$	$E = -0.133 - 0.0592 \lg a(\text{CuBr}_2^-)$
29. $\text{CuBr} + \text{H}_2\text{O} = \text{CuO} + \text{Br}^- + 2\text{H}^+ + \text{e}$	$E = 1.332 - 0.1184\text{pH} + 0.0592 \lg a(\text{Br}^-)$
30. $2\text{CuBr}_2^- + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu}_2\text{O} + 4\text{Br}^- + 2\text{H}^+$	$\lg a(\text{Br}^-) = \text{pH} - 11.34$
31. $\text{CuBr}_2^- + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuO} + 2\text{Br}^- + 2\text{H}^+ + \text{e}$	$E = 1.354 - 0.1184\text{pH} - 0.0592 \lg a(\text{CuBr}_2^-) + 0.1184 \lg a(\text{Br}^-)$
32. $\text{Cu} + 2\text{Br}^- = \text{CuBr}_2^- + \text{e}$	$E = -0.179 + 0.0592 \lg a(\text{CuBr}_2^-) - 0.1184 \lg a(\text{Br}^-)$
33. $\text{CuBr} = \text{Cu}^{2+} + \text{Br}^- + \text{e}$	$E = 0.837 + 0.0592 \lg a(\text{Cu}^{2+}) + 0.0592 \lg a(\text{Br}^-)$
34. $\text{CuBr} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{HCuO}_2^- + \text{Br}^- + 3\text{H}^+ + \text{e}$	$E = 2.61 - 0.1776\text{pH} + 0.0592 \lg a(\text{HCuO}_2^-) + 0.0592 \lg a(\text{Br}^-)$
35. $\text{CuBr} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CuO}_2^{2-} + \text{Br}^- + 4\text{H}^+ + \text{e}$	$E = 3.378 - 0.2366\text{pH} + 0.0592 \lg a(\text{CuO}_2^{2-}) + 0.0592 \lg a(\text{Br}^-)$

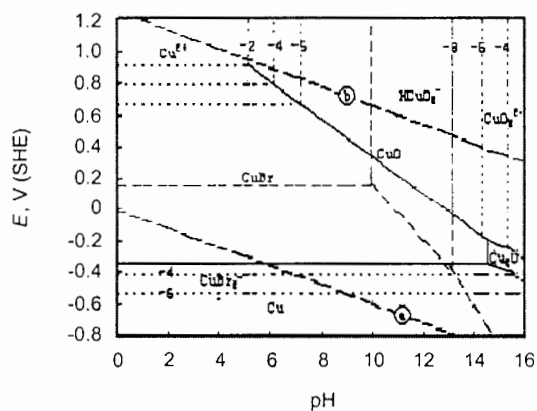


Fig. 1 E-pH diagram of copper in 55% LiBr solution at 25°C

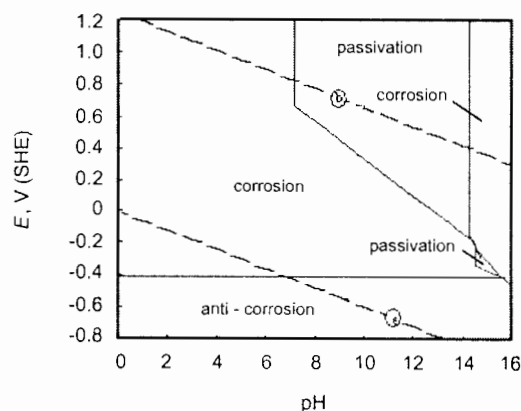


Fig. 2 Condition of corrosion, anticorrosion and passivity of copper in 55% LiBr solution at 25°C

