

2001-08-28

Current Oscillations in the System of Carbon Steel/Phosphoric Acid/Platinum

Shao-yuan SHI

Jin-ping WU

Jing LIU

An LIN

Recommended Citation

Shao-yuan SHI, Jin-ping WU, Jing LIU, An LIN. Current Oscillations in the System of Carbon Steel/Phosphoric Acid/Platinum[J]. *Journal of Electrochemistry*, 2001 , 7(3): Article 12.

DOI: 10.61558/2993-074X.3260

Available at: <https://jelectrochem.xmu.edu.cn/journal/vol7/iss3/12>

This Article is brought to you for free and open access by Journal of Electrochemistry. It has been accepted for inclusion in Journal of Electrochemistry by an authorized editor of Journal of Electrochemistry.

文章编号: 1006-3471(2001)03-0302-08

碳钢/ H_3PO_4 / Pt 体系电流振荡现象研究

石绍渊¹, 吴金平^{1*}, 刘靖¹, 林安²

(1. 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074;

2. 武汉材料保护研究所, 湖北 武汉 430030)

摘要: 碳钢在稀磷酸电解质溶液的阳极电溶解过程中可以产生周期、准周期、混沌和混模振荡等多种类型的电化学振荡现象. 较之 Fe/ H_3PO_4 / Pt 体系, 具有更为丰富的动力学行为.

关键词: 碳钢; 磷酸; 阳极电溶解; 电流振荡

中图分类号: O 646

文献标识码: A

电化学过程通常在极化条件下进行, 电化学反应和反应中的物质传输过程, 同时受电流、电位的影响, 因而电化学系统存在着丰富的动力学行为. 在不同的实验条件下, 许多金属和合金在腐蚀-钝化过程中可以产生电化学振荡现象, 人们对铁^[1,2]、铜^[3,4]和镍^[5]等金属在酸性电解质溶液中阳极溶解过程产生的非线性振荡现象进行了广泛的研究, 实验发现, 振荡现象的出现是由于钝化膜被侵蚀性离子溶解和膜重新形成的周期性变化, 并与扩散层的传质过程耦合相联系.

对非线性电化学振荡现象, 被研究得最广泛的振荡体系是铁在酸性介质中的阳极电溶解过程. 研究发现, Fe 在 H_2SO_4 溶液的溶解过程能产生多种多样的电化学振荡现象, 在 H_2SO_4 溶液中添加卤化物^[6]、重铬酸盐^[7]或有机缓蚀剂^[8]等可以观察到不同类型的振荡现象, 同时光照^[9]、溶液粘度^[10]和磁场^[11]等因素对体系的动力学行为都会产生一定的影响. 但关于振荡发生的条件和机理, 由不同的研究者建立的数学模型却大不一样. 如 Franck-FitzHugh 模型解释了恒电位下 Fe/ H_2SO_4 / Pt 系统中的大幅度电流振荡^[12]; 而 Degn 模型则依据欧姆电阻、钝化反应和浓差极化等解释了在恒定极化电位下不同电极过程中产生的电流振荡现象^[13]; Russell-Newmann 模型认为电极表面的活化与钝化状态之间的连续循环, 使得极限电流平阶在一定的电位范围内出现持续的电流振荡现象^[14]. 这些模型分别从不同角度描述了铁在酸性电解质溶液中的阳极溶解过程, 并在一定程度上反映了真实体系的动力学行为, 但这些模型的建立以及模型本身都包含了一些假设性推测, 模型的计算结果与真实体系比较仍然存在较大的差

收稿日期: 2000-08-04, 修订日期: 2001-03-08

*通讯联系人

基金项目: 西部地区典型材料腐蚀数据资料研究(国家科技部)资助项目

异. 由于金属活化-钝化过程中所涉及到的物理化学和电化学过程相当复杂, 至今对金属阳极电溶解动力学机制的认识仍然相当模糊, 其中一个重要原因是缺乏足够的实验依据.

本文对碳钢/ H_3PO_4 /Pt体系进行了研究, 考察了在低浓度的磷酸电解质溶液中, 电位扫描速率、施加电位和电解质溶液浓度等对电流振荡现象的影响. 不仅发现了与Fe/ H_3PO_4 /Pt体系类似的振荡模式^[15,16], 而且还发现了具有显著不同的振荡模式. 由于碳钢在工业上应用非常广泛, 用碳钢作为研究电极来研究其腐蚀过程的动力学行为具有重要的现实意义.

