

分析测试

基于同心圆三电极阵列的 局部电化学测试方法

唐 晓^{1*}, 孙 涛², 管 婷³

(1. 中国石油大学(华东)材料科学与工程学院, 山东 青岛 266580;

2. 日照实华原油码头有限公司, 山东 日照 276800;

3. 青岛市教育装备与信息技术中心, 山东 青岛 266023)

摘要: 设计了同心圆三电极阵列, 将局部电化学测试方式由扫描探针转变为高速切换离散的电极单元, 并基于此发展了一种适用于液滴体系局部腐蚀电化学测试方法。该方法不仅能够实现液滴与电极界面腐蚀电位及电偶电流分布特征的表征, 而且能够实现局部电极位置的电化学阻抗谱、极化曲线等电化学测试。基于测试数据的分析, 可以获得界面电化学反应及传质等动力学过程的局部电化学信息, 用于研究电极/液滴界面双电层以及附近的扩散层等电极过程的动力学机制。该方法可应用于多种非均相介质腐蚀电化学研究体系, 也为工业领域电化学工程及腐蚀监测技术发展提供了一种可供选择的解决方案。

关键词: 局部电化学测试方法; 局部腐蚀; 大气腐蚀; 同心圆三电极阵列

中图分类号: Q646

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2022)08-0239-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.047

Local electrochemical test method based on concentric three-electrode array

TANG Xiao^{1*}, SUN Tao², GUAN Ting³

(1. School of Materials Science and Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;

2. Rizhao Shihua Crude Oil Terminal Co., Ltd., Rizhao 276800, China;

3. Educational Equipment and ICT Center of Qingdao, Qingdao 266023, China)

Abstract: A concentric three-electrode array is designed, which converts local electrochemical test method from scanning probe to high-speed switching discrete electrode unit. Based on this, an electrochemical test method suitable for local corrosion of droplet system is developed. This method can characterize the corrosion potential and galvanic current distribution characteristics of the interface between droplets and electrodes, and perform a series of electrochemical tests such as electrochemical impedance spectroscopy and polarization curves for local electrode positions. Based on analyzing the test data, local electrochemical information of the dynamic processes such as interface electrochemical reaction and mass transfer can be obtained, which is used to study the kinetic mechanism of electrode processes such as double layer and nearby diffusion layer in the electrode/droplet interface. This method can be applied to a variety of heterogeneous medium corrosion electrochemical research systems, and provide an alternative solution for the development of electrochemical engineering and corrosion monitoring technology in the industrial field.

Key words: local electrochemical test method; local corrosion; atmospheric corrosion; concentric three-electrode array

大气腐蚀引起的破坏在成本和数量上显著大于其他环境腐蚀, 约占腐蚀损失的 50%, 一直是材料腐蚀领域的热点研究方向^[1-7]。大气腐蚀是由大气、液膜和金属材料组成的多相多界面复杂腐蚀体系^[8], 本质上是发生在液滴或薄液膜电解液与金属界面的腐蚀电化学反应。作为大气腐蚀初期液膜的主要存在形态之一, 液滴腐蚀现象早在 1926 年就受到关注^[9], Evans^[9] 阐释了液滴下氧浓差电池导致局部腐蚀的原理。然而, 由于测试方法及技术的限制,

目前尚未澄清液滴体系金属界面精确的局部电极过程动力学机制。

为了克服液滴体系测试和表征的困难, 研究学者们致力于发展各种大气腐蚀电化学研究方法, 在电化学测试技术及腐蚀电化学行为方面均取得了显著进步, 促进了大气腐蚀电化学领域的发展。由于在微量电解液体系难以合理配置参比电极, 因此液滴下进行常规的大气腐蚀电化学测试存在较大挑战性。Stratmann 等^[10] 发明了扫描 Kelvin 探针技术

收稿日期: 2022-04-04; 修回日期: 2022-06-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(51971246)

