

بررسی اثر دی‌کرومات سدیم در سل تولید پرکلرات سدیم بر رفتار خوردگی آندهای پلاتین به روش امپدانس الکتروشیمیایی

میثم قاسمی^{۱*}، کوروش جعفرزاده^۲، ابوالفضل کاشی^۳، غلامحسین شیرافکن^۳

^۱ دانشجوی کارشناسی ارشد، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

^۲ دانشیار، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

^۳ محقق، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر.

* نویسنده مسئول: meysam.ghasemi99@gmail.com

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۳/۳۰ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۰۶

چکیده

پرکلرات سدیم به روش الکتروشیمیایی از کلرات سدیم تهیه می‌شود. در این فرآیند از فلز نیوبیوم با پوشش پلاتین به دلیل طول عمر و پتانسیل بالای تصاعد اکسیژن به عنوان آند استفاده می‌شود. در این سل ترکیباتی همچون کلرات سدیم، کلرید سدیم و دی‌کرومات سدیم حضور دارند. در این تحقیق، اثر تغییر غلظت دی‌کرومات سدیم بر روی رفتار خوردگی آند پلاتین مورد ارزیابی قرار گرفته است. بدین منظور برای تهیه آند، ابتدا پوشش پلاتین از طریق فرآیند ترسیب الکتروشیمیایی روی زیرلایه نیوبیوم رسوب داده شد. سپس غلظت ترکیب دی‌کرومات سدیم در سل تولید پرکلرات سدیم برای انجام آزمون تعیین عمر تشدید شده با دانسیته جریان ۱/۲ آمپر بر سانتیمتر مربع با مقادیر صفر، ۱ و ۳ گرم در لیتر تغییر داده شده و این آزمون در فواصل زمانی ۳، ۱۰، ۴۰ و ۷۰ ساعت انجام شد. پس از هر مرحله از آزمون پایداری به منظور بررسی رفتار الکتروشیمیایی پوشش پلاتین، بر روی آن آزمون ولتامتری چرخه‌ای و آزمون امپدانس الکتروشیمیایی صورت گرفت. سطح نمونه‌ها در نهایت با میکروسکوپ الکترون روبشی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که مکانیزم اصلی در غیر فعال شدن آند پلاتین، تشکیل و رشد لایه پسیو و عایق Nb_2O_5 در فصل مشترک زیرلایه و پوشش است. همچنین علی‌رغم اینکه دی‌کرومات سدیم یک مانع کننده کاندی است، بر روی آند نیز به شدت تأثیر گذار است. سرانجام مشخص شد که با حضور ۳ گرم در لیتر دی‌کرومات سدیم در سل آزمون پایداری، پوشش پلاتین رفتار خوردگی بهتری از خود نشان داده است.

کلمات کلیدی: پلاتین، پرکلرات سدیم، دی‌کرومات سدیم، خوردگی، ولتامتری چرخه‌ای، امپدانس الکتروشیمیایی؛

EIS analysis on the Effect of Sodium Dichromate on Corrosion Behavior of Platinum Anodes in Sodium Perchlorate production Cell

M. Ghasemi^{1*}, K. Jafarzadeh², A. Kashi³, G.h. Shirafkan³

¹ MSc Student, Faculty of Materials & Manufacturing Process, Malek-e-Ashtar University.

² Associate Professor, Faculty of Materials & Manufacturing Process, Malek-e-Ashtar University.

³ Researcher, Faculty of Materials & Manufacturing Process, Malek-e-Ashtar University.

* Corresponding Author: meysam.ghasemi99@gmail.com

Submission: 2016, 06, 19 Acceptance: 2016, 08, 27

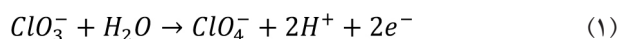
Abstract:

Sodium perchlorate is produced electrochemically using Pt/Nb anode due to their high service life and high oxygen evolution overpotential. Sodium chlorate, sodium chloride and sodium dichromate are the main components of the electrochemical cell for perchlorate production. In this research the effect of sodium dichromate concentration has been investigated on corrosion behavior of Pt/Nb anode. Platinum was electroplated on niobium substrate. The obtained samples were then exposed to accelerated life test in perchlorate production cell with 0, 1 and 3 gr/lit sodium dichromate for 3, 10, 40 and 70 hour at constant current density of 5.9 A/cm². Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy tests was done on the samples at each time extension. The samples finally were characterized using SEM. The result showed that passivation of niobium substrate which tends Nb₂O₅ to form on it, is the main mechanism by which the sample is deactivated. In addition presence of sodium dichromate has a significant effect on corrosion of the anode, although it is known as a cathodic inhibitor. Finally it was observed that 3 gr/lit is the optimum concentration for sodium dichromate in which the anode has the highest corrosion resistance in sodium perchlorate production cell.

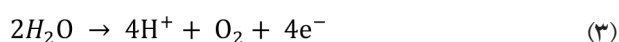
Keywords: Platinum, Sodium Perchlorate, Sodium Dichromate, Corrosion, Cyclic Voltammetry, Electrochemical Impedance Spectroscopy;

۱- مقدمه

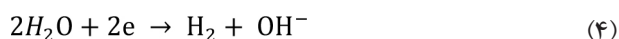
تولید کلر، کلرات سدیم و پرکلرات سدیم با استفاده از فرآیندهای الکتروشیمیایی صورت می‌گیرد که به‌طور کلی آن را صنعت کلر-قلیا می‌نامند. پرکلرات سدیم نیز یکی از مواد شیمیایی است که به وسیله فرآیند الکترولیز تولید می‌شود و استفاده فراوانی در صنایع شیمیایی دارد [۱]. رایج‌ترین روش صنعتی تولید پرکلرات، اکسیداسیون الکتروشیمیایی محلول‌های آبی حاوی کلرات می‌باشد. مواد مورد استفاده برای آند جهت دستیابی به بازده جریان بالا برای تشکیل پرکلرات بسیار مهم و حیاتی هستند. تنها دو ماده، پلاتین و دی‌اکسید سرب به‌طور صنعتی استفاده می‌شوند. در این بین بازده جریان برای تشکیل پرکلرات در آند پلاتین به وضوح بالاتر از دی‌اکسید سرب است [۲]. برای تولید پرکلرات سدیم الکترولیت عموماً حاوی کلرات سدیم، پرکلرات سدیم، کرومات سدیم، کلرید سدیم و گاهی سولفات سدیم، کلرید کلسیم و کلرید منیزیم است. ترکیب دقیق الکترولیت به شرایط عملیات در سل بستگی دارد. در سل‌های صنعتی تولید پرکلرات سدیم، غلظت کلرات سدیم به مقدار ۵۰۰ گرم در لیتر، دی‌کرومات سدیم ۲ تا ۵ گرم در لیتر و کلرید سدیم ۲ گرم در لیتر حضور دارد [۳]. آندهای به کار رفته در سل‌های الکتروشیمیایی از مواد فلزی، غیر فلزی و یا نیمه‌هادی ساخته شده‌اند [۴]. پتانسیل تصاعد اکسیژن بالا برای این آندها ضروری است و اگر به اندازه کافی بالا نباشد به جای اکسید شدن کلرات به پرکلرات، اکسیژن متصاعد خواهد شد و آند به سرعت مورد هجوم قرار خواهد گرفت [۵-۷]. امروزه موادی مانند فولادهای زنگ‌نزن و فولادهای کربنی بیشترین استفاده را به عنوان کاتد در سل تولید کلرات و پرکلرات سدیم دارند [۸]. کلرات طبق واکنش کلی زیر به پرکلرات تبدیل می‌شود:



واکنش⁻هایی که در طرف آند انجام می‌شود شامل آزاد شدن گاز کلر و اکسیژن طبق واکنش‌های زیر است [۹]:

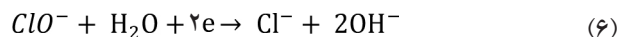
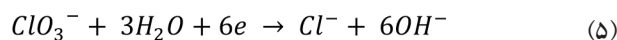


واکنش کاتدی اولیه، تولید گاز هیدروژن طبق واکنش زیر است:



ولی در عین حال واکنش‌های داخل الکترولیت از لحاظ ترمودینامیکی به سمت احیای یون‌های کلرات (ClO_3^-) و

هیپوکلریت (ClO^-) طبق واکنش‌های زیر نیز می‌رود:



به منظور متوقف کردن این دو واکنش، به الکترولیت دی‌کرومات سدیم اضافه می‌شود [۱]. دی‌کرومات سدیم بازدهی اکسیداسیون کلرات را از طریق تشکیل فیلم‌های محافظ روی کاتد و جلوگیری از احیای کلرات و هیپوکلریت به کلرید در کاتد افزایش می‌دهد [۳]. با افزودن دی‌کرومات سدیم به الکترولیت، فیلم بسیار نازکی از $Cr(OH)_3 \cdot xH_2O$ با ضخامت یک یا دو لایه مولکولی بر روی کاتد تشکیل می‌شود. پس از تشکیل این لایه، از واکنش احیای هیپوکلریت و کلرات به‌طور کامل جلوگیری می‌شود. زیرا این فیلم از انتقال الکترون در احیای آنها ممانعت به عمل می‌آورد [۸]. بررسی‌ها نشان داده است در آندهای پلاتینی که از یک زیرلایه تیتانیوم یا نیوبیوم تشکیل شده‌اند، علت اصلی تجزیه پوشش پلاتین، خوردگی پلاتین و تشکیل لایه پسیو TiO_2 در زیرلایه تیتانیومی و Nb_2O_5 در زیرلایه نیوبیومی است [۹]. در آندهای پلاتین، ضخامت لایه پسیو روی زیرلایه افزایش می‌یابد تا زمانی که افزایش ضخامت منجر به بالا رفتن پتانسیل شده و در نهایت در مقدار مشخصی از پتانسیل، شکست لایه پسیو و خوردگی حفره‌ای رخ می‌دهد و منجر به از بین رفتن پوشش می‌شود [۹]. در این بین، نقش ترکیبات موجود در الکترولیت از اهمیت ویژه‌ای در تأخیر یا تسریع پسیواسیون زیرلایه و با انحلال پوشش پلاتین برخوردار است که تاکنون هیچ گزارشی در خصوص تأثیر این عوامل منتشر نشده است.

