

بررسی اثر افزودنی آلی پلی‌وینیل پیرولیدین بر خواص الکتروکاتالیتیکی الکترودهایی با ابعاد ثابت (DSA)

نقیسه یاری‌سیسی^۱، میرقاسم حسینی^{۲*}

^۱ کارشناسی ارشد، آزمایشگاه پژوهشی و تحقیقاتی الکتروشیمیایی، دپارتمان شیمی فیزیک دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

^{۲*} استاد، آزمایشگاه پژوهشی و تحقیقاتی الکتروشیمیایی، دپارتمان شیمی فیزیک دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز

* نویسنده مسئول: mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۰۶/۲۱ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۰۹/۳۰

چکیده

آندهای با ابعاد ثابت (DSA) در صنایع گسترده‌ای از جمله حفاظت کاتدی و کلروقلیا استفاده می‌شوند. پوشش‌های سه‌تایی شامل $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ بدون افزودنی آلی و حاوی افزودنی آلی پلی‌وینیل پیرولیدین در دو مرحله، ابتدا به صورت محلول سل-ژل و سپس تحت حرارت 450°C بروی بستر تیتانیوم سنتز شدند. نتایج مورفولوژی سطح این دو الکتروده توسط تصاویر SEM و EDX بررسی گردیدند. تست پایداری این دو الکتروده به عنوان آند در محلول یک مولار اسید سولفوریک در دمای اتاق و تحت شدت جریان $1/5\text{ A/cm}^2$ ، در زمان‌های مختلف بررسی گردید. بر اساس نتایج بدست آمده، الکتروده $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ حاوی افزودنی آلی PVP با 171 h طول عمر و پایداری بیشتری نسبت به الکتروده بدون افزودنی آلی (139 h) از خود نشان داد. فعالیت الکتروشیمیایی پوشش‌های مورد نظر، در فرآیند آزادسازی گاز اکسیژن توسط روش‌های الکتروشیمیایی شامل ولتامتری چرخه‌ای (CV) و طیف‌سنجی امپدانس (EIS) در طی زمان‌های مختلف تست پایداری مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که، افزودن، افزودنی آلی PVP به این پوشش‌ها موجب افزایش تعداد جایگاه‌های فعال اکسید ایریدیوم به عنوان گونه فعال و کاتالیز اصلی شد. با نفوذ الکترولیت به درون پوشش توسط الکتروده حاوی افزودنی PVP، میزان بار ولتامتری تا 109.8 mC/cm^2 افزایش یافته است.

کلیدواژه: فرآیند آزادسازی گاز اکسیژن، حفاظت کاتدی، تست پایداری، مخلوط اکسیدهای فلزی، آند

Investigating the Effect of Organic Addition of Polyvinyl Pyrrolidone on the Electrocatalytic Properties of Electrodes with Fixed Dimensions (DSA)

N. Yari Sisi ¹, M.Gh. Hosseini ^{*2}

¹MSc, Electrochemistry Research Laboratory, Department of Physical Chemistry Faculty of Chemistry, University of Tabriz.

^{*2}Professor, Electrochemistry Research Laboratory, Department of Physical Chemistry Faculty of Chemistry, University of Tabriz.

* Corresponding Author: mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

Submission: 2024, 09, 11 Acceptance: 2024, 12, 20

Abstract

Dimensionally Stable Anodes (DSA) are used in various industries, including cathodic protection and chlor-alkali.

The synthesis of the ternary coatings, comprising IrO₂-Ta₂O₅-SiO₂ without an organic additive and with polyvinyl pyrrolidone as the organic additive, was conducted in two stages. Initially, a sol-gel solution was prepared, followed by a thermal treatment at 450°C on a titanium substrate. The surface morphology of the two electrodes was examined using scanning electron microscopy (SEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) imaging techniques. This study aimed to investigate the stability of two electrodes as anodes in a 1 M H₂SO₄ solution at room temperature and under a current intensity of 1.5 A/cm², with observations made at different time points. The results demonstrated that the IrO₂-Ta₂O₅-SiO₂ electrode comprising PVP organic additives (h171) exhibited superior longevity and stability when compared with the electrode lacking an organic additive (h139). The electrochemical activity of the desired coatings was evaluated in terms of oxygen evolution reaction using electrochemical methods, including cyclic voltammetry (CV) and impedance spectroscopy (EIS), for the stability test. The findings indicated that the addition of PVP to the coatings increased the number of iridium oxide active sites, which functioned as the primary active species and catalyst. The addition of the PVP additive to the electrode has facilitated the penetration of the electrolyte into the coating, resulting in an increase in the voltammetric charge to 109.8 mC/cm².

Keywords: Oxygen Evolution Reaction, Cathodic Protection, Stability Test, Mixed Metal Oxides, Anode

۱- مقدمه

کاتالیست گونه‌ای است که موجب افزایش سرعت واکنش می‌گردد. هدف علم شیمی، تهیه نانوکاتالیستی با فعالیت و کارایی بالا، گزینش‌پذیری بالا، مصرف انرژی کم و عمر طولانی می‌باشد. از مزایای نانوکاتالیست‌ها می‌توان به بهره‌وری بالا، صرفه اقتصادی، مصرف کم انرژی و حرارت و ایمنی بالا، اشاره کرد. مطالعه بر روی نانوکاتالیست‌ها یکی از جذاب‌ترین مباحث در شیمی سبز است. شیمی سبز به واکنش‌های شیمیایی سالم با محصولات ایمن و با حداکثر بازده اشاره دارد و نانوکاتالیست‌ها ما را به سمت این ایده‌آل هدایت می‌کنند. در صنعت الکتروکاتالیست‌ها به صورت الکترودهایی با عنوان آندهایی با ابعاد ثابت DSA مورد استفاده قرار می‌گیرند. آندهای DSA دارای فعالیت الکتروکاتالیستی، پایداری و هدایت الکتریکی بالایی می‌باشند [۱].

