

بررسی فعالیت الکتروشیمیایی پوشش‌های اکسیدی مرکب از RuO_2 ، TiO_2 ، IrO_2 و Ta_2O_5 به عنوان آند در سیستم‌های حفاظت کاتدی به روش جریان اعمالی

میرقاسم حسینی^۱، *، میرمجید حسینی^۲

^۱ استاد دانشکده‌ی شیمی، دانشگاه تبریز.

^۲ کارشناس ارشد نانوشیمی، دانشگاه تبریز.

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

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۲/۲۳ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۶/۰۶

چکیده

پوشش‌های سه تایی شامل RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 و RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 در روی بستر تیتانیومی طی دو مرحله ابتدا به صورت سل-ژل و سپس تجزیه‌ی حرارتی در دمای 450°C سنتز شدند. فعالیت الکتروکاتالیستی این پوشش‌ها در فرایند آزادسازی گاز اکسیژن با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی شامل ولتامتری چرخه‌ای، طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی در محیط سولفات سدیم 1mol.L^{-1} مورد ارزیابی قرار گرفتند تا قابلیت استفاده از آنها به عنوان آند در سیستم‌های حفاظت کاتدی مشخص شود. تعیین مساحت سطح فعال در روی این پوشش‌ها با روش ولتامتری نشان داد که پوشش حاوی اکسید ایریدیوم سطح فعال برابر $1/97\text{cm}^2$ و پوشش حاوی اکسید تانتالیوم $0/71\text{cm}^2$ دارد. در مورد پوشش حاوی اکسید تانتالیوم، افزودن این اکسید باعث کاهش تعداد سایت‌های فعال اکسید روتنیوم به عنوان اصلی‌ترین ماده‌ی الکتروکاتالیستی در این پوشش‌ها می‌شود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی و آنالیز پراش اشعه‌ی ایکس به منظور بررسی مورفولوژی سطح نمونه‌ها تهیه شدند. در پوشش حاوی IrO_2 بیشتر در شکاف‌های بین ساختارهای جزیره‌ای و شیارهای پوشش ترسیب می‌شود که با ایجاد سایت‌های مازاد منجر به افزایش فعالیت می‌شود. هم‌چنین به خاطر افزایش یکنواختی ایجاد شده در اثر اشغال شکاف‌های سطح و نیز افزایش تعداد سایت‌های فعال طول عمر پوشش افزایش می‌یابد.

کلمات کلیدی: حفاظت کاتدی، آند، سل-ژل، پوشش‌های اکسیدی، تست پایداری؛

Investigation of the Electrochemical Activity of mixed metal oxide coatings of IrO_2 , RuO_2 , TiO_2 and Ta_2O_5 as Anode in the Cathodic Protection Systems by Impressed Current

M. G. Hosseini^{1*}, M. M. Hosseini²

¹ Professor, Faculty of Chemistry, University of Tabriz.

² M.Sc, Nano Chemistry, University of Tabriz.

* Corresponding Author: Mg-Hosseini@tabrizu.ac.ir

Submission: 2016, 05, 12 Acceptance: 2016, 08, 27

Abstract

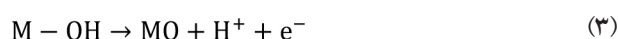
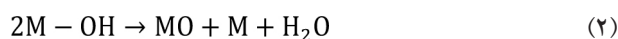
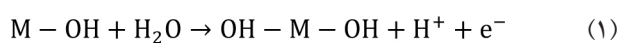
Ternary coatings of RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 and RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 were synthesized in two steps; first by sol-gel procedure and then thermal decomposition at 450°C on Ti substrate. Electrocatalytic activity of the coatings toward oxygen evolution reaction was investigated by electrochemical methods including cyclic voltammetry, electrochemical impedance spectroscopy in a 1mol.L-1 Na_2SO_4 solution in order to evaluation of their application as anode in cathodic protection systems. Electrochemically determined active surface area values revealed 1.97cm² active surface for the coating containing IrO_2 and 0.71cm² for the coating containing Ta_2O_5 . In the case of the coating containing Ta_2O_5 , addition of Ta_2O_5 has led to decreasing the active sites of RuO_2 as the main electrocatalyst for oxygen evolution. Morphological analysis of the coatings was conducted by providing the scanning electron microscope images and energy dispersive x-ray spectrums of coatings. The images clearly confirmed that IrO_2 aggregates at the cracks and spaces between the island like structures of ternary coating of RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 and creates extra active sites. Enhancement of uniformity as a result of occupation of cracks improves the stability of the coating containing IrO_2 .

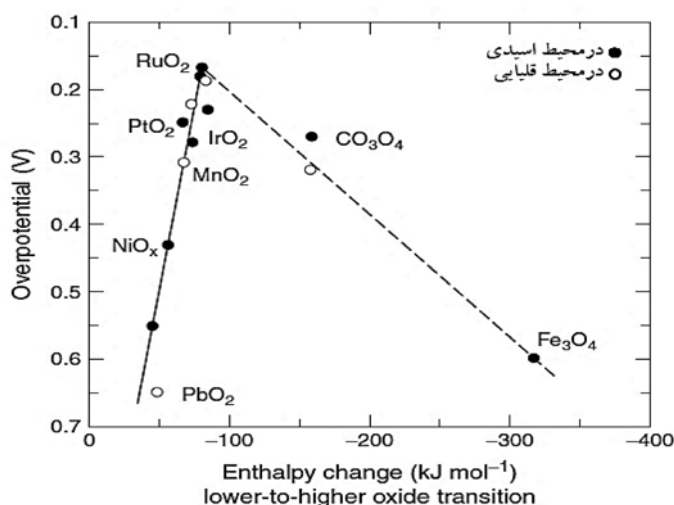
Keywords: Cathodic protection, Anode, Sol-gel, Oxide coatings, Stability test;

۱- مقدمه

حفاظت کاتدی به همراه پوشش‌دهی از موثرترین روش‌ها برای حفاظت از سازه‌های فلزی در محیط‌های خورنده مانند آب دریا، آب نمک، خاک و آب معمولی می‌باشد. دو روش برای انجام حفاظت کاتدی در سیستم‌های مختلف وجود دارد: الف) استفاده از آندهای فدا شونده (Sacrificial anodes) ب) حفاظت کاتدی با اعمال جریان (Impressed current cathodic protection). در روش اول فلزات فعالی هم‌چون روی یا منیزیم که پتانسیل احیای بسیار پایینی (منفی) دارند به صورت قطعه‌ی فیزیکی متصل یا به عنوان یک پوشش در سطح فلز بستر یا سازه (معمولاً فولاد) قرار می‌گیرند. این فلزات در محیط مورد نظر اکسید می‌شوند و الکترون‌های حاصل از اکسیداسیون آنها صرف حفاظت از فلز بستر می‌گردد. در روش دوم الکترون‌های مورد نیاز برای حفاظت سازه از طریق یک منبع مولد الکتریسته از خارج از سیستم به سازه اعمال می‌گردد. در این حالت محیط خورنده در نقش الکترولیت، سازه‌ی مورد نظر در نقش کاتد و نیز یک آند بی‌اثر که در سطح آن واکنش آزادسازی گاز اکسیژن (OER) (Oxygen evolution reaction) اتفاق می‌افتد تشکیل یک سل الکتروشیمیایی را می‌دهند [۱]. سرعت اکسیداسیون آب یا آزادسازی اکسیژن در سطح این آندهای بی‌اثر که در کیفیت و میزان انرژی مصرفی حفاظت سازه نقش اساسی دارد وابسته به نوع مواد موجود در ساختار این آندها است. بنابراین جنس آندهای مورد استفاده یکی از چالش‌های اساسی در زمینه‌ی حفاظت کاتدی است [۲]. آزادسازی گاز اکسیژن در دیگر تکنولوژی‌های مرتبط با الکتروشیمی بخصوص در صنایع مختلف مانند الکترولیز آب، باتری‌ها، پیل‌های سوختی، تصفیه‌ی الکتروشیمیایی، استخراج فلزات مانند مس، گالوانیزه کردن فولاد نیز دیده می‌شود [۳]. این فرایند در بازه‌ی وسیعی از pH قابل انجام است بنابراین مطالعات فراوانی در روی این فرایند در محیط‌های اسیدی، محیط خنثی و نیز محیط‌های قلیایی صورت گرفته است. مکانیسم این فرایند از طریق مراحل حد واسط، همراه با جذب و واجذب گونه‌های مختلف پیش می‌رود [۴، ۵]. تحقیقات نشان داده‌اند که فلزات نجیب مانند پلاتین، ایریدوم و روتنیوم به دلیل سینتیک بالای این فرایند در سطح آنها بسترهای کاتالیتی مناسبی برای آزادسازی گاز اکسیژن هستند [۶]. آزادسازی گاز اکسیژن در سطح این فلزات از مسیر تشکیل اکسیدهای این فلزات در سطح آنها انجام می‌گردد. به عبارت دیگر این فلزات برای آزادسازی گاز اکسیژن بایستی اکسید شوند.