1 实验

研究电极采用以A3碳钢制作的圆盘电极, 其化学成分(wt%)为C:0.3, Si<0.01, Mn:0.43, S:0.024, P:0.013, 余量为铁. 电极直径为5 mm, 表面活性面积约为 0.2 cm^2 , 非工作表面用聚四氟乙烯包封, 厚度2 mm. 用水砂纸和金相砂纸打磨研究电极成镜面, 无水乙醇清洗, 再用二次蒸馏水清洗. 辅助电极采用260-型电导电极, 参比电极为811-型饱和甘汞电极(江苏电分析仪器厂制). 电解质溶液为稀 H_3PO_4 溶液, 由分析纯磷酸和二次蒸馏水配制. 实验在 29.0 ± 0.5 °C、静止的条件下进行.

采用的电化学测试仪器是AUTEST腐蚀测试系统(华中理工大学研制), ZF-3恒电位仪(上海正方电子有限公司制), 实验数据通过计算机采集并处理. 为了确定该体系发生电流振荡的电位范围, 首先采用循环伏安法在较大的电位范围内进行扫描, 观察并纪录发生电流振荡的电位范围, 然后在观察到电流振荡的电位区域内以恒电位极化的方法进行阳极极化, 观察并纪录电流振荡的时间序列曲线.

2 结果与讨论

2.1 循环伏安扫描曲线

碳钢在 $2\text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$ 电解质溶液中进行电位扫描. 扫描范围-200~2000 mV. 当扫速为 1 mV/s (接近稳态)时, 开始电流不断上升, 并在 $\sim 183.5\text{ mV}$ 的电位下出现电流峰, 峰值电流 37.0 mA/cm^2 , 之后过渡到钝化区, 钝化区的电流密度 0.2 mA/cm^2 , 当电位扫至 1.9 V 时进入过钝化区, 电流密度上升. 如采用较大的扫描速率则峰电位向较正电位漂移, 峰电流增大. 电流振荡发生在活化-钝化的过渡阶段, 对不同的电位扫描速率, 其发生电流振荡的电位区域也相应地发生变化, 与不锈钢在硫酸溶液中阳极溶解过程所报道的结果相似^[17], 图1(a)、(b)记录了扫描速率分为5和 1 mVs^{-1} 的*I-E*曲线.

在不同扫速下发生电流振荡的起始电位与终止电位以及振荡电位区域和振荡频率等各是不同的, 即如表1所见, 发生振荡的起始电位随扫描速率增大而增大, 而终止电位却随之减小, 因此振荡的电位区域相应变小, 甚至观察不到电流振荡现象. 而当扫描速率递增时, 振荡频率和电位振荡区域变化的总趋势则是前者变小, 后者变窄, 主要原因是振荡现象的产生需要一段诱发时间(或不应期).

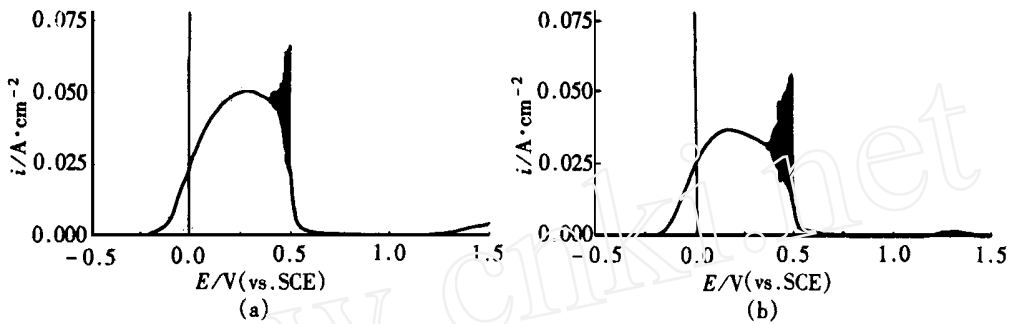


图 1 碳钢电极在 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ 中的循环伏安曲线. 扫描速率: (a) 5 mV s^{-1} , (b) 1 mV s^{-1}