فعالیت الکتروکاتالیستی وابسته به ترکیب الکتروشیمیایی و مورفولوژی سطح است. از میان فلزات والو، تیتانیوم دارای خصوصیات فیزیکی الکتریکی و الکتروشیمیایی عالی نسبت به فلزات دیگر است. از ویژگی‌های این فلز می‌توان به پایداری مکانیکی و شیمیایی، فعالیت الکتروکاتالیستی خوب برای واکنش‌های OER، دانسیته پایین، مقاومت به خوردگی عالی و هزینه پایین اشاره کرد [۲]. در پوشش‌های الکترودهای DSA از اکسید فلزات به جای عناصر استفاده می‌شود، که دارای ویژگی‌هایی مانند: مقاومت شیمیایی و الکتریکی بالاتر و چسبندگی بهتر با زیرلایه می‌باشد [۳]. الکترودهای تیتانیومی پوشش‌زده شده با مخلوط اکسید فلزی به عنوان الکترودهای حل‌نشدنی، در صنعت توسعه قابل ملاحظه‌ای یافته‌اند [۴]. به دلیل خواص منحصر به فرد آنها مانند: الکتروکاتالیزوری بالا، چگالی جریان بالا و هدایت الکتریکی بالای پوشش، جهت استفاده در سیستم تزریق جریان حفاظت کاتدی کاربرد به‌سزایی دارند [۵].

در حفاظت کاتدی به روش سیستم اعمال جریان، چون واکنش آندی تجزیه آب می‌باشد، این آندها برای آزادسازی اکسیژن مورد استفاده قرار می‌گیرد. حفاظت کاتدی همراه با پوشش‌دهی از تاثیرگذارترین روش‌ها برای حفاظت سازه‌های فلزی در

محیط‌های خورنده مانند آب دریا و آب معمولی می‌باشد. سرعت اکسیداسیون آب و آزادسازی اکسیژن در سطح آند وابسته به مواد موجود در ساختار این آندها است [۶]. بر اساس آنچه گفته شد، در این کار پژوهشی از ایریدیوم اکسید در جهت اکسیداسیون آب استفاده شده است. برای افزایش پایداری و خواص الکتروکاتالیستی، اکسیدهای سیلیسیم و تانتالیوم نیز به پوشش افزوده شدند [۷ و ۸]. همچنین، افزودنی آلی پلی‌وینیل‌پیرولیدین در جهت افزایش خاصیت چسبندگی و بعنوان عاملی رسوب‌دهنده، در جهت افزایش طول عمر آندهای DSA مورد استفاده قرار گرفت [۹].

۲- مواد و روش تحقیق

مس تیتانیوم یک فلز فعال در محیط است که سنبلاست شده‌است و هنگامی که در معرض هوا و یک محیط خورنده قرار می‌گیرد، بر روی آن یک لایه اکسید تقریبی تشکیل می‌دهد. این لایه اکسیدی موجب افزایش مقاومت انتقال بار و کاهش چسبندگی می‌گردد، به همین دلیل آماده‌سازی سطح تیتانیوم در دو مرحله اکسید زدایی و اچ کردن، انجام گرفت. مرحله اکسیدزدایی با استفاده از محلول $\text{HF} + \text{HNO}_3$ (۱۰+۹۰) انجام گرفت، که به منظور ملایم شدن آن ۱۰٪ وزنی کلرید سدیم افزوده شده است. سپس در محلول اگزالیک اسید gr/l ۱۵ در دمای 80°C حرارت داده شد تا در نهایت محلول به رنگ قهوه‌ای تیره درآید. در انتها با آب مقطر و استون شسته و بلافاصله خشک می‌شود. روند تهیه پوشش‌های سه‌تایی $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ بدون افزودنی آلی و همراه با افزودنی آلی پلی‌وینیل‌پیرولیدین (PVP) در ادامه آماده شده است.

برای محلول اول سل-ژل، نمک‌های ایریدیوم کلرید، تانتالیوم کلرید و تترااتوکسی سیلان با نسبت‌های مولی (۲۰-۳۰-۵۰) به ترتیب برای (Ir-Ta-Si) در ۱۰ ml ایزوپروپانول کاملاً حل شدند. برای پوشش دوم، ابتدا مقادیر ذکر شده در پوشش اول با یکدیگر ترکیب و در حلال ایزوپروپانول کاملاً حل شدند و پس از تشکیل محلول سل-ژل،

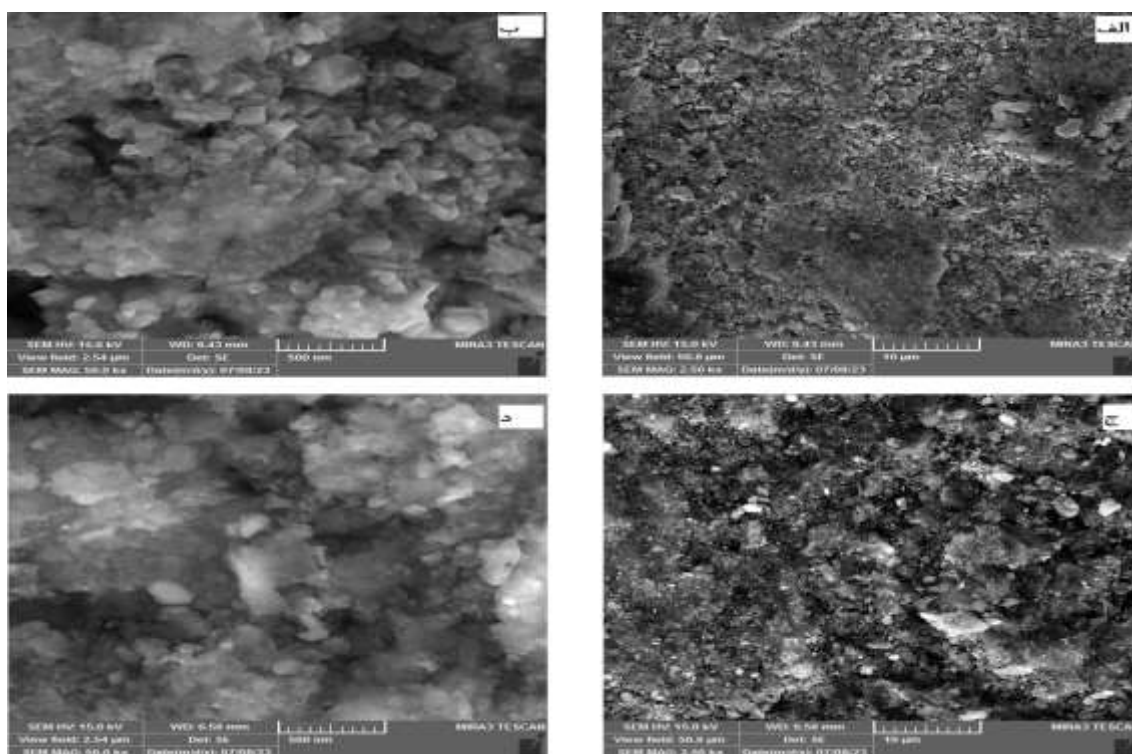
ORIGA-FLEX-OGF01A ساخت کشور فرانسه در محیط H_2SO_4 ۱ M، در زمان‌های مختلف تست پایداری به منظور بررسی مکانیزم تخریب الکترودها، انجام گردید.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مورفولوژی سطح

