

溴离子阳极脱附动力学模型研究*

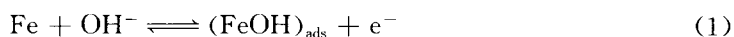
朱宏伟 王 佳 李言涛 侯保荣

(中国科学院海洋研究所)

作者在 1995 年的硕士论文实验工作中曾研究了酸性介质中溴离子(Br^-)对铁阳极极化行为的影响,发现电极电位到达一定值时,Tafel 斜率会急剧减小,可以发生从约 60mV 到 30mV 的变化。根据循环极化和变化扫描速度两种实验方法得到的结果,作者认为这种 Tafel 斜率的变化应归因于 Br^- 在铁表面上发生吸附和脱附的结果。基于以上观点,本文拟建立一个动力学模型,以期从理论上解释上述现象,并能对实际问题进行定性和定量的分析。

1. 阳极动力学方程 存在 Br^- 吸附的电极表面上可以分为两个区域,即 Br^- 覆盖区和自由表面。设 Br^- 覆盖度为 θ ,则自由表面份数为 $1-\theta$ 。

(1) 自由表面上发生的阳极过程:为简化处理过程,设自由表面上发生的阳极过程与无 Br^- 存在条件下铁的阳极溶解过程相同,按照非催化机制(McCafferty, 1972)描述如下:



(速度控制步骤)



设 $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ 的浓度为 q ,且由于自由表面上阳极过程只发生在 $1-\theta$ 区域内,故阳极电流可表示为:

$$i_a = K_+ \cdot q \cdot (1 - \theta) \cdot \exp \frac{\alpha FE}{RT} \quad (4)$$

式中 K_+ 为相应于反应式(2)的反应速度常数, α 为电化学反应传递系数, F 为法拉第常数, E 为电极电位, R 为气体常数, T 为绝对温度。

反应式(1)的正向和逆向反应的速度方程式为

$$r_1 = K_1 \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot \exp \frac{\beta FE}{RT} \quad (5)$$

$$r_{-1} = K_{-1} \cdot q \cdot \exp \frac{-(1-\beta)FE}{RT} \quad (6)$$

其中 K_1, K_{-1} 分别为正向和逆向反应的速度常数, a_{OH^-} 为溶液中 OH^- 离子活度, β 为传递系数。

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 2934 号。
收稿日期:1996 年 5 月 3 日。

稳态条件下, $r_1 = r_{-1}$, 因而可以推出

$$q = \frac{K_1}{K_{-1}} \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot \exp \frac{FE}{RT} \quad (7)$$

设 $K_1/K_{-1} = K$, 同时假定 $(\text{FeOH})_{\text{ads}}$ 只能在 $1 - \theta$ 表面上形成, 则 q 改写为

$$q = K \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot (1 - \theta) \cdot \exp \frac{FE}{RT} \quad (8)$$

将(8)式代入(4)式, 得到自由表面上阳极电流表达式

$$i_a = K_+ \cdot K \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot (1 - \theta)^2 \cdot \exp \frac{(\alpha + 1)FE}{RT} \quad (9)$$

(2) Br^- 覆盖表面上的阳极过程: Br^- 的阳极脱附现象可以用脱附电位(E_{des})进行定性描述(王佳等, 1995)。实验中曾观察到 Br^- 的脱附电位随酸度和离子浓度增大而升高, 因而铁的阳极溶解还应存在另一个过程。这个过程发生在 Br^- 覆盖表面上, 可能是由覆盖表面上的 Br^- 与离子化的二价 Fe 离子以及溶液中的 OH^- 三者形成了一种紧密离子对, 并以离子对的形式溶解进入溶液。这种溶解过程也是 Br^- 的脱附过程, 即脱附与溶解是同步进行的。因此, Br^- 覆盖表面上发生的阳极过程可表示为

$$i'_a = K'_+ \cdot \theta \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot \exp \frac{2\beta FE}{RT} \quad (10)$$

式中 K'_+ 为相应的反应速度常数, 其他各参数的物理意义与上面相同。

Br^- , Fe^{2+} , OH^- 三者形成紧密离子对可以认为经由如下过程: 首先 Br^- 与 Fe^{2+} 形成一个二元离子对, 由于这个离子对的净电荷为 +1, 可以进一步吸引带负电荷的 OH^- , 从而形成了三元离子对。

铁电极表面上流过的总的阳极电流为自由表面和 Br^- 覆盖表面上阳极电流之和, 即

$$\begin{aligned} i_t &= i_a + i'_a \\ &= K_+ \cdot K \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot (1 - \theta)^2 \cdot \exp \frac{(\alpha + 1)FE}{RT} \\ &\quad + K'_+ \cdot \theta \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot \exp \frac{2\beta FE}{RT} \end{aligned} \quad (11)$$