Fig. 1 Voltammograms of current vs Carbon steel electrode potential measured in cyclic voltammetry in $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$. Scan rates: (a) 5 mV s^{-1} , (b) 1 mV s^{-1}

表 1 在 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ 溶液中电位扫描速率对电流振荡的影响 (29.0 ± 0.5)

Tab. 1 Effect of potential scan rate on the current oscillations in $2 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ solution at 29.0 ± 0.5

Experiment series number	Scan rate/ mV s^{-1}	* Oscillation potential/ mV (vs. sce)		Oscillation region (E_{osc}/mV)	Oscillatory frequency/ Cycle min^{-1}
		Initial potential	Final potential		
1	0.5	315	514	199	48
2	1	336	503	167	60
3	5	362	505	142	49
4	10	370	482	112	37
5	30	412	463	51	8
6	50	—	—	—	—

* 指可以观察到电流振荡现象的电位

2.2 恒电位极化的电流振荡现象

如将碳钢/ H_3PO_4 /Pt 在一定的电位范围内恒电位极化也可以观察到电流振荡现象. 此时所施加的电位必须处于活化-钝化发生转变的狭窄电位区, 而且极化电位的大小对振荡的滞后时间, 振荡类型、周期和幅度等都有较大的影响. 表 2 列出了在 $2 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$ 溶液中于不同恒电位极化时, 电流振荡的诱发时间和振荡周期的关系. 当施加电位逐渐增大时, 振荡现象产生的滞后时间减小, 振荡频率也相应减小. 而在较大的极化电位下, 由于振荡周期较长而很难确定振荡的滞后时间.

图 2 示出在 $2 \text{ mol/L H}_3\text{PO}_4$ 溶液中, 因不同的极化电位条件而出现不同类型的振荡现象:

小幅度振荡 (如图 2a), 其性质是准周期振荡, 对应时间序列的重构吸引子是一个环面; 混沌振荡 (如图 2b), 其性质是 Shil'nikov 混沌^[18], 吸引子轨迹为同心圆环; 周期和准周期张弛振荡 (如图 2c), 在较大的极化电位范围内可以观察到大幅度的周期和准周期张弛振荡现象; 混模振荡 (图 2d), 小幅度非周期 (混沌) 电流振荡被大尺度张弛峰间隔, 上述这些振荡是周

期、准周期或混沌的. 前两种类型在较低的极化电位比较常见, 而后两种类型则在较高的极化电位下容易产生. 从纪录的时间序列和对应的时间序列重构吸引子可以看出, 施加电位对碳钢/磷酸体系的动力学行为能产生显著的影响.