بررسی مورفولوژی سطح از الکترودهای $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ حاوی افزودنی آلی و بدون افزودنی آلی پلی‌وینیل پیرولیدین (PVP)، تهیه شده توسط روش سل-ژل و تجزیه شده در دمای 450°C ، توسط تکنیک SEM انجام گردید. تصاویر SEM پوشش‌ها در شکل ۱ نشان داده شده است. در طول فرایند سل-ژل بدلیل افزایش ویسکوزیته محلول حاوی سیلیس، ساختار متخلخل، سفت و سخت ژل به وجود می‌آید. این تخلخل به شدت وابسته به نحوه تشکیل، ساختار سل، سرعت تبخیر و خشک‌شدن است. همچنین خروج حلال موجب تشکیل سطوح حفره‌دار و ترک‌دار می‌شود.

۰/۰۰۰۳g افزودنی آلی PVP افزوده شده و پس از انحلال کامل لایه نشانی الکترودها شروع گردید. هر دو محلول سل-ژل تهیه شده، به روش قلموزدن (Brushing) بر روی بستر تیتانیومی لایه نشانی گردیدند. سپس در آون 120°C به مدت ۲۰ دقیقه حلال‌زدایی و در کوره در دمای 450°C به مدت ۳۰ دقیقه تحت عملیات پخت قرار گرفتند. مراحل لایه نشانی تا رسیدن به پوشش مورد نظر ۱۰ مرتبه تا استفاده تمام محلول سل-ژل تهیه شده، تکرار گردید. مورفولوژی سطح این پوشش‌ها با استفاده از دستگاه FE-SEM-FEG MIRA3-SEM/TESCAN ساخت کشور چک مورد بررسی قرار گرفت. که دارای قدرت تبدیل تا ۱ nm بزرگنمایی تا ۱ میلیون برابر بوده و مجهز به سیستم آنالیز EDX می‌باشد. تست پایداری از هر دو الکترودها تحت دانسیته جریان $1/5 \text{ A/cm}^2$ در محیط H_2SO_4 ۱ M اسید سولفوریک در دمای اتاق، بر پایه استاندارد NACE، در زمان‌های مختلف ثبت گردید. تمامی مطالعات الکتروشیمیایی شامل ولتامتری چرخه‌ای و امپدانس توسط دستگاه



شکل ۱. تصاویر SEM مربوط $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ در بزرگنمایی‌های (الف، ج) ۲۵۰۰، (ب، د) ۵۰۰۰

(الف، ب) مربوط الکترودهای Ti با پوشش Ir-Ta-Si بدون افزودنی آلی و (ج، د) مربوط الکترودهای Ti با پوشش Ir-Ta-Si با افزودنی PVP.

علاوه بر این ترک‌های روی سطح ناپیوسته دیده می‌شوند که نشان از سطح و مکان فعال برای OER می‌باشد.

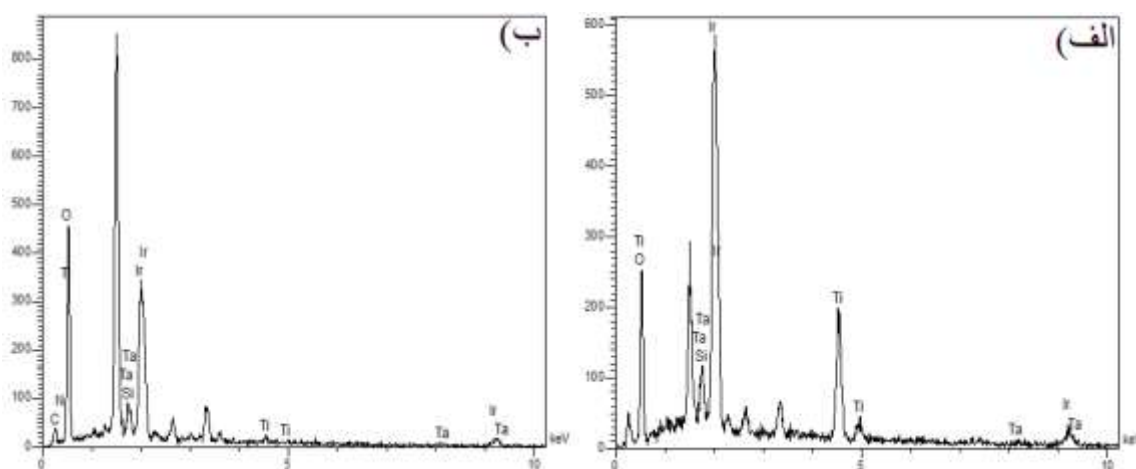
ترکیب شیمیایی پوشش‌های Ir-Ta-Si تهیه شده با استفاده از آنالیز EDX مورد بررسی قرار گرفته است و نتایج به دست آمده در شکل ۲ و درصد وزنی عناصر موجود در ساختار پوشش‌ها در جدول ۱ ارائه شده است.