به هر حال قیمت بالای این فلزات و نیز اکسیداسیون آنها در فرایند OER باعث این شد که تحقیقات در جهتی سوق پیدا کنند که بسترهای کاتالیتی نجیب با اکسید فلزات آنها جایگزین گردد. در مورد کاتالیست‌های اکسیدی فلزات واسطه، واکنش از طریق تغییر عدد اکسایش اتم فلز مرکزی موجود در درون ساختار اکسیدی تحت تاثیر پتانسیل اعمال شده و نیز با کمک مولکول‌های آب صورت می‌گیرد به گونه‌ای که ابتدا یک مرحله‌ی جذب آب صورت می‌گیرد و در نتیجه‌ی آن عدد کثوردیناسیونی فلز دچار تغییر می‌شود و در ادامه طی چند مرحله‌ی حد واسط و تغییر عدد اکسایش فلز نهایتاً گاز اکسیژن تولید می‌گردد. در این راستا اکسیدهای فلزات واسطه‌ی مختلف مورد بررسی قرار گرفته‌اند و نهایتاً مشخص شده است که اکسیدهای فلزات نجیب با عدد اکسایش بالا عملکرد بسیار خوبی در این فرایند از خود نشان می‌دهند [۷]. حالت کلی مکانیسم OER در سطح اکسیدها در فرایندهای (۱) تا (۴) به صورت مرحله به مرحله ارائه شده است. لازم به ذکر است که مکانیسم در اصل شامل سه مرحله از این چهار مرحله‌ی ارائه شده می‌باشد و مراحل (۲) و (۳) مشابه هم هستند. سینتیک این فرایند وابسته به ثابت‌های سرعت هر یک از این مراحل بوده و اضافه پتانسیل مصرفی برای این واکنش را تعیین می‌کند. منحنی‌هایی موسوم به ولکانو (Volcano) اضافه پتانسیل مصرفی برای انجام فرایند را براساس آنتالپی پیوند جذبی در سطح اکسیدهای فلزات واسطه‌ی مختلف نشان می‌دهند [۸]. که در شکل ۱ ارائه شده است. همان‌طور که شکل ۱ نشان می‌دهد اکسید روتنیوم به علت اینکه کمترین اضافه پتانسیل را برای انجام فرایند OER نیاز دارد بهترین گزینه برای کاتالیز این فرایند است و اکسیدهای ایریدیوم، کبالت و پلاتین در رده‌های بعدی قرار دارند. ایراد عمده‌ای که اکسید روتنیوم علی‌رغم فعالیت بالای الکتروشیمیایی خود دارد تخریب سریعتر آن نسبت به سایر اکسیدها می‌باشد. هدف اصلی از کار پژوهشی حاضر افزودن برخی اکسیدهای فلزات واسطه به اکسید روتنیوم به منظور افزایش طول عمر آن برای استفاده به عنوان آند در سیستم‌های حفاظت کاتدی می‌باشد.





شکل ۱- منحنی ولکانو مربوط به اضافه پتانسیل OER بر حسب آنتالپی تبدیل عدد اکسایشی پایین تر به بالاتر.

۲- روش تحقیق

۲-۱- تهیه پوشش‌های مخلوط اکسیدی

مش تیتانیومی برش داده شده در ابعاد ۱ سانتی متر مربع ابتدا در استون روغن زدائی و سپس در محلول اگزالیک اسید 180 g.L^{-1} اچ شد. پوشش‌های سه تایی $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$ و $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ و Ta_2O_5

روی بسترهای آماده سازی شده ی تیتانیومی به روش سل-ژل و با قلم مو زدن سنتز گردیده و این پوشش‌ها در دمای 450°C درجه ی سلسیوس تحت تجزیه ی حرارتی قرار گرفتند. برای پوشش اول نمک‌های روتنیوم کلرید، تانتالیوم کلرید و تیتانیوم تترا بوتوکسید با نسبت مولی ($20:60:20$) به ترتیب برای Ru:Ti:Ta و برای پوشش دوم نمک‌های روتنیوم کلرید، ایریدیوم کلرید و تیتانیوم تترا بوتوکسید با نسبت مولی ($20:60:20$) به ترتیب برای Ru:Ti:Ir در سه ظرف مجزا هر کدام حاوی ۱۰ میلی لیتر حلال بوتانول نرمال به حالت محلول در آمد. محلول‌های تهیه شده با روش قلم مو زدن (Brushing) به طور مداوم روی بستر تیتانیومی نشانداده شده و در هر مرحله از لایه نشانی پوشش‌های تهیه شده در دمای 450°C تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. این کار تا زمانی ادامه پیدا کرد که وزن پوشش نشانداده شده روی بستر در مورد هر یک از دو الکترود به مقدار یکسان و برابر 0.5 گرم بر هر سانتی متر مربع باشد.

۲-۲- بررسی مورفولوژی سطح

این بررسی‌ها شامل تهیه ی تصاویر SEM و آنالیز EDX است که توسط دستگاه با استفاده از دستگاه (FE-SEM) مدل MIRA3-FEG-SEM ساخت کشور جمهوری چک تهیه گردید. قدرت تفکیک این دستگاه تا 1 nm ، بزرگ‌نمایی آن تا ۱

میلیون برابر و مجهز به سیستم آنالیز EDX می‌باشد.

۲-۳- بررسی‌های الکتروشیمیایی اولیه

مطالعات الکتروشیمیایی اولیه شامل مطالعه ی طیف امپدانس الکتروشیمیایی این پوشش‌ها و نیز تعیین مساحت واقعی در دسترس آنها بود. تمامی مطالعات الکتروشیمیایی با از دستگاه EG&G PARSTAT 2263 مجهز به نرم افزار Power Suite و در یک سل سه الکترودی شامل الکترود کار (الکترود تهیه شده)، الکترود رفرنس کالومل اشباع و الکترود کمکی ورقه ی پلاتین انجام شد. برای مطالعه ی امپدانس پوشش‌ها در محیط سدیم سولفات 1 mol.L^{-1} و دمای اتاق پتانسیل $1/3 \text{ V}$ نسبت به مرجع کالومل به سیستم اعمال گردیده و دیاگرام نایکوئیست پوشش‌ها در این پتانسیل بدست آمد. برازش نتایج امپدانس الکتروشیمیایی با مدار معادل الکتریکی مناسب و استخراج پارامترهای آن توسط نرم افزار Zview صورت گرفت. مساحت سطح واقعی پوشش‌های تهیه شده نیز یکی از عوامل مهم در سینتیک این پوشش‌ها در فرایند آزاد سازی گاز اکسیژن می‌باشد. برای تعیین مساحت واقعی پوشش‌ها از تکنیک ولتامتری چرخه ای برای زوج ردوکس $\text{Fe(CN)}_6^{3-}/\text{Fe(CN)}_6^{4-}$ استفاده شد. ولتاموگرام‌های این زوج برگشت پذیر در محلولی حاوی 10 mmol.L^{-1} فری سیانید پتاسیم به عنوان ماده ی الکترود فعال، 1 mol.L^{-1} نمک پتاسیم کلرید، در دمای 25°C و در سرعت رویش‌های 50 ، 100 ، 150 و 200 mV.s^{-1} بر روی تمامی پوشش‌های تهیه شده بدست آمد.

