

بررسی اثر دانسیته جریان سل الکترولیز کلرات سدیم بر رفتار خوردگی آندهای پلاتین با استفاده از روش امپدانس الکتروشیمیایی

نیلوفر گودرزی^۱، کوروش جعفرزاده^{۲*}، حدیثه مذهری عباسی^۳، ابوالفضل کاشی^۳، سیدمرتضی میرعلی^۳

^۱ دانشجوی کارشناس ارشد، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوریهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

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

* نویسنده مسئول: kjafarzadeh@mut.ac.ir

تاریخ دریافت: ۱۴۰۰/۰۷/۲۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۱/۲۷

چکیده

الکترولیز کلرات سدیم به روش الکتروشیمیایی و با استفاده از آندهای پلاتین با بستر نیوبوم انجام می‌شود. با توجه به قیمت بالای این آندها مقاومت به خوردگی آن‌ها در این محیط حائز اهمیت است. در این تحقیق به اثر دانسیته جریان الکترولیت بر رفتار خوردگی این آندها پرداخته شده است. به همین منظور ابتدا پوشش پلاتین به روش ترسیب الکتروشیمیایی بر روی زیرلایه‌ی نیوبومی رسوب داده شد. سپس به منظور بررسی اثر دانسیته جریان الکترولیز بر رفتار خوردگی آندهای موجود، سه دانسیته جریان ۰/۵، ۱/۲ و ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع مطالعه شد. آزمون تعیین عمر تشدید شده در محلول حاوی کلرات و در دمای ۳۵ درجه سانتی‌گراد در زمان‌های ۳، ۱۰، ۴۰ و ۷۰ ساعت برای هر یک از نمونه‌ها انجام گرفت و سپس در پایان هر مرحله، رفتار الکتروشیمیایی آندها توسط آزمون‌های ولتاژمتری چرخه‌ای (CV) و امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) مورد مطالعه قرار گرفت. همچنین برای تعیین اثر تغییر پارامترها بر روی خصوصیات ریزساختاری الکترودها پس از پایان ۷۰ ساعت، تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM) از نمونه‌ها تهیه شد. نتایج به دست آمده نشان داد که در هر دانسیته جریان، محلول در مجاورت آند، اسیدی است و با افزایش دانسیته جریان، خوردگی پوشش از طریق تشکیل کمپلکس‌های کلرو پلاتین، از حالت موضعی به یکنواخت، با نرخ بالا تبدیل می‌شود. در نهایت مشخص شد، غیرفعال شدن و از بین رفتن آندهای پلاتین-نیوبوم به دو صورت رخ می‌دهد؛ از بین رفتن پوشش و هم زمان رشد لایه پسیو و عایق Nb₂O₅ در فصل مشترک پوشش-زیرلایه و یا از بین رفتن پوشش و انحلال لایه پسیو. در ضمن مشخص شد در الکترولیت با دانسیته جریان ۱/۲ آمپر بر سانتیمتر مربع، آند پلاتین از فعالیت کاتالیستی مطلوب، کمترین میزان تخریب و مقاومت به خوردگی بالا برخوردار است.

کلیدواژه: آند، کلرات سدیم، دانسیته جریان، خوردگی موضعی، ولتاژمتری چرخه‌ای، امپدانس الکتروشیمیایی.

EIS Analysis on the Effect of Current Density on Corrosion Behavior of Platinum Anodes in Sodium chlorate electrolysis cell

N. Goodarzi¹, K. Jafarzadeh^{2*}, H. mazhari Abbasi³, A. Kashi³, S.M. MirAli³

^{1,3} MSc, Faculty of Materials & Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

²Associate Professor, Faculty of Materials & Manufacturing Technologies, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

* Corresponding Author: kjafarzadeh@mut.ac.ir

Submission: 2021, 10, 17 Acceptance: 2022, 04, 16

Abstract

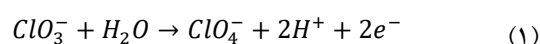
Platinum anodes, including platinum coating on the substrate of niobium, are used for electrolysis of sodium chlorate. Due to the high price of these anodes, their corrosion resistance in this environment is important. In this research the effect of current density has been investigated on corrosion the behavior of Pt/Nb anode. Platinum coating was deposited on the niobium substrate by electrodeposition method. The samples were then exposed to accelerated life test in chlorate electrolysis cell at current densities of 0.5, 1.2 and 2 A/cm² for 3, 10, 40 and 70 hours at constant temperature of 35°C. Cyclic voltammetry and electrochemical impedance spectroscopy was done on the samples at each time extension. The samples finally were characterized using SEM. The results showed that at any current density, the solution in the vicinity of the anode is acidic and with increasing current density, the corrosion of the coating through the formation of chloroplatin complexes, from local to uniform, is converted at a high rate. As well as, it was revealed that the Pt/Nb anodes are deactivated in to two manners; Spontaneous dissolution of platinum coating and growth of passive layer or dissolution of coating together with passive layer. The electrolysis with current density of 1.2 A/cm² is the best operating condition in which the platinum anode has its highest corrosion resistance, lowest destruction and optimum catalytic effect.

Keywords: Platinum, Sodium chlorate, Current Density, Corrosion, Cyclic Voltammetry, Electrochemical Impedance Spectroscopy

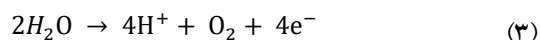
۱- مقدمه

امروزه تبدیل الکترولیتی کلرات در محلول آبی به محصولات مختلف صنعتی از طریق اکسیداسیون آندی رایج ترین روش شناخته شده است [۱ و ۲]. اجزای اصلی یک سل الکترولیز برای تولید الکترولیز کلرات سدیم شامل آند، کاتد، الکترولیت و منبع تغذیه جریان مستقیم است [۳ و ۴]. در سل الکترولیز این ماده، الکترولیت عموماً حاوی کلرات 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 [۵ و ۶]. برای الکترولیز کلرات دماهای پایین ترجیح داده می شود. افزایش دما نرخ اکسیداسیون کلرات را افزایش می دهد اما اثر دیگری نیز دارد و آن افزایش نرخ واکنش جانبی تصاعد اکسیژن است [۷]. از این رو دمای سل باید به گونه ای انتخاب شود تا بتواند تعادلی بین حداقل نرخ تصاعد اکسیژن و حداکثر نرخ واکنش های مورد نظر و مطلوب را برقرار نماید [۸]. الکترولیز کلرات سدیم در محلول خنثی یا کمی اسیدی انجام می شود؛ محدوده pH در سل های تجاری بین ۶/۶ تا ۶/۸ است [۱]. آندهای به کار رفته در سل های الکتروشیمیایی از مواد فلزی، غیر فلزی و یا نیمه هادی ساخته شده اند [۹]. فعالیت الکتروکاتالیستی مناسب، پایداری ابعادی، مقاومت به خوردگی و پتانسیل تصاعد اکسیژن بالا برای این آندها ضروری است؛ زیرا اگر به اندازه کافی بالا نباشد به جای اکسید شدن کلرات، اکسیژن متصاعد خواهد شد و آند به سرعت خورده می شود [۱۰، ۱۱]. آندهای مختلفی تاکنون برای الکترولیز کلرات به کار گرفته شده اند که عبارتند از: آندهای گرافیتی، آندهای مگنتیتی، آندهای دی اکسید سرب، آندهای ابعاد پایداری و آندهای پلاتین [۹]، که در میان این آندها تنها دی اکسید سرب و پلاتین ارزش خود را در الکترولیز کلرات اثبات نمودند و بقیه آندها به علت بازدهی جریان پایین کنار گذاشته شدند [۱، ۵]. در این بین بازده جریان در آند پلاتین به وضوح بالاتر از دی اکسید سرب است [۱۲ و ۱۳].

کلرات طبق واکنش کلی زیر به پرکلرات اکسید می شود:



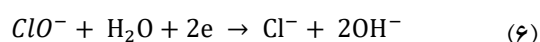
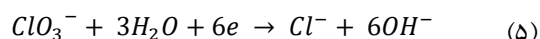
واکنش هایی که در طرف آند انجام می شود شامل آزاد شدن گاز کلر و اکسیژن طبق واکنش های زیر است [۱۴]:



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



ولی در عین حال واکنش های داخل الکترولیت از لحاظ ترمودینامیکی به سمت احیای یون های کلرات (ClO_3^-) و هیپوکلریت (ClO^-) طبق واکنش های زیر نیز می رود:



به منظور متوقف کردن این دو واکنش، به الکترولیت دی کرومات سدیم اضافه می شود [۱۴]. بررسی رفتار خوردگی آندهای تیتانیومی یا نیوبیومی پوشیده شده با پلاتین در محیط های کلر-قلیا نشان می دهد که علت اصلی تجزیه پوشش پلاتین، خوردگی پلاتین و تشکیل لایه رویین TiO_2 در زیر لایه تیتانیومی و Nb_2O_5 در زیر لایه نیوبیومی است. در آندهای پلاتین، ضخامت لایه رویین روی زیر لایه افزایش می یابد تا زمانی که افزایش ضخامت منجر به بالا رفتن پتانسیل شده و در نهایت در مقدار مشخصی از پتانسیل، شکست لایه رویین و خوردگی حفره ای رخ می دهد و منجر به از بین رفتن پوشش می شود [۱۵].

در تحقیقی که توسط یانگ انجام شده، رفتار خوردگی آندهای Pt/Ti با روش امپدانس الکتروشیمیایی در دامنه پتانسیل ۱۰ میلی ولت 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 وارپورگ شناخته می شود. در این حالت پوشش ایجاد شده بیشترین مقاومت الکتریکی را خواهد داشت [۱۶]. در پژوهش دیگری که توسط آقای نوری در دانشگاه صنعتی مالک اشتر انجام شده است به بررسی اثر پارامترهای

پوشش دهی بر رفتار خوردگی آند پلاتین در محیط کلات سدیم با استفاده از آزمون امپدانس الکترو شیمیایی پرداخته شده است. در این پژوهش این نتیجه بدست آمد که در آندهای نیوبوم-پلاتین پسیو شدن در نتیجه ظهور و رشد لایه عایق Nb_2O_5 بین زیر لایه نیوبومی و پوشش پلاتین است که منجر به از دست دادن رسانایی در فصل مشترک زیر لایه و پوشش می شود. بنابراین انحلال پوشش پلاتین دلیل اصلی از بین رفتن آند نیست [۱۷].