2. Br^- 的吸附与脱附平衡 Br^- 的脱附除上面提到的形式外, 还存在着由于分子热运动引起的热脱附。总的脱附速度为

$$V_{\text{des}} = K'_+ \cdot \theta \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot \exp \frac{2\beta FE}{RT} + K_{\text{des}} \cdot \theta \quad (12)$$

式中 K_{des} 为热脱附速度常数。

吸附速度与溶液中 Br^- 浓度及自由表面份数成正比

$$V_{\text{ads}} = K_{\text{ads}} \cdot (1 - \theta) \cdot a_{\text{Br}^-} \quad (13)$$

式中 K_{ads} 为吸附速度常数, a_{Br^-} 为溶液中 Br^- 浓度。

达到稳态时, 吸附与脱附速度相等, 则有

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{des}} \quad (14)$$

将(12), (13)式分别代入上式, 可以得到覆盖度 θ 的表达式

$$\theta = \frac{K_{\text{ads}} \cdot a_{\text{Br}^-}}{K_{\text{des}} + K_{\text{ads}} \cdot a_{\text{Br}^-} + K'_+ \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot \exp \frac{2\beta FE}{RT}} \quad (15)$$

分子、分母同用 K_{des} 来除, 并令 $K_a = \frac{K_{\text{ads}}}{K_{\text{des}}}$, K_a 为吸附平衡常数, 则

$$\theta = \frac{K_a \cdot a_{\text{Br}^-}}{1 + K_a \cdot a_{\text{Br}^-} + (K'_+ / K_{\text{des}}) \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot \exp \frac{2\beta F E}{RT}} \quad (16)$$

(16)式即为覆盖度 θ 与 Br^- 浓度、酸度及电位关系的表达式。

从上式可以解出电位 E

$$E = \frac{RT}{2\beta F} \ln \left[\frac{K_a \cdot a_{\text{Br}^-} \cdot (\frac{1}{\theta} - 1) - 1}{(K'_+ / K_{\text{des}}) \cdot a_{\text{OH}^-}} \right] \quad (17)$$

由于实验中 $a_{\text{Br}^-} \geq 0.1 \text{ mol/L}$, 且 Br^- 的吸附能力较强, K_a 比较大, 因此可以认为 $K_a \cdot a_{\text{Br}^-}$ 远大于 1, 则(17)式可简化为

$$E = \frac{RT}{2\beta F} \left[\ln K + \ln \frac{a_{\text{Br}^-}}{a_{\text{OH}^-}} + \ln \left(\frac{1}{\theta} - 1 \right) \right] \quad (18)$$

其中 $K = \frac{K_a \cdot K_{\text{des}}}{K'_+}$

3. 脱附电位及其影响因素 实验结果显示, 脱附电位 E_{des} 与 Br^- 浓度的对数及 pH 值都呈线性关系, 这一结果可以由上面建立的动力学模型得到解释。

由(18)式可以估算脱附电位 E_{des} 。(18)式两边分别对覆盖度 θ 取一阶偏导数

$$\begin{aligned} \frac{dE}{d\theta} &= \frac{RT}{2\beta F} d \ln \left(\frac{1}{\theta} - 1 \right) / d\theta \\ &= \frac{RT}{2\beta F} \cdot \frac{-1}{\theta \cdot (1 - \theta)} \end{aligned} \quad (19)$$

即

$$\frac{d\theta}{dE} = - \frac{2\beta F}{RT} \cdot \theta \cdot (1 - \theta) \quad (20)$$

取其二阶偏导数

$$\frac{d^2\theta}{dE^2} = - \frac{2\beta F}{RT} + \theta \cdot \frac{4\beta F}{RT} \quad (21)$$

由(20)式可以看到 $\frac{d\theta}{dE} < 0$, 因而在 $\frac{d^2\theta}{dE^2} = 0$ 处应出现拐点, 此时 $\frac{d\theta}{dE}$ 为极大值, 即覆盖度 θ 随电位 E 的变化是最大的。反映在极化曲线上, 此点应对应于电流随电位变化最大的位置, 这时的电位即电流剧增最快时的电位。

由 $\frac{d^2\theta}{dE^2} = 0$, 得到 $\theta = 0.5$ 代入(18)式, 有

$$E_{0.5} = \frac{RT}{2\beta F} \left[\ln K + \ln \frac{a_{\text{Br}^-}}{a_{\text{OH}^-}} \right] \quad (22)$$

根据脱附电位 E_{des} 的定义(王佳等, 1995), E_{des} 比 $E_{0.5}$ 略小, 但一般相差不超过 10mV, 因而可以把 $E_{0.5}$ 近似作为 E_{des}

$$\begin{aligned} E_{\text{des}} &\doteq E_{0.5} \\ &= \frac{RT}{2\beta F} \left[\ln K + \ln \frac{a_{\text{Br}^-}}{a_{\text{OH}^-}} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &= 2.303 \frac{RT}{2\beta F} [\lg K + \lg a_{\text{Br}^-} - \lg a_{\text{OH}^-}] \\
 &= 2.303 \frac{RT}{2\beta F} [\lg K' + \lg a_{\text{Br}^-} - \text{pH}]
 \end{aligned} \quad (23)$$