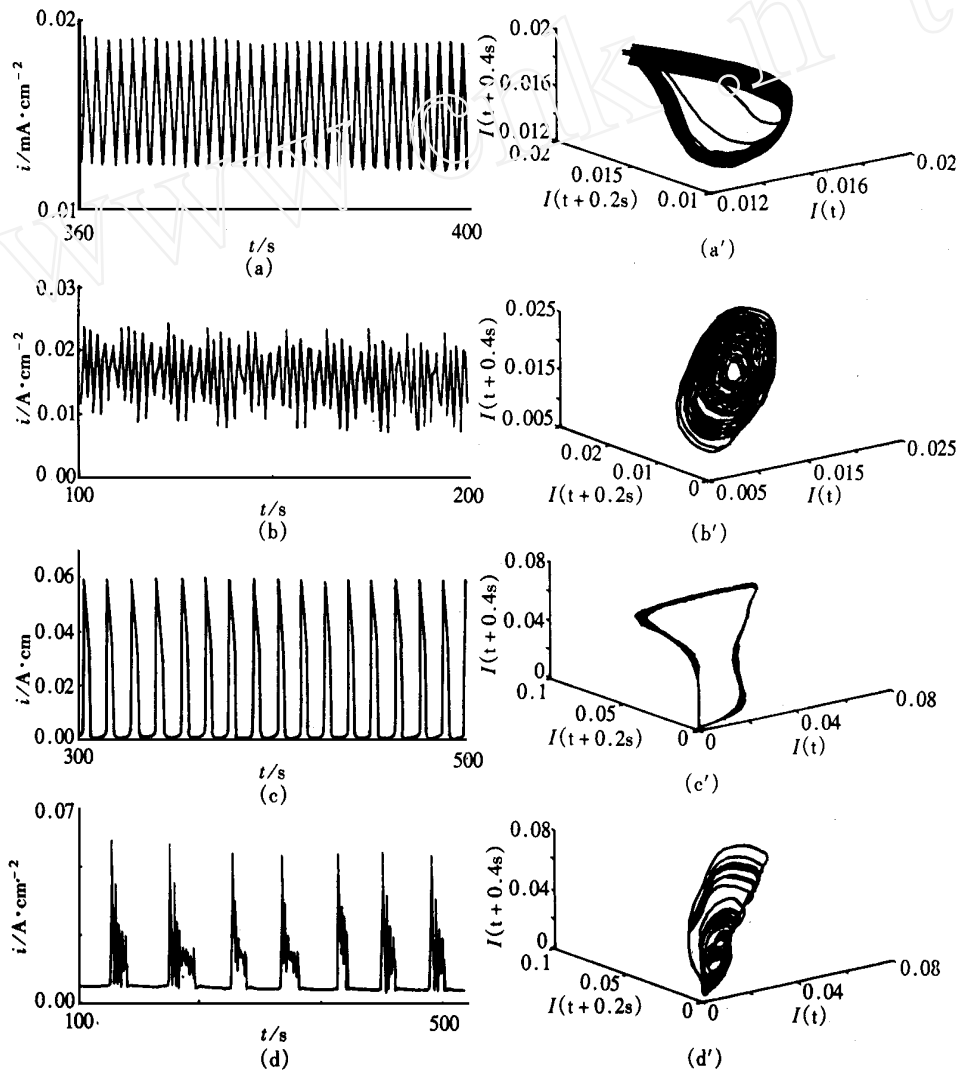


图2 在 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$ 溶液中于不同电位 (a) 330 mV, (b) 350 mV, (c) 410 mV, (d) 460 mV 下恒电位极化时的电流振荡曲线和对应时间序列的重构吸引子

Fig. 2 The oscillatory $I-t$ curves and the reconstructed attractors under constant potential polarization in $2 \text{ mol L}^{-1} \text{H}_3\text{PO}_4$: at the different potentials (a) 330 mV, (b) 350 mV, (c) 410 mV, (d) 460 mV

表 2 恒定电位下电流振荡的诱发时间和振荡频率(29.0 ± 0.5)

Tab. 2 Induction time and oscillatory frequency for the occurrence of the current oscillations at different potentials at 29.0 ± 0.5

Experiment series number	Applied potential/ mV (vs. sce)	Induction time/ s	Oscillatory frequency/ cycle min ⁻¹
1	300	—	—
2	330	57	51
3	350	7	34
4	380	3	28
5	410	0	19
6	430	0	3
7	460	—	1
8	480	—	1
9	520	—	—

2.3 电解质溶液浓度对电流振荡的影响

体系的动力学行为会由于磷酸浓度的不同而发生较大的变化. 循环伏安扫描中可以观察到随磷酸浓度的增加峰电位向负方移动, 峰电流减小, 振荡电位区域低移, 范围加宽, 电流振荡频率增大, 振荡区域和振荡频率均发生相应的变化. 如表 3 所见, 当磷酸浓度较小时, 发生电流振荡的电位范围处于高电位区, 振荡电位区域较窄, 振荡频率也较小.

表 3 电解质溶液的浓度对电流振荡的影响(29.0 ± 0.5)

Tab. 3 Effect of solution concentration on the current oscillations at 29.0 ± 0.5

Experiment series number	Electrolyte Concentration/ mol L ⁻¹	Oscillation potential/ mV (vs. sce)		Oscillatory frequency/ cycle min ⁻¹
		Initial potential	Final potential	
1	0.5	613	728	1
2	1	402	519	22
3	2	336	503	60
4	4	327	476	73

电解质溶液浓度对电流振荡的影响除如上所述以外, 其电流振荡的具体方式也因浓度的不同而不同. 即如图 2(c) 与图 3(a) 所示的电流振荡, 尽管其极化电位都是 410 mV, 但因所用电解质溶液浓度的不同而有着显著的不同.