作者简介: 唐晓(1978-), 男, 博士, 副教授, 研究方向为大气腐蚀电化学、电化学工程, 通讯联系人, tangxiaoxiao@upc.edu.cn。

(SKP),解决了大气腐蚀体系参比电极问题。Chen 等^[11]最先采用 SKP 测得了 Evans 液滴下腐蚀电位分布, Wang 等^[12]也采用 SKP 技术监测了 NaCl 盐粒潮解过程中钢电极表面电位分布的变化。然而由于液滴高度的差异, SKP 测试结果存在系统误差。扫描振动电极技术(SVET)可以获取液滴体系电流密度分布^[13],但是由于测试方法的限制,获得的电流密度并非界面腐蚀电流密度^[14]。阵列电极技术(EA)也能表征液滴下腐蚀电位分布信息^[15],微电极可以用来进行液滴下不同位置极化曲线测试^[16],但是常用的毛细管参比电极的尺寸仍然会带来一定的测试偏差^[17]。

系统研究液滴体系局部电极过程动力学机制,对界面局部电化学测试信号的真实性、全面性、空间分辨率等方面都提出了较高要求。现有局部电化学测试技术难以避免局部电极过程电化学信号之间的相互干扰,无法满足测试需求,因此,有必要发展新型的测试方法进行液滴下局部腐蚀界面电极过程动力学研究。本文中设计了三电极阵列,并基于此发展了一种局部腐蚀电化学测试方法。

1 同心圆三电极阵列设计

液滴体系难以配置常规的参比电极和辅助电极,为了获取液滴与电极界面局部电化学信息,本文将局部电化学测试方式由扫描探针转变为高速切换离散的电极单元,设计了近距同心圆三电极阵列(concentric three electrode array, CTEA, 结构如图 1 所示),便于进行电极界面局部电化学测试。同心圆三电极单元包括环状辅助电极、固态参比电极和丝状工作电极,辅助电极和固态参比电极均呈环形,丝状工作电极位于固态参比电极内,工作电极和参比电极之间以及参比电极和辅助电极之间通过绝缘环氧树脂材料隔离。多组同心圆型三电极单元结构按照一定的排布组合为阵列结构,形成同心圆型三电极阵列。

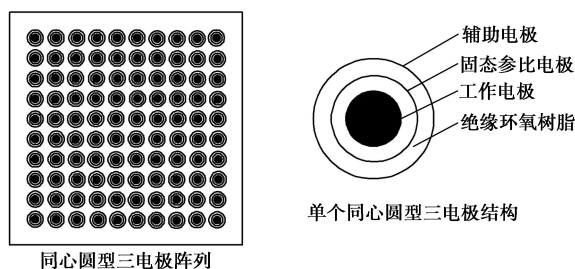
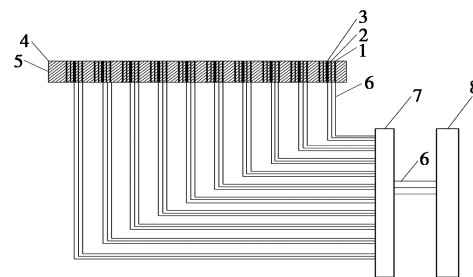


图 1 同心圆三电极阵列结构示意图

2 液滴体系局部电化学测试方法

本实验中,工作电极采用直径为 0.5 mm 的 99.99% 纯铁丝,参比电极选用纯锌箔,辅助电极选用纯铂箔,电解质选用 200 μL 3.5% NaCl 液滴。水平放置三电极阵列于恒温恒湿电解池中,所有导线连接至高速切换开关,然后与 AUTOLAB302F 电化学工作站相连接,接线示意图如图 2 所示。



1—环状辅助电极;2—固态参比电极;3—丝状工作电极;
4—绝缘材料;5—同心圆三电极阵列;6—导线;
7—高速切换开关;8—电化学工作站

图 2 基于同心圆型三电极阵列的局部电化学信息测试系统示意图

电偶电位测试方法:依次提取单根丝束电极,其他丝束电极耦合,然后测量该根丝束与参比电极之间的电位差,得到该根丝束电极的腐蚀电位数值,依次测量其他丝束,得到完整电极的腐蚀电位。

电偶电流测试方法:依次提取单根电极,其他丝束电极耦合,然后测量该根丝束电极与其他耦合丝束电极之间的电流,得到该根丝束电极的电偶电流数值,依次测量其他丝束,得到完整电极的电偶电流。