بررسی ها نشان داده است که تاکنون تحقیقی در مورد اثر پارامترهای موجود در سل الکترولیز کلات بر رفتار خوردگی آندهای نیوبوم با پوشش پلاتین انجام نشده است. در این پژوهش، اثر تغییر دانسیته جریان الکترولیت بر رفتار خوردگی آند نیوبوم-پلاتین مورد بررسی قرار گرفته است.

۲- مواد و روش آزمایش

در ابتدا ورق های نیوبوم با ضخامت $3/7$ میلی متر و ابعاد 40×30 میلی متر با روش شات بلاست، زیر سازی مکانیکی شدند. به منظور چربی گیری نمونه ها، شستشوی آلتراسونیک توسط دستگاه مدل NS-300-20 با فرکانس 20 کیلوهرتز در محلول قلیایی در دمای 70 درجه سانتی گراد به مدت 30 دقیقه انجام پذیرفت. پس از این مرحله زیر لایه با آب مقطر شستشو داده شد. در ادامه برای ایجاد زبری مناسب تر، از عملیات حک الکترو شیمیایی استفاده شد. نمونه ها پس از خروج از محلول اچ، بلافاصله با آب مقطر شستشو داده شدند، سپس برای دستیابی به ضخامت 10 میکرون از پوشش پلاتین، از محلول Pt-5Q با فرمول شیمیایی $Pt(NH_3)_4(HPO_4)$ ، مدت زمان 50 دقیقه، دمای 93 درجه سانتی گراد و pH بین $10/6 - 10/2$ استفاده شد. به منظور انجام آزمون تعیین عمر تشدید شده، نمونه ها در سل حاوی کلات سدیم به مقدار 500 گرم در لیتر، کلرید سدیم $0/67$ گرم در لیتر و دی کرومات سدیم به میزان 3 گرم در لیتر قرار داده شدند. pH محلول برابر با $6/8$ و دمای 35 درجه سانتی گراد تنظیم گردید و برای بررسی اثر دانسیته جریان اعمالی سل بر روی رفتار خوردگی آند سه دانسیته جریان

$0/5$ ، $1/2$ و 2 آمپر بر سانتی متر مربع انتخاب شد. در سل ارزیابی عمر آند از فولاد زنگ نزن به عنوان کاتد و از نمونه های پلاتین آبکاری شده به عنوان آند با فاصله 3 سانتی متر از یکدیگر استفاده شد و حجم محلول 400 سی سی در نظر گرفته شد. این آزمون در فواصل زمانی 3 ، 10 ، 40 و 70 ساعت انجام شد. ارزیابی ولتاژمتری چرخه ای به منظور بررسی ویژگی های سطح پوشش آندها و مساحت فعال آندها در محدوده پتانسیل صفر تا $1/4$ ولت با نرخ روبش 50 میلی ولت بر ثانیه و آزمون امپدانس الکترو شیمیایی به منظور ارزیابی عملکرد پوشش در محدوده فرکانس 100 کیلوهرتز تا 10 میلی هرتز با دامنه پتانسیل ± 10 میلی ولت، توسط دستگاه پتانسیو استات Biologic مدل VSP 300 در محلول $0/5$ مولار اسید سولفوریک انجام شدند. در این آزمون ها از کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترو د مرجع و سیم پلاتینی به عنوان الکترو د شمارنده استفاده شد. پس از آزمون نیز داده های آزمایشگاهی توسط نرم افزار Zview2 تحلیل شدند. هم چنین بار ولتاژمتری به وسیله اندازه گیری مساحت زیر منحنی دانسیته جریان بر حسب اختلاف پتانسیل توسط نرم افزار EC-Lab محاسبه گردید. در انتهای آزمون پایداری (70 ساعت) نیز ارزیابی تغییرات مورفولوژی سطح نمونه ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل TESCAN VEGA3 انجام گرفت.

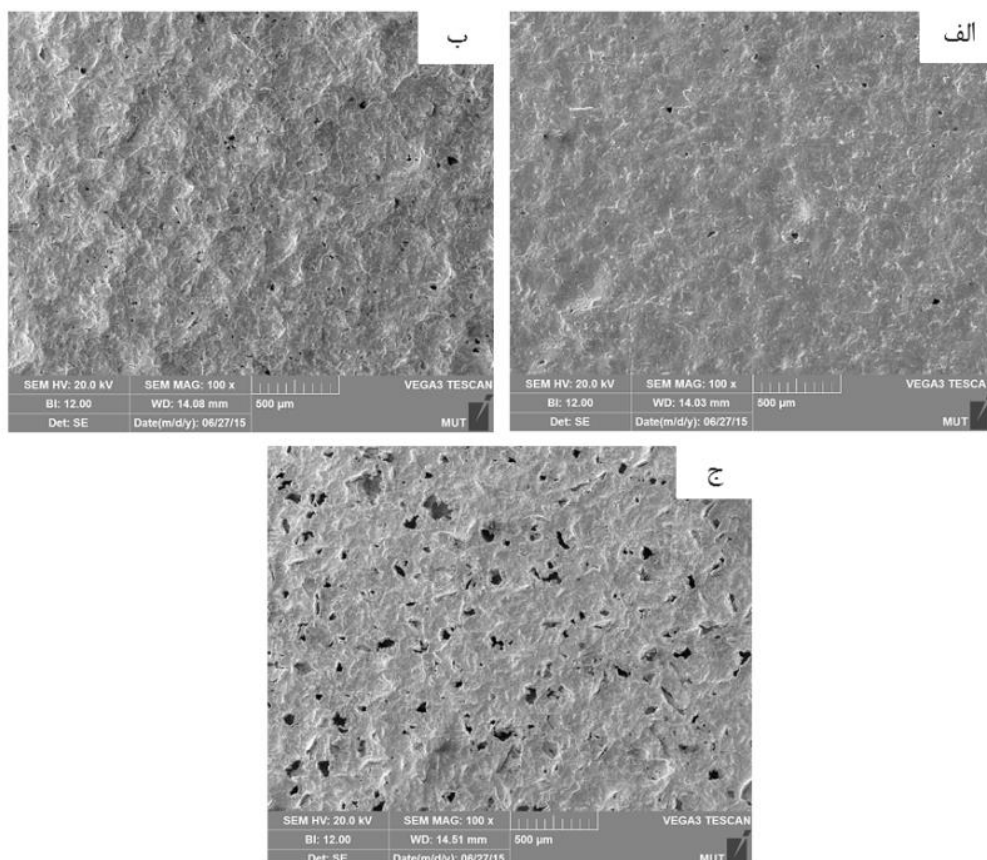
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی تصاویر میکروسکوپی الکترون روبشی

پس از آزمون پایداری

در شکل ۱ تصاویر میکروسکوپی الکترون روبشی برای نمونه های قرار گرفته در معرض محلول با دانسیته جریان های $0/5$ ، $1/2$ و 2 آمپر بر سانتی متر مربع که به مدت 70 ساعت تحت آزمون تعیین عمر تشدید شده قرار گرفته اند، نشان داده شده است.

¹Saturated Calomel Electrode (SCE)



شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی الکترون روبشی برای نمونه‌های با دانسیته جریان‌های الف) ۰/۵ (ب) ۱/۲ (ج) ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع پس از گذشت ۷۰ ساعت از آزمون پایداری.

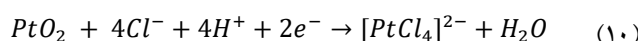
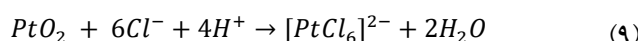
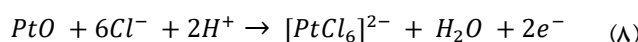
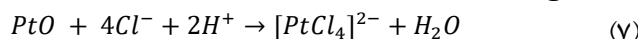
می‌پیوندد. هم‌چنین مشاهده شد مقدار pH در سطح آند به دلیل افزایش یون‌های H^+ اسیدی است [۸]. این pH سطحی شدیداً تحت تأثیر دانسیته جریان قرار دارد به طوری که با افزایش دانسیته جریان، شیب pH در الکترودها افزایش می‌یابد [۱۸ و ۱۹]. این امر نیز می‌تواند باعث شود تا الکترولیت در مجاورت آند در دانسیته جریان ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع به میزان بیش‌تری نسبت به دو نمونه‌ی دیگر اسیدی باشد و در نتیجه خوردگی با نرخ بالا برای این نمونه رخ دهد؛ به همین دلیل این دانسیته جریان مناسب نمی‌باشد. برای نمونه در شرایط دانسیته جریان ۰/۵ آمپر بر سانتی‌متر مربع به دلیل کند شدن سرعت واکنش‌ها، عملاً تصاعد گاز اکسیژن به شدت کاهش یافته و میزان اسیدی بودن الکترولیت مجاور آند کم‌تر بوده است. از طرف دیگر نرخ تصاعد کلر و میزان یون‌های مهاجم کلر و کلرات در

با توجه به تصاویر میکروسکوپی الکترون روبشی مشخص است که با افزایش دانسیته جریان، تعداد حفره‌ها بیش‌تر می‌شود و در دانسیته جریان ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع، سطح به شدت دچار خوردگی موضعی می‌شود. علت این امر می‌تواند به این دلیل باشد که در بین دو واکنش رقابتی تصاعد کلر و تصاعد اکسیژن، از آنجایی که در دانسیته جریان بالا، پتانسیل اضافی^۱ برای واکنش جانبی اکسیژن در مقایسه با واکنش اصلی تصاعد کلر، با سرعت بیش‌تری افزایش می‌یابد [۸ و ۱۵]؛ در نتیجه تصاعد اکسیژن با نرخ کم‌تر و تصاعد کلر با نرخ بالاتری رخ می‌دهد. این عامل سبب می‌شود تا پوشش پلاتین به سرعت از طریق تشکیل کمپلکس‌های کلرو پلاتین طبق واکنش‌های ۷ تا ۱۰ انحلال یابد.