طیف EDX از ناحیه‌ای معین بر روی سطح پوشش گرفته شده است. با توجه به جدول تفاوتی بین درصد مولی و درصد وزنی تفاوت وجود دارد که ناشی از ناهمگنی پوشش است. زیرا اشعه ایکس قادر به نفوذ تا لایه‌های زیرین پوشش می‌باشد و در نتیجه درصد باقیمانده مربوط به زیر لایه‌ی تیتانیومی می‌باشد.

همچنین با توجه به اینکه پوشش‌ها با روش قلم‌موزدن تهیه شده‌اند، به ندرت پوشش ساختاری همگن دارد به خصوص که اکسید ایریدیوم تمایل به ترسیب به صورت کلوخه‌های جدا دارد.

تجمع آن از نقطه‌ای به نقطه دیگر متفاوت است. البته ظاهر شدن پیک‌های مربوط به عناصر در طیف EDX نمونه‌ها نشان از تشکیل موفقیت‌آمیز این پوشش است. وجود اکسیژن نشانگر حضور اکسید گونه‌ها، کربن و نیتروژن حضور افزودنی آلی PVP می‌باشد. طیف EDX از ناحیه‌ای معین بر روی سطح پوشش گرفته شده است.

وجود حفره و ترک بر روی سطح مکانی برای آزادسازی گاز اکسیژن و کانالی برای نفوذ اکسیژن و تخریب الکتروود می‌باشد. با توجه به مقاومت بالای مکانیکی و گونه‌های شیمیایی Ir، Ta، Si تشکیل ساختار قفل درونی بین شبکه حفرات سیلیکایی سبب افزایش چسبندگی و در نتیجه افزایش طول عمر و پایداری پوشش می‌گردد [۱۰]. وجود این سه عنصر سبب ایجاد تخلخل و ایجاد ترک در روی سطح پوشش‌ها گردیده است. ترک‌های ایجاد شده بر روی سطح به صورت ناپیوسته و دارای عمق متفاوتی هستند. وجود این ترک‌ها و حفرات عامل نفوذ الکتروولیت در سطح پوشش بوده و در نهایت باعث افزایش سطح فعال الکتروشیمیایی و افزایش سرعت فرایند آزادسازی گازی اکسیژن می‌گردد [۱۱]. اختلاف ضریب انبساط حرارتی بین بستر تیتانیومی و پوشش نیز از دیگر عوامل ایجاد ترک‌های گلی در این پوشش‌ها بوده است. حباب‌های گاز نیز از فضای ترک‌ها آزاد شده و مولکول‌های اکسیژن به مکان‌های فعال داخلی پوشش اکسیدی می‌رسند. با توجه به بررسی‌های انجام شده از تصاویر، عمق و اندازه پوشش حاوی Ir، Ta، Si با و بدون افزودنی PVP، نسبت به پوشش بدون افزودنی کمتر می‌باشد و الکتروولیت سخت‌تر به لایه‌های داخلی نفوذ پیدا خواهد کرد. همچنین سطح پوشش دارای فشردگی سطح مناسب بوده که در مقابل نفوذ الکتروولیت مقاوم‌تر خواهد بود.



شکل ۲. طیف EDX مربوط به الکتروود Ti با پوشش Ir-Ta-Si (الف) بدون افزودنی (ب) با افزودنی آلی PVP.

جدول ۱. درصد وزنی عناصر تشکیل دهنده الکترودهای Ti با پوشش Ir-Ta-Si بدون افزودنی آلی و همراه با افزودنی‌های آلی PVP

الکترو	N (%W)	C (%W)	O (%W)	Si (%w)	Ti (%W)	Ta (%W)	Ir (%W)
Ir-Ta-Si	—	—	۲۳/۵۵	۰۱/۸۳	۲۲/۸۰	۰۳/۲۸	۴۳/۱۴
Ir-Ta-Si-PVP	۰۱/۷۲	۰۶/۰۰	۴۱/۵۲	۰۲/۳۰	۰۰/۶۲	۰۴/۸۷	۵۹/۹۳

۲-۳- بررسی‌های الکتروشیمیایی سطح

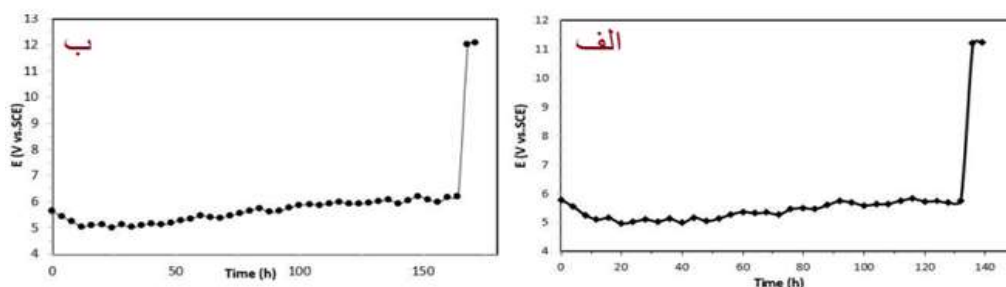
۳-۲-۱- تست پایداری

نتایج تست پایداری (ALT) پوشش $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ بدون افزودنی آلی و همراه با افزودنی آلی پلی‌وینیل پیرولیدین (PVP) طبق استاندارد NACE نشان داده شده است. در این تست از پلاتین به عنوان الکترو کدکی استفاده شده است. در این آنالیز شدت جریان $1/5 \text{ Acm}^{-2}$ در محلول ۱ M اسید سولفوریک اعمال شده است.