其中 $K' = K/K_w$, K_w 为水的离子积常数。

从上式可以看出, E_{des} 与 Br^- 浓度的对数及 pH 值都呈线性关系, 且随 Br^- 浓度增大和酸度升高而增大, 这与实验中观察到的现象是一致的。从(23)式还可以进一步计算这种线性关系的斜率。若取 $\beta = 0.5$, 此斜率值对 $\lg a_{\text{Br}^-}$ 及 pH 值都为 $\frac{2.303RT}{2\beta F} = 59 \text{ mV}$ 。这两个斜率的实验值分别为 58mV 和 51mV, 从中可以看出, 理论值与实验值基本吻合。

4. 阳极电流与电极电位的关系 从(16)式可以计算不同电位 E 对应的 Br^- 的覆盖度。将覆盖度 θ 值代入(11)式即得到不同电位相应的阳极电流值, 由此可以通过数据计算模拟阳极极化曲线。图 1 即为模拟的阳极极化曲线。各拟合参数分别取值为 $K_a = 10^3$, $K'_+ = 1$, $K_+ \cdot K = 10^3$, $K_{\text{des}} = 10^{-4}$, $a_{\text{Br}^-} = a_{\text{OH}^-} = 1$ 。

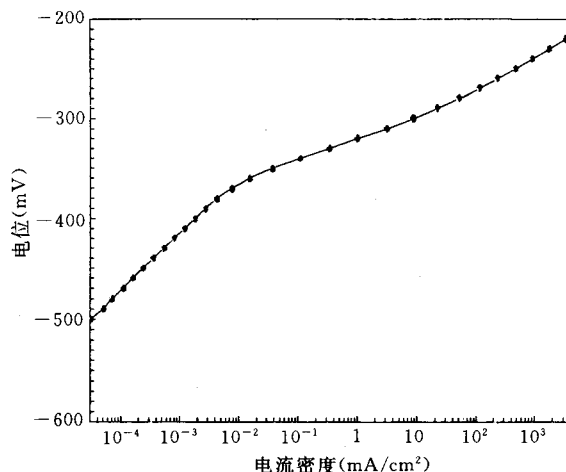


图 1 由数据计算得到的模拟阳极极化曲线

从图 1 可以看到, 在缓蚀区(AB 段)和底液的 Tafel 区(CD 段)之间也出现了电流剧增的平阶区(BC 段)。这与实验得到的极化曲线具有相同的特征。

进一步的研究发现, 在远离脱附电位的缓蚀区, 覆盖度 θ 趋近于 1, i_a 远远小于 i'_a , 这意味着缓蚀区总的阳极电流值主要取决于 Br^- 覆盖表面上的电流值 i'_a 。而在发生脱附之后, i_a 将因 θ 迅速减小和电位的增加而迅速增加, 而 i'_a 则因 θ 的减少而迅速减小, 电位增加的影响要小些。总的结果是 i_a 超过 i'_a , 成为总的阳极电流的决定因素, 在极化曲线上即反映了底液区的情形。

按照上面的结果, 可以由(11)式计算出缓蚀区的 Tafel 斜率。由于缓蚀区 $i_t \doteq i'_a = K'_+ \cdot a_{\text{OH}^-} \cdot \theta \cdot \exp \frac{2\beta FE}{RT}$, 则 Tafel 斜率

$$b_a = \frac{\partial E}{\partial \lg i_t} = \frac{2.303RT}{2\beta F} = 59 \text{ mV} \quad (\beta = 0.5)$$

实验中得到的 Tafel 斜率约为 60mV, 可以看出理论值与实验值吻合得较好。

5. 结语 根据 Br^- 阳极脱附的实验结果, 建立了相应的动力学模型, 并从理论上阐明了脱附电位及其影响因素。模拟阳极极化曲线的结果显示理论值与实验值基本吻合, 表明这一理论模型较好的解释了 Br^- 对铁阳极极化行为的影响结果。

参 考 文 献

- 王佳、曹楚南等, 1995, 缓蚀剂阳极脱附现象的研究 I. 缓蚀剂阳极脱附现象, 中国腐蚀与防护学报, 4(15): 241—245。
McCafferty, E. and Norman Hackerman, 1972. Kinetics of iron corrosion in concentrated acidic chloride solutions, *J. Electrochem. Soc.*, 8(119): 999—1009.

KINETIC MODEL OF ANODIC DESORPTION OF BROMIDE ION*

Zhu Hongwei, Wang Jia, Li Yantao and Hou Baorong

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences)

ABSTRACT

To interpret the experimental results of anodic desorption of bromide ion on iron surface, a kinetic model was established. This kinetic model can be used to calculate the desorption potential, the Tafel slope and reaction order in the inhibition area, to yield theoretical values agreeing well with observed results.

* Contribution No. 2934 from the Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences.