

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

SDS 对镍在 HNO₃/Cl⁻/H₂O 体系中电化学振荡行为的影响

倪文彬 刘天晴* 郭 荣

(扬州大学化学化工学院, 江苏 扬州 225002)

摘要 阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)能够控制金属镍在 0.5 mol·L⁻¹ HNO₃/0.005 mol·L⁻¹ Cl⁻/H₂O 溶液中的电流振荡行为. 在电流振荡过程中, 镍电极微分电容和电导等均出现明显的振荡特性. 随着 SDS 浓度的增大, 镍表面微分电容和溶液电导振幅等值均逐渐减小. 并且对 SDS 在镍电流振荡和钝化过程中的作用原理给予解释.

关键词: 电化学振荡, 阻抗, 镍, HNO₃, SDS

中图分类号: O648, O647

Effect of SDS on the Electrochemical Oscillation of Nickel in HNO₃/Cl⁻/H₂O Solution

NI, Wen-Bin LIU, Tian-Qing* GUO, Rong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, P. R. China)

Abstract The anionic surfactant SDS can control the current oscillation of nickel in 0.5 mol·L⁻¹ HNO₃/0.005 mol·L⁻¹ Cl⁻/H₂O system. During the current oscillation, differential capacitance and conductance oscillations are found at the nickel electrode. With the increase of SDS concentration, the amplitudes of the differential capacitance and conductance oscillations all decrease gradually. The functionary mechanism of SDS in the current oscillations and passivation processes is explained.

Keywords: Electrochemical oscillation, Impedance, Nickel, HNO₃, SDS

电化学振荡是在远离平衡的电化学体系中出现的时间有序现象^[1-2]. 氯离子存在时, 金属在酸性介质中由预钝化向钝化转变时发生电流振荡现象^[3], 该振荡过程既涉及金属的活化溶解, 也包括预钝化和钝化等物理化学过程^[4-7]. 对电化学振荡过程的研究, 能深入理解金属溶解过程中金属表面膜的特性、金属腐蚀与防腐机理等^[8-11], 以便提出更加有效的金属防护措施, 具有重大的经济和社会效益. 许多金属防腐剂均具有一定的表面活性. 表面活性剂在金属表面上吸附使金属有一定的催化性能^[12]; 表面活性剂在金属表面吸附形成一层保护膜, 使其具有一定的缓蚀性能^[13-15], 表面活性剂对金属镍的缓

蚀作用与表面活性剂和助表面活性剂的浓度等因素有关^[16].

本文在研究表面活性剂对金属镍的缓蚀作用基础上, 采用电位扫描法深入探讨典型阴离子表面活性剂(十二烷基硫酸钠, SDS)对金属镍的电化学振荡行为的影响, 用时间扫描阻抗法观察到镍在电化学振荡过程中镍的微分电容、电导等振荡现象. 探讨了表面活性剂对金属镍在酸性介质中的缓蚀作用机制, 为表面活性剂在金属电化学振荡和金属腐蚀与缓蚀中的应用提供重要的理论依据.

1 实验部分

Received: September 9, 2005; Revised: November 1, 2005. *Correspondent, E-mail: tqliu@yzu.edu.cn; Tel: 0514-7975590-9517.

国家自然科学基金(20573091, 20233010)资助项目

1.1 试剂和仪器

SDS 为分析纯(上海试剂厂进口分装, Sigma 产品), 硝酸、氯化钠为分析纯, 水为二次蒸馏水。

CHI660 电化学工作站(上海辰华公司), PGST-AT30 电化学工作站(Autolab/Ecochemie 公司, 荷兰), KQ118 超声波清洗器(昆山市超声仪器有限公司)。

1.2 电化学性质测量

采用三电极体系, 工作电极为 99.99%(w) 纯镍 ($D=3\text{ mm}$). 将长度约为 1 cm 的镍电极放在内径为 8 mm 的玻璃管中, 用环氧树脂将其涂封, 只露出工作面. 每次实验前依次用 800# 水砂纸、1200# 金相砂纸和 Al_2O_3 粉将电极打磨至镜面光亮后, 再用蒸馏水超声清洗此电极. 参比电极为饱和甘汞电极 (SCE), 辅助电极为 3 mm×4 mm 铂片。