شکل ۳ منحنی تغییرات پتانسیل با زمان را برای الکترو $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (۲۰-۳۰-۵۰) در طول تست پایداری نشان می‌دهد. در ساختار این منحنی نیز سه منطقه‌ی اصلی مشاهده می‌شود که شامل منطقه فعال، پایداری و غیر فعال (تخریب) می‌باشد. در منطقه فعال شدن (منطقه اول) پتانسیل هر دو الکترو کاهشی در حدود V (۰/۶-۰/۷) نفوذ الکترولیت H_2SO_4 در سایت‌های فعال گونه فعال الکتروشیمیایی و در لایه‌های درونی پوشش و سهم شدن در فرایند آزادسازی گاز اکسیژن را می‌توان، از دلایل کاهش پتانسیل نشان داد [۱۲]. در منطقه پایداری (منطقه دوم) به دلیل آزاد شدن گاز اکسیژن از سایت‌های گونه فعال IrO_2 و انحلال آهسته گونه‌های الکتروکاتالستی IrO_2 ، با گذشت زمان پتانسیل کاهش می‌یابد. علاوه بر این، در این بازه‌ی زمانی و در فصل مشترک

فيلم اکسیدی با بستر تیتانیومی نیز لایه‌ای اکسیدی غیرفعال (انحلال جزئی بستر تیتانیومی) در حال رشد است. لایه TiO_2 که تحت عنوان لایه‌ی عایق (Passive) شناخته می‌شود، از ابتدا در این فصل مشترک وجود دارد، زیرا پوشش‌ها در دمای بالا تحت تجزیه‌ی حرارتی تولید می‌شوند و انتظار می‌رود که بخشی از بستر فلزی تیتانیومی در فصل مشترک پوشش / بستر تیتانیومی اکسید گردد، که منجر به کاهش سرعت اکسیداسیون آب و مکان‌های فعال در سطح پوشش می‌شود [۱۳].

همینطور در منطقه پایداری انحلال گونه‌های الکتروکاتالستی ایریدیوم به طور آهسته اتفاق می‌افتد. با توجه به اینکه زبری سطح با گذشت زمان به طور نمایی کاهش می‌یابد، سایت‌های فعال با سپری شدن زمان تست پایداری تخریب می‌شوند. در منطقه غیرفعال (منطقه سوم) با ادامه روند انحلال گونه‌های فعال و تشکیل لایه TiO_2 ، منجر به افزایش آنی پتانسیل تا مقادیر بسیار بالا (برای الکترو بدون افزودنی V/SCE ۱۱/۲۵ و برای الکترو حاوی PVP V/SCE ۱۲/۰۸) می‌گردد، که این افزایش سریع به دلیل تخریب الکترو پوشش مخلوط اکسید فلزی در زمان تخریب برای الکترو بدون افزودنی آلی و حاوی افزودنی آلی PVP به ترتیب ۱۳۹ ساعت و ۱۷۱ ساعت می‌باشد. با توجه به نتایج تست پایداری بیشترین طول عمر برای الکترو حاوی می‌باشد، لذا بهترین عملکرد پایداری را دارد [۱۱].



شکل ۳. منحنی پایداری پوشش $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ در محلول الکترولیت H_2SO_4 با اعمال دانسیته $1/5 \text{ Acm}^{-2}$
 الف) الکترو $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ بدون افزودنی آلی، ب) الکترو $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ با افزودنی آلی PVP.

۲-۲-۳- ولتامتری چرخه‌ای (CV)

ولتامتری چرخه‌ای یکی از اصلی‌ترین ویژگی‌های یک الکتروود برای اندازه‌گیری و بررسی میزان فعالیت آن است. ولتاموگرام چرخه‌ای توانایی نمایش تبدیلات گونه‌های مختلف یک الکتروود در طول روبش از مقادیر منفی به مثبت (رویش آندی) و یا مقادیر مثبت به منفی (رویش کاتدی) را دارند. توانایی برگشت‌پذیری فرآیندهای الکتروشیمیایی به صورت دقیق را از طریق این ولتاموگرام‌ها می‌توان مورد مطالعه قرار داد. ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود $\text{Ti}/\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ بدون افزودنی آلی و با افزودنی آلی PVP (۲۰-۳۰-۵۰) محیط اسیدی ۱ M اسید سولفوریک با استفاده از سیستم سه الکتروودی در دمای محیط و در سرعت‌های روبش مختلف مورد بررسی قرار گرفت.

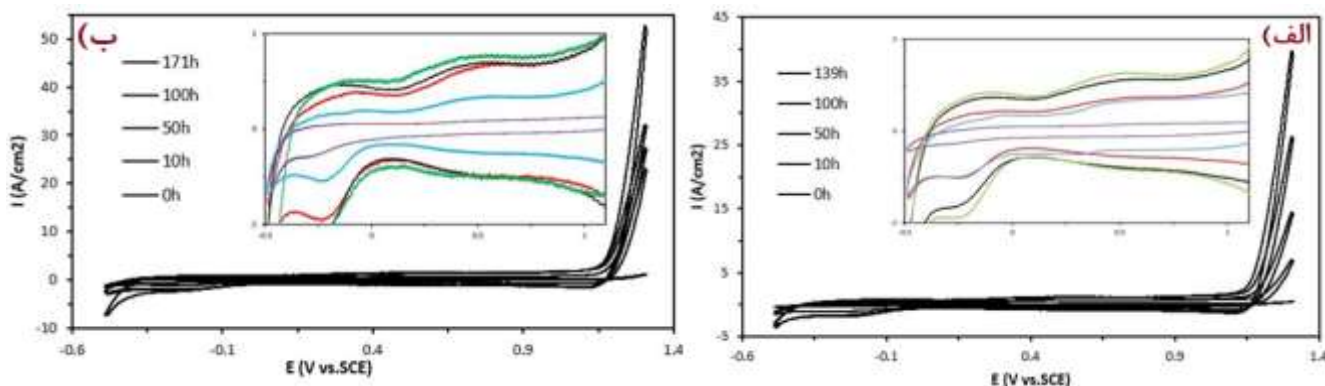
به عنوان نمونه، ولتاموگرام‌های به دست آمده در محدوده پتانسیل V/SCE (۰/۶-۱/۴) با سرعت اسکن 20 mVs^{-1} برای زمان‌های مختلف تست پایداری مورد بررسی قرار گرفت و در شکل ۴ نشان داده شده است.