۲-۴- تست پایداری تسریع شده

برپایه ی استاندارد NACE و به منظور بررسی طول عمر و پایداری الکترودهای تهیه شده در کار پژوهشی حاضر، این الکترودها

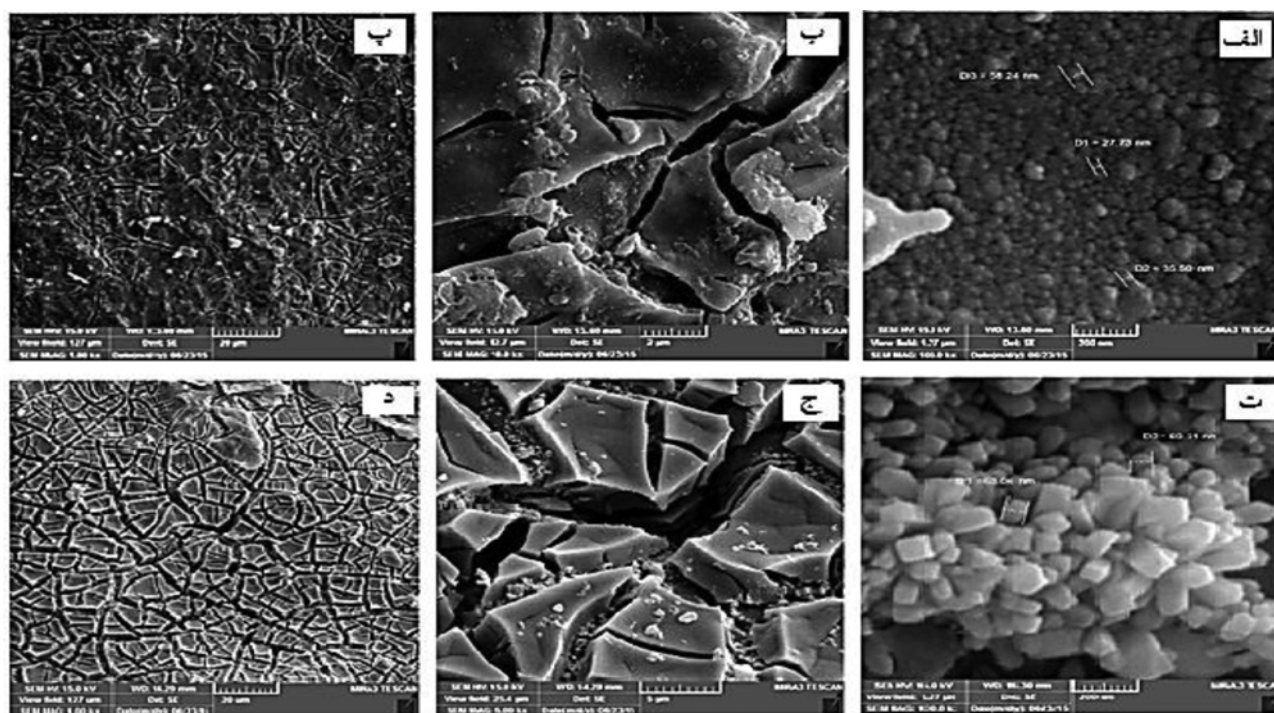
بخشی از این اکسید با اکسید روتنیوم و تیتانیوم تشکیل محلولهای جامد (Solid solution) (اکسیدای مختلط غیر استوکیومتریکی) می‌دهند و مقدار باقیمانده‌ی اکسید ایریدیوم در شکاف‌ها آگلومریزه شده و بخش وسیعی از شکاف‌ها در این پوشش ناپدید می‌شوند که باعث می‌شود پوشش سه‌تایی حاوی IrO_2 نسبت به پوشش سه‌تایی RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 یکنواخت‌تر گردد [۱۰]. تصاویر (پ) و (د) که به ترتیب مربوط به پوشش‌های حاوی IrO_2 و Ta_2O_5 هستند این مطلب را به‌خوبی نشان می‌دهند. آگلومریزه شدن IrO_2 در سطح ساختارهای جزیره مانند بین شکاف‌ها نیز اتفاق می‌افتد اما چون اکسید ایریدیوم خود کاتالیست فرایند OER محسوب می‌گردد منجر به کاهش سایت‌های فعال برای انجام فرایند OER نمی‌گردد. در پوشش حاوی Ta_2O_5 نیز فرایند مشابهی اتفاق می‌افتد اما ترسیب این اکسید در شکاف‌ها به اندازه‌ی اکسید ایریدیوم نیست به گونه‌ای که بخش قابل توجهی از آن صرف تشکیل محلول جامد با اکسید روتنیوم و تیتانیوم می‌گردد و مقدار کمتری از آن به‌صورت اکسید واکنش نداده در شکاف‌ها رسوب می‌کند. در این پوشش شکاف‌ها به وضوح دیده می‌شوند و تنها اندکی از بخش‌های درونی تر آنها توسط اکسید تانتالیوم اشغال شده است. چون اکسید تانتالیوم کاتالیست فرایند OER نیست افزوده شدن آن باعث بهبود سینتیک فرایند نمی‌شود هرچند ممکن است در طول عمر پوشش تاثیر داشته باشد. به هر حال تاثیر

به‌عنوان آند در یک سل حاوی الکترولیت سدیم سولفات 1 mol.L^{-1} ، کاتد ورق پلاتینی، با اعمال دانسیته جریان 1 A/cm^2 و دمای 30°C تحت تست پایداری تسریع شده (Accelerated stability test) قرار گرفتند [۹]. در طول این تست و در زمان‌های مختلف پتانسیل الکترود کار نسبت به مرجع کالومل اندازه‌گیری شد تا روند تخریب و زمان آن به‌طور دقیق تعیین گردد. هم‌چنین به‌منظور بررسی مکانیسم تخریب الکترودها تست کروماتوآمپرومتری در ولتاژ $1/5\text{ V}$ نسبت به مرجع کالومل و نیز ولتامتری چرخه‌ای در زمانهای مختلف، در یک محیط حاوی محلول 1 mol.L^{-1} از سدیم سولفات و در دمای اتاق برای هر یک از پوشش‌های تهیه شده بدست آمد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- نتایج بررسی‌های مورفولوژی سطح

مورفولوژی سطح پوشش‌های تهیه شده با روش سل ژل و تجزیه شده در دمای 450°C توسط تکنیک SEM مورد بررسی قرار گرفت. تصاویر SEM پوشش‌ها در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. این پوشش‌ها به دلیل اینک در دمای بالا تحت تجزیه‌ی حرارتی قرار گرفته‌اند ساختاری ترک خورده (Mud crack structure) داشته و اندازه‌ی این ترک‌ها و شکاف‌ها در هر پوشش متفاوت است. کلرید ایریدیوم در دمای 450°C تشکیل اکسید ایریدیوم را می‌دهد،