镍电极的线性伏安扫描和交流阻抗电位扫描时, 电位范围均为 $-0.3\sim 0.8\text{ V}$. 伏安特性扫描速率为 $5\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. 电容和电导的测定运用 PGSTAT30 电化学工作站中交流阻抗测量系统, 采用固定频率下的电位扫描法测出电容和电导随电位变化关系的曲线, 据此判断固定频率下电容和电导发生振荡的电位范围. 采用时间扫描方法, 恒定一定电位时, 测定固定频率下体系电容和电导等随时间的变化关系曲线. 实验中时间扫描恒定电位为 0.30 V、0.25 V 等, 固定扫描频率为 10 kHz. 实验温度均为 $(25.0\pm 0.5)\text{ }^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 SDS 对镍的恒电位电流振荡行为的影响

镍在 $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3/0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ 体系中可以观察到明显的电流振荡(图 1a), 并且能够发生电流振荡的电位窗口比较宽^[3]. 在上述体系中加入阴离子表面活性剂 SDS, 实验发现, 随着 SDS 浓度的增加, 振荡窗口逐渐变小甚至消失, 钝化电位也逐渐向负电位移动, 伏安极化曲线中的振荡峰电流密度逐渐减小, 金属镍的溶解过程受到一定程度的抑制. 从图 1 还可看出, SDS 含量对镍在 $\text{HNO}_3/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ 体系的电流振荡曲线有较明显的影响. 当 SDS 浓度增加到 $5.0\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以后, 仅出现一次电流振荡后, 镍电极即发生钝化, 镍的周期性振荡已消失(图 1c); 并且随着 SDS 浓度增加, 镍电流振荡振幅减小(图 2), 当达到 $1.5\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 后基本保持不变.

当镍在酸性介质中溶解时, 在镍表面生成

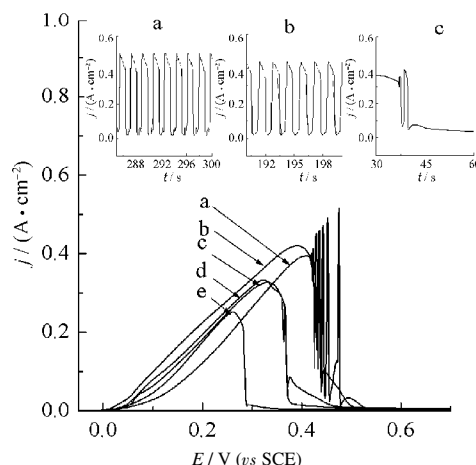


图 1 SDS 浓度对镍在 $\text{HNO}_3/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ 体系中振荡极化特性的影响

Fig.1 Effect of SDS concentration on the anodic polarization curves and current oscillations of nickel in $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ HNO}_3/0.005\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ solution

The iconographs are current density oscillation curves.

c(SDS) / ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$): a) 0, b) 1.0×10^{-5} , c) 5.0×10^{-5} ,

d) 1.0×10^{-4} , e) 1.0×10^{-2}

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiO 等, 阻止其进一步溶解, 电极进入钝化状态^[17-19]. 如果体系中含有 Cl^- , Cl^- 能够吸附于电极表面. 当镍在一定电位下溶解时, Cl^- 的存在使镍表面产生 $[\text{Ni}]_{k-1}(\text{NiCl})_{\text{ad}}$ 、 $[\text{Ni}]_{k-1}(\text{NiClH})_{\text{ad}}^+$ (K 为镍电极在钝化过程中参加作用的量)等^[4], 抑制或阻止了镍表面钝化膜的形成或使表面膜出现缺陷, 导致镍表面再次被活化, 电流增大, 产生电流振荡^[2].