در تحقیقی که توسط یانگ (Yang) انجام شده، رفتار خوردگی آندهای Pt/Ti با روش امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل ۱۰ میلی‌ولت و محدوده فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz در محیط NaCl با غلظت ۳/۵٪ بررسی شده و مشخص شده است که مکانیزم خوردگی این آندها تحت کنترل نفوذ است و اغلب به عنوان امپدانس واربرگ شناخته می‌شود. در این حالت پوشش ایجاد شده بیشترین مقاومت الکتریکی را خواهد داشت [۱۰]. در تحقیق دیگری که توسط آقای نوری در دانشگاه صنعتی مالک اشتر انجام شده است اثر پارامترهای پوشش‌دهی بر رفتار خوردگی آندهای Pt/Nb با روش امپدانس الکتروشیمیایی بررسی شده است و بیان شده که غیرفعال شدن و از بین رفتن این آند به دلیل کم شدن و از بین رفتن پوشش پلاتین و پسیو شدن زیرلایه و رشد لایه پسیو است اما نقش اصلی در این امر، رشد لایه پسیو Nb_2O_5 در فصل مشترک زیرلایه و پوشش است [۱۱].

بررسی‌ها نشان داده است که تاکنون تحقیقی در مورد اثر غلظت

از یکدیگر استفاده شد. این آزمون در فواصل زمانی ۳، ۱۰، ۴۰ و ۷۰ ساعت انجام شد و پس از هر مرحله از آن، از نمونه پوشش پلاتین در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک آزمون‌های ولتاژمتری چرخه‌ای با نرخ روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در پتانسیل صفر تا ۱/۴ ولت و آزمون امپدانس الکتروشیمیایی در پتانسیل تحریک ± 10 mV، محدوده فرکانس ۱۰۰ kHz تا ۱۰ mHz با استفاده از دستگاه پتانسیواستات BioLogic مدل VSP 300 در پتانسیل مدار باز انجام شد. بار ولتاژمتری به وسیله اندازه‌گیری مساحت زیر منحنی دانسیته جریان بر حسب اختلاف پتانسیل توسط نرم‌افزار EC-Lab محاسبه گردید. از الکتروکاتولامل اشباع به عنوان الکتروکاتود مرجع، سیم پلاتین به عنوان الکتروکاتود شمارنده و نمونه پوشش پلاتین به عنوان الکتروکاتود کار استفاده شد. برای مدل‌سازی رفتار خوردگی نیز از نرم‌افزار Zview2 استفاده شد. پس از پایان ۷۰ ساعت نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN VEGA3 برای ارزیابی تغییرات مورفولوژی سطح نمونه‌ها استفاده گردید.

۳- نتایج و بحث

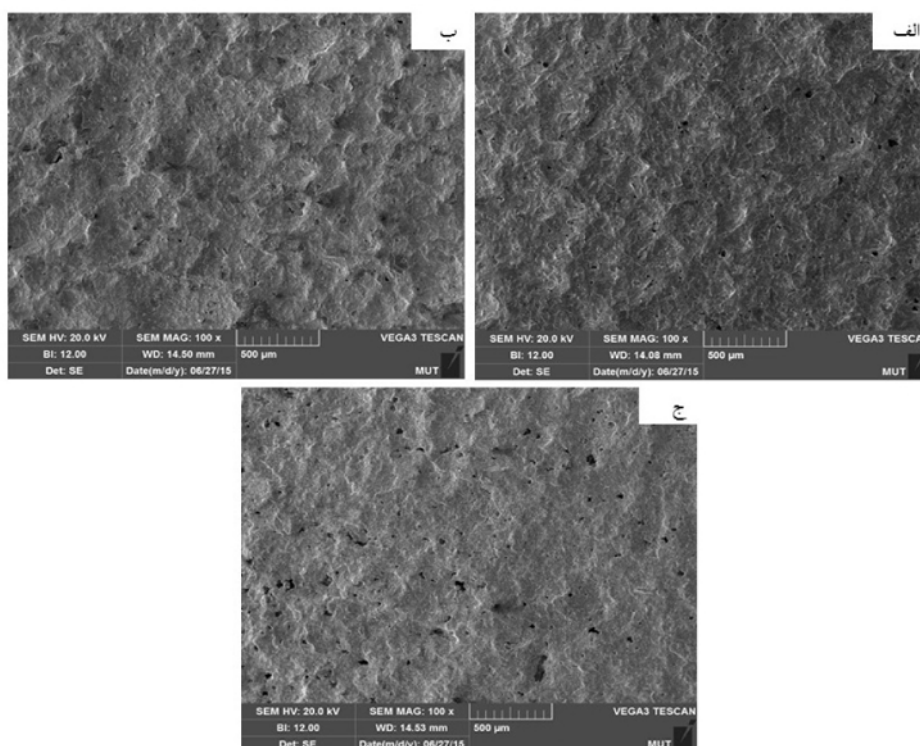
۳-۱- بررسی‌های میکروسکوپی

تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی برای نمونه‌های با غلظت دی‌کرومات سدیم صفر، ۱ و ۳ گرم در لیتر پس از پایان ۷۰ ساعت از آزمون تعیین عمر تشدید شده در شکل ۱ نشان داده شده است.

عوامل موجود در سل تولید پرکلرات سدیم بر رفتار خوردگی آندهای Pt/Nb انجام نشده است. در این پژوهش، اثر تغییر غلظت دی‌کرومات سدیم بر رفتار خوردگی آند Pt/Nb مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

در ابتدا ورق‌های نیوبوم تحت عملیات زبرسازی مکانیکی با روش شات‌بلاست قرار گرفته و در ادامه چربی‌گیری نمونه‌ها به روش آلتراسونیک با فرکانس ۲۰ kHz به مدت ۳۰ دقیقه در محلول مایع ظرف‌شویی انجام شد. در ادامه از عملیات حک الکتروشیمیایی به منظور ایجاد زبری بیشتر در نمونه‌ها استفاده شد. سپس برای دستیابی به ضخامت ۱۰ میکرون از پوشش پلاتین، از محلول Pt-5Q با فرمول شیمیایی $Pt(NH_3)_4(HPO_4)$ ، مدت زمان ۵۰ دقیقه، دمای ۹۳ درجه سانتیگراد و pH بین ۱۰/۶-۱۰/۲ استفاده شد. سپس نمونه‌ها برای انجام آزمون تعیین عمر تشدید شده در سل حاوی کلرات سدیم به مقدار ۵۰۰ گرم در لیتر، کلرید سدیم ۰/۶۷ گرم در لیتر و دی‌کرومات سدیم با سه غلظت مختلف صفر، ۱ و ۳ گرم در لیتر قرار داده شدند. pH محلول برابر با ۶/۸، دانسیته جریان اعمالی ۱/۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع و دمای سل بر روی ۳۵ درجه سانتیگراد تنظیم گردید. در سل ارزیابی عمر آند از فولاد زنگ‌نزن به عنوان کاتد و از نمونه‌های پلاتین آبکاری شده به عنوان آند با فاصله ۱ سانتی‌متر



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای نمونه‌های با غلظت دی‌کرومات سدیم: الف) ۳ gr/lit، ب) ۱ gr/lit و ج) صفر با گذشت ۷۰ ساعت از آزمون پایداری.

در محلول‌های حاوی یون کلر، آند پلاتین به صورت ترکیب $PtClO_6^{2-}$ حل می‌شود [۱۲] که این خوردگی در دانسیته جریان‌های پایین اندک است. مشخص شده است که افزایش دما، افزایش غلظت یون‌های کلر و کلرات، اسیدیته بالا و جریان متناوب اضافی (a.c. superimposed) باعث افزایش این نوع حمله خوردگی در آند پلاتین می‌شود. یک فیلم زرد رنگی نیز بر روی سطح آند تشکیل می‌شود که باعث افزایش در ظرفیت خازنی پلاتین می‌شود [۱۳]. خوردگی حفره‌ای روی سطح پوشش مربوط به از بین رفتن بخش متخلخل پوشش تحت تصاعد شدید گاز کلر و یا نفوذ یون‌های مهاجم کلر و کلرات است [۱۴]. این موضوع در کنار تصاعد اکسیژن (واکنش (۳)) بر روی پوشش باعث از بین رفتن سطح پوشش می‌شود [۱۵].