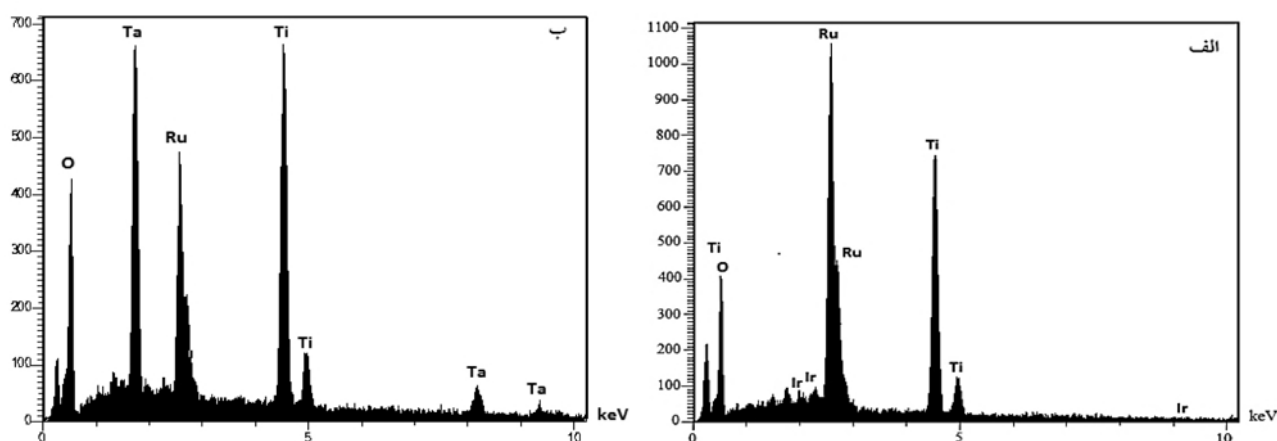
شکل ۲- تصاویر SEM مربوط به پوشش‌های تهیه شده به روش سل-ژل و تجزیه شده به صورت حرارتی در دمای 450°C . (الف، ب، پ) مربوط به پوشش IrO_2 ، (ج، د، ت) مربوط به پوشش RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 و (ه، ز) مربوط به پوشش IrO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 .

نیز ولتاژتری چرخه‌ای آنها در محیطی حاوی 10 mmol.L^{-1} یون فروسیانید و 1 mol.L^{-1} نمک پتاسیم کلرید به منظور تعیین مساحت سطح این الکترودها است. این مطالعات مقدماتی بدین منظور انجام گرفت که مشخص گردد، کدام یک از پوشش‌های تهیه شده فعالیت بیشتری در آزاد سازی گاز اکسیژن از خود نشان می‌دهند. شکل ۴ دیاگرام نایکوئیست را برای پوشش‌های RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 و IrO_2 در دو پتانسیل $1/2$ و $1/25 \text{ V}$ نسبت به مرجع کالومل اشباع نشان می‌دهد. مدار معادلی که برای برازش داده‌های هر چهار دیاگرام استفاده شد در شکل ۵ نمایش داده شده است. عنصر R_s در این مدار معادل الکتریکی مربوط به مقاومت محلول و تمامی اتصالات فیزیکی درون مدار، زوج R_{CPE_f} (فصل مشترک مربوط به مقاومت و عنصر فازی ثابت فیلم اکسیدی) (فصل مشترک فیلم اکسیدی/ بستر تیتانیومی) و $R_{\text{CPE}_{dl}}$ مربوط به مقاومت انتقال بار و عنصر فازی ثابت لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی (فصل مشترک الکترولیت/ فیلم اکسیدی) است.

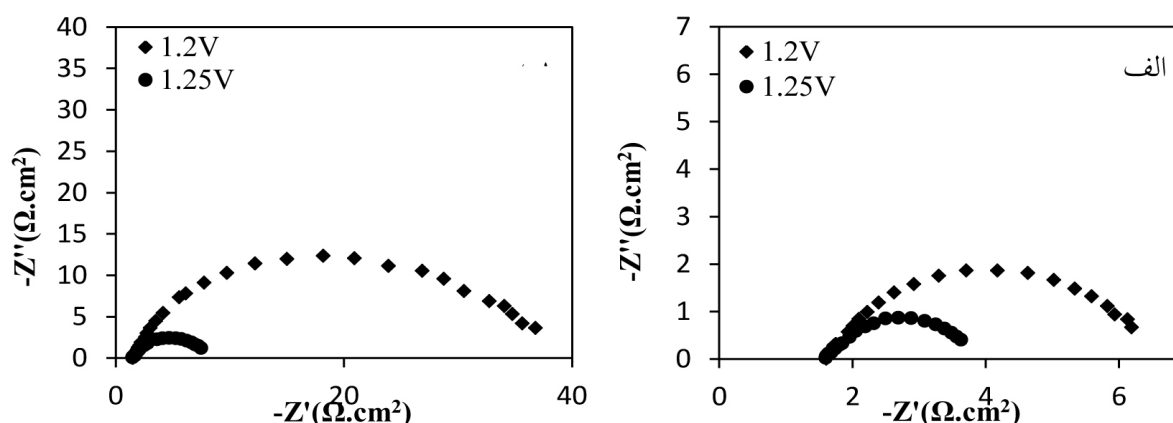
Ta_2O_5 در فعالیت الکتروشیمیایی این پوشش بایستی با استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی بررسی گردد. آنالیز EDX برای هر یک از پوشش در شکل ۳ ارائه گردیده است. این طیف‌ها بیانگر حضور عناصر ایریدیوم، تیتانیوم، روتنیوم در پوشش سه‌تایی RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 و نیز نشانگر حضور تانتالیوم، تیتانیوم و روتنیوم در پوشش سه‌تایی RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 است. علت اختلاف شدید در پهنای و شدت پیک‌های ایریدیوم و تانتالیوم در این طیف‌ها در این است آنالیز EDX بدست آمده برای مناطق صاف جزیره مانند در یک پوشش با آنالیز گرفته شده از شکاف‌های بین این ساختارهای جزیره مانند متفاوت خواهد بود. زیرا یک عنصر در شکاف‌ها تجمع بیشتری دارد در حالیکه عنصر دیگر در مناطق صاف جزیره مانند بیشتر است.

۳-۲- نتایج بررسی‌های الکتروشیمیایی اولیه

بررسی‌های الکتروشیمیایی اولیه شامل مقایسه طیف امپدانس الکتروشیمیایی پوشش‌ها در محیط سدیم سولفات 1 mol.L^{-1} و

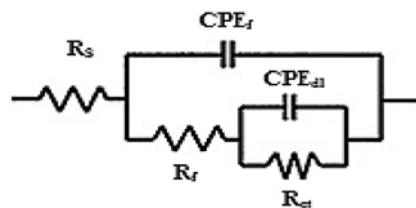


شکل ۳- آنالیز EDX مربوط به پوشش‌های تهیه شده به روش سل-ژل و تجزیه شده به صورت حرارتی در دمای 50°C .
(الف) پوشش RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 و (ب) پوشش RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5



شکل ۴- طیف امپدانس الکتروشیمیایی در محلول 1 mol.L^{-1} از سدیم سولفات در دو پتانسیل $1/25 \text{ V}$ و $1/2 \text{ V}$ برای پوشش‌های (الف) پوشش RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 و (ب) پوشش RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5

بر طبق نتایج جدول ۱ مقدار مقاومت الکتریکی پوشش‌ها تقریباً مستقل از پتانسیل است و با تغییر پتانسیل تغییر آنچنانی نشان نمی‌دهد. مقادیر مقاومت انتقال بار (R_{ct}) با افزایش پتانسیل برای هر دو پوشش کاهش می‌یابد. افزایش 50 mV در پتانسیل اعمالی به سیستم مقاومت انتقال بار را برای پوشش حاوی اکسید ایریدیوم حدود سه برابر و برای پوشش حاوی Ta_2O_5 حدود پنج برابر کاهش می‌دهد. در پتانسیل $1/2\text{ V}$ مقدار مقاومت انتقال بار پوشش حاوی Ta_2O_5 نزدیک هشت برابر بیشتر از پوشش حاوی IrO_2 می‌باشد. این مطلب نشان می‌دهد که پوشش حاوی اکسید ایریدیوم برای کاتالیز فرایند آزاد سازی گاز اکسیژن مستعد تر از پوشش حاوی Ta_2O_5 است. این مشاهده را با دو دلیل می‌توان توجیه کرد: دلیل اول در ارتباط با توانایی این دو پوشش در جذب مولکول آب و تشکیل حد واسطه‌های ناپایدار می‌باشد که اکسید تانتالیوم در این مورد ضعیف‌تر از اکسید ایریدیوم عمل می‌کند [۱۲]. همچنین اکسید تانتالیوم با ترسیب در سطح بخشی از سایت‌های فعال RuO_2 را نیز بلوکه می‌کند در حالیکه اکسید ایریدیوم با ترسیب در شکاف‌ها به عنوان عامل الکترواکتیو در فرایند آزاد سازی گاز اکسیژن تعداد سایت‌های فعال در گیر در فرایند را افزایش می‌دهد. افزایش تعداد سایت‌های فعال را می‌توان از طریق ظرفیت لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی پوشش‌ها نشان داد، مقادیر ظرفیت لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی پوشش‌ها با توجه به مقادیر جدول ۱ و با استفاده از رابطه‌ی (۵) تعیین و در جدول ۲ ارائه گردیده است.