از طرفی با توجه به واکنش‌های ۲ و ۳ در بخش ۱ مشخص شد که تصاعد گاز کلر و اکسیژن در سطح آند به وقوع

^۱Over Potential

از آنجایی که مقدار این پارامتر ارتباط مستقیمی با تولید پرکلرات دارد به همین دلیل دانسیته جریان ۰/۵ آمپر بر سانتی متر مربع با وجود کم بودن تعداد حفرات، مقدار کم تری پرکلرات را در واحد زمان تولید می کند که این نیز مطلوب نمی باشد.



نزدیکی سطح آند کاهش می یابد؛ در نتیجه انحلال پلاتین و به تبع آن تعداد حفرات ایجاد شده بسیار اندک می باشد. در دانسیته جریان ۱/۲ آمپر بر سانتی متر مربع همان طور که در شکل ۱ مشاهده می شود تعداد حفرات به میزان اندکی از دانسیته جریان ۰/۵ آمپر بر سانتی متر مربع بیش تر می باشد و

۳-۲-آزمون ولتامتری چرخه ای

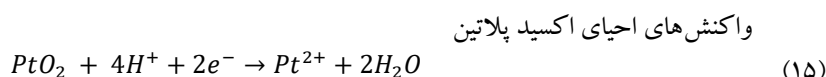
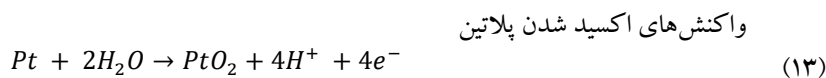
۳-۲-۱-آزمون ولتامتری چرخه ای نمونه پوشش پلاتین روی نیوبوم قبل از آزمون پایداری

در شکل ۲ آزمون ولتامتری چرخه ای از نمونه پوشش پلاتین قبل از قرارگیری در سل آزمون پایداری در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک با نرخ روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه نشان داده شده است. همان طور که در شکل مشخص است سه پیک در این منحنی ها وجود دارد. در طی احیا، پروتون ها از اسید در سطح الکتروود جذب می شوند. در شاخه آندی پیک اول در محدوده ۰/۵۵ ولت تا ۱/۲ ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل اشباع مربوط به تشکیل اکسید پلاتین است [۱۹]. از آنجایی که فرآیند اکسایش و احیای پلاتین برگشت پذیر نیست، پتانسیل احیای اکسید

پلاتین کمی پایین تر از تشکیل اکسید آن می باشد. اگر یک واکنش اکسایش-احیاء برگشت پذیر باشد در منحنی ولتامتری چرخه ای پیک های مربوط به آن متقارن خواهد بود [۱۹]. در انتهای روبش آندی نیز تصاعد اکسیژن اتفاق می افتد. برای اندازه گیری میزان پتانسیل تصاعد اکسیژن در این منحنی، در شاخه آندی خط مماسی از انتهای منحنی رسم می شود. محل برخورد این خط با نمودار افقی میزان پتانسیل تصاعد اکسیژن را نشان می دهد. در این منحنی مقدار پتانسیل تصاعد اکسیژن برابر با ۱/۲۳۴ ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل اشباع است.



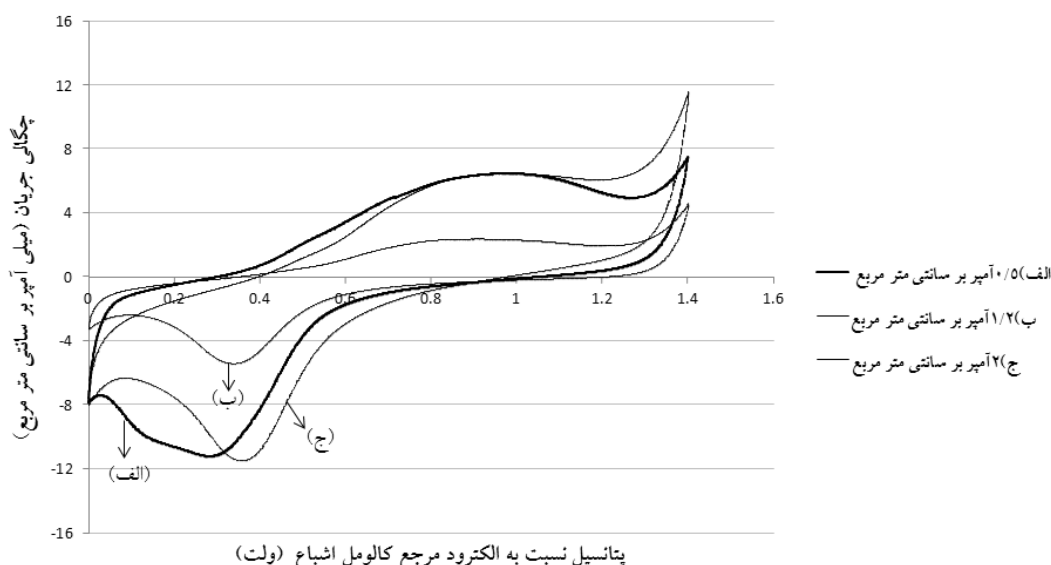
شکل ۲-منحنی ولتامتری چرخه ای نمونه پوشش پلاتین قبل از قرارگیری در سل آزمون پایداری در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک با نرخ روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه.



۲-۲-۳- مقایسه آزمون ولتامتری چرخه‌ای حاصل از سه نمونه قرار گرفته در معرض دانسیته جریان های ۰/۵، ۱/۲ و ۲ آمپر بر سانتی متر مربع پس از آزمون پایداری

به منظور مقایسه تأثیر تغییر دانسیته جریان بر رفتار سطح پوشش پلاتین، منحنی های به دست آمده از آزمون ولتامتری چرخه‌ای 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 ۳ نشان داده شده است.

سطح فعال الکتروشیمیایی آند و پارامتر بار ولتامتری، q^* ، با یکدیگر ارتباط مستقیم دارند که بیان کننده تعداد مکان های فعال الکتروشیمیایی آند است. بدین معنی که هرچه بار ولتامتری آند بیش تر باشد اکتیویته الکتروکاتالیستی پوشش بیش تر است. مقدار بار ولتامتری برای نمونه پوشش پلاتین برابر با ۱۰۹ میلی کولن بر سانتی متر مربع است. هرچه میزان بار ولتامتری بیش تر باشد تعداد مکان های فعال الکتروشیمیایی برای انجام واکنش ها در سطح آند بیش تر است.



شکل ۳- منحنی های آزمون ولتامتری چرخه‌ای نمونه ها در معرض دانسیته جریان های مختلف در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک با نرخ روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه پس از گذشت ۷۰ ساعت از آزمون پایداری.

با توجه به شکل ۳ مشاهده می‌شود، سطح زیر منحنی ولتامتری چرخه‌ای برای نمونه با دانسیته جریان ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع از دو نمونه دیگر بیش تر و برای نمونه با دانسیته جریان ۱/۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع سطح زیر منحنی کم تر می‌باشد. دلیل اینکه در نمونه با دانسیته جریان ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع بیش ترین مساحت مشاهده می‌شود، این است که در این نمونه به دلیل بالا بودن دانسیته جریان اعمالی نرخ واکنش‌های انجام شده روی سطح پوشش افزایش می‌یابد و هم چنین باعث می‌شود دما در این شرایط بالاتر از دمای سل برای دو نمونه دیگر رود؛ این عوامل خوردگی پوشش را افزایش داده و همان‌طور که در تصاویر میکروسکوپی الکترون روبشی شکل ۱-ج مشاهده می‌شود تعداد حفرات تشکیل شده روی سطح این نمونه در پایان ۷۰ ساعت آزمون پایداری به مراتب بیش تر از دو نمونه دیگر می‌باشد. در واقع در اینجا افزایش تعداد حفرات منجر به افزایش سطح ویژه آند شده است، اما از آنجایی که تشکیل این حفرات باعث می‌شود زیر لایه به سهولت در معرض محلول خورنده حاوی یون‌های کلر و کلرات قرار گیرد، در نتیجه می‌توان گفت افزایش سطح ویژه همیشه عامل مطلوب نمی‌باشد. دلیل اینکه برای نمونه با دانسیته جریان ۱/۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع کم ترین مساحت مشاهده می‌شود این است که در این نمونه، سطح پس از گذشت ۷۰ ساعت از آزمون پایداری به طور یکنواخت خورده شده و پوشش از تمام ظرفیت خود جهت انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در مدت زمان ۷۰ ساعت از آزمون پایداری استفاده کرده است، بنابراین سطح ویژه کم تری از خود نشان داده است. در مورد نمونه با دانسیته جریان ۰/۵ آمپر که مساحت زیر منحنی ولتامتری چرخه‌ای آن در زمان ۷۰ ساعت زیاد است، نیز می‌توان گفت که به دلیل پایین بودن دانسیته جریان اعمالی نرخ واکنش‌های انجام شده روی سطح پوشش پایین بوده و مطابق تصویر میکروسکوپی الکترون روبشی (شکل ۱-الف)