۳-۲- آزمون ولتامتری چرخه‌ای

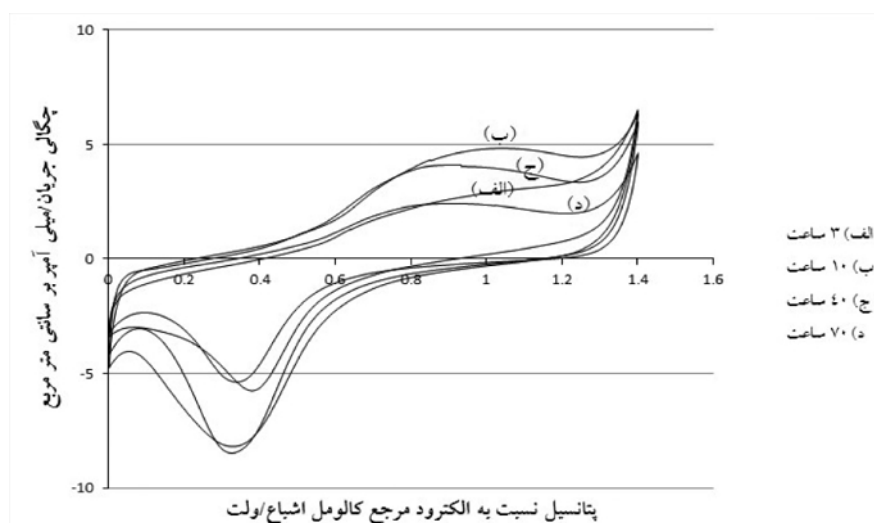
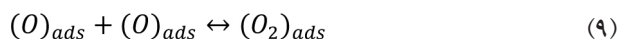
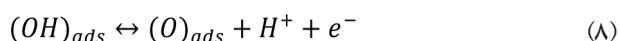
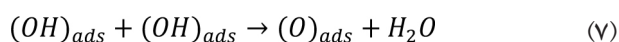
۳-۲-۱- آزمون ولتامتری چرخه‌ای برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر

در شکل ۲ منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر در زمان‌های ۳، ۱۰، ۴۰ و ۷۰ ساعت نشان داده است.

در شاخه آندی در محدوده پتانسیل ۰/۵۵ تا ۱/۲ ولت پیک مربوط به اکسایش پلاتین به وقوع می‌پیوندد [۱۶]. مشخص است که با افزایش زمان آزمون پایداری، این پیک در پتانسیل‌های پایین‌تر اتفاق می‌افتد که دلیل آن می‌تواند انحلال پوشش پلاتین و کاهش آن در سطح باشد. جدول ۱ مقادیر مربوط به بار ولتامتری (q^*) حاصل از این نمونه نشان می‌دهد.

همانطور که از جدول ۱ مشخص است با افزایش زمان آزمون

با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشخص است که با کاهش غلظت دی‌کرومات سدیم، حفره‌ها بیشتر می‌شود و در صورت عدم حضور دی‌کرومات سدیم در محلول الکترولیز سطح به شدت دچار خوردگی موضعی می‌شود. محققین به این نکته اشاره کرده‌اند که دی‌کرومات سدیم به عنوان یک ممانعت کننده کاتدی می‌باشد و با تشکیل فیلم نازکی از $Cr(OH)_3$ بر روی کاتد از احیای یون‌های هیپوکلریت و کلرات در سطح کاتد ممانعت به عمل می‌آورد [۸، ۲]. اما در اینجا به وضوح مشخص است که حضور و یا عدم حضور این ترکیب بر روی سطح آند نیز اثر گذار است. در صورت عدم حضور دی‌کرومات سدیم در محلول دو واکنش (۵) و (۶) به وقوع می‌پیوندد که محصولات آن شامل یون‌های کلر (Cl^-) و یون‌های هیدروکسیل (OH^-) است. افزایش یون‌های هیدروکسیل با توجه به روابط (۷) تا (۱۰) سبب افزایش تولید اکسیژن می‌شود [۲] که خود عامل افزایش نفوذ اکسیژن به سمت زیرلایه و پسیو شدن و از کار افتادگی آند است. افزایش غلظت یون‌های کلر نیز با توجه به واکنش (۲) سبب افزایش تصاعد کلر و ایجاد و تشدید خوردگی حفره‌ای در پوشش می‌شود. بنابراین با توجه به این موارد تأثیر حضور ترکیب دی‌کرومات سدیم بر روی آند نیز به وضوح مشخص می‌شود.



شکل ۲- منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر در محلول ۵/۰ مولار اسید سولفوریک با نرخ روبش ۵۰ میلی‌ولت.

نمونه با غلظت دی کرومات سدیم صفر در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک با نرخ روبش ۵۰ میلی ولت نشان داده شده است. مقادیر به دست آمده از محاسبه بار ولتامتری برای این نمونه نیز در جدول ۳ آورده شده است.

توجه به مقادیر بار ولتامتری در جدول ۳ نشان می دهد که طی گذشت زمان آزمون پایداری، بار ولتامتری نیز به طور مداوم افزایش یافته است. در این نمونه که هرچند مقادیر بار ولتامتری برای آن در طی گذشت زمان بیشتر شده اما با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۱، خوردگی حفره ای به طور گسترده در آن به وقوع پیوسته و این یک ضعف است.

۴-۳-۳- مقایسه آزمون ولتامتری چرخه ای حاصل از سه نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳، ۱ و صفر گرم در لیتر

به منظور مقایسه تأثیر تغییر غلظت دی کرومات سدیم بر رفتار سطح پوشش پلاتین، منحنی های به دست آمده از آزمون ولتامتری چرخه ای برای این سه نمونه پس از گذشت ۷۰ ساعت از آزمون تعیین عمر تشدید شده در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک با نرخ روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در شکل ۵ نشان داده شده است. از شکل ۵ دیده می شود نمونه ای که غلظت دی کرومات سدیم

پایداری، بار ولتامتری کاهش داشته و در نتیجه سطح فعال الکتروکاتالیستی کم شده است.

۲-۲-۳- آزمون ولتامتری چرخه ای برای نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر

شکل ۳ منحنی های آزمون ولتامتری چرخه ای برای نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر را در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک با نرخ روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه نشان می دهد. با توجه به شکل ۳ مشاهده می شود که با افزایش زمان آزمون تعیین عمر تشدید شده اتفاق خاصی در منحنی ها به وقوع نپیوسته است. جدول ۲ مقادیر بار ولتامتری حاصل از منحنی های ولتامتری چرخه ای در شکل ۲ را برای نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر نشان می دهد.

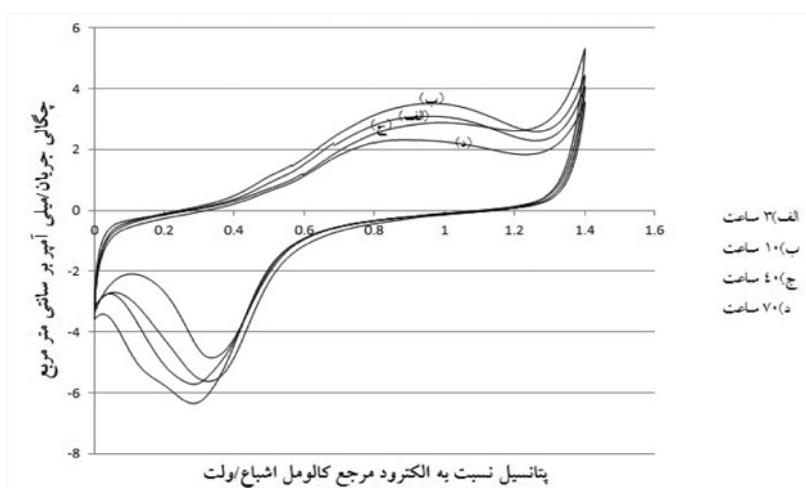
در اینجا نیز مشاهده می شود با افزایش زمان آزمون پایداری، بار ولتامتری کاهش داشته است که نشان از این دارد پوشش پلاتین دچار خوردگی شده و از مقدار آن کاسته شده است.

۳-۲-۳- آزمون ولتامتری چرخه ای برای نمونه با غلظت دی کرومات سدیم صفر

در شکل ۴ نتایج به دست آمده از آزمون ولتامتری چرخه ای برای

جدول ۱- مقادیر بار ولتامتری نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر

زمان آزمون پایداری (ساعت)	t=۰	۳	۱۰	۴۰	۷۰
بار ولتامتری (میلی کولن بر سانتی متر مربع)	۱۰۸/۹	۱۱۰	۱۵۹/۵	۱۳۸/۹	۸۸/۸



شکل ۳- منحنی های آزمون ولتامتری چرخه ای برای نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر در زمان های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده.

جدول ۲- مقادیر ولتامتری نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر

زمان آزمون پایداری (ساعت)	t=۰	۳	۱۰	۴۰	۷۰
بار ولتامتری (میلی کولن بر سانتی متر مربع)	۱۰۸/۹	۱۰۰/۲	۱۱۳/۲	۱۰۱/۶	۸۰/۹

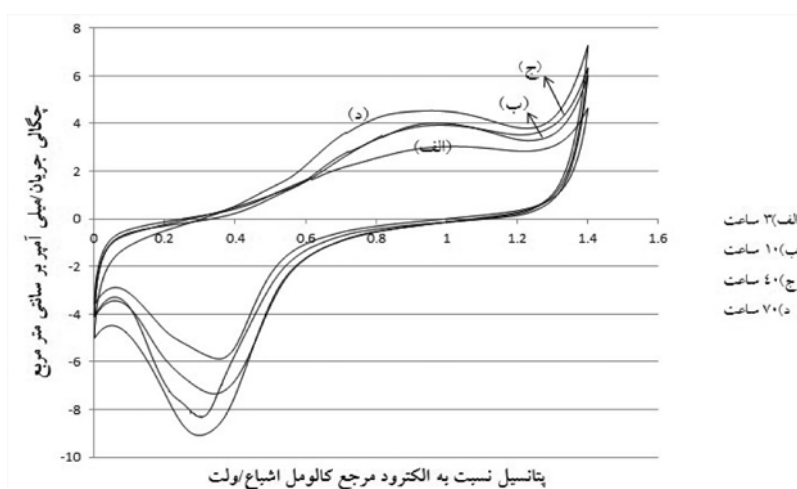
است. این شواهد حاکی از آن است که فقدان دی کرومات سدیم در محلول الکترولیت باعث شده سطح فعال الکترودشیمیایی بالاتری در پوشش وجود داشته باشد که دلیل آن در بخش ۳-۱ بیان شد.