شکل ۵ - مدار معادل الکتریکی مورد استفاده برای برازش داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی، (الف) پوشش RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 و (ب) پوشش RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 .

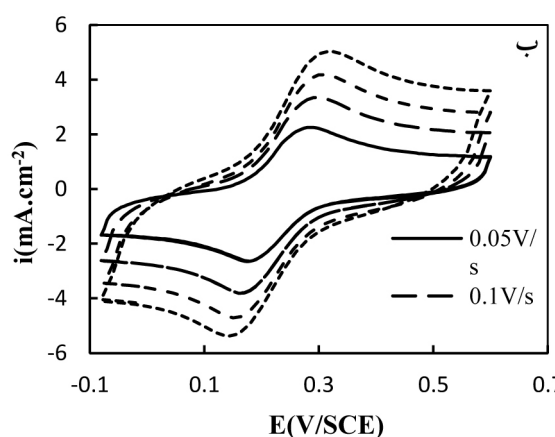
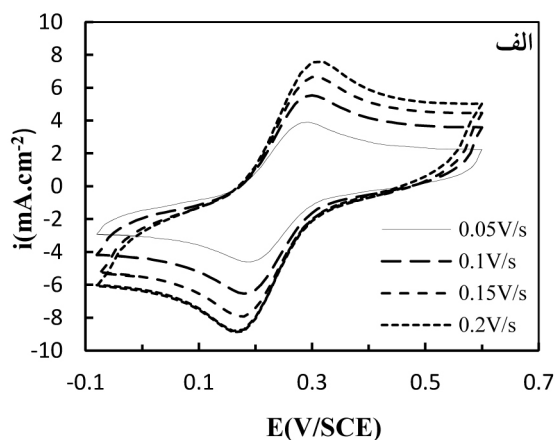
نتایج حاصل از برازش داده‌های امپدانس الکتروشیمیایی برای دو پوشش RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 و RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 در دو پتانسیل $1/2\text{ V}$ و $1/25\text{ V}$ در جدول ۱ ارائه شده است. با توجه به مقادیر ارائه شده در این جدول مقاومت الکتریکی پوشش‌ها چندان اختلافی نشان نمی‌دهد و حتی برای پوشش RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 اندکی کمتر می‌باشد. با وجود اینکه اکسید ایریدیوم رسانایی بیشتری از اکسید تانتالیوم دارد اما علت اینکه رسانایی ذاتی این دو پوشش اختلاف کمی نشان می‌دهند ناشی از بلورینگی (Crystallinity) بیشترگونه‌ی اکسید تانتالیوم در پوشش RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 است [۱۱]. بلورینگی بیشتر پوشش حاوی اکسید تانتالیوم در تصاویر SEM به خوبی دیده می‌شود. پوششی که ساختار آن حالت کریستالی بیشتری داشته باشد رسانایی الکتریکی بهتری خواهد داشت زیرا ساختار حالت صلب داشته و انتقال الکترون تسهیل می‌گردد.

جدول ۱- نتایج حاصل از برازش داده‌های امپدانس طیف امپدانس الکتروشیمیایی در محلول 1 mol.L^{-1} از سدیم سولفات در دو پتانسیل $1/2\text{ V}$ و $1/25\text{ V}$ برای پوشش‌های تهیه شده به روش سل-ژل و تجزیه شده به صورت حرارتی در دمای 50°C

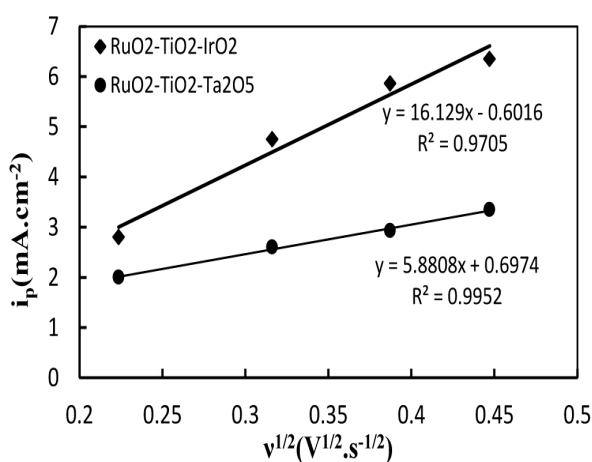
نوع پوشش	E (V/SCE)	R_s ($\Omega.\text{cm}^2$)	R_f ($\Omega.\text{cm}^2$)	Y_{dl} ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-2}.\text{s}^n$)	n	R_{ct} ($\Omega.\text{cm}^2$)
RuO_2 - TiO_2 - IrO_2	$1/2$	$1/612$	$0/51$	$0/017346$	$0/82$	$4/412$
	$1/25$	$1/599$	$0/38$	$0/014935$	$0/86$	$1/814$
RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5	$1/2$	$1/499$	$0/41$	$0/018341$	$0/76$	$34/38$
	$1/25$	$1/496$	$0/36$	$0/023143$	$0/77$	$6/193$

جدول ۲- ظرفیت خازنی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی برای پوشش‌ها در دو پتانسیل $1/2\text{ V}$ و $1/25\text{ V}$ براساس نتایج حاصل از طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی

نوع پوشش	E (V/SCE)	C_{dl} ($\text{mF}.\text{cm}^{-2}$)
RuO_2 - TiO_2 - IrO_2	$1/2$	$7/388$
	$1/25$	$7/336$
RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5	$1/2$	$5/817$
	$1/25$	$5/035$



شکل ۶- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ در سرعت روبش‌های مختلف شامل ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ mV.s^{-1} در محلولی حاوی ۱۰ mmol.L^{-1} فری سیانید پتاسیم و ۱ mol.L^{-1} نمک پتاسیم کلرید در سطح پوشش‌های تهیه شده الف) RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 و ب) RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5



شکل ۷- منحنی دانسیته جریان پیک زوج ردوکس $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ نسبت به سرعت روبش پتانسیل در محلولی حاوی ۱۰ mmol.L^{-1} فری سیانید پتاسیم و ۱ mol.L^{-1} نمک پتاسیم کلرید در سطح پوشش‌های تهیه شده RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 و RuO_2 - TiO_2 - IrO_2

براساس نتایج جدول ۲ با افزایش پتانسیل اعمال شده به سیستم ظرفیت خازنی در هر دو پوشش کاش می‌یابد اما این کاهش در مورد پوشش حاوی اکسید تانتالیوم بیشتر است. ظرفیت خازنی مشاهده شده متناسب با تعداد سایت‌های فعال در فرایند آزادسازی گاز اکسیژن در سطح پوشش مورد نظر می‌باشد. ظرفیت خازنی لایه‌ی دوگانه‌ی الکتریکی (C_{dl}) برای پوشش حاوی اکسید ایریدیوم بیشتر از پوشش حاوی اکسید تانتالیوم می‌باشد [۱۳، ۱۴].

$$C_{dl} = \left\{ \frac{Y_{dl}}{\left(\frac{1}{R_{ct}} + \frac{1}{R_s} \right)^{1-n}} \right\}^{1/n} \quad (5)$$