电化学阻抗谱测试方法:选择测试的电极单元,连接电化学工作站,施加一个 3 mV 微小振幅的交流电压,以频率为自变量($10^5 \sim 10^{-2}$ Hz)来获取阻抗信息。测量的阻抗值与交流正弦波频率以及相位角有关,通过得出的 Nyquist 与 Bode 图,共同分析。

极化曲线测试方法:选择测试的电极单元,连接电化学工作站,从腐蚀电位出发,首先测试阴极极化曲线,等电位恢复至初始电位后,再测试阳极极化曲线,动电位扫描速度为 0.33 mV/s。

3 液滴体系电化学分布

3.1 液滴体系腐蚀电位分布

实验中,联合采用高速切换开关与恒电位仪测试了液滴与 CTEA 电极界面腐蚀电位分布,如图 3 所示。结果表明,液滴下纯铁电极的电位整体上呈

现火山口型分布,即液滴中心及边缘部位电位较负;两者中间电位较正,呈现环形分布。这种液滴体系电位分布特征与 Wang 等采用扫描 Kelvin 探针测试的沉积盐颗粒吸湿潮解液滴体系腐蚀电位较为相似。

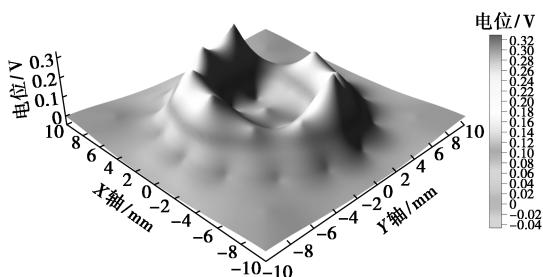


图3 液滴与电极界面腐蚀电位分布

根据液滴体系的电位分布特征,可以看出液滴体系的腐蚀电化学热力学特征为典型的不均匀分布。这主要是由于液滴的几何形状导致液滴下不同位置溶解氧扩散路径的差异导致电位的分化,中心为阳极,近边缘为阴极,液滴中心相对负电位区域与环状正电位区域之间的最大电位差可到 0.36 V。阴阳极电位差能够驱动液滴体系发生局部腐蚀。

3.2 液滴体系电偶电流分布

同样的,联合采用高速切换开关与恒电位仪测试了液滴与 CTEA 电极界面电偶电流分布,如图 4 所示。液滴覆盖下的纯铁电极表面电偶电流分布呈现中心部分为独立的一个阳极电流峰,周围环绕一圈阴极电流谷,这与腐蚀电位的分布特征呈反向特征。由于电偶电流测试时,是选取其中一个电极与其他全部耦合的电极之间的电偶电流,因此,假如此电流为正值,可视为局部阳极溶解电流,即纯铁自腐蚀电流。根据电偶电流的分布,可清晰地分辨出液滴与 CTEA 电极界面的阴阳极分布,电流正的部分为阳极,电流负的部分为阴极。由电偶电流的分布可发现液滴体系的阴阳极分布特征,即中心为阳极区域,边缘为阴极区域。这与腐蚀电位分布分析的阴阳极分布特征是一致的。