۳-۳- آزمون امیدانس الکتروشیمیایی

۱-۳-۳- نتایج آزمون امیدانس الکتروشیمیایی نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر

نتایج به دست آمده از آزمون امیدانس الکتروشیمیایی نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر در زمان‌های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده به صورت منحنی‌های نایکویست و

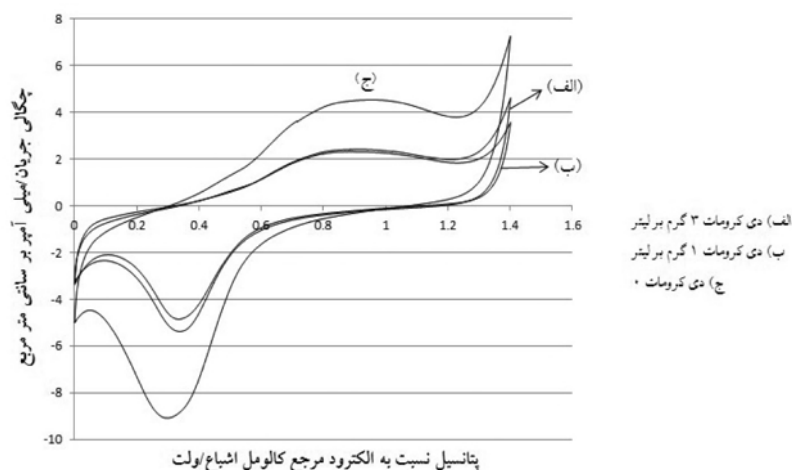
در آن صفر است بیشترین مساحت را دارا است. در بخش ۲-۳ بیان شد که در این نمونه خوردگی حفره‌ای به طور گسترده رخ داده است؛ از این رو در مقایسه با دو غلظت دیگر، منحنی ولتامتری چرخه‌ای آن بیشترین مساحت را دارد. با توجه به مقادیر بار ولتامتری برای دو نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ و ۱ گرم در لیتر در جدول‌های ۱ و ۲ پس از گذشت ۷۰ ساعت از آزمون پایداری، مشخص می‌شود که سطح نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر زبری بیشتری نسبت به نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر دارد چون بار ولتامتری آن بیشتر



شکل ۴- منحنی‌های آزمون ولتامتری چرخه‌ای برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم صفر در زمان‌های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده.

جدول ۳ - مقادیر بار ولتامتری نمونه با غلظت دی کرومات سدیم صفر

زمان آزمون پایداری (ساعت)	t=۰	۳	۱۰	۴۰	۷۰
بار ولتاژمتری (میلی کولن بر سانتی متر مربع)	۱۰۸/۹	۱۰۷/۳	۱۳۳	۱۳۷/۱	۱۶۲/۶

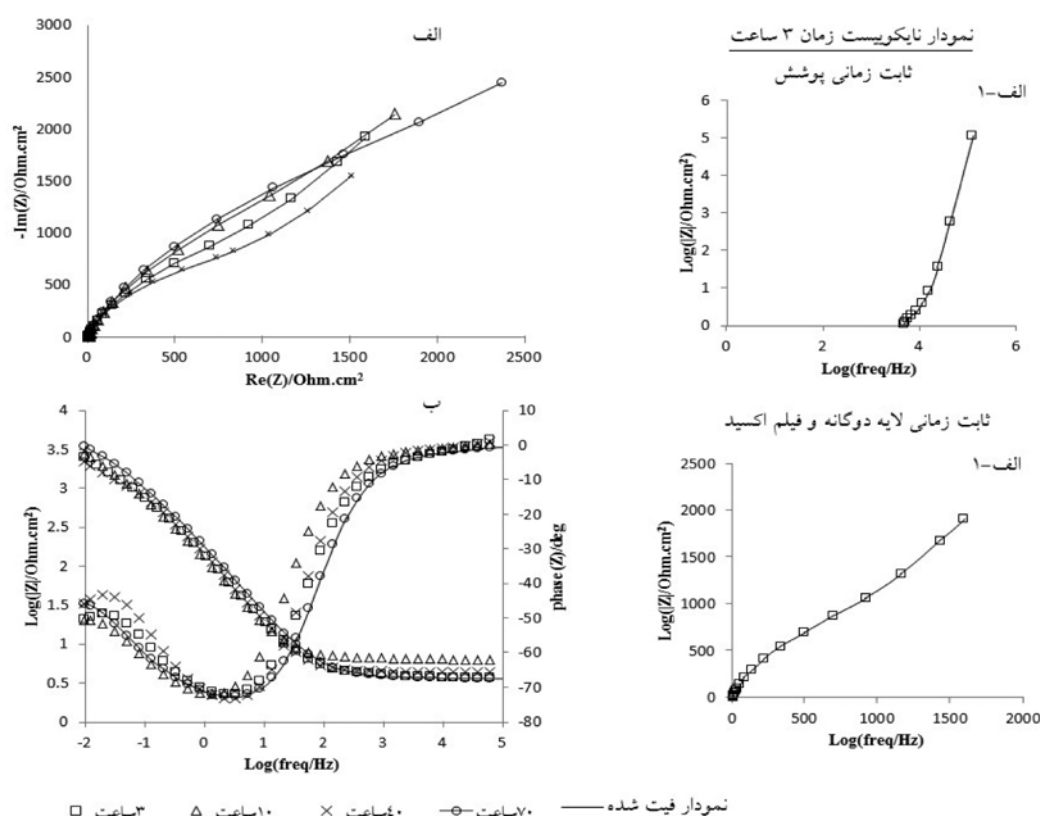


شکل ۵ - منحنی‌های آزمون ولتامتری چرخه‌ای برای نمونه‌های با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱، ۳ و صفر گرم در لیتر در محلول ۵/۰ مولار اسید سولفوریک با نرخ روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه پس از ۷۰ ساعت از آزمون پایداری.

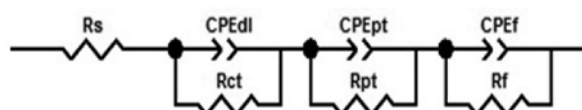
بد در شکل ۶ نشان داده شده است.

است افزایش یافته است. با توجه به اینکه در تصاویر میکروسکوپ الکترونی در شکل ۱ هنوز پوشش پلاتین در سطح نمونه وجود دارد، لذا عامل افزایش امپدانس می‌تواند تشکیل لایه پسیو Nb_2O_5 روی زیرلایه باشد. در اینجا با توجه به واکنش‌هایی که روی سطح پوشش پلاتین روی می‌دهد و باعث خوردگی سطح پوشش می‌شود و از طرفی نفوذ یون‌های اکسیژن به درون پوشش و تشکیل و رشد لایه پسیو و عایق Nb_2O_5 و توجه به منحنی‌های نایکویست و بُد به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، برای به دست آوردن منحنی‌های شبیه‌سازی شده باید از مدار معادلی استفاده کرد که شامل سه ثابت زمانی باشد. این موضوع در شکل ۶ برای یکی از زمان‌های آزمون پایداری به عنوان نمونه آورده شده است. با بررسی مدارهای مختلف، تنها مداری که با استفاده از آن انطباق حداکثری بین منحنی‌های تجربی و شبیه‌سازی شده آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برقرار گشت مداری است که در شکل ۷ نشان داده شده است.

با توجه به شکل ۶، نمودارهای نایکویست برای این نمونه در زمان‌های مختلف آزمون پایداری به شکل نیم‌دایره دچار لهیدگی هستند؛ این اتفاق به دو دلیل در منحنی رخ می‌دهد: اول احتمال وجود دو یا چند ثابت زمانی در محدوده فرکانس اعمال شده که با یکدیگر تداخل دارند؛ دوم، وجود رفتار شبه‌خازنی (CPE) در سیستم که این مورد در صورت وجود ناهواری‌ها در سطح پوشش رخ می‌دهد. از این رو، برای بررسی دقیق‌تر رفتار خوردگی باید منحنی‌های بُد و زاویه فاز نسبت به فرکانس نیز مورد دقت نظر قرار گیرند [۱۷]. با توجه به شبیه‌سازی صورت گرفته مشخص می‌شود که در فصل مشترک پوشش الکترولیت رفتار شبه‌خازنی وجود دارد؛ با توجه به منحنی بُد در شکل ۶-ب مشخص است که پس از ۷۰ ساعت از آزمون تعیین عمر تشدید شده، مقدار امپدانس سیستم $|Z|$ که نشان‌دهنده مقاومت الکتریکی نمونه در محلول الکترولیت



شکل ۶- منحنی‌های به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر در محلول ۵/۰ مولار اسید سولفوریک در زمان‌های مختلف آزمون پایداری، الف) نایکویست، ب) بُد.



شکل ۷- مدار معادل فیت شده بر منحنی‌های حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر در زمان‌های مختلف آزمون پایداری.