به منظور مطالعه‌ی دقیق‌تر اثر سطح مساحت واقعی هر یک از الکترودها با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای برای زوج ردوکس برگشت پذیر $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ استفاده شد. استفاده از این روش بسیار رایج بوده و در کارهای مختلف از آن استفاده شده است. منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای واکنش برگشت پذیر این زوج ردوکس در محلولی حاوی ۱۰ mmol.L^{-1} فری سیانید پتاسیم به عنوان ماده‌ی الکتروفعال، ۱ mol.L^{-1} نمک پتاسیم کلرید، در دمای 25°C و در سرعت روبش‌های ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و 200 mV.s^{-1} بر روی پوشش‌های RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 و RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 بدست آمد. شکل ۶ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای بدست آمده در سطح پوشش‌ها را نشان می‌دهد. براساس معادله‌ی رندلز-سویک (Randles-sevick) و با استفاده از این منحنی‌ها مقدار مساحت سطح واقعی هر یک از این پوشش‌ها تعیین گردید [۱۵]. معادله‌ی رندلز-سویک در رابطه‌ی (۶) نشان داده شده است. براساس این معادله بین میانگین دانسیته جریان پیک در منحنی ولتامتری چرخه‌ای و مجذور سرعت روبش پتانسیل الکترودها رابطه‌ی خطی برقرار است که در این رابطه شیب منحنی حاوی پارامترهای مختلفی از جمله غلظت محلول، ضریب نفوذ، دما و نیز مساحت سطح الکترودها می‌باشد.

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} v^{1/2} \quad (6)$$

اگر رابطه‌ی (۶) به صورت معادله‌ی خطی در آید به گونه‌ای که i_p مقدار تابع و $v^{1/2}$ متغیر این معادله‌ی خطی باشند شیب این معادله به صورت رابطه‌ی (۷) خواهد بود.

$$S = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A C D^{1/2} \quad (7)$$

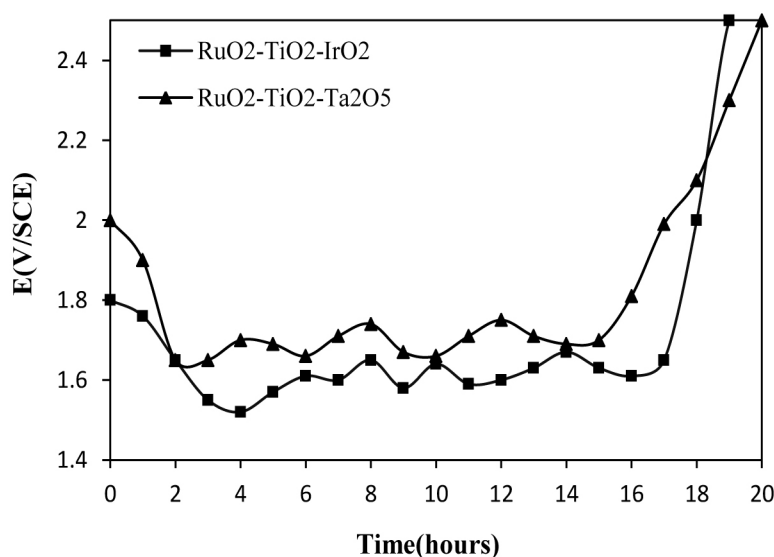
در رابطه (۷) $D = 7.62 \times 10^{-6} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ ضریب نفوذ گونه‌ی فروسیانید، $n=1$ تعداد الکترون و $C=10 \text{ mmol.L}^{-1}$ که با استفاده از مقادیر آنها می‌توان مساحت سطح را بدست آورد.

در طول تست و در زمان‌های مختلف مقدار پتانسیل الکترود کار (آند) نسبت به مرجع کالومل اشباع اندازه گیری شده و منحنی پتانسیل- زمان برای آن ترسیم گردید این منحنی در شکل ۸ نشان داده شده است. با توجه به شکل ۸ فعالیت پوشش حاوی اکسید ایریدیوم بهتر از پوشش دیگر است زیرا پتانسیل پوشش حاوی اکسید ایریدیوم در ابتدا و نیز در اکثر زمان‌های تست پایداری حدود $(0.1-0.2)V$ از پوشش حاوی تانتالیوم اکسید کمتر است. در شکل ۸ سه منطقه قابل مشاهده است. منطقه‌ی اول ۵ ساعت نخست می‌باشد که پتانسیل هر دو الکترود در این بازه‌ی زمانی کاهشی در حدود $(0.4-0.3)V$ نشان می‌دهد. در این بازه‌ی زمانی نفوذ الکترولیت به لایه‌های درونی تر پوشش سایت‌های فعال درون ساختار را نیز در انجام فرایند آزادسازی گاز اکسیژن سهم می‌کند [۱۶، ۱۷]. در منطقه‌ی دوم پتانسیل تقریباً حالت یکنواخت دارد. در این بازه سایت‌های فعال به تدریج زوده (Release) می‌شوند. از طرف دیگر در این بازه‌ی زمانی و در فصل مشترک فیلم اکسیدی با بستر تیتانیومی نیز لایه‌ای اکسیدی غیر فعال در حال رشد است. این لایه 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. ضخامت این فیلم در ابتدا بسیار کم است این موضوع را می‌توان از مقادیر R_p ارائه شده در جدول ۱ برای پوشش‌ها نتیجه‌گیری کرد. در منطقه‌ی سوم (انتهای تست) پتانسیل با شیب تند افزایش می‌یابد.

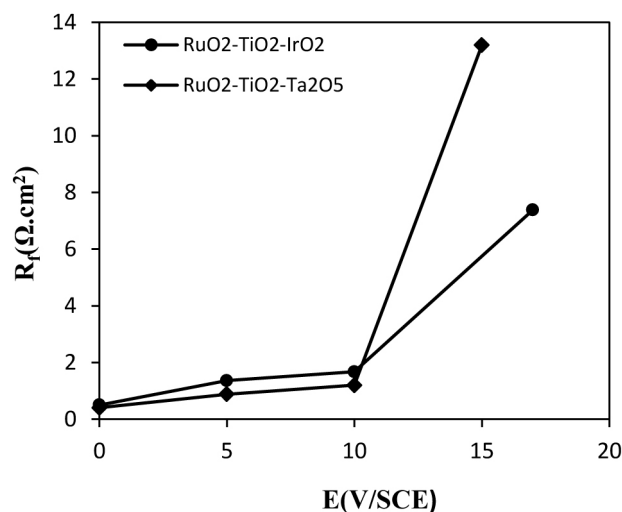
شکل ۷ منحنی‌های وابستگی دانسیته جریان پیک به مجذور سرعت اسکن را نشان می‌دهد. با توجه به این منحنی ارتباط خطی خوبی با انحراف استاندارد نسبتاً پایین برای هر دو الکترود مشاهده می‌شود. شیب این منحنی برای پوشش حاوی اکسید ایریدیوم تقریباً سه برابر بیشتر از پوشش حاوی تانتالیوم است که نشان می‌دهد مساحت سطح پوشش حاوی ایریدیوم سه برابر پوشش حاوی اکسید تانتالیوم خواهد بود. با استفاده از شیب خطوط بدست آمده در شکل ۷ برای هر یک از پوشش‌ها و بر طبق رابطه‌ی (۷) مساحت سطح فعال برای پوشش $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$ برابر 1.96cm^2 و برای پوشش $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ برابر 0.71cm^2 می‌باشد. این مقادیر نشان می‌دهد که مساحت سطح فعال برای پوشش حاوی اکسید ایریدیوم دو برابر مساحت هندسی آن (1cm^2) است در حالیکه برای پوشش حاوی اکسید تانتالیوم، وجود این ماده باعث کاهش تعداد سایت‌های فعال و در نتیجه مساحت درگیر در فرایند به مقادیر حتی پایین‌تر از مساحت هندسی آن شده است.