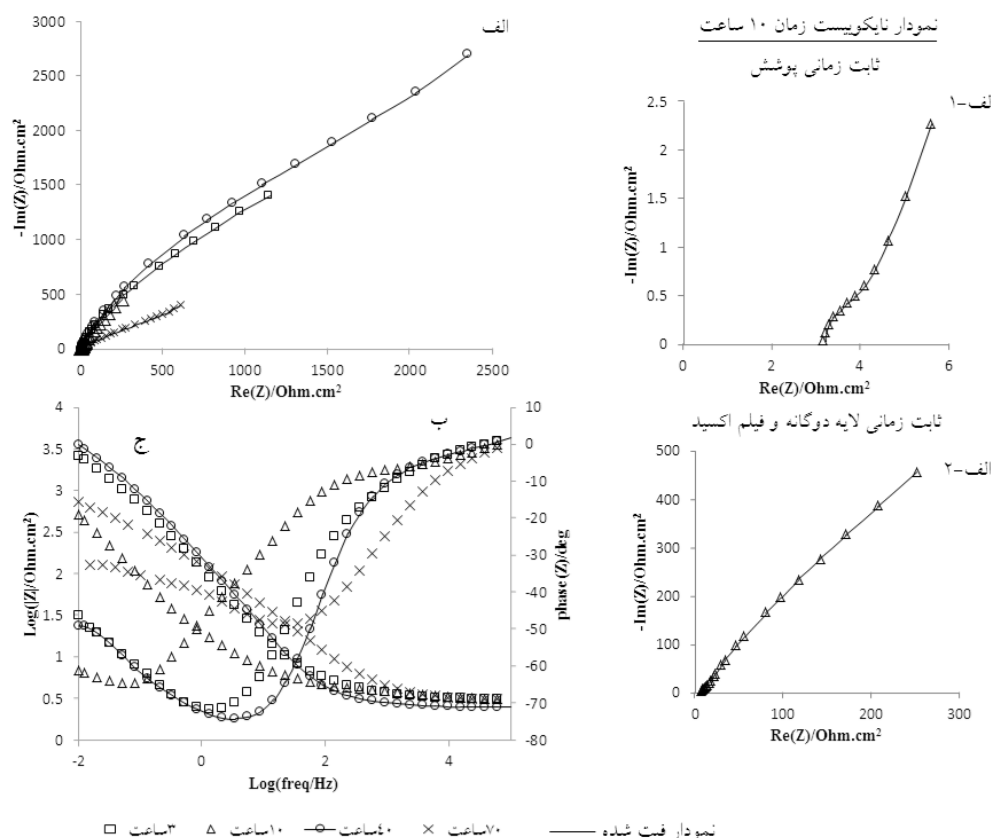
خوردگی بسیار اندکی رخ داده است؛ در نتیجه در پایان زمان آزمون تعیین عمر تشدید شده پوشش به مقدار زیادی رو سطح باقی مانده و سطح فعال الکتروکاتالیستی آند هم چنان به میزان مطلوبی باقی مانده است. با دقت در منحنی‌های شکل ۳، این نکته نیز مشخص می‌شود که برای نمونه‌ی قرار گرفته در معرض دانسیته جریان ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع، پتانسیل تصاعد اکسیژن کم تر از دو نمونه‌ی دیگر است. این بدین معنی است که اگر آند تحت این شرایط استفاده شود، میزان تصاعد اکسیژن افزایش می‌یابد، که برای این آند مناسب نمی‌باشد. دلیل این امر همان‌طور که پیش تر بیان شد آن است که با افزایش دانسیته جریان و به تبع آن بالا رفتن دما (نسبت به دو نمونه‌ی دیگر)، نرخ واکنش‌های انجام شده روی سطح از جمله تصاعد اکسیژن افزایش می‌یابد؛ در نتیجه برای این دانسیته جریان، مقدار پتانسیل تصاعد اکسیژن کاهش یافته است. از آنجایی که در سل الکترولیز کلرات سدیم، آزاد شدن اکسیژن نه تنها باعث کاهش راندمان و افزایش انرژی مصرفی خواهد شد بلکه اگر اکسیژن آزاد شده در آند با گاز هیدروژن تولیدی در کاتد (رابطه ۴) واکنش دهد، از لحاظ ایمنی نیز شرایط بسیار خطرناکی را ایجاد می‌کند و رخ دادن انفجار در سلول اجتناب‌ناپذیر می‌گردد. به همین دلیل انتخاب این دانسیته جریان برای این آند در سل الکترولیز کلرات سدیم به هیچ وجه پیشنهاد نمی‌شود.

۳-۳- آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

۳-۳-۱- نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

نمونه با دانسیته جریان ۰/۵ آمپر بر سانتی‌متر مربع

نتایج حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نمونه با دانسیته جریان ۰/۵ آمپر بر سانتی‌متر مربع در زمان‌های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده به صورت منحنی‌های نایکویست، بد و بد فاز در شکل ۴ نشان داده شده است.

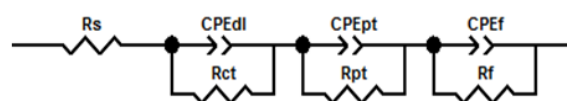


شکل ۴- منحنی‌های به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه با دانسیته جریان ۰/۵ آمپر بر سانتی متر مربع در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک در زمان‌های مختلف آزمون پایداری، الف) نایکویست، ب) بد-فاز و ج) بد.

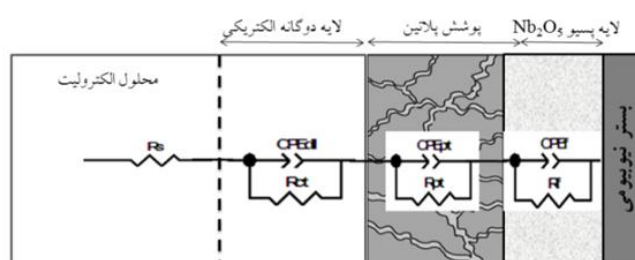
سه ثابت زمانی باشد. این موضوع در شکل ۳ برای زمان ۱۰ ساعت آزمون پایداری (تصاویر الف-۱ و الف-۲) به عنوان نمونه آورده شده است. بنابراین با بررسی مدارهای مختلف، تنها مداری که با استفاده از آن انطباق حداکثری بین منحنی‌های تجربی و شبیه‌سازی شده آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برقرار گشت مداری است که در شکل ۵ نشان داده شده است.

در شکل ۶ تصویر شماتیک قرارگیری اجزای مدار معادل الکتریکی پوشش پلاتین پس از قرارگیری در سل ارزیابی عمر آند و انجام آزمون تعیین عمر تشدید شده، شامل سه ثابت زمانی مربوط به پوشش پلاتین، لایه دوگانه الکتریکی و لایه پسیو Nb_2O_5 ، نشان داده شده است.

با توجه به شکل مشاهده می‌شود نمودارهای نایکویست برای این نمونه در تمامی زمان‌ها به شکل کماتی از دایره (به اصطلاح نیم دایره دچار لهیدگی) هستند؛ این اتفاق به دو دلیل ایجاد می‌شود: اول احتمال وجود دو یا چند ثابت زمانی در فرکانس‌های متوسط و کم در سیستم مورد بررسی که با یکدیگر تداخل دارند و دوم وجود رفتار شبه خازنی (CPE) در سیستم که ناشی از وجود ناهمواری‌های سطحی در پوشش می‌باشد. بنابراین برای بررسی دقیق‌تر رفتار خوردگی، لازم است که منحنی‌های بد و بد-فاز نیز مورد بررسی قرار گیرند [۲۰]. در اینجا با توجه به واکنش‌هایی که روی سطح پوشش پلاتین روی می‌دهد و با توجه به منحنی‌های نایکویست و بد به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، برای به دست آوردن منحنی‌های شبیه‌سازی شده باید از مدار معادلی استفاده کرد که شامل



شکل ۵- مدار معادل فیت شده بر منحنی‌های حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه‌ی قرار گرفته در معرض دانسیته جریان ۰/۵ آمپر بر سانتی‌متر مربع در زمان‌های مختلف آزمون پایداری.



شکل ۶- تصویر شماتیک قرارگیری اجزای مدار معادل الکتریکی پوشش پلاتین پس از قرارگیری در سل آزمون پایداری.

دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، مقادیر حاصل از انطباق نمودارهای تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل روی نمودارهای تجربی برای نمونه پوشش پلاتین روی نیویوم قبل از قرارگیری در آزمون پایداری و نمونه با دانسیته جریان ۰/۵ آمپر بر سانتی‌متر مربع در زمان‌های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده، در جدول ۱ 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

جدول ۱- مقادیر حاصل از انطباق نمودارهای تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل روی نمودارهای تجربی برای نمونه پوشش پلاتین قبل از آزمون پایداری و نمونه با دانسیته جریان ۰/۵ آمپر بر سانتی‌متر مربع در زمان‌های مختلف آزمون پایداری.

زمان (ساعت)	۰	۳	۱۰	۴۰	۷۰
R_s ($\Omega.cm^2$)	۳/۲۱	۳/۱۵	۳/۱۲	۲/۵۸	۲/۹۹
CPE_{dl} ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	۰/۰۰۲۹	۰/۰۰۳۲	۰/۰۲۵۱	۰/۰۰۲۲	۰/۰۰۱۸
n_{dl}	۰/۶۴	۰/۸۵	۰/۶۱	۰/۸۵	۰/۶۵
R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	۵۳۲	۶۰۰	۷/۲۲	۸۴۸	۱۵۳
CPE_{pt} ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	—	۰/۰۰۳۱	۰/۰۰۲۴	۰/۰۰۰۷	C_{pt} ($F.cm^{-2}$) ۰/۰۱۳۸
n_{pt}	—	۰/۶۹	۰/۶۶	۰/۹	
R_{pt} ($\Omega.cm^2$)	—	۱/۸۸	۰/۹۸	۰/۳۲	۱۱۲
CPE_f ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	۰/۰۳۱۴	۰/۰۰۳۹	۰/۰۱۶۴	۰/۰۰۳۰	۰/۰۰۹۲
n_f	۰/۸۴	۰/۸۵	۰/۸۲	۰/۸۸	۰/۶۲
R_f ($\Omega.cm^2$)	۷۵۶	۵۷۱۲	۲۴۶۸	۷۷۴۴	۲۹۹۳