ظرفیت خازنی لایه دوگانه طبق رابطه زیر با سطح ویژه پوشش نسبت مستقیم و با ضخامت پوشش نسبت عکس دارد.

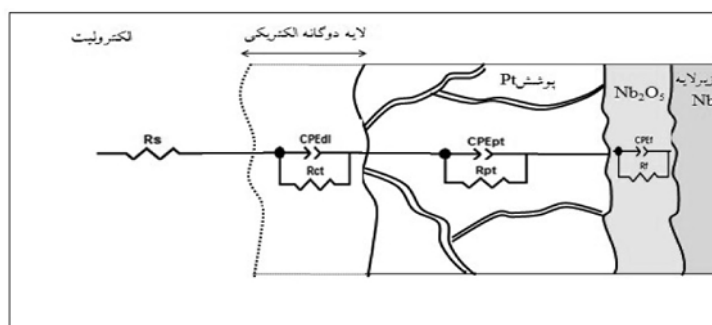
$$C = \epsilon \epsilon_0 A/d \quad (11)$$

در این رابطه ϵ_0 ضریب گذردهی خلاء ($10^{-12} \times 8/89$)، ϵ ضریب دی‌الکتریک بین دو صفحه خازن، A مساحت صفحات خازن که نمایانگر سطح ویژه پوشش است و d فاصله بین صفحات خازن است. سطح ویژه پوشش رابطه مستقیم با سطح فعال کاتالستی پوشش دارد. با توجه به ظرفیت شبه خازنی لایه دوگانه و مقادیر n مشخص است که در زمان‌های ابتدایی قرار گرفتن نمونه در سل ارزیابی عمر آند، خوردگی موضعی در سطح رخ داده که باعث افزایش سطح ویژه پوشش و به تبع آن افزایش ظرفیت شبه خازنی لایه دوگانه شده است. پارامتر R_{ct} بیانگر مقاومت انتقال بار لایه دوگانه در فصل مشترک پوشش-الکترولیت است. مقاومت

تصویر شماتیک قرارگیری اجزای مدار معادل الکتریکی پوشش پلاتین پس از قرارگیری در سل ارزیابی عمر آند و انجام آزمون تعیین عمر تشدید شده در شکل ۸ نشان داده شده است. در این مدار R_s نشان‌دهنده مقاومت جبران نشده بین الکتروود کار و الکتروود مرجع، CPE_{dl} ظرفیت شبه خازنی لایه دوگانه در فصل مشترک پوشش-الکترولیت، R_{ct} مقاومت انتقال بار لایه دوگانه در فصل مشترک پوشش-الکترولیت، CPE_{pt} ظرفیت شبه خازنی پوشش پلاتین، R_{pt} مقاومت پوشش پلاتین، CPE_f ظرفیت شبه خازنی لایه اکسید نیویوم روی بستر و R_f مقاومت این لایه است. برای مقایسه پارامترهای به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، مقادیر حاصل از انطباق نمودارهای تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل روی نمودارهای تجربی برای نمونه پوشش پلاتین خام و نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر در جدول ۴ نشان داده شده است.

جدول ۴ - مقادیر حاصل از انطباق نمودارهای تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل روی نمودارهای تجربی برای نمونه پوشش پلاتین قبل از آزمون پایداری و نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر در زمان‌های مختلف آزمون پایداری

زمان (ساعت)	۰	۳	۱۰	۴۰	۷۰
R_s ($\Omega.cm^2$)	۳/۲	۳/۶	۳/۴	۴/۲	۳/۵
CPE_{dl} ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	۰/۰۰۲۹	۰/۰۰۲۰	۰/۰۰۲۵	۰/۰۰۱۷	۰/۰۰۱۷
n	۰/۶۴	۰/۸۵	۰/۸۶	۰/۸۸	۰/۸۵
R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	۵۳۲	۹۲۲	۸۷۷	۸۴۶	۱۳۴۱
CPE_{pt} ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	-	C_{pt} ($F.cm^{-2}$) ۰/۰۰۰۲۴	C_{pt} ($F.cm^{-2}$) ۰/۰۰۰۲۲	C_{pt} ($F.cm^{-2}$) ۰/۰۰۰۳۶	۰/۰۰۰۳۷
n	-				۰/۹۱
R_{pt} ($\Omega.cm^2$)	-	۰/۳	۰/۲	۰/۰۴	۰/۱۸
CPE_f ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	۰/۰۳۱۴	۰/۰۰۵۲	۰/۰۰۴۵	۰/۰۰۶۱	۰/۰۰۳۶
n	۰/۸۴	۰/۸۷	۰/۸۹	۰/۸۹	۰/۸۷
R_f ($\Omega.cm^2$)	۷۵۶	۹۴۵۷	۷۷۲۱	۵۲۱۰	۹۲۸۴



شکل ۸- تصویر شماتیک قرارگیری اجزای مدار معادل الکتریکی پوشش پلاتین پس از قرارگیری در سل آزمون پایداری.

زیر لایه در معرض جریان اعمالی قرار می‌گیرد بنابراین فرآیند رشد لایه پسیو بر انحلال آند غلبه می‌کند و از این رو، مقدار مقاومت آن بیشتر می‌شود.

۳-۳-۲- نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر

نتایج به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر در زمان‌های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده به صورت منحنی‌های نایکویست و بد در شکل ۹ نشان داده شده است. مشابه بخش ۳-۳-۱ ساده‌ترین مدار پیشنهادی برای انطباق حداکثری بین منحنی‌های تجربی و فیت‌شده، همان مداری است که در شکل ۷ و شمانیک آن در شکل ۸ نشان داده شده است. مقادیر حاصل از انطباق نمودارهای تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل بر روی نمودارهای تجربی برای این نمونه در زمان‌های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده در جدول ۵ نشان داده شده است. رابطه زیر برای مقاومت یک المان در مدارهای الکتریکی وجود دارد:

$$R = \rho l / A \quad (12)$$

در این رابطه ρ چگالی پوشش، l طول آن و A مساحت است. روند تغییرات مقاومت لایه دوگانه الکتریکی به صورت کاهشی است؛ در انتهای آزمون تعیین عمر نیز CPE_{dl} کاهش و مقاومت انتقال بار افزایش می‌یابد؛ دلیل این امر نیز به علت کاهش فعالیت الکتروکاتالیستی پوشش و نیز انحلال بخش قابل توجهی از آن (به دلیل افزایش مقاومت) (با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۱) و گسترش لایه پسیو روشن است.

مقادیر ظرفیت خازن پوشش در جدول ۵، یک روند افزایشی را برای این پارامتر نشان می‌دهد. این بدین معنی است که سطح زیرتر شده و طبق رابطه (۱۱) ظرفیت خازن زیاد می‌شود. مقادیر Π پوشش پلاتین نیز این امر را نشان می‌دهد. پس از ۷۰ ساعت از آزمون تعیین عمر تشدید شده، به دلیل کاهش قابل توجه در سطح پوشش پلاتین (به دلیل افزایش R_{ct})، مقدار ظرفیت شبه خازنی کاهش یافته و نیز مقاومت پوشش افزایش یافته است. مقدار مقاومت پوشش پلاتین در زمان‌های مختلف آزمون پایداری نشان می‌دهد که در هر مرحله از آزمون، سطح پوشش کم و کمتر می‌شود و از این رو طبق رابطه ۱۲ مقدار آن افزایش می‌یابد.

مقادیر ظرفیت شبه خازنی و مقاومت لایه پسیو در جدول ۵ نیز تأیید کننده موارد مطرح شده در بالا مبنی بر وقوع خوردگی حفره‌ای و از بین رفتن پوشش و رشد لایه پسیو به دلیل نفوذ یون‌های کلر و کلرات و نیز اکسیژن از طریق این حفرات است.

انتقال بار لایه دوگانه نمایان گر فعالیت الکتروکاتالیستی پوشش است بدین معنی که هرچه مقدار این پارامتر بیشتر باشد فعالیت کاتالیستی پوشش کمتر است. ملاحظه می‌شود که با گذشت زمان آزمون تعیین عمر تشدید شده، مقدار آن افزایش می‌یابد؛ دلیل این امر این است که با گذشت زمان، بخشی از پوشش پلاتین به صورت ترکیب $PtCl_6$ انحلال یافته [۱۲، ۱۳] و بنابراین لایه‌ای که روی سطح شکل گرفته قابلیت هدایت الکترون بسیار کمتری دارد؛ در نتیجه فعالیت الکتروکاتالیستی پوشش کم می‌شود. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی این نمونه (شکل ۱-الف) پس از گذشت ۷۰ ساعت از آزمون تعیین عمر تشدید شده این موضوع را تأیید می‌کند.