在 $\text{HNO}_3/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ 体系中加入 SDS, 由于静电作用, 阴离子表面活性剂 SDS 能吸附在镍阳极表面, 使得 Cl^- 在电极表面的吸附量相对减小, 原吸附双电层被破坏, Cl^- 在镍表面膜相中的交换阻力、交换能量增大, 从而导致 Cl^- 对镍的氧化物、氢氧化物膜的活化能力减小. 另一方面, SDS 能在金属表面形成一层 SDS- Ni^{2+} 界面膜^[20], 覆盖在金属表面, 对金属溶解起到保护作用. 在一定外加正电位下, SDS 与 Cl^- 在正电位的镍表面发生竞争吸附. 因此, 当 SDS 浓度较小时, SDS 在镍表面的吸附量较少. 但此时 Cl^- 在镍表面的浓度仍较大, Cl^- 对镍表面的活化作用仍较显著, 使得 SDS 对镍在振荡溶解过程中所形成的钝化膜影响较小, 镍的周期性电流振荡仍继续进行. 但由于 SDS 在镍表面的吸附, 减小了镍离子从镍表面向溶液中的扩散速率, 同时也增加了 Cl^- 在镍表面膜相中的交换阻力和交换能量增大, 结果导致了镍

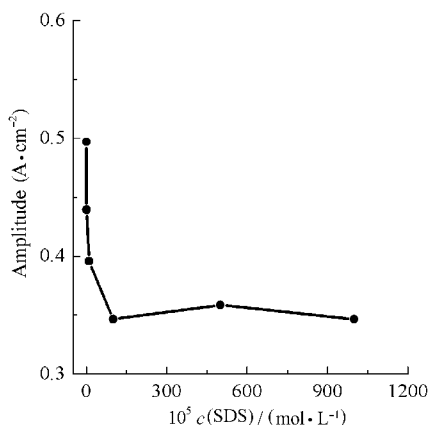


图2 SDS对镍在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3/0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ 体系电流振荡振幅的影响

Fig.2 Effect of SDS concentration on the amplitudes of the oscillations of nickel in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3/0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ solution

的振荡周期增加。

随着 SDS 浓度增大, SDS 在镍表面吸附量增加, 吸附层厚度增加, SDS-Ni²⁺界面膜也更加致密, Cl⁻在镍表面膜相中的交换阻力、交换能量更大, 使得镍溶解后形成的钝化膜得到部分保护, 电极逐渐进入钝化状态, 电流急剧减小, 振荡周期明显增加。当体系中 SDS 浓度增加到 $1.5\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SDS 在镍表面的吸附达到饱和, 表面吸附胶束或者表面双分子吸附层结构形成^[15, 17]。此时体系的表面张力也较小(图 3), SDS 在溶液本体中开始形成胶束(纯水的表面张力为 $72.3 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。在纯水中加入硝酸、氯化钠等无机物以后, 体系表面张力增大; 但加入表面活性剂 SDS 时, 体系表面张力则减小)。由于 SDS 在镍表面形成紧密吸附层, 阻碍了 Cl⁻在镍表面膜相中的交换, 同时也阻碍了镍离子从镍表面向溶液中扩散, 加速了镍表面钝化膜的形成和稳定, 从而导致了镍的周期性振荡消失。当体系中 SDS 浓度大于其临界胶束浓度($1.5\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)时, 体系中 SDS 浓度的增加仅增加溶液中 SDS 的胶束浓度, 增大胶束体积, 镍表面的吸附状态和双电层结构没有发生明显的变化, 因此镍的周期性振荡仍不会产生。

2.2 SDS 对镍电化学振荡时交流阻抗特征的影响

电极的交流阻抗反映了电极表面的双电层结构、微分电容、电阻、电极过程等电化学特性, 由交流阻抗图谱而得到的电极表面的微分电容, 能直接阐明电极表面的双电层结构、表面膜层状况等^[21]。图 4 为不同 SDS 浓度下镍表面微分电容-电位的关系图。根据表面活性剂 SDS 在金属镍表面的吸附特

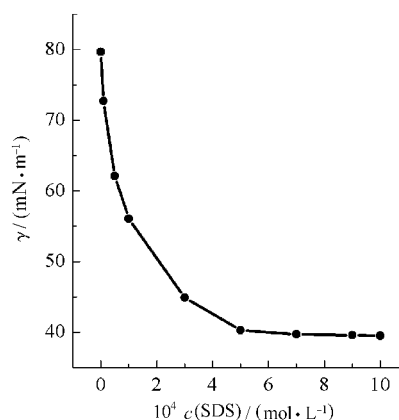


图3 SDS浓度与 $\text{HNO}_3/\text{Cl}^-/\text{SDS}/\text{H}_2\text{O}$ 体系表面张力的关系

Fig.3 Surface tension vs SDS concentration in $\text{HNO}_3/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ system