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

$$C = \epsilon \epsilon_0 A/d \quad (۱۶)$$

در این رابطه ϵ_0 ضریب گذردهی خلاء ($10^{-12} \times 8/89$)، ϵ ضریب دی الکتریک 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 کاتالیستی پوشش دارد. با توجه به مقادیر CPE_{dl} در جدول ۱ مشخص می شود که تا زمان ۳ ساعت لایه ای از اکسید پلاتین و سپس کمپلکس های کلرو پلاتین در اثر واکنش های (۷ و ۸) روی سطح به دلیل پایین بودن دانسیته جریان به صورت یکنواخت تشکیل شده و در نتیجه باعث افزایش سطح ویژه و به تبع آن ظرفیت شبه خازنی شده است. در ادامه در زمان ۱۰ ساعت این محصولات از روی سطح به صورت موضعی در داخل الکترولیت حل می شوند که باعث افزایش پستی و بلندی سطح (کاهش مقدار n) و همچنین افزایش سطح ویژه می شوند. از این رو مقدار ظرفیت شبه خازنی به شدت زیاد می شود. در ادامه تا زمان ۴۰ ساعت مجدداً این لایه تشکیل می شود و پس از آن تا پایان ۷۰ ساعت انحلال می یابد. به نظر می رسد به دلیل پایین بودن مقدار دانسیته جریان نرخ انجام این واکنش ها آهسته بوده و از این رو ضخامت لایه های تشکیل شده اندک می باشد. به همین دلیل با انحلال این لایه ها خوردگی موضعی به میزان اندکی در سطح پوشش رخ می دهد، همان طور که در تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی (شکل ۱-الف) نیز مشخص است. R_{ct} مقاومت انتقال بار لایه دو گانه در فصل مشترک پوشش-الکترولیت است. هرچه میزان این پارامتر کم تر باشد، سرعت واکنش های انجام شده بیش تر بوده است. مشاهده می شود که پس از گذشت ۱۰ ساعت از آزمون پایداری، مقاومت انتقال بار لایه دو گانه به شدت افت می کند و به $7/22$ می رسد. با توجه به مقدار پایین n_{dl} در این زمان می توان نتیجه گرفت که احتمالاً در اینجا به علت پایین بودن دانسیته

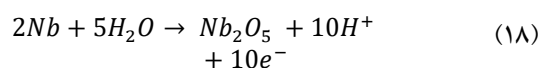
جریان سرعت واکنش های انجام شده در روی سطح، در زمان ۱۰ ساعت، به حداکثر مقدار خود رسیده و همان طور که در تحلیل CPE_{dl} برای این نمونه گفته شد، نرخ انحلال محصولات خوردگی تشکیل شده بر روی سطح در این زمان بیش ترین مقدار را دارد که با حل شدن این محصولات و قرار گرفتن مجدد سطح پلاتین، در معرض محلول، مقدار مقاومت انتقال بار کاهش می یابد. پس از آن تا زمان ۴۰ ساعت مجدداً تشکیل محصولات شامل کمپلکس های کلرو پلاتین و اکسید پلاتین باعث کاهش قابلیت هدایت پوشش و در نتیجه افزایش مقدار مقاومت شده است که با انحلال این محصولات در ۷۰ ساعت مقاومت دوباره کاهش می یابد.

با توجه به مقادیر مربوط به پوشش در جدول ۱ مشاهده می شود مقدار ظرفیت شبه خازنی پوشش در زمان ۴۰ ساعت به شدت افت می کند و به مقدار $0/0007 F.s^{(n-1)}.cm^2$ می رسد. این امر نشان می دهد تشکیل کمپلکس های کلرو پلاتین در این زمان باعث افزایش ضخامت و با توجه به رابطه عکس ظرفیت و ضخامت (معادله ۱۶)، مقدار CPE_{Pt} بسیار کم می شود. بعد از آن در زمان ۷۰ ساعت این پارامتر از عنصر فاز ثابت به خازن ایده آل تبدیل شده و مقدار آن افزایش یافته است. این افزایش ظرفیت را می توان ناشی از انحلال محصولات تشکیل شده، پس از گذشت ۷۰ ساعت از آزمون پایداری دانست. در واقع این تغییر نوع خازن نشان دهنده آن است که نوع خوردگی حاکم برای این نمونه، یکنواخت است و تغییر پارامتر n برای پوشش پلاتین، تا زمان ۱۰ ساعت را می توان به تشکیل محصول متخلخل کلرید پلاتین نسبت داد؛ ولی بعد از جدایش این محصول، پلاتین با سطح صاف در معرض محلول خورنده است. با توجه به مقادیر R_{Pt} در جدول ۱ مشاهده می شود که در اینجا به دلیل پایین بودن دانسیته جریان، تا زمان ۴۰ ساعت پوشش پلاتین به میزان ناچیزی دچار خوردگی موضعی شده و در واقع با زبرتر شدن سطح پلاتین سطح آن بیش تر شده و با توجه به رابطه معکوس مساحت و مقاومت در رابطه ۱۷، مقدار R کاهش می یابد.

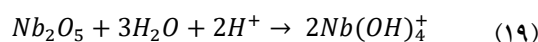
$$R = \rho l / A \quad (۱۷)$$

در این رابطه ρ چگالی پوشش، l طول آن و A مساحت است. اما در ادامه در زمان ۷۰ ساعت به دلیل انحلال پوشش پلاتین در مقایسه با ۴۰ ساعت، مقدار کمتری از آن در سطح باقی می ماند و طبق رابطه ۱۷ با کاهش سطح پوشش، مقاومت آن افزایش می یابد.

با توجه به مقادیر مقاومت لایه پسیو و ظرفیت شبه خازنی آن پس از گذشت ۳ ساعت از آزمون پایداری مشخص می شود که با نفوذ یون های اکسیژن از میان ترک های موجود در سطح پوشش لایه اکسید نیوبوم بر اساس واکنش (۱۸) رشد کرده است [۲۱]؛



در نتیجه مقدار R_f افزایش و مقدار CPE_f کاهش یافته است. پس از آن در زمان ۱۰ ساعت مقاومت کاهش یافته و ظرفیت افزایش یافته است؛ با توجه به مطالب بیان شده در بخش ۳-۱، الکترولیت در مجاورت سطح آند برای این نمونه نیز اسیدی است. در نتیجه با قرار گرفتن اکسید Nb_2O_5 در معرض محلول اسیدی بخشی از آن طبق واکنش (۱۹) انحلال می یابد [۲۱]؛

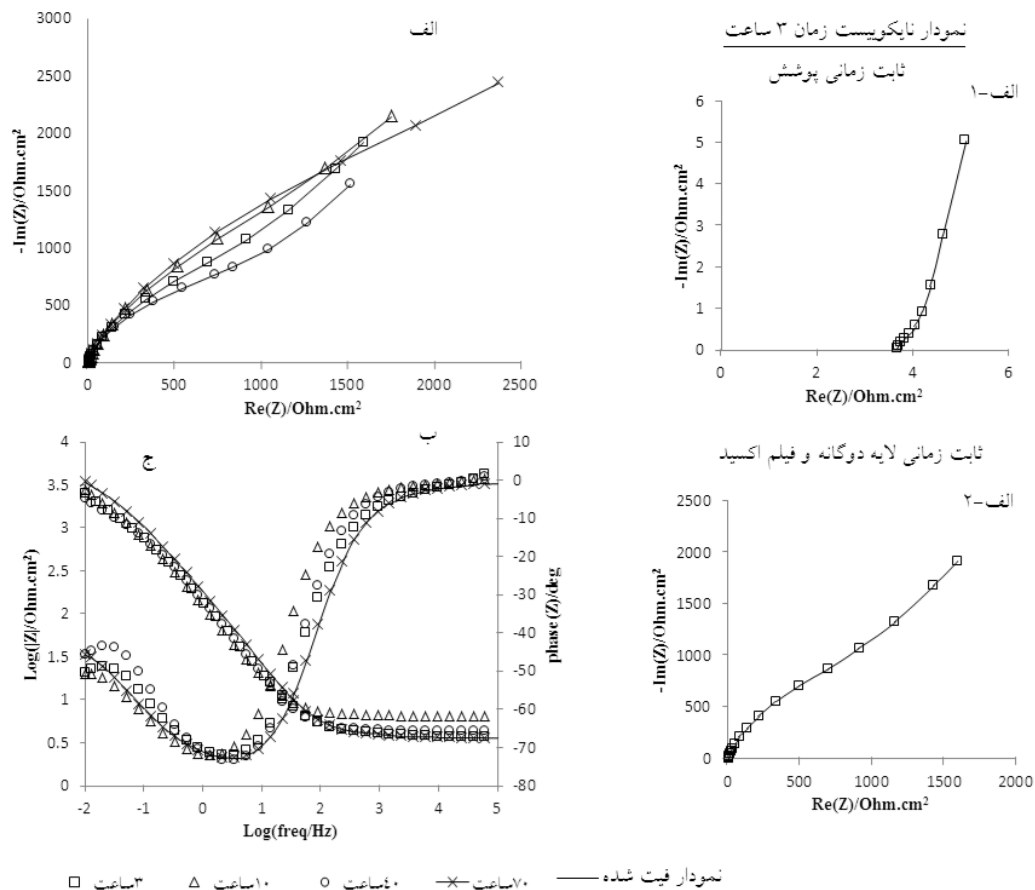


به تبع آن از ضخامت این لایه کاسته می شود و در نتیجه تغییرات مقاومت و ظرفیت توجیه می گردد. در ادامه نیز در زمان ۴۰ ساعت و ۷۰ ساعت به ترتیب این رشد و انحلال لایه پسیو تکرار می شود. مقدار n مربوط به لایه اکسیدی از

ابتدا تا زمان ۴۰ ساعت تغییر چندانی نداشته است و حدود ۰/۸۵ می باشد و تنها در پایان آزمون پایداری مقدار آن کاهش یافته و به ۰/۶۲ رسیده است. این امر نشان می دهد در این دانسیته جریان پایین به دلیل کم بودن میزان ترک های سطح پوشش تا زمان ۴۰ ساعت سطح لایه پسیو به طور یکنواخت رشد و انحلال یافته و در انتهای آزمون به دلیل تشکیل حفرات اندک سطح لایه پسیو دارای پستی و بلندی شده است.

۳-۲-۳- نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

نمونه با دانسیته جریان ۱/۲ آمپر بر سانتی متر مربع
 نتایج مربوط به آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه ی قرار گرفته در معرض محلول با دانسیته جریان ۱/۲ آمپر بر سانتی متر مربع در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک برای زمان های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده در شکل ۷ نشان داده شده است. با توجه به مطالب گفته شده در بخش ۳-۳-۱ و بررسی منحنی های نایکویست و بد و نیز شبیه سازی انجام شده، وجود سه ثابت زمانی در مدار معادل محرز است. در شکل ۷ برای یکی از زمان های آزمون پایداری این سه ثابت زمانی نشان داده شده است. ساده ترین مدار معادل پیشنهادی که با استفاده از آن بیش ترین انطباق بین منحنی های حاصل از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی و منحنی های فیت شده برقرار می شود همان مداری است که در شکل ۵ و شماتیک آن در شکل ۶ نشان داده شده است. به منظور مقایسه پارامترهای به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، مقادیر حاصل از انطباق منحنی های تنوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل بر روی نمودارهای تجربی در جدول ۲ آورده شده است که در ادامه به بررسی تغییرات هر المان پرداخته می شود.