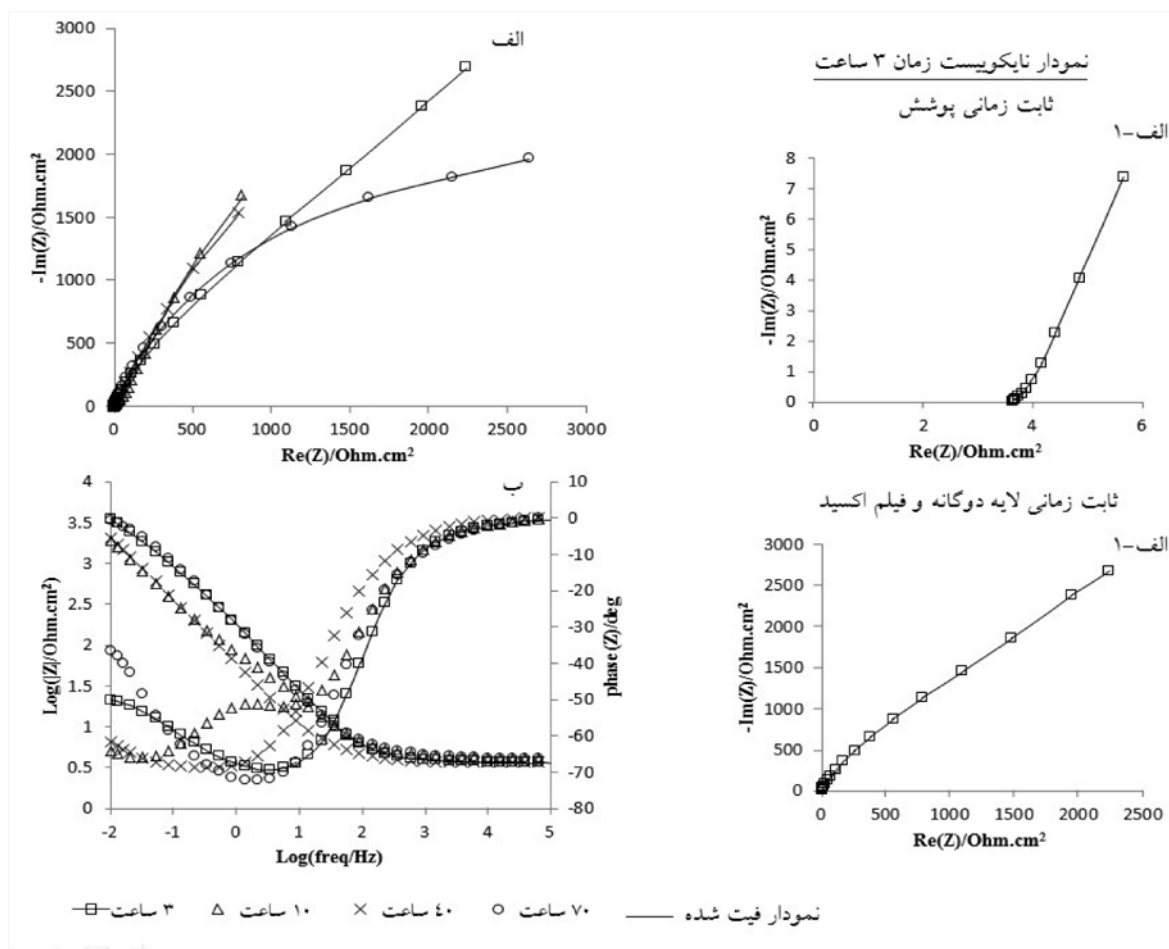
با توجه به مقادیر ظرفیت خازنی برای پوشش پلاتین در جدول ۴ مشخص است که با گذشت زمان آزمون تعیین عمر تشدید شده، به دلیل رخداد خوردگی ضخامت پوشش کاهش می‌یابد؛ به علاوه، سطح ویژه آن افزایش می‌یابد. بنابراین طبق رابطه (۱۱) ظرفیت خازنی پوشش افزایش می‌یابد؛ در ادامه به دلیل افزایش حفره در سطح آند و زیرتر شدن آن، ظرفیت خازن تبدیل به المان فاز ثابت می‌شود. پلاتین دارای هدایت الکتریکی بالا و مقاومت الکتریکی بسیار پایین (حدود $10^{-9} \Omega.m$) است. بنابراین مقادیر پایین مقاومت پوشش در جدول ۴ کاملاً طبیعی است. اما هرچه از زمان آزمون پایداری می‌گذرد به دلیل انحلال پوشش پلاتین، ضخامت کمتری از آن در سطح باقی می‌ماند که همین عامل باعث کاهش میزان مقاومت آن در مدار می‌شود.

وجود ظرفیت شبه خازنی مربوط به لایه اکسیدی در نمونه پوشش پلاتین نشان‌دهنده این واقعیت است که نمونه پوشش پلاتین قبل از عملیات آبکاری با لایه اکسید نیوبوم پوشیده شده است. این اکسید عایق بوده و مقاومت بالایی دارد. از اینجا می‌توان به اهمیت آماده‌سازی سطح بستر نیوبوم قبل از عملیات آبکاری پی برد. روند مقادیر ظرفیت شبه خازنی لایه پسیو نشان می‌دهد در همان زمان‌های ابتدایی، اکسیژن از طریق ترک‌ها خود را به زیر لایه رسانده و موجبات رشد این لایه را فراهم نموده است. رشد این لایه اکسیدی باعث افزایش ضخامت لایه شده و طبق رابطه ۱۱ ظرفیت خازنی آن (C_p) کاهش می‌یابد. کاهش ظرفیت خازنی پس از ۷۰ ساعت از آزمون تعیین عمر تشدید ادامه می‌یابد.

در اینجا دو اتفاق به طور همزمان برای لایه پسیو می‌تواند رخ دهد. رشد لایه و انحلال آن. با توجه به مکانیزم‌های تشکیل پرکلرات [۲، ۱۸، ۱۹]، به دلیل افزایش غلظت یون H^+ در سطح آند، اسیدی شدن حفرات ایجاد شده بر روی سطح اتفاق می‌افتد؛ اما از آنجا که پس از گذشت ۷۰ ساعت از آزمون پایداری، سطح بیشتری از

جدول ۵- مقادیر حاصل از انطباق نمودارهای تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل روی نمودارهای تجربی برای نمونه پوشش پلاتین خام و نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر در زمان‌های مختلف آزمون پایداری

زمان (ساعت)	۰	۳	۱۰	۴۰	۷۰
R_s ($\Omega.cm^2$)	۳/۲	۳/۶	۴	۳/۶	۴
CPE_{dl} ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	۰/۰۰۲۹	۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۳۹	۰/۰۳۶۰	۰/۰۰۱۶
n	۰/۶۴	۰/۸۱	۰/۷۴	۰/۸۴	۰/۸۴
R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	۵۳۲	۷۰۴	۴۳	۳۲	۲۰۳۶
CPE_{Pt} ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	—	C_{Pt} ($F.cm^{-2}$) ۰/۰۰۰۱۸	C_{Pt} ($F.cm^{-2}$) ۰/۰۰۰۳۴	۰/۰۱۵۵۴	۰/۰۰۱۵۴
n	—			۰/۷۰	۰/۷۷
R_{Pt} ($\Omega.cm^2$)	—	۰/۱۱	۰/۱۷	۰/۷	۱۹۷
CPE_f ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	۰/۰۳۱۴	۰/۰۰۲۷	۰/۰۰۴۵	۰/۰۰۴۳	۰/۰۰۵۲
n	۰/۸۴	۰/۸۳	۰/۷۸	۰/۸۱	۰/۸۷
R_f ($\Omega.cm^2$)	۷۵۶	۹۴۷۶	۲۲۵۸۴	۹۸۰۸	۴۹۱۳



شکل ۹ - منحنی‌های به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک در زمان‌های مختلف آزمون پایداری، الف) نایکویست، ب) بد.

۳-۳-۳- نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم صفر

در شکل ۱۰ نتایج به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم صفر در زمان‌های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده به صورت منحنی‌های نایکویست و بد نشان داده شده است. در اینجا نیز با توجه به بخش ۳-۳-۱ مدار معادل الکتریکی شامل سه ثابت زمانی است که در شکل ۷ و شماتیک آن در شکل ۸ نشان داده شده است. مقادیر حاصل از انطباق منحنی‌های تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل بر روی منحنی‌های تجربی برای این نمونه در زمان‌های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده در جدول ۶ نشان داده شده است.

با توجه به تغییرات مقادیر ظرفیت شبه خازنی در جدول ۶ دیده می‌شود که این مقادیر تا ۴۰ ساعت از آزمون پایداری رو به افزایش است. این موضوع نشان می‌دهد که سطح پوشش تا مدت ۴۰ ساعت به شدت زبر و خشن شده است که مقدار n این امر را تأیید می‌نماید. بنابراین سطح ویژه افزایش یافته و متعاقباً میزان ظرفیت شبه خازنی نیز زیاد خواهد شد. دقت در مقادیر بار ولتامتری در جدول ۳ نیز بیانگر این اتفاق است. اما دلیلی که باعث این زبری می‌شود می‌توان به این امر نسبت داد که حضور دی‌کرومات سدیم در سل تولید پرکلرات باعث ممانعت از احیای کلرات و هیپو کلرات در کاتد مطابق واکنش‌های ۵ و ۶ می‌شود. حال در این الکترولیت به دلیل عدم وجود دی‌کرومات سدیم، این واکنش‌ها رخ داده و احیای کلرات و هیپو کلرات رخ خواهد داد. محصول تولید شده بر اثر این واکنش‌ها، یون‌های کلر (Cl^-) و هیدروکسید (OH^-) است؛ یون‌های کلر با پلاتین واکنش داده و محصول خوردگی $PtCl_6$ را تشکیل می‌دهند و این ترکیب نیز به داخل محلول حل می‌شود و نرخ خوردگی پلاتین را به صورت خورگی موضعی و حفره‌ای افزایش می‌دهد. همچنین یون‌های هیدروکسید نیز با هم ترکیب شده و اکسیژن تولید می‌کنند. سرانجام سطح ویژه پوشش افزایش یافته و در نتیجه سطح به مقدار بیشتری تخریب می‌گردد. پس از ۷۰ ساعت به دلیل کاهش در میزان پوشش، سطح ویژه کم شده و از این رو ظرفیت شبه خازنی کاهش می‌یابد. مقدار مقاومت لایه دوگانه نیز تا پایان ۷۰ ساعت، به دلیل افزایش میزان تخریب پوشش و از بین رفتن بخش‌هایی از آن، مقدار مقاومت نیز افزایش یافته است که علت آن، کاهش در مساحت پوشش و ارتباط بین مساحت و مقاومت با توجه به رابطه ۱۲ است.