در زمان شروع تست شیب فرایند OER برای هر دو الکتروود کمتر است و پیک ظاهر شده در اوایل شروع تست در قسمت آندی در پتانسیل بیشتر +۱ مربوط به اکسیداسیون آب و آزادسازی گاز اکسیژن می‌باشد. در محدوده زمانی مرحله فعال، نفوذ الکترولیت به داخل پوشش افزایش یافته و شیب OER و شدت جریان به بیشترین مقدار خود رسیده است و تعداد

مکان‌های فعال الکتروشیمیایی موجود در سطح پوشش افزایش می‌یابد، که این شرایط با افزایش مساحت زیر منحنی همراه خواهند بود. با گذشت زمان و ورود به مرحله پایداری، شیب OER به مرور کاهش یافته و این روند کاهش در مساحت سطح زیر نمودار و تعداد مکان‌های فعال الکتروشیمیایی سطح، نشانگر مصرف گونه‌های فعال الکتروشیمیایی می‌باشد و از آنجایی که به آهستگی نزول پیدا کرده مرحله پایداری گفته می‌شود. با نزدیک‌تر شدن به مرحله غیر فعال (تخریب) کاهش شدید مساحت سطح زیر نمودار و شیب OER مشاهده شد که دیگر هیچ کدام از الکتروودها تبدیلات ردوکس را نشان نمی‌دهند و الکتروود کارایی انجام واکنش OER را نداشته و مرحله تخریب است [۱۴].

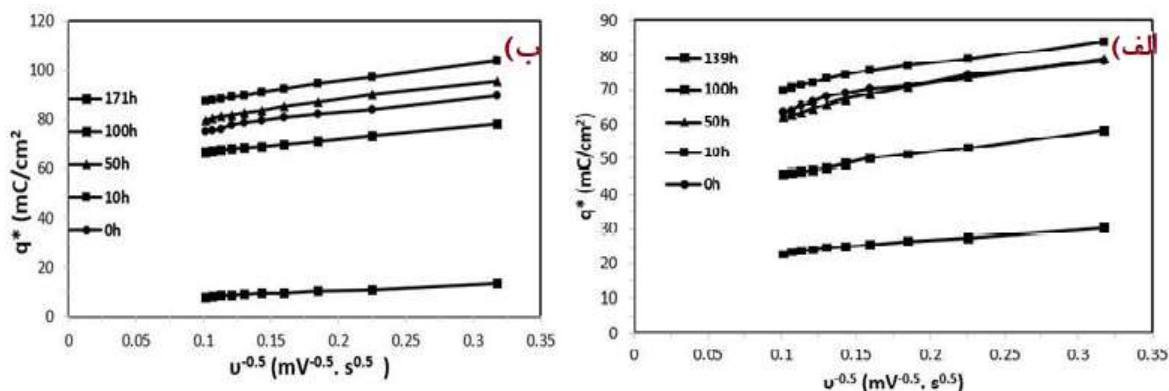
بار ولتامتری (q^*) با انتگرال‌گیری از منحنی ولتامتری چرخه‌ای به دست می‌آید، که نشان‌دهنده‌ی سطح زیر منحنی می‌باشد. مقدار پروتون مبادله شده با محلول و متناسب با تعداد مکان‌های فعال الکتروشیمیایی سطح است و با نرخ روبش رابطه عکس دارد.

مقدار بار ولتامتری برای هر دو الکتروود در شکل ۵ نمایش داده شده است، که بیشترین مقدار بار ولتامتری متعلق به پوشش $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ با افزودنی PVP به مقدار mC/cm^2 ۱۰۹۸ می‌باشد. جدول ۲ مقادیر بار ولتامتری سطحی q^* را در زمان‌های مختلف تست پایداری نشان داده است.



شکل ۴. منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای پوشش‌های $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ در زمان‌های مختلف تست پایداری در سرعت روبش 20 mVs^{-1}

الف) الکتروود $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ بدون افزودنی آلی، ب) الکتروود $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ با افزودنی آلی PVP.



شکل ۵. (ب) نمودار q^* بر حسب $1/\sqrt{v}$ بار ولتامتری سطحی مربوط به الکترودهای Ti پوشش $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (الف) بدون افزودنی آلی، (ب) با افزودنی PVP در زمان‌های مختلف تست پایداری.

جدول ۲. مقدار بار مبادله شده‌ی سطحی q^* برای الکترودهای $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ با و بدون افزودنی آلی PVP در طول تست پایداری.

نمونه	q^* صفر ساعت (mC.cm^{-2})	q^* ۱۰ ساعت (mC.cm^{-2})	q^* ۵۰ ساعت (mC.cm^{-2})	q^* ۱۰۰ ساعت (mC.cm^{-2})	q^* پایان (mC.cm^{-2})
$\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	۰/۹۸	۰/۹۷۳	۰/۹۷۵	۰/۹۹۳	۰/۹۷۳
$\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-PVP}$	۰/۹۹۳	۰/۹۵۵	۰/۹۶۱	۰/۹۹۱	۰/۹۷۳

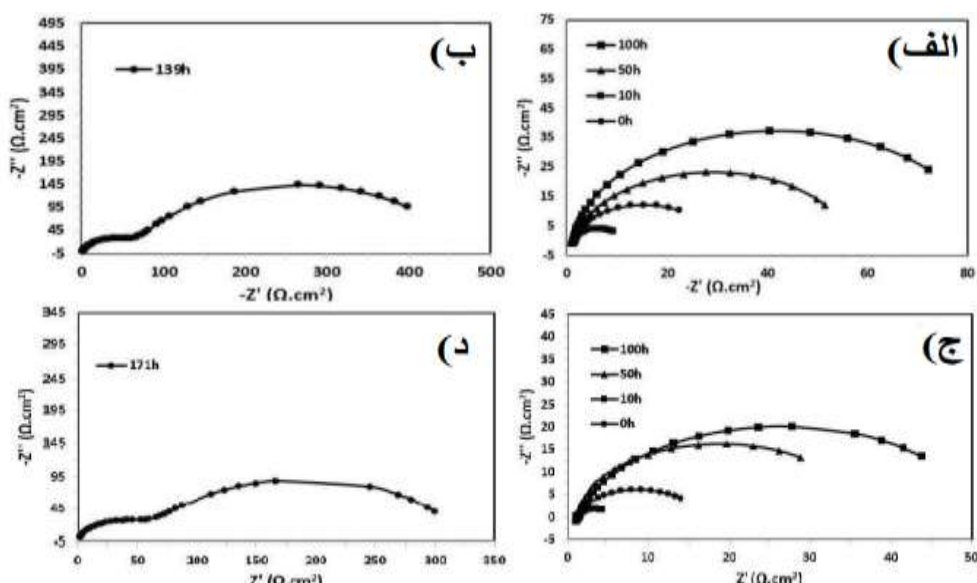
پایداری انجام گردید. شکل ۶ دیاگرام نایکوئیست را برای پوشش‌های $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ بدون افزودنی آلی و همراه با افزودنی آلی PVP در محلول $1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ نسبت به الکتروده استاندارد کالومل اشباع نشان می‌دهد.