شکل ۷- منحنی‌های به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه با دانسیته جریان ۱/۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک در زمان‌های مختلف آزمون پایداری، (الف) نایکویست، (ب) بد-فاز و (ج) بد.

جدول ۲- مقادیر حاصل از انطباق نمودارهای تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل روی نمودارهای تجربی برای نمونه پوشش پلاتین قبل از آزمون پایداری و نمونه با دانسیته جریان ۱/۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع 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_{dl}	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} ($F.cm^{-2}$) ۰/۰۰۰۲۰	C_{Pt} ($F.cm^{-2}$) ۰/۰۰۰۲۲	C_{Pt} ($F.cm^{-2}$) ۰/۰۰۰۳۶	۰/۰۰۰۳۷
n_{Pt}	—				۰/۹۱
R_{Pt} ($\Omega.cm^2$)	—	۰/۳۰	۰/۲۰	۰/۰۴	۰/۱۸
CPE_f ($F.s^{(n-1)}.cm^2$)	۰/۰۳۱۴	۰/۰۰۵۲	۰/۰۰۴۵	۰/۰۰۶۱	۰/۰۰۳۶
n_f	۰/۸۴	۰/۸۷	۰/۸۹	۰/۸۹	۰/۸۷
R_f ($\Omega.cm^2$)	۷۵۶	۹۴۵۷	۷۷۲۱	۵۲۱۰	۹۲۸۴

با توجه به مقادیر CPE_{dl} و با توجه به مقادیر پارامتر مقاومت انتقال بار لایه دوگانه در جدول ۲، نمی‌توان روند یکسانی برای این پارامتر در زمان‌های مختلف آزمون پایداری بیان کرد این امر می‌تواند به دلیل تشکیل محصول خوردگی بر روی پلاتین و حذف آن باشد. با توجه به مکانیزم انحلال پوشش پلاتین، مشخص می‌شود پس از گذشت ۳ ساعت از آزمون پایداری با تشکیل لایه‌ی اکسید PtO یا PtO_2 و در ادامه تشکیل کمپلکس‌های کلرو پلاتین $[PtCl_4]^{2-}$ و $[PtCl_6]^{2-}$ در سطح پوشش، قابلیت هدایت الکترون‌ها بسیار کم‌تر شده و در نتیجه مقاومت انتقال بار افزایش یافته است. در ادامه تا زمان ۴۰ ساعت با انحلال این محصولات، مقدار مقاومت کاهش می‌یابد. پس از آن مجدداً با گذشت زمان آزمون پایداری و هجوم بیش‌تر یون‌های کلر، این محصولات به میزان بیش‌تری تشکیل می‌گردد که افزایش در مقدار مقاومت و رسیدن به عدد ۱۳۴۱ اهم در سانتی‌متر مربع را منجر می‌شود. تشکیل فیلم زرد رنگ بر روی سطح آند [۲۲] احتمالاً ناشی از همین محصولات می‌باشد.

با توجه به مقادیر ظرفیت خازنی برای پوشش پلاتین در جدول ۲ مشخص است که با گذشت زمان آزمون تعیین عمر تشدید شده، همانگونه که در بخش ۳-۱ اشاره شد، الکترولیت در مجاورت آند اسیدی است در نتیجه انحلال موضعی پوشش رخ می‌دهد. با انحلال پوشش، ضخامت آن کاهش می‌یابد و طبق رابطه ۱۶ ظرفیت خازنی پوشش افزایش می‌یابد؛ با گذشت ۷۰ ساعت از آزمون پایداری، با توجه به مقادیر Π_{pt} در جدول و هم‌چنین تصویر میکروسکوپی از سطح این نمونه (شکل ۱-ب) مشاهده می‌شود به دلیل وجود حفرات اندک در سطح آند و در نتیجه زبرتر شدن آن، ظرفیت خازن تبدیل به المان فاز ثابت می‌شود. مقدار مقاومت پوشش نشان می‌دهد که با گذشت زمان آزمون پایداری تا ۴۰ ساعت و مبنی بر رابطه ۱۷ با کاهش ضخامت پلاتین در اثر خوردگی یکنواخت، مقاومت کاهش می‌یابد. در ادامه تا ۷۰ ساعت، پوشش به صورت موضعی انحلال می‌یابد و مقدار کم‌تری از آن در سطح باقی

می‌ماند و همین عامل باعث افزایش مقاومت در پایان آزمون پایداری می‌شود.

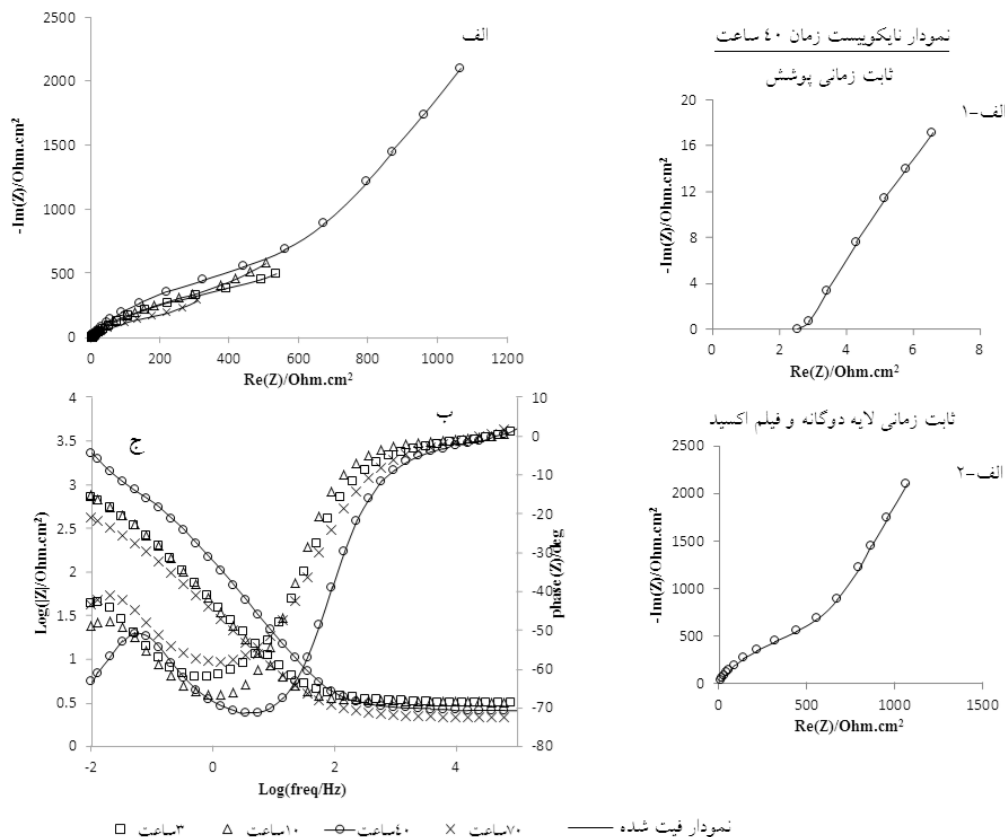
با نگاهی به مقادیر ظرفیت شبه خازنی لایه پسیو در جدول ۲ می‌توان ملاحظه کرد که در همان زمان‌های ابتدایی، اکسیژن از طریق ترک‌های سطح نمونه نفوذ کرده و به زیر لایه رسیده و باعث رشد این لایه شده است. رشد این لایه اکسیدی باعث افزایش ضخامت آن شده و طبق رابطه ۱۶ ظرفیت خازنی کاهش می‌یابد. این روند کاهش ظرفیت خازنی تا زمان ۱۰ ساعت از آزمون پایداری ادامه می‌یابد. پس از آن تا ۴۰ ساعت مقدار ظرفیت اندکی افزایش می‌یابد. این افزایش می‌تواند ناشی از انحلال بخشی از لایه پسیو (واکنش ۱۹) در اثر قرار گرفتن در مجاورت محلول اسیدی باشد که باعث کاهش ضخامت آن می‌شود. اما در ادامه تا ۷۰ ساعت ظرفیت کاهش یافته و به کم‌ترین مقدار خود می‌رسد که نشان می‌دهد با قرار گرفتن نمونه برای زمان‌های بیش‌تر، مجدداً رشد لایه پسیو (واکنش ۱۸) رخ داده و ضخامت آن افزایش یافته است. مقادیر مقاومت لایه پسیو نیز در جدول ۲ نشان می‌دهد که لایه پسیو تشکیل شده برای این نمونه در زمان‌های ۳ ساعت و ۷۰ ساعت رشد نموده و در زمان‌های ۱۰ و ۴۰ ساعت انحلال یافته است.

۳-۳-۳- نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی

نمونه با دانسیته جریان ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع

در شکل ۸ منحنی‌های به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه قرار گرفته در معرض محلول با دانسیته جریان ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع در زمان‌های مختلف آزمون تعیین عمر تشدید شده به نمایش درآمده است. در اینجا نیز مدار معادل انتخابی مانند نمونه‌های قبل دارای سه ثابت زمانی است که در شکل ۵ و شماتیک آن در شکل ۶ نشان داده شده است.

به منظور مقایسه پارامترهای به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی، مقادیر حاصل از انطباق منحنی‌های تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل بر روی نمودارهای تجربی در جدول ۳ آورده شده است که در ادامه تغییرات هر المان بررسی می‌شود.



شکل ۸- منحنی‌های به دست آمده از آزمون امپدانس الکتروشیمیایی برای نمونه با دانسیته جریان ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع در محلول ۰/۵ مولار اسید سولفوریک در زمان‌های مختلف آزمون پایداری، الف) نایکویست، ب) بد-فاز و ج) بد.

جدول ۳- مقادیر حاصل از انطباق نمودارهای تئوری امپدانس الکتروشیمیایی مدار معادل روی نمودارهای تجربی برای نمونه پوشش پلاتین قبل از آزمون پایداری و نمونه با دانسیته جریان ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع در زمان‌های مختلف آزمون پایداری.

