

Q235 钢在模拟海水环境 混凝土孔隙液中阴极氧还原反应的动力学研究

李永娟^{1,2}, 张盾¹, 刘学庆¹

1. 中国科学院海洋研究所, 青岛 266071; 2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要:通过用循环伏安和旋转圆盘电极伏安等电化学方法研究了 Q235 钢在模拟海水环境下的混凝土孔隙液中阴极氧还原反应行为及动力学参数。结果表明:在 0.02 mol/L Ca(OH)₂ 溶液中氧还原反应在阴极反应电位范围内,最初为混合过程控制的二电子反应即 O₂ 还原为 HO₂⁻, 电位较负时为扩散过程控制的四电子反应,反应的最终产物为 OH⁻。0.02 mol/L Ca(OH)₂ + 3.5% NaCl 溶液中氧还原反应半波电位与无氯离子溶液体系相比发生正移,氧还原反应以四电子反应为主,反应的最终产物为 OH⁻。

关键词:Q235 钢;氧还原反应;循环伏安法;旋转圆盘电极;碱性溶液

中图分类号:TG172.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6495(2009)02-0134-03

KINETICS OF CATHODIC OXYGEN REDUCTION REACTION ON Q235 STEEL IN A SIMULATED CONCRETE PORE SOLUTION IN SEAWATER ENVIRONMENT

LI Yong-juan^{1,2}, ZHANG Dun¹, LIU Xue-qing¹

1. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071;

2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049

Abstract: Cyclic voltammetry and rotating disk electrode voltammetry were used to study the kinetics process of cathodic oxygen reduction reaction (ORR) on Q235 steel in an artificial solution simulated concrete pore liquor in seawater environment. The results show that the ORR in 0.02 mol/L Ca(OH)₂ solution was a two-electron reaction accompanying with that O₂ reduced to HO₂⁻, which was controlled by a mixed process of charge transfer and mass transport, at the potentials of the beginning of ORR. Thereafter it was a four-electron reaction controlled by mass transport process, therewith O₂ reduced to OH⁻ at the much negative potentials. The half-wave potential of the ORR in 0.02 mol/L Ca(OH)₂ + 3.5% NaCl solution was much positive than that in 0.02 M Ca(OH)₂ solution, the ORR in the former solution was a four-electron reaction with the final reaction product OH⁻.

Keywords: Q235 steel; oxygen reduction reaction; cyclic voltammetry; rotating disk electrode; alkaline solution

钢筋锈蚀是混凝土结构耐久性的重要影响因素。通常混凝土孔隙中的水分以饱和的氢氧化钙溶液形式存在,在这样的强碱性环境中,钢筋表面形成钝化膜,阻止钢筋进一步腐蚀。但是,由于氯离子的侵入和混凝土的碳酸化以及环境湿度等因素的影响,钢筋表面的钝化膜常受到破坏,使钢筋成为活化态。当活化态的钢筋表面有水分存在时,就会发生铁

电离的阳极反应和溶解氧还原的阴极反应。在海洋环境中,海水潮差区与全浸区的钢筋混凝土结构由于氯离子侵蚀及混凝土的碳酸化很容易发生降解从而使海水进入孔隙中破坏钢筋的钝化态引起氧阴极去极化腐蚀。因此研究该环境条件下阴极氧还原反应行为对钢筋混凝土的腐蚀机理和混凝土钢筋的有效防护有着重要意义。本论文用循环伏安法和旋转圆盘电极伏安法研究 Q235 钢在模拟海水环境下的混凝土孔隙液中阴极氧还原反应行为及其动力学参数。

1 实验方法

电化学测试在三电极体系的双室电解池中进行。直径 5 mm 的 Q235 钢圆盘电极作为工作电极,其化学成分为 (mass%): 0.1 C, 0.4 Mn, 0.12 Si, 0.02 S, 0.05 P; 铂丝电极

收稿日期:2008-09-01

基金项目:国家支撑计划项目(2007BAB27B01);中国科学院创新工程重要方向项目(ZKXCZ-YW210)

作者简介:李永娟(1982-),女,硕士研究生,研究方向为海洋腐蚀与防护。

Tel:0532-82898960 E-mail:zhangdun@ms.qdio.ac.cn

(上海辰华)作为辅助电极;银/氯化银(Ag/AgCl, 3 MKCl)(上海辰华)作为参比电极。

在所有实验开始前,用 400 ~ 5000 型号的 SiC 砂纸依次打磨 Q235 钢工作电极并用 1 μm 粒径的氧化铝浆抛光,之后在 Milli-Q 超纯水中超声清洗 10 分钟。