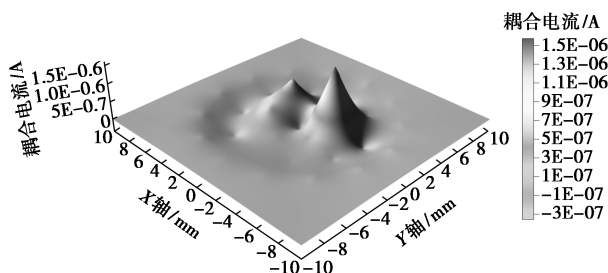


图4 液滴与电极界面电偶电流分布

基于腐蚀电位和电偶电流分布,采用同心圆三电极阵列可以获取液滴体系腐蚀电化学热力学及动力学分布信息,能够更进一步理解 Evans 液滴腐蚀。

4 液滴体系局部腐蚀电化学行为

4.1 液滴体系局部电化学阻抗谱测试

本实验中,选取液滴下某一电极单元可进行电化学阻抗谱测试,实现局部电化学动力学表征。图 5 为液滴下 CTEA 中心位置电极单元测得电化学阻抗谱曲线,呈现单个容抗弧的行为特征。结合 Evans 理论分析,中心位置的电极表现为阳极区,电极过程主要以金属铁的阳极溶解反应为主。通过设计的同心圆三电极阵列,配合常规的电化学工作站,可以实现液滴体系局部位置的电化学阻抗谱测试。由于电化学阻抗谱是研究电极过程中经典的测试方法,经过进一步解析可获得界面电化学反应及传质等动力学过程更为丰富的信息。因此,CTEA 电极结合 EIS 方法能够实现电极/液滴界面双电层以及附近的扩散层等结构表征。相对于局部电化学阻抗谱^[18](local electrochemical impedance spectroscopy, LEIS),新的测试方法不仅便于在液滴体系进行实验测试,而且表征的是局部电极界面真实的电化学信息,更为真实地反映局部电极单元的腐蚀电化学动力学特征。

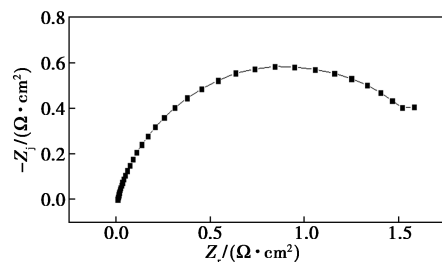


图5 液滴下 CTEA 中心位置电极单元电化学阻抗谱测试结果

4.2 液滴体系局部极化曲线测试

实验中,同时也测试了 CTEA 中心电极单元的极化曲线,结果如图 6 所示。由结果可以看出,极化曲线的阴阳极分支都呈现较好的线性特征,这说明液滴中心电极位置的阴阳极均为电化学反应控制。根据 Evans 理论分析,并结合图 5 中该电极的电化学阻抗谱特征,可以发现液滴中心部位电极阴极过程主要为电化学反应控制,较少受到氧扩散的限制。因此,液滴中心极化曲线测试结果也进一步证实了液滴下阴阳极分化,以及中心部位为腐蚀阳极过程的结论。

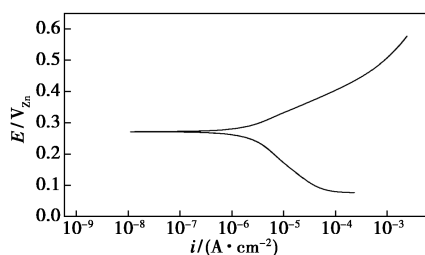


图 6 液滴下 CTEA 中心位置电极单元极化曲线测试结果

5 测试方法的通用性

本文中建立了三电极阵列局部电化学测试方法,在研究方法及测试技术方面皆有创新,在电化学测试领域具有一定的创新性、先进性和通用性。设计的近距同心圆型三电极阵列,实现阵列电极和三电极体系的有机结合,联合高通量局部腐蚀电化学测试系统,可实施局部电极单元耦合/非耦合状态下电偶电流、腐蚀电位、电化学阻抗谱、极化曲线等电化学测试,进而发展相应的数据解析方法,获得界面电容、局部腐蚀速度、局部阻抗等局部腐蚀过程参数,实现界面综合腐蚀电化学信息的快速、近同步、高通量表征,适用于局部腐蚀电化学过程的系统研究,还可用于探讨局部电极过程动力学机制。

这种新型局部腐蚀电化学测试方法还具有一定的普适性,可以应用于大气腐蚀、土壤腐蚀、沉积物下腐蚀、涂层下腐蚀等多种非均相介质腐蚀电化学研究体系,或应用于电偶腐蚀、缝隙腐蚀、冲刷腐蚀等典型局部腐蚀类型研究,也为工业领域电化学工程及腐蚀监测技术发展提供了一种可供选择的解决方案。