در نمودار نایکوئیست دو نیم‌دایره نامتشابه مشاهده می‌شود، که نیم‌دایره‌ای که در فرکانس‌های بالا ظاهر می‌شود مربوط به فعل و انفعالات پوشش DSA در شکاف و منافذ بوده و نیم‌دایره مشاهده‌شده در فرکانس‌های پایین به انتقال بار واکنش OER در سطح مشترک فیلم/الکترولیت نسبت داده شده است. مدار معادل برای برازش داده‌ها در چهار دیاگرام استفاده شده، در شکل ۷ نمایش داده شده است و پارامترهای امپدانس به‌دست آمده برای الکترودهای Ti پوشش $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ بدون افزودنی آلی و با افزودنی آلی PVP در جدول ۳ آمده است.

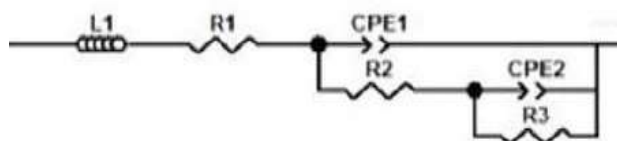
با توجه به جدول ۲، مقادیر بار ولتامتری سطحی در ابتدا با افزایش مقدار بار مبادله شده در سایت‌های فعال مشاهده می‌شود، که این افزایش به دلیل نفوذ الکترولیت در مکان‌های فعال روی سطح می‌باشد. سپس با گذشت زمان و مصرف پوشش مخلوط اکسید فلزی به مرور روند کاهشی دارد. با نفوذ الکترولیت و انجام واکنش OER در روی سطح گونه‌های فعال الکتروشیمیایی پوشش مخلوط اکسید فلزی ایریدیوم مصرف می‌شود. به همین دلیل موجب کاهش مقادیر بار ولتامتری در سطح می‌شود و در لحظه تخریب الکترودها، بار ولتامتری به کمترین مقدار خود می‌رسد [۱۵].

۳-۲-۳- طیف سنجی امپدانس (EIS)

اندازه‌گیری طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) در ولتاژ $1/25\text{ V}$ به منظور توضیح مکانیزم واکنش آزادسازی گاز اکسیژن در سطح الکترودهای DSA در طول تست



شکل ۶. منحنی‌های نایکوئیست مربوط به الکتروود Ti با پوشش $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ، محلول H_2SO_4 ۱ M در زمان‌های مختلف بررسی شده در تست پایداری، (الف، ب) بدون افزودنی آلی، (ج، د) با افزودنی آلی PVP.



شکل ۷. مدار معادل به کار رفته برای برازش داده‌ها.

جدول ۳. پارامترهای امپدانس به دست آمده برای الکتروود Ti پوشش $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ در زمان‌های مختلف بدون افزودنی آلی و با افزودنی آلی PVP

نمونه	R_{ct} ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	n_2	Y_2 ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n$)	R_f ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	n_2	Y_1 ($\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^n$)	R_s ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)
$\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	۹/۴۹	۰/۸۷۱	۰/۰۷۹۱	۰/۸۷۲	۰/۹۲۳	۰/۰۰۰۱۷۱	۱/۳۴۸
$\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-PVP}$	۲/۸۶	۰/۹۸۱	۰/۰۹۹۵	۰/۵۱۳	۰/۹۷۱	۰/۰۰۱۲۸۴	۰/۹۷۸

افزایش زمان تست پایداری، افزایش می‌یابد [۱۶]. از طرفی هدایت الکتریکی (Y°) فیلم با نفوذ الکترولیت به داخل سطح پوشش و فعال شدن مکان‌های فعال گونه‌های ایریدیوم، افزایش می‌یابد. اما در زمان تخریب الکتروود DSA کاهش می‌یابد، به طوری که کمترین مقدار خود را دارد. البته با گذشت زمان در محدوده زمانی ۱۰ الی ۱۰۰ ساعت افزایش پیدا کرده و با گذشت زمان تخریب به صورت ناگهانی افزایش یافته است که به دلیل انحلال گونه‌های فعال در الکترولیت و تشکیل لایه عایق TiO_2 الکتروود تخریب شده است.

عنصر R_s مقاومت محلول، R_f و CPE_f به ترتیب مقاومت و عنصر فاز ثابت فیلم هستند. R_{ct} و CPE_{dl} به ترتیب مقاومت و عنصر فاز ثابت مربوط به برهم‌کنش الکتروشیمیایی بین فیلم و محلول در واکنش OER می‌باشد. جریان القایی است که در برخی از الکترودهای متخلخل مشاهده می‌شود که ناشی از القای دستگاهی است. در شکل ۶ جهت بررسی مطلوب‌تر منحنی نایکوئیست مربوط به زمان تخریب به صورت جداگانه ارائه شده است. بر این اساس با افزایش زمان تست پایداری مقاومت فیلم و انتقال بار با افزایش پتانسیل، کاهش می‌یابد. اما با گذشت