用 CHI760 电化学分析仪(上海辰华仪器有限公司)和旋转电极控制系统(美国 PINE 公司)测试 Q235 钢在氮气和氧气饱和模拟混凝土孔隙液(由国药集团化学试剂有限公司生产的分析纯氢氧化钙、氯化钠和超纯水配制)中的循环伏安曲线和旋转圆盘电极伏安曲线。每次测试前电极在模拟溶液中静置 45 分钟,以使电极达到稳定状态。氮气饱和溶液和氧气饱和溶液环境分别通过实验前通入高纯度气体氮气和氧气(合利气体公司)45 分钟,实验中在溶液液面上持续通气获得。所有测试均在 $(25 \pm 2)^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

2 结果与讨论

2.1 阴极反应行为

图 1(a) 是 Q235 钢在氮气饱和及氧气饱和的 0.02 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液中的循环伏安图。从图中 a 线可以看出,在氮气饱和溶液中除了析氢反应外,阴极出现两个还原峰,根据 Lucien Veleva 等^[1] AISI 316 不锈钢在饱和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液循环伏安图的研究结果,可以推断在电位为 -1.00 V 时的还原峰是 Fe^{3+} 还原为 Fe^{2+} 的峰,而在电位为 -1.20 V 时的峰是 Fe^{2+} 还原为 Fe 的峰。在氧气饱和溶液中阴极亦有两个还原峰如 b 线所示,第一个还原峰的电流与氮气饱和条件下的相比增加很多,电位也正移至 -0.90 V 左右,表明 Q235 钢在此电位下发生了溶解氧的还原反应。

图 1(b) 是 Q235 钢在氮气和氧气饱和的 0.02 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3.5\% \text{NaCl}$ 溶液中的循环伏安图。与图 1(a) 相比在氧气饱和溶液中(b 线)除了析氢反应阴极出现了三个还原峰,第一个还原峰(-0.80 V)对应是氧的还原,第二个和第三个还原峰与氮气饱和溶液中峰电位相同,可能分别对应 $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ 和 Fe^{2+}/Fe 的还原反应。图 1(b) 中还原反应峰电流比在未加氯离子的溶液中明显增大,氧还原反应峰电位也从 -0.90 V 正移至 -0.80 V。这表明在 0.02 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3.5\% \text{NaCl}$ 溶液中钢筋的活性增强,阴极氧还原反应过电位减小,反应更容易进行;第一个还原峰峰电流增大表明氧还原反应速度加快。

2.2 阴极氧还原反应的动力学参数

图 2 是 Q235 钢旋转圆盘电极在氮气和氧气饱和的 0.02 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 0.02 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3.5\% \text{NaCl}$ 溶液中线性扫描伏安图。可以看出,在两种溶液体系中电流随电位变化均呈典型的 S 形特征,电流密度随转速增加而增加,而且随着电位负移逐渐开始出现明显的氧还原反应极限扩散电流。与循环伏安图的结果相一致,半波电位由在 0.02 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中的 -0.87 V 正移至在 0.02 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3.5\% \text{NaCl}$ 溶液中的 -0.78 V(在 3.95 m/s 时)。

为进一步分析氧还原反应行为,根据 Koutecký-Levich 方程(方程 1 与 2),用 $-1/i$ 对 $\omega^{-1/2}$ 作图得图 3。图中 a 线和 b 线是理论氧还原反应转移电子数为 $n = 2$ 和 $n = 4$ 时计算得到

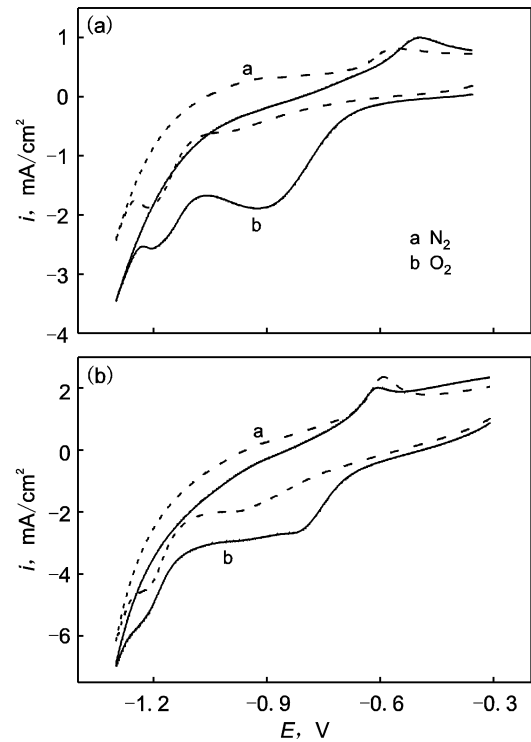


Fig. 1 Cyclic voltammograms on Q235 steel electrode in solutions of 0.02 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a) and 0.02 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3.5\% \text{NaCl}$ (b) saturated with N_2 and O_2 by a scan rate of 100 mV/s