性^[16]可知, 随着 SDS 浓度增加, SDS 在具有一定正电位的镍表面的吸附量增加, 双电层厚度增加。而 Cl⁻在镍表面的浓度由于 SDS 的吸附量增加而减小, 镍表面的电荷密度减小(SDS 分子体积较 Cl⁻大), 使得镍表面微分电容 C_s 随着 SDS 浓度的增加而减小(图 5)。镍发生电流振荡时, 镍表面双电层结构、表面膜组成和镍离子浓度也随之发生周期性变化, 从而导致镍表面微分电容 C_s 也出现振荡。当体系中 SDS 浓度增加到其临界表面吸附浓度或临界胶束浓度($1.5\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 镍表面已全部被 SDS 所覆盖

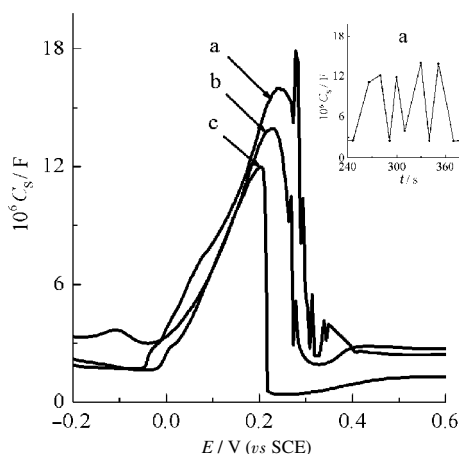


图4 SDS浓度对镍在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3/0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ 体系电容的影响

Fig.4 Effect of SDS concentration on the capacitance of nickel in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HNO}_3/0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ solution

The iconograph is capacitance oscillation curve. The applied frequency and potential are 10^4 Hz and 0.3 V , respectively. $c(\text{SDS}) / (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: a) 0, b) 1.0×10^{-4} , c) 1.0×10^{-2}

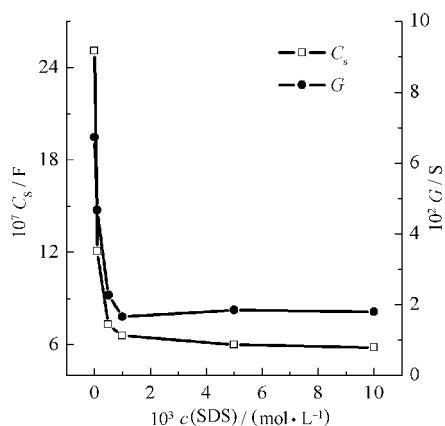


图5 SDS 浓度对 Ni 在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3/0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ 体系电容和电导的影响

Fig.5 Effect of SDS concentration on the capacitance and conductance of nickel in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3/0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ solution

或保护, 双电层厚度增厚, 表面微分电容 C_s 减小, 电极容易进入钝化状态. 随着 SDS 浓度的进一步增加, 溶液中 SDS 胶束浓度增加, 胶体体积增加, 镍表面所覆盖的 SDS 可能略有增加, 双电层厚度略有增厚, 导致表面微分电容 C_s 略有减小.

当镍发生电化学振荡时, 同时也可观察到电极表面离子浓度和电极表面状态的周期性振荡现象. 图 6 为不同 SDS 浓度下得到的镍表面溶液的电导振荡的关系图, 可见镍在电流振荡过程中的电导随时间也能发生周期性变化(插图). 并且振荡结束后

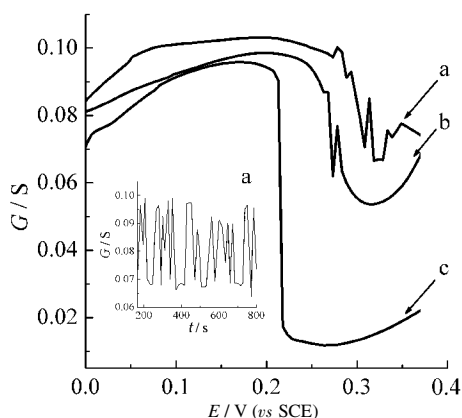


图6 SDS 浓度对镍在 $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3/0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ 体系电导的影响

Fig.6 Effect of SDS concentrations on the conductance of nickel in $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{HNO}_3/0.005 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ solution

The iconograph is capacitance oscillation curve. The applied frequency and potential are 10^4 Hz and 0.3 V , respectively.