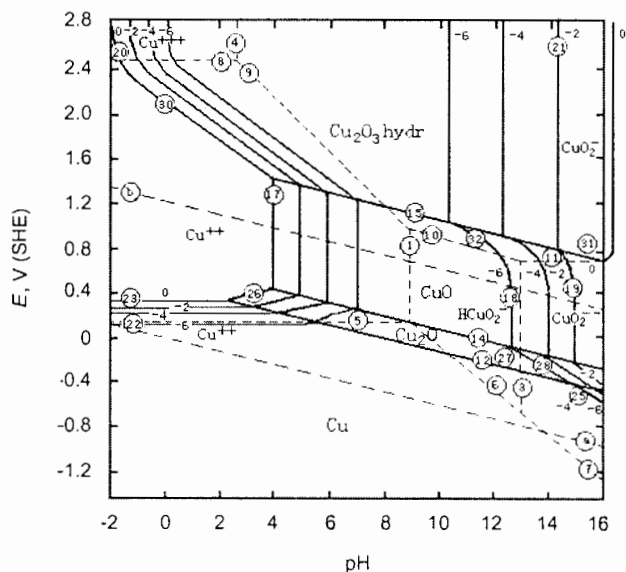


Fig. 3 E-pH diagram of copper-water system at 25°C

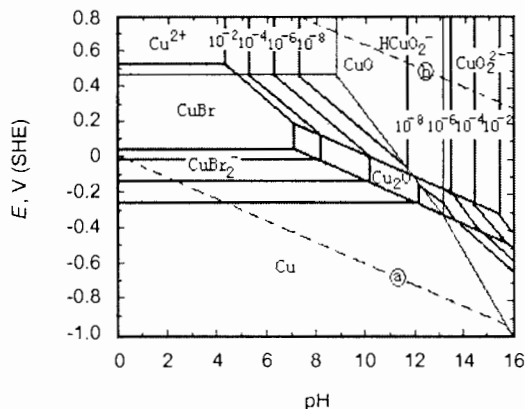


Fig. 4 E-pH diagram of copper in
1 mol/L NaBr solution at 25°C

3 结论

根据铜在 55% LiBr 溶液中可能发生的化学反应及电化学反应,利用热力学数据得到了电势与 pH 值之间的表达式,据此绘制了电势-pH 图。结果表明,水溶液中 Br^- 离子增大后, Cu_2O 只能在高 pH 值和低电势下才能稳定存在,稳定存在的区域明显减小。CuBr 的生成电势负移、溶解电势正移,其稳定存在区域显著拓宽。但 CuBr 与铜表面的结合力较差,对金属基体没有保护作用,导致铜的腐蚀区域拓宽。该结果对研究高浓度 LiBr 溶液中铜及其铜合金的腐蚀行为有着一定的参考价值。

参考文献:

[1] 杨熙珍, 杨武. 金属腐蚀电化学热力学电位-pH 图及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 1991. 123.

- [2] 许志宏, 王乐珊. 无机热化学数据库[M]. 北京: 科学出版社, 1987. 90.
- [3] Desmond Tromans, Sun Ru-hong. Anodic polarization behavior of copper in aqueous chloride/benzotriazole solutions[J]. Journal of The Electrochemistry Society, 1991, 138(11): 3235.
- [4] Terence Aben, Desmond Tromans. Anodic polarization behavior of copper in aqueous bromide and bromide/benzotriazole solutions[J]. Journal of The Electrochemistry Society, 1995, 142(2): 398.
- [5] Desmond Tromans. Aqueous potential-pH equilibria in copper-benzotriazole systems[J]. Journal of The Electrochemistry Society, 1998, 145(3): L42.
- [6] 杨显万, 何嵩平, 袁宝州. 高温水溶液热力学数据计算手册[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1983. 57.
- [7] 谢仲华. 溴化锂吸收式制冷机的原理与应用[M]. 北京: 水利电力出版社, 1993. 152.
- [8] Walter J Hamer, Yung-Chi Wu. Osmotic coefficients and mean activity coefficients of uni-univalent electrolytes in water at 25°C [J]. Journal of The Physical Chemistry Reference Data, 1972, 1(4): 1047.
- [9] Allen J Bard, Roger Parsons, Joseph Jordan. Standard potentials in aqueous solution[M]. New York: Marcel Dekker, Inc., 1985: 287.
- [10] Igual-Muñoz A, Garcia-Anton J, Guiñón J L, et al. Corrosion studies of Cu-Ni alloys in aqueous LiBr solutions[A]. EURO-CORR[C], London: Queen Mary and Westfield College, University of London, UK, 2000. 781.
- [11] 黄乃宝, 梁成浩. 高温高浓度溴化锂溶液磷脱氧铜耐蚀性研究[J]. 大连理工大学学报, 2001, 41(6): 667.
- [12] Huang Nai-bao, Liang Cheng-hao, Tong Da-wei. Effect of inhibitors on corrosion behavior of copper-nickel in concentrated lithium bromide solution at high temperature[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2002, 12(3): 424.