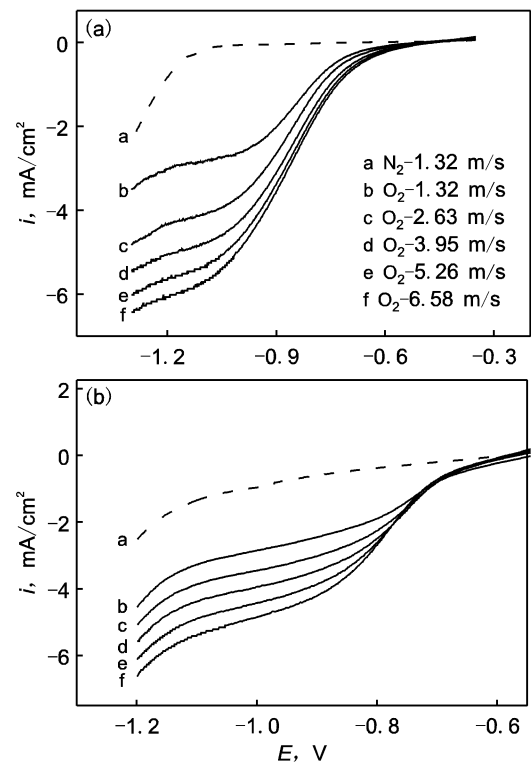


Fig. 2 Voltammograms on rotating Q235 steel disk electrode in 0.02 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (a) and 0.02 mol/L $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3.5\% \text{NaCl}$ (b) saturated with N_2 and O_2 by a scan rate of 10 mV/s

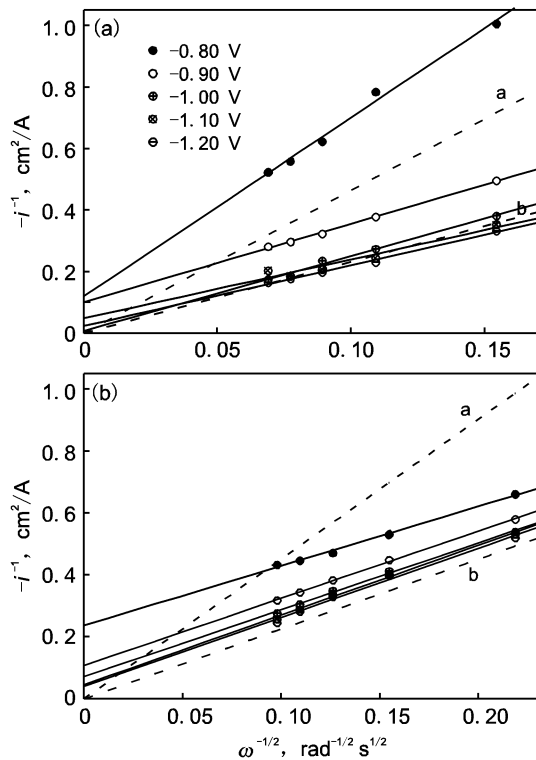


Fig. 3 Koutecký-Levich plots for Q235 steel electrode in O_2 -saturated 0.02 mol/L $Ca(OH)_2$ (a) and 0.02 mol/L $Ca(OH)_2 + 3.5\%$ NaCl (b) solutions at different potentials. Lines a and b (dash lines) correspond to theoretical slopes calculated for assuming two-electron and four-electron reaction process, respectively. Data obtained from Fig. 2.