图 3 示出在较低的磷酸浓度(1 mol L⁻¹ H₃PO₄) 下恒电位极化时的电流振荡现象. 值得一

提的是,图3(a)、(b)和图2(d)所示的电流振荡现象有共同的特征:粗略地看,它是一个在低电流弛豫状态与高电流弛豫状态之间来回跃迁的张弛振荡,但是在高电流弛豫状态下叠加着混沌振荡.具有这种显著特征的电流振荡现象,我们目前还未见文献报道.为能简明地表述具有这种典型特征的振荡行为,姑且称之为单态张弛混沌振荡.

3 讨论

研究表明,碳钢在低浓度 H_3PO_4 溶液中的阳极电溶解过程可以产生丰富的动力学行为.与 $\text{Fe}/\text{H}_3\text{PO}_4$ 体系^[15,16]比较,这个体系不仅可以产生与纯铁在较浓的磷酸溶液中阳极电溶解过程相类似的动力学行为,而且可以产生一些不同的振荡现象,如周期、准周期、Shil'nikov 混沌和单态张弛混沌振荡等.

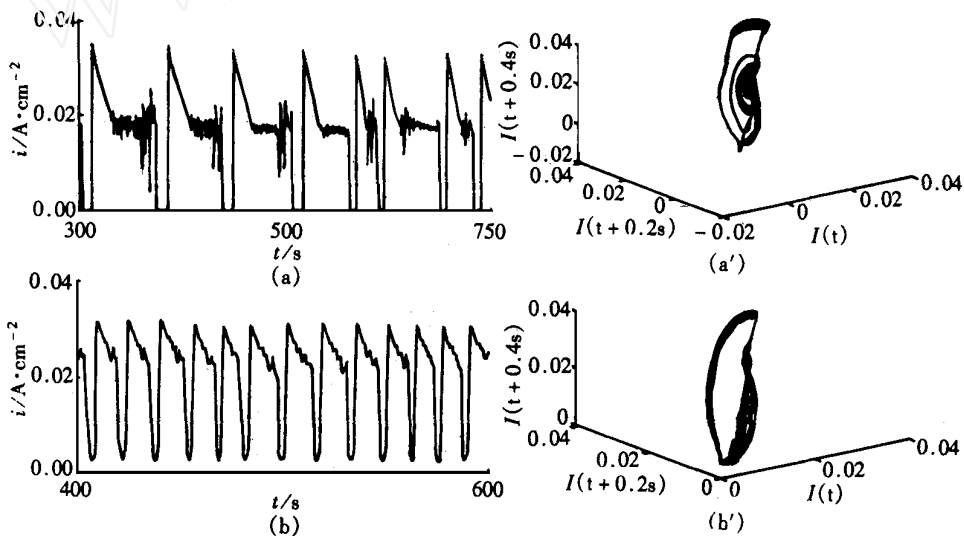


图3 在 $1 \text{ mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$ 溶液中不同恒电位极化下记录的电流振荡曲线和对应时间序列的重构吸引子:(a) 410 mV, (b) 510 mV

Fig. 3 The oscillatory $I-t$ curves and the reconstructed attractors under constant potential polarization at the different potentials in $\text{mol L}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$: (a) 410 mV, (b) 510 mV

总之,这一体系比其他纯金属/酸性电解质溶液具有更为丰富的动力学行为,它有可能成为一个新的电化学振子.同时由于碳钢被广泛地应用于生产实践,因而相关的研究也具有重要的实际意义.

Current Oscillations in the System of Carbon Steel/ Phosphoric Acid/ Platinum

SHI Shao-yuan¹, WU Jin-ping^{1*}, LIU Jing¹, LIN An²

(1. *Inst. of Material Sci. and Chem. Engin., Chain Univ. of Geosciences, Huibei Wuhan 430074, China*; 2. *Research Institute of Materials Protection, Huibei Wuhan 430030, China*)

Abstract : The periodic,aperiodic,chaotic and mixed-mode oscillations can occur in the process of the anodic electrodisolution of carbon steel in the solution of dilute phosphoric acid. More plentiful dynamic behaviors can be found in this system compared with the system of Fe/ H₃PO₄/ Pt.