زمان (ساعت)	۰	۳	۱۰	۴۰	۷۰
R_s ($\Omega.cm^2$)	۳/۲۱	۳/۱۵	۳/۲۲	۲/۵۸	۲/۱۳
CPE_{dl} ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	۰/۰۰۲۹	۰/۰۰۷۰	۰/۰۰۶۸	۰/۰۰۲۱	۰/۰۰۷۸
n_{dl}	۰/۶۴	۰/۷۵	۰/۸۳	۰/۸۵	۰/۷۱
R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	۵۳۲	۵۳۱	۳۲۱	۵۷۴	۳۵۷
CPE_{Pt} ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	—	C_{Pt} ($F.cm^{-2}$) ۰/۰۰۰۳۹	C_{Pt} ($F.cm^{-2}$) ۰/۰۰۰۶۲	C_{Pt} ($F.cm^{-2}$) ۰/۰۰۰۲۶	C_{Pt} ($F.cm^{-2}$) ۰/۰۰۱۲۱
n_{Pt}	—				
R_{Pt} ($\Omega.cm^2$)	—	۰/۰۸	۰/۰۴	۰/۱۵	۰/۰۴
CPE_f ($F.s^{(n-1)}.cm^{-2}$)	۰/۰۳۱۴	۰/۰۲۲۸	۰/۰۱۷۳	۰/۰۰۵۳	C_f ($F.cm^{-2}$) ۰/۰۷۵۳
n_f	۰/۸۴	۰/۷۸	۰/۸۶	۰/۸۷	
R_f ($\Omega.cm^2$)	۷۵۶	۱۴۷۳۸	۳۱۴۳	۳۱۴۹۰	۱۸۵۱

با توجه به جدول ۳ مشخص می‌شود که برای این نمونه در زمان ۴۰ ساعت مقدار ظرفیت لایه دو گانه کاهش یافته و از آنجایی که در این زمان مقدار Π بیش‌ترین شده است، این واقعیت را که در زمان ۴۰ ساعت خوردگی سطح یکنواخت‌تر بوده و زبری سطح کم‌تر شده است تایید می‌گردد. در انتهای آزمون تعیین عمر تشدید شده (زمان ۷۰ ساعت) افزایش زبری سطح و سطح ویژه و در نتیجه افزایش ظرفیت شبه خازنی برای لایه دو گانه اتفاق می‌افتد. با توجه به مطالب بیان شده در بخش ۲-۲، علت نوسان در مقادیر مقاومت انتقال بار برای این نمونه مشخص می‌شود. در حقیقت پس از تشکیل اکسیدهای پلاتین در سطح پوشش و افزایش مقدار مقاومت (زمان ۳ ساعت)، به سرعت در اثر هجوم یون‌های کلر انحلال اکسید پلاتین (واکنش‌های ۷ تا ۱۰) رخ می‌دهد و مقدار مقاومت کاهش می‌یابد. در ادامه مجدد این لایه اکسیدی تشکیل و در نهایت در زمان ۷۰ ساعت انحلال می‌یابد. مقایسه‌ی این جدول با جدول مربوط به دانسیته جریان ۱/۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع (جدول ۲)، نشان می‌دهد که مقدار R_{ct} در دانسیته جریان ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع در تمام زمان‌ها کم‌تر است. در حقیقت تشکیل محصول خوردگی و انحلال آن با نرخ بسیار بالاتری در این دانسیته جریان رخ می‌دهد و همواره پوشش پلاتین (فاقد محصول خوردگی) و یا (دارای محصول خوردگی با ضخامت اندک) در معرض محلول است که باعث کم‌تر شدن مقدار مقاومت می‌گردد.

با توجه به مقادیر مربوط به پوشش پلاتین در جدول ۳ مشاهده می‌شود، در این دانسیته جریان مقدار Π برای پوشش پلاتین از زمان ۳ ساعت تا انتهای آزمون پایداری (۷۰ ساعت) برابر با یک می‌باشد. هم‌چنین مقادیر مقاومت پوشش در این دانسیته جریان در تمام زمان‌ها نسبت به دو دانسیته جریان دیگر کم‌تر است. این نتایج نشان می‌دهد، نرخ بالای خوردگی در این دانسیته جریان باعث شده که تمام سطح پوشش پلاتین در محیط به شدت اسیدی قرار گیرد و با شدت بسیار زیاد دچار خوردگی یکنواخت شده باشد و همین امر سبب شده تا سطح آن صاف باشد (۱)=

(Π_{pt}). مقدار بالای ظرفیت شبه خازنی در پایان ۷۰ ساعت نیز نمایان‌گر انحلال پوشش و کاهش ضخامت آن می‌باشد. با توجه به مقادیر مربوط به لایه رویین در جدول ۳ مشخص می‌شود که به دلیل بالا بودن نرخ خوردگی در این دانسیته جریان، از همان ابتدای آزمون پایداری (زمان ۳ ساعت) بخش اعظمی از پوشش خورده شود و در نتیجه دسترسی یون‌های اکسیژن به سطح زیر لایه بیش‌تر بوده و شرایط برای رشد لایه پسیو اکسید نیویوم (رابطه ۱۸) فراهم شود. به همین دلیل مقدار مقاومت لایه پسیو در زمان ۳ ساعت برای این نمونه نسبت به نمونه با دانسیته جریان ۰/۵ آمپر بر سانتی‌متر در جدول ۱ و نمونه با دانسیته جریان ۱/۲ آمپر بر سانتی‌متر در جدول ۲ بسیار بالاتر می‌باشد. از طرف دیگر با ادامه‌ی آزمون پایداری تا زمان ۱۰ ساعت، از آنجایی که محلول در مجاورت آند برای این دانسیته جریان نسبت به دو نمونه‌ی دیگر اسیدی‌تر است لایه پسیو تشکیل شده به سرعت انحلال می‌یابد (رابطه ۱۹) و مقدار مقاومت به شدت کم می‌شود. پس از گذشت ۴۰ ساعت، با نفوذ مجدد اکسیژن شرایط برای رشد لایه پسیو فراهم می‌شود و با افزایش ضخامت لایه پسیو مقدار ظرفیت به شدت پایین می‌آید. اما باز هم به دلیل نرخ بالای تصاعد کلر، هجوم این عامل خورنده، خوردگی شدید در پوشش و به تبع آن انحلال شدید در لایه پسیو را موجب می‌گردد. مقدار پارامتر Π_f در زمان ۷۰ ساعت که برابر با یک شده، همانند Π_{pt} نشان می‌دهد به دلیل بالا بودن میزان دانسیته جریان اعمالی، انحلال لایه پسیو در ۷۰ ساعت یکنواخت بوده است.

۳-۳-۴- مقایسه نتایج به دست آمده از آزمون امیدانسی الکتروشیمیایی برای نمونه‌های قرار گرفته در معرض الکترولیت با دانسیته جریان‌های مختلف پس از آزمون پایداری

در جدول ۴ 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.

جدول ۴- مقادیر المان‌های مدار معادل الکتریکی برای نمونه‌های قرار گرفته در معرض دانسیته جریان ۰/۵، ۱/۲ و ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع در پایان زمان ۷۰ ساعت از آزمون پایداری.

دانسیته جریان (آمپر بر سانتی- متر مربع)	R_s ($\Omega.cm^2$)	CPE_{dl} ($F.s^{(n-1)}.cm^2$)	n_{dl}	R_{ct} ($\Omega.cm^2$)	CPE_{pt} ($F.s^{(n-1)}.cm^2$)	n_{pt}	R_{pt} ($\Omega.cm^2$)	CPE_f ($F.s^{(n-1)}.cm^2$)	n_f	R_f ($\Omega.cm^2$)
۰/۵	۲/۹۹	۰/۰۰۱۸	۰/۶۵	۱۵۳	$C_{pt} (F.cm^{-2})$ ۰/۰۱۳۸۷		۱۱۲	۰/۰۰۹۲	۰/۶۲	۲۹۹۳
۱/۲	۳/۵۱	۰/۰۰۱۷	۰/۸۵	۱۳۴۱	۰/۰۰۰۳۷	۰/۹۱	۰/۱۸	۰/۰۰۳۶	۰/۸۷	۹۲۸۴
۲	۲/۱۳	۰/۰۰۷۸	۰/۷۱	۳۵۷	$C_{pt} (F.cm^{-2})$ ۰/۰۰۱۲۱		۰/۰۴	$C_f (F.cm^{-2})$ ۰/۰۷۵۳		۱۸۵۱

جریان مقاومت بسیار بالاتری را در برابر انتقال بار به لایه دوگانه از خود نشان می‌دهد و هم‌چنان از فعالیت الکتروکاتالیستی مطلوبی برخوردار است. نکته‌ی دیگر اینکه چون در دو نمونه‌ی دیگر مساحت بالاتر است طبق رابطه ۱۷ مقدار R_{ct} در آن‌ها پایین‌تر است. مقدار n_{dl} نیز این موضوع را اثبات می‌کند.

بررسی ثابت زمانی مربوط به پوشش پلاتین

با مشاهده مقادیر n در جدول ۴ مشخص می‌شود که برای نمونه با دانسیته جریان ۰/۵ آمپر بر سانتی‌متر مربع به علت پایین بودن نرخ واکنش‌های انجام گرفته در سطح آن، خوردگی به صورت یکنواخت و به میزان اندکی صورت گرفته است. از طرف دیگر مقدار n برابر یک، برای نمونه با دانسیته جریان ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع نشان دهنده‌ی آن است که بالا بودن نرخ خوردگی در این نمونه باعث شده سطح پلاتین به صورت گسترده‌ای دچار انحلال یکنواخت گردد. در مورد نمونه با دانسیته جریان ۱/۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع که دارای کم‌ترین مقدار CPE_{pt} است؛ با توجه به رابطه (۱۶)، می‌توان نتیجه گرفت که ضخامت پوشش باقی مانده پس از ۷۰ ساعت آزمون پایداری در این دانسیته جریان مقدار بالایی است و مقدار n برای این نمونه نشان می‌دهد که سطح پوشش باقی مانده اندکی زیر است.