6 结论

设计了同心圆三电极阵列,将局部电化学测试方式由扫描探针转变为高速切换离散的电极单元,并基于此发展了一种适用于液滴体系局部腐蚀电化学测试方法,不仅能够实现液滴与电极界面腐蚀电位及电偶电流分布特征的特征,而且能够实现局部电极位置的电化学阻抗谱、极化曲线等测试。基于测试数据的分析,可以获得界面电化学反应及传质等动力学过程的局部电化学信息,用于研究电极/液滴界面双电层以及附近的扩散层等电极过程的动力学机制。该方法可应用于多种非均相介质腐蚀电化学研究体系,也为工业领域电化学工程及腐蚀监测技术发展提供了一种可供选择的解决方案。

参考文献

- [1] Leygraf C, Wallinder I O, Tidblad J, *et al.* Atmospheric corrosion [M]. New York: John Wiley & Sons, 2016.
- [2] Tsuru T, Tamiya K I, Nishikata A. Formation and growth of microdroplets during the initial stage of atmospheric corrosion [J]. *Electrochim Acta*, 2004, 49(17/18): 2709-2715.
- [3] Chen Z Y, Persson D, Samie F, *et al.* Effect of carbon dioxide on sodium chloride-induced atmospheric corrosion of copper [J]. *J Electrochem Soc*, 2005, 152(12): B502-B511.
- [4] Hangarter C M, Policastro S A. Electrochemical characterization of galvanic couples under saline droplets in a simulated atmospheric environment [J]. *Corrosion*, 2017, 73(3): 268-280.
- [5] Dubuisson E, Lavie P, Dalard F, *et al.* Study of the atmospheric corrosion of galvanised steel in a micrometric electrolytic droplet [J]. *Electrochem Commun*, 2006, 8(6): 911-915.
- [6] Muster T H, Bradbury A, Trinchi A, *et al.* The atmospheric corrosion of zinc: The effects of salt concentration, droplet size and droplet shape [J]. *Electrochim Acta*, 2011, 56(4): 1866-1873.
- [7] Li S, Hihara L H. In situ raman spectroscopic identification of rust formation in Evans' droplet experiments [J]. *Electrochem Commun*, 2012, 18: 48-50.
- [8] Li S, Hihara L H. Atmospheric-corrosion electrochemistry of NaCl droplets on carbon steel [J]. *J Electrochem Soc*, 2012, 159(11): C461-C468.
- [9] Evans U R. The corrosion and the oxidation of metals [M]. New York: St Martins Press, 1960.
- [10] Stratmann M, Streckel H. On the atmospheric corrosion of metals which are covered with thin electrolyte layers-I. Verification of the experimental technique [J]. *Corros Sci*, 1990, 30(6/7): 681-696.
- [11] Chen C, Mansfeld F. Potential distribution in the evans drop experiment [J]. *Corros Sci*, 1997, 39(2): 409-413.
- [12] Wang J, Wang Y. Scanning kelvin probe measurements near salt particles on zinc and iron in high humidity [J]. *Corrosion*, 2005, 61(3): 264-271.
- [13] Wang J S, Tang X, Li Y, *et al.* Observation and micro-electrochemical characterisation for micro-droplets in initial marine atmospheric corrosion [J]. *Corros Eng Sci Technol*, 2016, 51(4): 308-312.
- [14] Bastos A C, Quevedo M C, Karavai O V, *et al.* Review-on the application of the scanning vibrating electrode technique (SVET) to corrosion research [J]. *J Electrochem Soc*, 2017, 164(14): C973-C990.
- [15] Tan Y J. Wire beam electrode: A new tool for studying localised corrosion and other heterogeneous electrochemical processes [J]. *Corros Sci*, 1998, 41(2): 229-247.
- [16] Dubuisson E, Lavie P, Dalard F, *et al.* Study of the atmospheric corrosion of galvanised steel in a micrometric electrolytic droplet [J]. *Electrochem Commun*, 2006, 8(6): 911-915.
- [17] Abodi L C, Dolgikh O, Terryn H, *et al.* The influence of the capillary size and shape on the readings of the electrochemical microcapillary technique: A parametric study by means of the multi-ion modeling [J]. *Electrochim Acta*, 2016, 189: 128-136.
- [18] Tang X, Cheng Y F. Quantitative characterization by micro-electrochemical measurements of the synergism of hydrogen, stress and dissolution on near-neutral pH stress corrosion cracking of pipelines [J]. *Electrochim Acta*, 2009, 53(9): 2927-2933. ■