۴- نتیجه گیری

- با توجه به تصاویر SEM پوشش $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ حاوی افزودنی عالی PVP دارای اندازه و عمق مطلوبی نسبت به پوشش بدون افزودن عالی بود. این امر موجب سخت تر شدن نفوذ الکترولیت به لایه‌های درونی پوشش شده است. در نتیجه انتظار می‌رود پایداری بیشتری برای پوشش حاوی PVP در تست طول عمر باشد.
- نتایج تست EDX حضور گونه‌های مختلف شیمیایی را در پوشش $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ بدون افزودنی آلی و با افزودن آلی PVP تایید کرد. از طرفی پایداری الکتروکاتالیزور $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ برای هر دو سطح طبق استاندارد NACE با دانسته جریان $1/5 \text{ A/cm}^2$ در محلول $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ در حضور پلاتین به عنوان الکتروکاتالیزور کمی گرفته شد و بر این اساس بیشترین طول عمر برای پوشش حاوی افزودنی PVP با 171 h می‌باشد.
- نتایج ولتامتری چرخه‌ای و q^* نیز نشان از نتایج مطلوب برای پوشش $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ حاوی افزودنی آلی PVP داشت، به طوری که از لحاظ کیفی بالاترین ساحت سطح زیر منحنی CV و بر لحاظ کمی بیشترین مقاومت بار ولتامتری (q^*) $109/8 \text{ mC/cm}^2$ به دست آمد. بر اساس نتایج به دست آمده از تست EIS همانند تست‌های دیگر پوشش حاوی PVP دارای وضعیت بهتری بود، به طوری که این پوشش با مقاومت $2/86 \Omega/\text{cm}^2$ دارای کمترین مقاومت انتقال بار است.

تشکر و قدردانی

نویسندگان این مقاله از همکاران در آزمایشگاه پژوهشی و تحقیقاتی الکتروشیمی صمیمانه قدردانی می‌نمایند و همینطور از استاد گرامی که همواره مرا در نگارش و تدوین این مقاله یاری نموده‌اند، کمال قدردانی را دارم.

مراجع

- [1] Polshettiwar, V. and R.S. Varma, Green chemistry by nano-catalysis. Green Chemistry, Vol. 12, No. 5, 2010, pp.743-754.
- [2] Hu, C.-C., C.-H. Lee, and T.-C. Wen, Oxygen evolution and hypochlorite production on Ru-Pt binary oxides. Journal of applied electrochemistry, Vol. 26, 1996, pp. 72-82.
- [3] Hosseini, M. and M. Hosseini, Evaluation of the Electrochemical Activity and Stability of $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ Electrode as Anode in the Cathodic Protection Systems via Impressed Current. Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces, Vol. 54, 2018, pp. 700-708.
- [4] De Pauli, C. and S. Trasatti, Electrochemical surface characterization of $\text{IrO}_2\text{+ SnO}_2$ mixed oxide electrocatalysts. Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 396, No.1-2, 1995, p.p 161-168.
- [5] Halck, N. B., Petrykin, V., Krttil, P., & Rossmeisl, J. Beyond the volcano limitations in electrocatalysis-oxygen evolution reaction. Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 16, No. 27, 2014, pp. 13682-13688.
- [6] WANG, Y., WANG, B., WU, H., Chen, W., Liu, W., & Li, J. Advance in DSA anode coating. Chem. Ind. Eng., Vol. 26, 2009, pp. 176-182.
- [7] Huang, C.A., S.W. Yang, and P.L. Lai, Effect of precursor baking on the electrochemical properties of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5\text{/Ti}$ anodes. Surface and Coatings Technology, Vol. 350, 2018, pp. 896-903.
- [8] Audichon, T., Morisset, S., Napporn, T. W., Kokoh, K. B., Comminges, C., & Morais, C. Effect of adding CeO_2 to $\text{RuO}_2\text{-IrO}_2$ mixed nanocatalysts: activity towards the oxygen evolution reaction and stability in acidic media. ChemElectroChem, Vol. 2, No. 8, 2015, pp. 1128-1137.
- [9] Reier, T., Teschner, D., Lunkenbein, T., Bergmann, A., Selve, S., Kraehnert, R., ... & Strasser, Electrocatalytic oxygen evolution on iridium oxide: uncovering catalyst-substrate interactions and active iridium oxide species. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 161, No. 9, 2014, pp. F876.
- [10] Sun, M.M., Q.F. Wang, and L. Wang, Morphology and microstructure of $\text{Ir}_x\text{Si}_{1-x}\text{O}_2$ oxides as anodic electrocatalyst for electrosynthesis of dinitrogen pentoxide. Applied Mechanics and Materials, Vol. 316, 2013, pp. 1024-1028.
- [11] Hu, J. M., Meng, H. M., Zhang, J. Q., & Cao, C. N. Degradation mechanism of long service life $\text{Ti/IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ oxide anodes in sulphuric acid. Corrosion Science, Vol. 44, No. 8, 2002, pp. 1655-1668.
- [12] Trasatti, S., Physical electrochemistry of ceramic oxides. Electrochimica acta, Vol. 36, No. 2, 1991, pp. 225-241.

- [13] Yan, Z. and H. Meng, Effect of different shapes of the titanium based $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ coatings anode on electrochemical properties. *Rare Metal Materials and Engineering*, Vol. 41, No. 5, 2012. pp. 772-775.
- [14] Ardizzzone, S., G. Fregonara, and S. Trasatti, "Inner" and "outer" active surface of RuO_2 electrodes *Electrochimica Acta*, Vol. 35, No. 1, 1990, pp. 263-267.
- [15] Xu, W., Haarberg, G. M., Sunde, S., Seland, F., Ratvik, A. P., Zimmerman, E., ... & Åkre, T. Calcination temperature dependent catalytic activity and stability of $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ anodes for oxygen evolution reaction in aqueous sulfate electrolytes. *Journal of The Electrochemical Society*, Vol. 164, No. 9, 2017, pp. F895.
- [16] Lee, Y., Suntivich, J., May, K. J., Perry, E. E., & Shao-Horn, Y. Synthesis and activities of rutile IrO_2 and RuO_2 nanoparticles for oxygen evolution in acid and alkaline solutions. *The journal of physical chemistry letters*, Vol. 3, No. 3, 2012, pp. 399-404