的直线。

$$1/i = 1/i_k + 1/i_L = 1/i_k + B^{-1} \omega^{-1/2} \quad (1)$$

$$B = 0.62 n F C_{O_2} D_{O_2}^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (2)$$

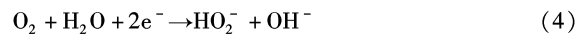
其中 i 为电流密度 (A/cm^2), i_k 为动力学电流密度 (A/cm^2), i_L 为极限电流密度 (A/cm^2); n 为转移电子总数; F 为法拉第常数 (96485 C/mol); C_{O_2} 为溶液中氧的浓度 (mol/cm^3); D_{O_2} 为溶液中氧的扩散系数; ν 为运动粘度 (cm^2/s); ω 为电极转速 (rad/s), 这里 0.02 mol/L $Ca(OH)_2$ 溶液中 C_{O_2} 和 D_{O_2} 的值引用文献^[2] 分别为 1.18×10^{-3} mol/L 和 1.9×10^{-5} cm^2/s , ν 为实验测定值 0.00915 cm^2/s , 通过品氏毛细管粘度计 (沈阳市华侨玻璃仪器厂) 在温度为 25 °C 下测定, 溶液 0.02 mol/L $Ca(OH)_2 + 3.5\%$ NaCl 中 C_{O_2} 和 D_{O_2} 的值分别为 0.938×10^{-3} mol/L 和 2.75×10^{-5} cm^2/s ^[3], ν 为实验测定值 0.00956 cm^2/s 。

从图 3(a) 中可以看出, 在 0.02 mol/L $Ca(OH)_2$ 溶液中电极为 -0.80 V 时电极反应为混合过程控制, 直线与理论计算的二电子反应 a 线接近平行, 斜率相近, 根据方程 (1) 和 (2) 表明, 氧还原反应以二电子反应为主, 反应的产物为 HO_2^- , 反应方程式如 (4) 所示^[4]。随着电位负移, 电极反应由混合过程控制转为

扩散过程控制, 所得直线与理论计算的四电子反应线 b 接近平行, 表明此时氧还原反应逐渐转变为以四电子反应为主, 反应的最终产物为 OH^- , 其反应方程式为:



这可能是由于随着电位的负移, 钝化膜表面的 γ -FeOOH 还原为 Fe_3O_4 改变了电极表面的成分, 从而引起了电极表面氧还原反应行为的改变。J W Schultze 等^[5] 研究发现在 γ -FeOOH 上氧还原反应是二电子反应, 而 E R Vago 等^[6] 在做具有 Fe_3O_4 氧化层的电极在碱性溶液中的氧还原反应时发现在磁铁矿氧化物表面氧还原反应为四电子反应。这与本实验的测试结果恰好一致。



从图 3(b) 可以看出, 在加入了 3.5% NaCl 的模拟混凝土孔隙液中, 电位从 $-0.80 \sim -1.10$ V 之间所得的直线均与理论计算的四电子反应线接近平行, 即氧还原反应以四电子反应为主。而且没有出现在 0.02 mol/L $Ca(OH)_2$ 溶液中一开始二电子反应、电位负移后是四电子反应的现象, 这可能是由于氯离子加入后铁的氧化物形式不同, 从而导致氧还原反应机理的不同。

3 结论

1. Q235 钢在 0.02 mol/L $Ca(OH)_2$ 溶液中电极表面处于钝化态, 氧还原在阴极反应电位范围内最初为混合过程控制的二电子反应, 电位较负时为扩散过程控制的四电子反应。

2. 在 0.02 mol/L $Ca(OH)_2 + 3.5\%$ NaCl 溶液中, Q235 钢电极表面的活性增强, 氧还原反应半波电位与未加入氯离子时的模拟混凝土孔隙液中相比发生正移, 反应速度加快, 并且氧还原反应以四电子反应为主。

参考文献:

- [1] Veleva L, Alpuche-Aviles M A, Graves-Brook M K, et al. Voltammetry and surface analysis of AISI 316 stainless steel in chloride-containing simulated concrete pore environment [J]. J. Electroanal. Chem., 2005, 578(1): 45.
- [2] Tammeveski K, Arulepp M, Teno T, et al. Oxygen electroreduction on titanium-supported thin Pt films in alkaline solution [J]. Electrochim. Acta, 1997, 42(19): 2961.
- [3] Gojković S L J, Zečević S K, Obradović M D et al. Oxygen reduction on a duplex stainless steel [J]. Corros. Sci., 1998, 40(6): 849.
- [4] Damjanovic A, Genshaw M A, Bockris J O'. Distinction between intermediates produced in main and side electrodic reaction [J]. J. Chem. Phys., 1966, 45(12): 4057.
- [5] Schultze J W, Mohr S, Lohregel M M. Electrode reactions at modified surfaces dependent on the reaction site γ -FeOOH as example [J]. J. Electroanal. Chem., 1983, 154(1-2): 57.
- [6] Vago E R, Calvo E J. Electrocatalysis of oxygen reduction at Fe_3O_4 oxide electrodes in alkaline solutions [J]. J. Electroanal. Chem., 1992, 339(1-2): 41.