افزایش سطح ویژه پوشش و در کنار آن کاهش ضخامت پلاتین در اثر انحلال و از بین رفتن بخش‌های متخلخل آن، سبب افزایش در مقدار ظرفیت شبه خازنی پوشش پلاتین تا زمان ۴۰ ساعت از آزمون پایداری می‌شود. مقادیر n مربوط به پوشش در جدول ۶ نیز این مسأله را نشان می‌دهد. پس از ۷۰ ساعت نیز مقدار این پارامتر کاهش

داشته است؛ خوردگی موضعی پوشش پلاتین تحت تأثیر یون‌های کلر باعث از بین رفتن پوشش، قرار گرفتن زیر لایه نیویوم در معرض محلول و کاهش مساحت فعال پوشش و متعاقباً کاهش در ظرفیت شبه خازنی آن می‌شود.

روند تغییرات مقاومت پوشش پلاتین نیز برعکس پارامتر ظرفیت شبه خازنی پوشش پلاتین است. مقایسه مقادیر مقاومت پوشش پلاتین در این نمونه و نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر (جدول ۵) نیز جالب توجه است. مقادیر این پارامتر برای نمونه فاقد دی‌کرومات سدیم بالاتر از نمونه با دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر است. این واقعیت حاکی از آن است که در این نمونه بخش بیشتری از پوشش پلاتین انحلال یافته است.

ظرفیت شبه خازنی لایه پسیو تا ۴۰ ساعت از آزمون پایداری در حال افزایش است. علت این پدیده می‌تواند به افزایش سطح اکسید تشکیل شده بر زیر لایه و وقوع خوردگی حفره‌ای توسط یون‌های کلر و دسترسی آسانتر اکسیژن و کلر به زیر لایه ارتباط داده شود. بدین ترتیب سطح اکسید نیویوم به دلیل حفره‌های زیاد روی پوشش و دسترسی اکسیژن از این طریق به زیر لایه زبرتر خواهد شد. پس از آن مقدار این پارامتر کاهش می‌یابد که علت آن افزایش ضخامت لایه پسیو تشکیل شده است. مقادیر n مربوط به لایه پسیو نیز زبر و ناهموار بودن آن را نشان می‌دهد. مقادیر مقاومت لایه پسیو نیز همین روند را نشان می‌دهد.

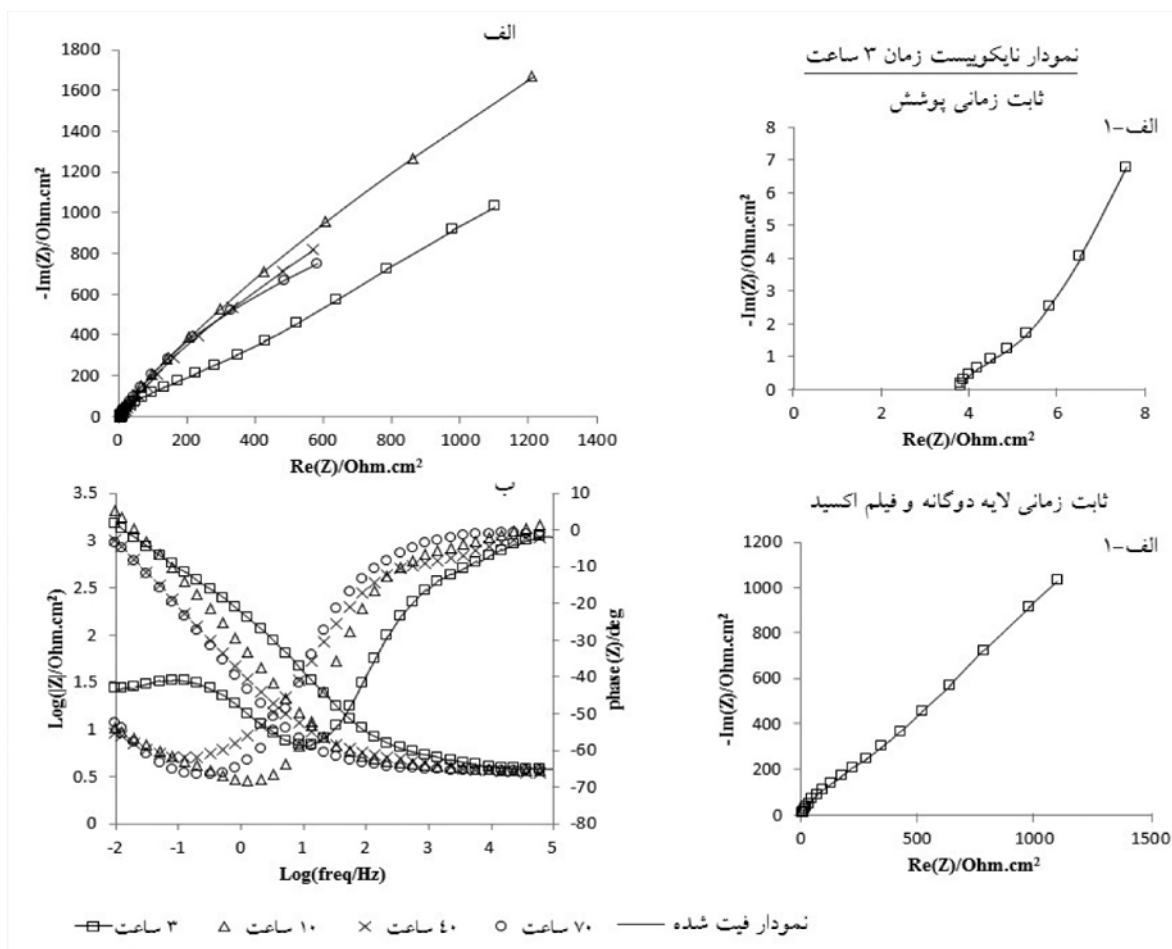
مشاهده می‌شود که پس از ۷۰ ساعت مقدار مقاومت لایه پسیو شدیداً افزایش می‌یابد که علت آن افزایش ضخامت این لایه است. مقایسه مقادیر R_p برای این نمونه و نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر نشان می‌دهد که برای این نمونه مقاومت لایه پسیو کمتر است که علت آن را می‌توان فقدان ممانعت کننده و خورده شدن لایه پسیو در حضور یون‌های کلر دانست.

۴-۳-۳- مقایسه نتایج به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌های با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱، ۳ و صفر گرم در لیتر در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک پس از ۷۰ ساعت از آزمون تعیین عمر تشدید شده

در جدول ۷ مقادیر مربوط به هر المان مدار معادل الکتریکی برای هر سه نمونه به منظور مقایسه در کنار یکدیگر پس از ۷۰ ساعت از آزمون پایداری نشان داده شده است.

۴- بررسی ثابت زمانی مربوط به لایه دوگانه الکتریکی

با توجه به جدول ۷ مقادیر ظرفیت شبه خازنی لایه دوگانه برای دو نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم ۱ و ۳ گرم در لیتر نزدیک به هم است ولی برای نمونه بدون دی‌کرومات سدیم بالاتر است. همانطور که در توضیحات این پارامتر در بخش ۳-۳-۳ بیان شد دلیل این امر تصاعد بیشتر گازهای اکسیژن و کلر بر روی آند و



شکل ۱۰- منحنی‌های به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم صفر در محلول ۵/۰ مولار اسید سولفوریک در زمان‌های مختلف آزمون پایداری، الف) نایکوئیست، ب) بد.

جدول ۶- مقادیر حاصل از انطباق نمودارهای تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل روی نمودارهای تجربی برای نمونه پوشش پلاتین خام و نمونه با غلظت دی‌کرومات سدیم صفر در زمان‌های مختلف آزمون پایداری

زمان (ساعت)	۰	۳	۱۰	۴۰	۷۰
R_s ($\Omega.cm^2$)	۳/۲	۳/۷	۳/۷	۳/۴	۳/۸
CPE_{dl} ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	۰/۰۰۲۹	۰/۰۰۱۵	۰/۰۰۶۴	۰/۰۲۵۱	۰/۰۰۲۴
n	۰/۶۴	۰/۷۸	۰/۸۳	۰/۶۰	۰/۷۶
R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	۵۳۲	۲۳۶	۲۰۸	۱۳	۵۳۹
CPE_{Pt} ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	—	۰/۰۰۰۱۴	۰/۰۰۱۶۶	۰/۰۰۰۶۹	۰/۰۰۰۷۳
n	—	۰/۸۹	۰/۷۶	۰/۷۸	۰/۷۴
R_{Pt} ($\Omega.cm^2$)	—	۰/۹۴	۰/۷۵	۰/۹۲	۲
CPE_f ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	۰/۰۳۱۴	۰/۰۰۴۱	۰/۰۰۴۴	۰/۰۰۷۲	۰/۰۰۳۴
n	۰/۸۴	۰/۶۹	۰/۸۳	۰/۷۱	۰/۷۷
R_f ($\Omega.cm^2$)	۷۵۶	۴۴۹۳	۵۸۹۸	۳۹۸۳	۱۲۹۸۰