۳-۳- نتایج تست پایداری

بر پایه‌ی استاندارد NACE و به منظور تعیین طول عمر پوشش‌های $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$ و $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ ، الکترودهای تهیه شده به عنوان آند در یک سل متشکل از الکترولیت سدیم سولفات 1mol.L^{-1} ، کاتد ورق پلاتینی با مساحت تقریبی 10cm^2 قرار گرفتند. این الکترودها با اعمال دانسیته جریان 1A/cm^2 در دمای 30°C و در محیط مورد نظر تحت تست پایداری تسریع شده قرار گرفتند.



شکل ۸ - منحنی پتانسیل- زمان تهیه شده برای پوشش‌های $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ و $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$ در طول تست پایداری تسریع شده.

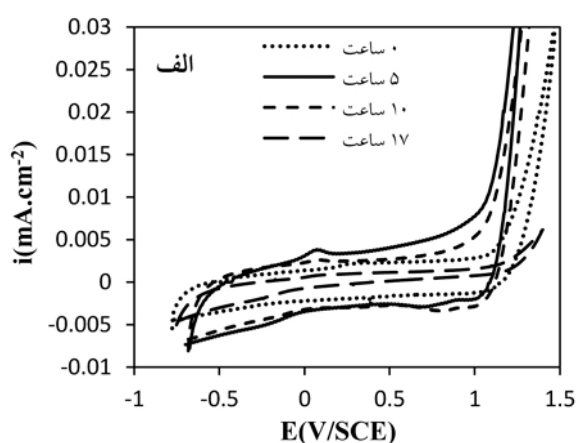
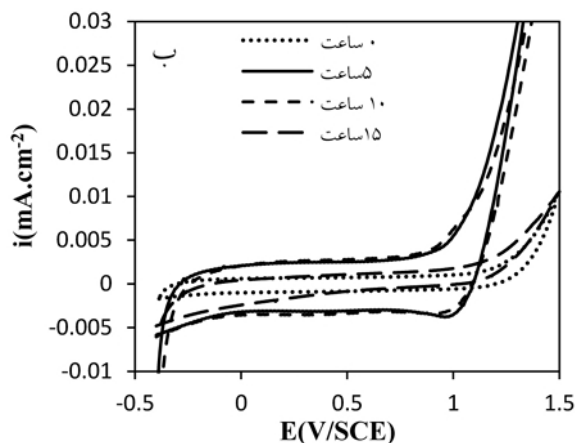


شکل ۹- منحنی مقاومت فیلم برای پوشش‌های RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 و RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 در طول تست پایداری نسبت به زمان.

RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 و اکسیدهای روتنیوم و ایریدیوم در مورد پوشش RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 در فصل مشترک پوشش/بستر تیتانیومی یافت می‌شود. حضور اکسید ایریدیوم در مورد حالت دوم باعث بهبود هدایت در پوشش RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 می‌شود.

پنجره‌ی پتانسیل - جریان نیز یکی از اصلی‌ترین ویژگی‌های یک الکترود برای سنجش میزان فعالیت آن است. تغییرات شدت جریان و نیز جابه‌جایی پتانسیل تعادلی مربوط به پیک‌ها می‌تواند معیاری برای بررسی کارایی یک الکترود بخصوص در یک فرایند باشد. منحنی‌های چرخه‌ای پوشش‌های مورد مطالعه در این کار پژوهشی در زمان‌های مختلف در طول تست پایداری برای بررسی تغییر در میزان فعالیت پوشش‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. نتایج این بررسی که در محلول سدیم سولفات 1 mol.L^{-1} ، در دمای اتاق و در سرعت روبش پتانسیل 50 mV.s^{-1} بدست آمده، در شکل ۱۰ ارائه

به منظور درک بهتر از روند تخریب، مقاومت فیلم نسبت به زمان در طول تست پایداری برای هر دو پوشش بدست آمد که در شکل ۹ نشان داده شده است. با توجه به منحنی‌های شکل ۹، قرار گرفتن الکترودهای تهیه شده در معرض پتانسیل‌های مثبت (آندی) در طول تست پایداری باعث افزایش ضخامت لایه‌ی اکسیدی فصل مشترک پوشش/بستر تیتانیومی می‌شود و به علت اینکه این اکسید هدایت الکتریکی پایینی دارد مقدار مقاومت فیلم در طول تست پایداری افزایش می‌یابد [۱۷]. با توجه به شکل ۹ در ساعات اولیه‌ی تست پایداری شیب افزایش مقاومت فیلم برای پوشش RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 شدیدتر است اما در ساعات پایانی تست وضعیت معکوس می‌گردد. علت این امر این است که به هر حال فیلم پسو تشکیل شده در فصل مشترک پوشش/بستر تیتانیومی به‌طور خالص از اکسید تیتانیوم تشکیل نمی‌گردد بلکه مقداری اکسیدهای روتنیوم و تانتالیوم در مورد پوشش



شکل ۱۰- منحنی‌های ولتامتری چرخه‌ای پوشش‌های (الف) RuO_2 - TiO_2 - IrO_2 و (ب) RuO_2 - TiO_2 - Ta_2O_5 در زمانهای مختلف تست پایداری.

با سرعت کمتری کاهش می‌یابد و نهایتاً در چند ساعت آخر تست تعداد سایت‌ها مجدداً با شیب تندتری کاهش می‌یابد. در این منحنی‌ها می‌شود. مقدار بار سطحی برای پوشش حاوی اکسید ایریدیوم در تمام بازه‌ی زمانی تست از نمونه‌ی دیگر بیشتر است. ضمن اینکه مقدار بار در انتهای تست با ابتدای تست تفاوت چندانی ندارد اما به هر حال پوشش‌ها پتانسیل آزادسازی گاز اکسیژن بسیار بالایی نشان می‌دهند. این عامل خود دلیل محکمی بر این فرض است که تخریب الکترودها تنها با کاهش تعداد سایت‌های فعال نمی‌باشد بلکه عوامل دیگری هم چون پسیو شدن بستر تیتانیومی و کنده شدن پوشش در بخش‌هایی از سطح عوامل دیگر تخریب می‌باشند.

یکی دیگر از پارامترهای قابل بررسی در منحنی‌های شکل ۱۰ روند تغییر شیب منحنی ولتامتری چرخه‌ای در منطقه پتانسیلی $V(1-1/5)$ می‌باشد. شیب منحنی در این ناحیه معیاری از میزان فعالیت پوشش مورد نظر در آزادسازی گاز اکسیژن در طول تست پایداری است. با توجه به شکل ۱۰ شیب منحنی در منطقه پتانسیلی مذکور در ابتدای تست پایداری پایین می‌باشد که به منزله‌ی فعالیت پایین الکترودها است. در ۵ ساعت اولیه شیب منحنی به شدت افزایش می‌یابد که مربوط به فعال شدن الکترودها در نتیجه‌ی نفوذ الکتروولت است. در ادامه مجدداً شیب منحنی‌ها شروع به کاهش می‌نمایند که نشانگر زدایش تدریجی سایت‌های فعال و کاهش فعالیت الکترودها می‌باشد.