مقایسه مقادیر مقاومت پلاتین نشان می‌دهد که در دانسیته جریان ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع که دارای کم‌ترین مقدار مقاومت است، عملاً در پایان ۷۰ ساعت به علت انحلال پوشش پلاتین به میزان وسیعی مقاومتی نیز وجود نخواهد

بررسی ثابت زمانی مربوط به لایه دوگانه الکتریکی

با دقت در مقادیر ظرفیت شبه خازنی برای لایه دوگانه الکتریکی (CPE_{dl}) برای سه نمونه مشاهده می‌شود که در دانسیته جریان ۱/۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع مقدار این پارامتر کم‌ترین و در دانسیته جریان ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع بیش‌ترین است. از طرفی با توجه به تصاویر میکروسکوپی الکترون روبشی در شکل ۱ مشخص می‌شود که خوردگی با افزایش دانسیته جریان بیش‌تر شده و در نمونه با دانسیته جریان ۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع بیش‌ترین تعداد حفرات و ترک‌ها نسبت به دو نمونه دیگر ایجاد شده است. به دلیل وجود حفرات زیاد، سطح ویژه در این نمونه بیش‌تر شده که این امر مقدار بالای بار ولتاژمتری و حداکثر ظرفیت شبه خازنی برای این دانسیته جریان را تایید می‌کند. هم‌چنین با توجه به اینکه در تصاویر میکروسکوپ الکترون روبشی شکل ۱ (تصویر الف و ب) تفاوت چندانی در میزان حفرات تشکیل شده در نمونه‌های با دانسیته جریان‌های ۰/۵ و ۱/۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع دیده نمی‌شود و به تبع آن تفاوتی در مقادیر ظرفیت شبه خازنی این دو آند مشاهده نمی‌شود؛ می‌توان نتیجه گرفت که تا دانسیته جریان ۱/۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع نرخ واکنش‌های انجام شده بالا نبوده و در نتیجه خوردگی موضعی افزایش چشم‌گیری نداشته است.

با توجه به مقادیر مقاومت انتقال بار لایه دوگانه الکتریکی مشخص می‌شود که نمونه با دانسیته جریان ۱/۲ آمپر بر سانتی‌متر مربع دارای بیش‌ترین مقدار R_{ct} است. این بدین معنی است که پوشش تا پایان ۷۰ ساعت در این دانسیته

داشت. در نمونه با دانسیته جریان $1/2$ آمپر بر سانتی متر مربع نیز چون ضخامت بیش تری از پوشش پلاتین باقی مانده، مقدار مقاومت بیش تر از نمونه با دانسیته جریان 2 آمپر بر سانتی متر مربع است. مقدار بالای R_{pt} برای نمونه با دانسیته جریان $0/5$ آمپر بر سانتی متر مربع، می تواند ناشی از حضور محصولات خوردگی کمپلکس های کلرو پلاتین باشد.

بررسی ثابت زمانی مربوط به لایه پسیو

همان طور که پیش تر اشاره شد، الکترولیت در مجاورت آند برای هر سه نمونه اسیدی می باشد، با این تفاوت که با افزایش دانسیته جریان میزان اسیدی بودن بیش تر می گردد. در نتیجه با از بین رفتن پوشش پلاتین برای نمونه ی قرار گرفته در معرض دانسیته جریان 2 آمپر بر سانتی متر مربع لایه اکسید نیویوم تشکیل شده در اثر نفوذ اکسیژن از میان حفرات، در مجاورت محلول با اسیدیته ی بالا قرار می گیرد و همین امر سبب انحلال این لایه (واکنش ۱۹) و داشتن

کم ترین مقدار مقاومت نسبت به دو نمونه دیگر و به تبع آن بیش ترین مقدار ظرفیت می شود. از طرفی برای نمونه با دانسیته جریان $0/5$ آمپر بر سانتی متر مربع، با توجه به پایین بودن نرخ واکنش ها و تعداد حفرات اندک در سطح پوشش عملاً رشد و انحلال لایه پسیو با سرعت کم تری صورت می گیرد و به همین دلیل مقاومت لایه پسیو برای این نمونه نیز در پایان آزمون پایداری اندک است. برای نمونه با دانسیته جریان $1/2$ آمپر بر سانتی متر مربع که در آن، تعداد حفرات و به تبع آن میزان نفوذ اکسیژن به سطح زیرلایه، از نمونه با دانسیته جریان $0/5$ آمپر بر سانتی متر مربع بیش تر می باشد و هم چنین نرخ تصاعد کلر و میزان اسیدی بودن سطح آند، کم تر از نمونه با دانسیته جریان 2 آمپر بر سانتی متر مربع است، وجود لایه پسیو با ضخامت بیش تر و در نتیجه مقاومت بالاتر و ظرفیت پایین تر قابل توجیه است.

نتیجه گیری

- در این مقاله آند پلاتین با پوشش دهی پلاتین بر روی نیویوم به روش ترسیب الکتروشیمیایی ایجاد شد. نمونه های آند ساخته شده سپس در سل الکترولیز کلرات سدیم در دانسیته جریانهای مختلف قرار گرفتند. پس از الکترولیز مطالعات میکروسکوپ الکترون روبشی، امپدانس الکتروشیمیایی و ولتامتری چرخه ای بر روی نمونه ها انجام شد. بررسی ها نشان داد که:

- با افزایش دانسیته جریان اعمالی از $1/2$ به 2 آمپر بر سانتی متر مربع، خوردگی با نرخ بالا از حالت موضعی به یکنواخت تبدیل می شود.

- با قرار گرفتن نمونه در معرض محلول با دانسیته جریان $0/5$ آمپر بر سانتی متر مربع، تا پایان زمان آزمون پایداری انحلال پلاتین به میزان ناچیزی رخ داده و آند فعالیت الکتروکاتالیستی خود را حفظ نموده است.

- با گذشت آزمون پایداری شاهد دو اتفاق هستیم؛ حالت اول، کم شدن و از بین رفتن پوشش پلاتین و هم زمان رویین شدن زیرلایه و رشد لایه رویین و حالت دوم، از بین رفتن پوشش و انحلال لایه رویین می باشد. به همین جهت مشخص می گردد برای نمونه ی در معرض محلول با دانسیته جریان $1/2$ آمپر بر سانتی متر مربع، دلیل اصلی غیرفعال شدن و از بین رفتن آند پلاتین- نیویوم حالت اول می باشد و برای نمونه با دانسیته جریان 2 آمپر بر سانتی متر مربع مکانیزم غیر فعال شدن آند از حالت دوم پیروی می کند.

نتایج آزمون امپدانس الکتروشیمیایی نشان دادند که آند در سل الکترولیز کلرات سدیم با شرایط دانسیته جریان $1/2$ آمپر بر سانتی متر مربع، دارای فعالیت الکتروکاتالیستی مطلوب بوده و پوشش پلاتین به میزان کم تری دچار خوردگی موضعی شده است.

مراجع

- [1] J. C. Schumacher, Perchlorates: Their properties, manufacture and uses. Reinhold, New York, USA, 1960.
- [2] M. I. Alvarado, E. Toledo-Carrillo, and J. Dutta. "Improved chlorate production with platinum nanoparticles deposited on fluorinated activated carbon cloth electrodes." *Cleaner Engineering and Technology*, vol. 1, 2020, p.100016.
- [3] Chlorates and Perchlorates. Available: www.pyrobin.com, 2013.
- [4] S. Sreepriya, A. Kallingal, and L. V. Mundakkal. "pH control in sodium chlorate cell for energy efficiency using PSO-FOPID controller." *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 2021, p. 31.
- [5] L. MORGAN and W. H. PHILIPP, "Mechanism of Oxidation of Chlorate to Perchlorate at the Platinum Anode," DTIC Document, 1955
- [6] M. Kalle. "Energy management software for sodium chlorate and chlor-alkali processes." 2019.
- [7] L. Nylén, "Critical potential and oxygen evolution of the chlorate anode," 2006.
- [8] R. K. Karlsson and A. Cornell, "Selectivity between Oxygen and Chlorine Evolution in the Chlor-Alkali and Chlorate Processes," *Chemical reviews*, vol. 116, 2016, pp. 2982-3028.
- [9] S. Vasudevan, "Anodes for Electrochemical Processes (Part-I)," *Research Journal of Chemical Sciences*, vol. 3 (5), 2013, pp. 1-2.
- [10] Preparing Perchlorates. Available: www.otahpyro.org, 2015.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] leaddioxide. Available: www.geocities.com/CapeCanaveral/Campus/5361/chlorate/leaddiox/leaddioxide.html, 2009.
- [14] A. C. d. B. V. Dias, "Chlor-alkali membrane cell process: study and characterization," 2013.
- [۱۵] م. نوری، ک. جعفرزاده، ا. کاشی، غ. شیرافکن، "بررسی اثر دما و زمان آبکاری الکتریکی بر رفتار خوردگی آندهای نیوبیوم-پلاتین در محیط های کلر-قلیا با استفاده از روش امپدانس الکتروشیمیایی،" دومین همایش بین المللی و هفتمین همایش مشترک انجمن مهندسی متالورژی ایران و انجمن علمی ریخته گری ایران، دانشگاه سمنان، ۱۳۹۲.
- [16] 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.
- [17] M. Noori, K. Jafarzadeh, A. Kashi, G.H. Shirafkan, A study on corrosion and deactivation mechanism of Pt/Nb anodes in sodium chlorate containing solution using EIS, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 772, 2016, pp. 27-37.
- [18] L. Nylén, "Influence of the electrolyte on the electrode reactions in the chlorate process," 2008.
- [19] A. Sun, "Growth and properties of anodic oxide films on platinum," The Pennsylvania State University, 2006
- [۲۰] م. حسینی، ا. احدزاده، طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی، مبانی و کاربردها. تهران: انتشارات انجمن خوردگی ایران.
- [21] E. Asselin, T. M. Ahmed, and A. Alfantazi, "Corrosion of niobium in sulphuric and hydrochloric acid solutions at 75 and 95 C," *Corrosion science*, vol. 49, 2007, pp. 694-710.
- [22] R. Juchniewicz, "The Influence of Alternating Current on the Anodic Behaviour of Platinum," *Platinum Metals Review*, vol. 6, 1962, pp. 100-105.