$c(\text{SDS}) / (\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$: a) 0, b) 1.0×10^{-4} , c) 1.0×10^{-2}

的稳定电导 G 随着 SDS 浓度的增加逐渐降低(图 5), 达到 SDS 临界胶束浓度($1.5\times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)后, 电导 G 基本保持不变. 从图 6 可进一步证实: 镍发生电化学振荡时, 镍表面双电层结构和镍离子浓度同时也发生周期性变化, 其变化规律与电流、微分电容的变化规律基本一致.

3 结论

1) 阴离子表面活性剂 SDS 对镍在 $\text{HNO}_3/\text{Cl}^-/\text{H}_2\text{O}$ 体系中的电化学振荡有明显的影 响. 在镍电化学振荡过程中, 镍电极电流、表面微分电容和电导等也发生周期性变化.

2) 时间扫描交流阻抗方法可较深入地研究金属电流振荡, 金属腐蚀与防腐机理. 金属表面的微分电容和电导的周期性变化可以直接准确地反映电极发生电化学振荡时金属表面状况的变化.

References

- 1 He, Z. B.; Zhou, Y. X. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**(7): 759. [贺占博, 周永贤. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(7): 759]
- 2 Cui, H. T.; Chen, S. H.; Zhao, S. Y. *Journal of Shandong University (Science)*, **2002**, **37**(2): 149 [崔海涛, 陈慎豪, 赵世勇. 山东大学学报(理学版)(*Shandong Daxue Xuebao (Lixue Ban)*), **2002**, **37**(2): 149]
- 3 Chu, X. Z.; Lian, B.; Zhou, Y. X.; He, Z. B. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2004**, **20**(4): 421 [褚效中, 廉 勃, 周永贤, 贺占博. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2004**, **20**(4): 421]
- 4 Barbosa, M. R.; Bastos, J. A.; García-Jareño, J. J.; Vicente, F. *Electrochimica Acta*, **1998**, **44**: 957
- 5 Sikora, E.; Macdonald, D. D. *Electrochimica Acta*, **2002**, **48**: 69
- 6 Abd El Aal, E. E. *Corrosion Science*, **2003**, **45**: 759
- 7 Barral, G.; Njanjo-Eyoke, F.; Maximovitch, S. *Electrochimica Acta*, **1995**, **40**(6): 709
- 8 Zhai, Y. M.; Kiss, I. Z.; Hudson, J. L. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2004**, **43**: 315
- 9 Therese, G. H. A.; Kamath, P. V. *Chem. Mater.*, **2000**, **12**: 1195
- 10 Jurczakowski, R.; Orlik, M. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **2000**, **486**: 65
- 11 Kiss, I. Z.; Gáspár, V.; Hudson, J. L. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 7554
- 12 Guo, R.; Li, Z. C.; Liu, T. Q. *Colloid Polym. Sci.*, **2005**, **283**: 1063

- 13 Liu, T. Q.; Zou, A. H.; Guo, R. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2000**, **16** (10): 899 [刘天晴, 邹爱华, 郭 荣. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2000**, **16**(10): 899]
- 14 Banerjee, G.; Malhotra, S. N. *Corrosion*, **1992**, **48**: 10
- 15 Arab, S. T.; Noor, E. A. *Corrosion*, **1993**, **49**: 122
- 16 Guo, R.; Liu, T. Q.; Wei, X. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2002**, **209**: 37
- 17 Real, S. G.; Vilche, J. R.; Arvia, A. J. *Corros. Sci.*, **1980**, **20**: 563
- 18 Barbosa, M. R.; Real, S. G.; Vilche, J. R.; Arvia, A. J. *J. Electrochem. Soc.*, **1988**, **135**: 1077
- 19 Real, S. G.; Barbosa, M. R.; Vilche, J. R.; Arvia, A. J. *J. Electrochem. Soc.*, **1990**, **137**: 1696
- 20 Tan, Y. W.; Shalini, S.; Choi, K. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, **127**: 3596
- 21 Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical methods fundamentals and applications*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 2001: 12