گردیده است. همان‌طور که شکل ۱۰ نشان می‌دهد در مورد هر دو الکترودها کاهش مساحت زیر منحنی ولتامتری چرخه‌ای به وضوح دیده می‌شود. این کاهش مساحت زیر منحنی به دلیل کاهش تعداد سایت‌های فعال می‌باشد. واکنش آزادسازی گاز اکسیژن در سایت‌های فعال سطح الکترودهای تهیه شده انجام می‌شود. این سایت‌ها با گذر زمان و در طول تست پایداری بنا به عوامل مختلف مانند تبدیل شدن به گونه‌های محلول، کنده شدن مکانیکی از سطح به خاطر خوردگی سایشی و تولید حباب اکسیژن و نیز پسیو شدن فصل مشترک پوشش/بستر تیتانیومی غیرفعال شده و قابلیت آنها برای انجام واکنش از بین می‌رود. کاهش تعداد سایت‌های فعال را می‌توان با استفاده از مساحت زیر منحنی ولتامتری چرخه‌ای تعقیب کرد. انتگرال منحنی ولتامتری چرخه‌ای در بازه‌ی پتانسیلی $V(1-1)$ مربوط به تمامی فعل و انفعالات گونه‌های فعال در سطح الکترودها می‌باشد. با انتگرال‌گیری از این ناحیه می‌توان بر اساس مقدار بار مبادله شده، به صورت نسبی تعداد سایت‌های فعال در سطح هر دو الکترودها را در زمان‌های مختلف تست پایداری با هم مقایسه کرد [۱۸]. جدول ۳ مقدار بار سطحی (q^*) را در زمان‌های مختلف تست پایداری نشان می‌دهد. مقدار بار در ابتدا در مورد هر دو پوشش بسیار پایین است. فعال شدن پوشش‌ها در ۵ ساعت اولیه باعث افزایش شدید مقدار بار مبادله شده در سایت‌های فعال می‌شود که دلیل بر افزایش تعداد سایت‌ها می‌باشد. در بازه‌ی زمانی ۵-۱۰ ساعت تعداد سایت‌های فعال

جدول ۳- مقدار بار مبادله شده ی سطحی (q^*) برای الکترودهای $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ و $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$ در طول تست پایداری

نمونه	$q^*_{0\text{ ساعت}} (\text{C. cm}^{-2})$	$q^*_{5\text{ ساعت}} (\text{C. cm}^{-2})$	$q^*_{10\text{ ساعت}} (\text{C. cm}^{-2})$	$q^*_{\text{پایان}} (\text{C. cm}^{-2})$
$\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$	۰/۰۴۴۵	۰/۰۸۹۴	۰/۰۷۶۳	۰/۰۲۲۵
$\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$	۰/۰۱۵۲	۰/۰۵۵۵	۰/۰۶۰۵	۰/۰۱۶۱

نتیجه گیری

- ۱- پوشش سه تایی $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-IrO}_2$ در مقایسه با $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ توانایی بیشتری برای کاتالیز آزادسازی گاز اکسیژن دارد.
- ۲- به ازای نسبت‌های مولی یکسان از دو پوشش مساحت سطح فعال پوشش حاوی اکسید ایریدیوم بیشتر از پوشش حاوی اکسی تانتالیوم است.
- ۳- مقاومت انتقال بار به عنوان اصلی ترین پارامتر سینتیکی فرایند آزادسازی گاز اکسیژن در سطح پوشش حاوی اکسید ایریدیوم کمتر از پوشش حاوی اکسید تانتالیوم است.
- ۴- بر اساس منحنی ولتاژ- زمان طول عمر پوشش حاوی اکسید ایریدیوم نسبت به پوشش حاوی اکسید تانتالیوم بیشتر و اضافه پتانسیل مورد نیاز برای انجام فرایند در سطح آن حدود $mV(100-200)$ کمتر از پوشش دوم است.
- ۵- مقاومت فیلم عایق اکسید تیتانیوم در فصل مشترک پوشش/بستر تیتانیومی در انتهای تست پایداری برای پوشش حاوی اکسید ایریدیوم کمتر از پوشش دوم افزایش می‌یابد که ناشی از حضور اکسید ایریدیوم در ساختار این فیلم عایق است.

مراجع

- [1] B. N. Popov, Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems, Elsevier, 1st Ed., 2015.
- [2] Y. WANG, B. WANG, H. WU, W. CHEN, W. LIU, and J. LI, Advance in DSA Anode Coating, Chemical Industry and Engineering, Vol. 26, No. 4, 2009, Pp. 176-182.
- [3] G. Martelli, R. Ornelas, and G. Faïta, Deactivation mechanisms of oxygen evolving anodes at high current densities, Electrochimica Acta, Vol. 39, No. 11, 1994, Pp. 1551-1558.
- [4] J. M. Hu, J. Q. Zhang, and C. N. Cao, Oxygen evolution reaction on IrO_2 -based DSA® type electrodes: kinetics analysis of Tafel lines and EIS, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 29, No. 8, 2004, Pp. 791-797.
- [5] M. E. Lyons and S. Floquet, Mechanism of oxygen reactions at porous oxide electrodes. Part 2-Oxygen evolution at RuO_2 , IrO_2 and $\text{Ir}_x\text{Ru}_{1-x}\text{O}_2$ electrodes in aqueous acid and alkaline solution, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 13, No. 12, 2011, Pp. 5314-5335.
- [6] T. Reier, M. Oezaslan, and P. Strasser, Electrocatalytic oxygen evolution reaction (OER) on Ru, Ir, and Pt catalysts: a comparative study of nanoparticles and bulk materials, Acs Catalysis, Vol. 2, No. 8, 2012, Pp. 1765-1772.
- [7] S. W. Lee, C. Carlton, M. Risch, Y. Surendranath, S. Chen, S. Furutsuki, et al., The nature of lithium battery materials under oxygen evolution reaction conditions, Journal of the American Chemical Society, Vol. 134, No. 41, 2012, Pp. 16959-16962.
- [8] N. B. Halck, V. Petrykin, P. Krtil, and J. Rossmeisl, Beyond the volcano limitations in electrocatalysis—oxygen evolution reaction, Physical Chemistry Chemical Physics, Vol. 16, No. 27, 2014, Pp. 13682-13688.
- [9] C. Mousty, G. Foti, C. Comninellis, and V. Reid, Electrochemical behaviour of DSA type electrodes prepared by induction heating, Electrochimica Acta, Vol. 45, No. 3, 1999, Pp. 451-456.
- [10] Y. Takasu, W. Sugimoto, Y. Nishiki, and S. Nakamatsu, Structural analyses of RuO_2 - TiO_2/Ti and IrO_2 - RuO_2 - TiO_2/Ti anodes used in industrial chlor-alkali membrane processes, Journal of Applied Electrochemistry, Vol. 40, No. 10, 2010, Pp. 1789-1795.
- [11] N. Yoshida, Y. Yamada, S.-i. Nishimura, Y. Oba, M. Ohnuma, and A. Yamada, Unveiling the Origin of Unusual Pseudocapacitance of $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ from Its Hierarchical Nanostructure by Small-Angle X-ray Scattering, The Journal of Physical Chemistry C, Vol. 117, No. 23, 2013, Pp. 12003-12009.
- [12] Y. Lee, J. Suntivich, K. J. May, E. E. Perry, and Y. Shao-Horn, 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.
- [13] J. J. Zhang, J. M. Hu, J. Q. Zhang, and C. N. Cao, IrO_2 - SiO_2 binary oxide films: Geometric or kinetic interpretation of the improved electrocatalytic activity for the oxygen evolution reaction, International Journal of Hydrogen Energy, Vol. 36, No. 9, 2011, Pp. 5218-5226.
- [14] L. Bai, R. Yuan, Y. Chai, Y. Yuan, Y. Wang, and S. Xie, Direct electrochemistry and electrocatalysis of a glucose oxidase-functionalized bioconjugate as a trace label for ultrasensitive detection of thrombin, Chemical Communications, Vol. 48, No. 89, 2012, Pp. 10972-10974.
- [15] L. Santos, C. M. Silveira, E. Elangovan, J. P. Neto, D. Nunes, L. Pereira, et al., Synthesis of WO_3 nanoparticles for biosensing applications, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 223, 2016, Pp. 186-194.
- [16] S. Trasatti, Physical electrochemistry of ceramic oxides, Electrochimica Acta, Vol. 36, No. 2, 1991, Pp. 225-241.
- [17] L. Xu and J. Scantlebury, A study on the deactivation of an IrO_2 - Ta_2O_5 coated titanium anode, Corrosion Science, vol. 45, No. 12, 2003, Pp. 2729-2740.
- [18] L. D. Burke and O. J. Murphy, Surface area—Voltammetric charge correlation for $\text{RuO}_2/\text{TiO}_2$ -based anodes, Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry, Vol. 112, No. 1, 1980, Pp. 39-50.