Key words : Carbon steel ,Phosphoric acid ,Anodic electrodisolution ,Current oscillation

References :

- [1] Philip Russell,John Newman. Current oscillation observed within the limiting current plateau for iron in sulfuric acid[J]. *J. Electrochem. Soc.* ,1986 ,10 :2 093~ 2 096.
- [2] Chao Wang,Shenhao Chen , Xiling Yu. The nature of the potentiostatic current oscillation at iron/ sulfuric acid solution interfaces[J]. *Electrochem. Acta.* ,1994 ,39(4) :577 ~ 580.
- [3] Bassett M R , Hudson J L. The dynamic of the electrodisolution of copper[J]. *Chem. Eng. Comm.* ,1987 , 60 :145 ~ 159.
- [4] Punit Parmananda ,Howard D. Dewald ,R. W. Rollins. Mixed-mode oscillations in the electrodisolution of copper in acetic acid/ acetate buffer[J]. *Electrochem. Acta.* , 1999 ,39(7) : 917 ~ 920.
- [5] Lev O , Wolffberg A , Pismen L M , Sheintuch M. The structure of complex behavior in anodic nickel dissolution[J]. *J. Chem. Phys.* ,1989 ,93 :1 661 ~ 1 666.
- [6] Weihong Li , Xueli Wang , Ken Nobe. Electrodisolution kinetics of iron in chloride solutions . Experimental potential/ current oscillations[J]. *J. Electrochem. Soc.* , 1990 ,137(4) :1 184 ~ 1 188.
- [7] Bourceanu G , Melnig V , vatamanu J , Vasiliu R. Mechanism of electrode oscillations in the system Fe/ H₂SO₄ (aq) , K₂Cr₂O₇ (aq)/ Pt[J]. *Electrochem. Acta.* , 1998 ,43(9) :1 031 ~ 1 043.
- [8] Wang D.-H. , Gang F.-X. ,Zou J.-Y. . New electrochemical oscillations induced by the absorption-desorption of organic corrosion inhibitor on Fe in H₂SO₄ solution[J]. *Electrochem. Acta.* , 1998 ,43(14-15) :2 241 ~ 2 244.
- [9] Nakabayashi S , Zama K , Uosaki K. Nonlinear iron electrochemical oscillator :coupling and photo effect [J]. *J. Electrochem. Soc.* , 1991 ,143(7) :2 258 ~ 2 261.
- [10] Geraldo A B , Barcia O E , Mattos O R , Huet F , Tribollet B. New results concerning the oscillation observed for the iron-sulfuric acid[J]. *Electrochem. Acta.* , 1998 ,44 :455~ 465.
- [11] Wang Chao ,Chen Shenhao. Holographic microphotography study of the anodic process of iron in sulfuric acid solution in a magnetic field[J]. *Corrosion Science and Protection Technology* , 1999 ,11(1) :13 ~ 23.
- [12] A. J. Pearlstin ,J. A. Johnson. Global and conditional stability of the state and periodic solutions of the

- Franck-Fitzhugh model of electrodissoolution of Fe in H_2SO_4 [J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1989, 136:1 290~1 298.
- [13] Philip Russell John Newman. Anodic dissolution of iron acidic sulfate electrolytes . Mathematical model of current oscillations observed under potentiostatic conditions[J]. *J. Electrochem. Soc.*, 1987, 5:1 051~1 058.
- [14] H Degn. Theory of electrochemical oscillations[J]. *Trans. Faraday Soc.*, 1968, 64:1 348~1 352.
- [15] Dimitra Sazou. Current oscillations and mass-transport control during electrodissoolution of iron phosphoric acid solutions[J]. *Electrochem. Acta.*, 1997, 42(4):627~637.
- [16] Dimitra Sazou, Michael Pagitsas. Bifurcation to limit cycle oscillation induced by the ohmic potential drop during the anodic polarisation of iron in 14.8 m H_3PO_4 [J]. *J. Electroanal. Chem.*, 451(1998):77~87.
- [17] Lou W, Ogura K. Current oscillation observed on a stainless steel electrode in sulfuric acid solutions with and without chromic acid[J]. *Electrochem. Acta.*, 1995, 40(6):667~672.
- [18] M R Bassett, J L Hudson. Shil'nikov chaos during copper electrodissoolution[J]. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92: 6 963~6 966.