جدول ۷- مقادیر المان‌های مدار معادل الکتریکی برای نمونه‌های با غلظت دی کرومات سدیم ۳، ۱ و صفر گرم در لیتر در پایان زمان ۷۰ ساعت از آزمون پایداری

غلظت دی کرومات سدیم (گرم در لیتر)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dl} ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	n	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{Pt} ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	n	R_{Pt} ($\Omega.cm^2$)	CPE_f ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	n	R_f ($\Omega.cm^2$)
۳	۳/۵	۰/۰۰۱۷	۰/۸۵	۱۳۴۱	۰/۰۰۰۳۷	۰/۹۱	۰/۱۸	۰/۰۰۳۶	۰/۸۷	۹۲۸۴
۱	۴	۰/۰۰۱۶	۰/۸۴	۲۰۳۶	۰/۰۰۱۵۴	۰/۷۷	۱۹۷	۰/۰۰۵۲	۰/۸۷	۴۹۱۳
۰	۳/۸	۰/۰۰۲۴	۰/۷۶	۵۳۹	۰/۰۰۰۷۳	۰/۷۴	۲	۰/۰۰۳۴	۰/۷۷	۱۲۹۸۰

خازنی را دارا است. این بدین معنی است که در این نمونه خوردگی به طور یکنواخت تری رخ داده و سطح به طور یکنواخت از ظرفیت الکتروکاتالیستی خود بهره برده است. اما دو نمونه دیگر پوشش پس از ۷۰ ساعت رفتار خشن تری از خود نشان داده است. مقادیر n نیز این امر را اثبات می‌کند. بنابراین وقوع خوردگی حفره‌ای در دو نمونه دیگر دلیل بر افزایش ظرفیت شبه خازنی پوشش این دو شده است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی برای این سه نمونه در شکل ۱ نیز گویای این مطلب است.

مقاومت پوشش پلاتین برای نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر کمترین است که این خود نیز دلیل بر این مدعا است که هنوز این نمونه پس از پایان ۷۰ ساعت دارای فعالیت الکتروکاتالیستی مطلوبی است. افزایش شدید مقاومت پوشش پلاتین برای نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۱ گرم در لیتر نگران کننده است. این امر می‌تواند به علت تشکیل محصولاتی بر روی سطح پوشش همانند $PtCl_6$ ، اکسید پلاتین یا $(Pt(OH)_4)$ باشد که مقاومت آن را به شدت افزایش داده است [۱۲، ۲]. برای نمونه بدون دی کرومات سدیم نیز تخریب پوشش و کاهش مساحت آن سبب افزایش مقاومت آن شده است.

عدم ممانعت کنندگی ناشی از عدم حضور دی کرومات سدیم و در نتیجه وقوع خوردگی حفره‌ای به طور شدیدتر در این نمونه است. این امر در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی در شکل ۱ کاملاً مشهود است. وقوع خوردگی حفره‌ای سبب زبر شدن سطح و افزایش سطح ویژه می‌شود و این امر ظرفیت شبه خازنی را بالا می‌برد. مقایسه مقادیر n نیز تأیید کننده این مورد است و با کاهش غلظت دی کرومات سدیم، سطح زبرتر می‌شود.

بین دو نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ و ۱ گرم در لیتر، نمونه اولی دارای مقدار کمتری مقاومت انتقال بار لایه دو گانه است. این امر نشان می‌دهد که پس از گذشت ۷۰ ساعت از آزمون تعیین عمر تشدید شده، هنوز این نمونه قابلیت فعالیت الکتروکاتالیستی خود را از دست نداده است و واکنش‌ها می‌تواند بر روی آن انجام گردد. اما برای نمونه بدون دی کرومات سدیم مقدار این پارامتر از همه کمتر است. دلیل این امر نیز روشن است. زبرتر شدن پوشش با توجه به مقادیر n ، سبب افزایش سطح ویژه پوشش شده و افزایش مساحت با توجه به رابطه ۱۲، کاهش در مقاومت را در پی دارد.

بررسی ثابت زمانی مربوط به پوشش پلاتین نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر کمترین ظرفیت شبه

نتیجه گیری

با توجه به بررسی‌های انجام شده در خصوص اثر تغییر غلظت دی کرومات سدیم در الکترولیت بر روی آند مشخص شد که علاوه بر اینکه دی کرومات سدیم یک ممانعت کننده کاتدی است و از احیای یون‌های کلرات و هیپوکلریت در کاتد جلوگیری به عمل می‌آورد، حضور یا عدم حضور آن بر روی آند نیز بسیار تأثیر گذار است و ویژگی‌های سطحی پوشش پلاتین را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. همچنین در مقایسه نتایج آزمون ولتامتری چرخه‌ای از هر سه نمونه، افزایش شدید در بار ولتامتری در نمونه فاقد دی کرومات سدیم نسبت به دو نمونه دیگر، بیانگر وقوع گسترده‌تر خوردگی حفره‌ای در سطح آند است. نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی از هر سه نمونه نیز تأیید دیگری بر این موضوع است. همانطور که اشاره شد اثر آن نیز به صورت افزایش غلظت یون‌های کلر و هیدروکسیل در اثر احیای یون‌های کلرات و هیپوکلریت است. افزایش یون کلر از یک طرف سبب انحلال پوشش پلاتین شده و از طرف دیگر با ترکیب شدن یون‌های کلر و تصاعد گاز کلر، خوردگی حفره‌ای تشدید می‌شود. افزایش یون‌های OH^- نیز تصاعد اکسیژن را زیاد می‌کند که این امر میزان رشد لایه پسیو را افزایش خواهد داد. سرانجام در بین این سه غلظت، نمونه با غلظت دی کرومات سدیم ۳ گرم در لیتر به دلیل خوردگی یکنواخت تر نسبت به دو نمونه دیگر، رفتار خوردگی بهتری از خود نشان داد.

مراجع

- [1] A. C. d. B. V. Dias, "Chlor-alkali membrane cell process: study and characterization," 2013.
- [2] L. Janssen and P. Van Der Heyden, "Mechanism of anodic oxidation of chlorate to perchlorate on platinum electrodes," *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 25, 1995, Pp. 126-136.
- [3] L. MORGAN and W. H. PHILIPP, "Mechanism of Oxidation of Chlorate to Perchlorate at the Platinum Anode," DTIC Document 1955.
- [4] S. Vasudevan, "Anodes for Electrochemical Processes (Part-I)," *Research Journal of Chemical Sciences*, Vol. 3 No. 5, 2013, Pp. 1-2.
- [5] J. C. Schumacher, *Perchlorates: Their properties, manufacture and uses*. Reinhold, New York, USA, 1960.
- [6] Preparing Perchlorates. Available: www.otahpyro.org, 2015.
- [7] S. H. Menon, M. Sadhik, J. Mathew, and G. Madhu, "Impact of Modified Lead Dioxide Anodes in Perchlorate Cells," presented at the Int. Conf. on Advances in Chemical Engineering and Technology, 2014.
- [8] G. Lindbergh and D. Simonsson, "The effect of chromate addition on cathodic reduction of hypochlorite in hydroxide and chlorate solutions," *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 137, 1990, Pp. 3094-3099.
- [9] م. نوری، ک. جعفرزاده، ا. کاشی، و غ. شیرافکن، "بررسی اثر دما و زمان آبکاری الکتریکی بر رفتار خوردگی آندهای نیوبیوم-پلاتین در محیط های کلر-قلیا با استفاده از روش امیدانس الکتروشیمیایی،" دومین همایش بین المللی و هفتمین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته گری ایران، دانشگاه سمنان، ۱۳۹۲.
- [10] W. Wu, C. Lin, and C. Yang, "Fabrication and corrosion behaviour of platinum-coated titanium electrodes from low temperature molten salt electrolytes," *Journal of applied electrochemistry*, Vol. 34, 2004, Pp. 525-531.
- [11] م. نوری، "بررسی اثر پارامترهای پوشش دهی بر رفتار خوردگی آند پلاتین در محیط پرکلرات سدیم با استفاده از روش امیدانس الکتروشیمیایی،" پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۹۲.
- [12] B. R. Shrestha, E. Tada, and A. Nishikata, "Effect of Chloride on Platinum Dissolution," *Electrochimica Acta*, Vol. 143, 2014, Pp. 161-167.
- [13] R. Juchniewicz, "The Influence of Alternating Current on the Anodic Behaviour of Platinum," *Platinum Metals Review*, Vol. 6, 1962, Pp. 100-105.
- [14] S. M. Hoseinie, F. Ashrafzadeh, and M. H. Maddahi, "Increasing the Service Lifetime of Coated Titanium Anodes," in *SPE International Conference on Oilfield Corrosion*, 2010.
- [15] S. S. A. El Rehim, H. H. Hassan, M. A. Ibrahim, and M. A. Amin, "Perchlorate pitting corrosion of a passivated silver electrode," *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, Vol. 130, 1999, Pp. 1207-1216.
- [16] A. Sun, "Growth and properties of anodic oxide films on platinum," *The Pennsylvania State University*, 2006.
- [17] م. حسینی و ا. احدزاده، طیف سنجی امیدانس الکتروشیمیایی، مبانی و کاربردها. تهران: انتشارات انجمن خوردگی ایران، ۱۳۸۹.
- [18] S. Vasudevan and S. Mohan, "Studies on the Electrolytic Preparation of Ba (ClO₄)₂," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 46, 2007, Pp. 6211-6216.
- [19] S. Vasudevan, "Optimization of the process parameters for an electrochemical preparation of strontium perchlorate," *Korean journal of chemical engineering*, Vol. 26, 2009, Pp. 1246-1251.

