

بررسی رفتار نانوکامپوزیت پلی آنیلین - اکسید آهن (III) روی بستر تیتانیوم به عنوان فوتوآند برای حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی فولاد نرم

پریا یاردانی سفیدی^۱، میرقاسم حسینی^{۲*}

^۱ دکتری، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

^۲ استاد، دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز، تبریز، ایران

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

تاریخ دریافت: ۱۴۰۱/۰۱/۱۵ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۴/۲۰

چکیده

در این پژوهش، پلی آنیلین دوپه شده با کامفورسولفونیک اسید (CSA PANi) و نانوکامپوزیت آن با نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با استفاده از پلیمریزاسیون اکسایشی درجا سنتز شده و با استفاده از طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM) شناسایی شدند. از ترکیبات سنتز شده خمیر تهیه شد و با روش دکتر بلید روی بسترهای تیتانیومی آماده سازی شده (سمپاده زده شده و اچ شده) اعمال گردید و به عنوان فوتوآند برای حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی فولاد نرم مورد استفاده قرار گرفت. آنالیز مات - شاتکی برای مطالعه نوع ترکیبات نیم رسانا و همچنین دانسیته حاملین بار انجام شد. عملکرد فوتوآندهای تهیه شده در حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی فولاد نرم با استفاده از طیف سنجی امپدانس الکتروشمیایی (EIS) و پلاریزاسیون تافلی مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که پتانسیل خوردگی (E_{corr}) فولاد نرم از -706 mV در حالت بدون اتصال به فوتوآند به -842 mV در حالت اتصال به Ti/CSA PANi-Fe تحت تابش نور کاهش یافته که نشان دهنده شارش الکترون های تولیدی از فوتوآند به سطح فولاد نرم و حفاظت کاتدی آن است. نتایج EIS نیز نشان داد که مقاومت انتقال بار (R_{ct}) مربوط به Ti/CSA PANi-Fe برابر $578/6\ \Omega\text{cm}^2$ بوده که در مقایسه با $\text{Ti/}\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($874/9\ \Omega\text{cm}^2$) و Ti/CSA PANi ($693/4\ \Omega\text{cm}^2$) کمتر است و تایید کننده کم بودن میزان بازترکیبی الکترون ها و حفره ها و شارش بیشتر الکترون به سطح فولاد نرم و عملکرد مناسب فوتوآند Ti/CSA PANi-Fe در حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی می باشد.

کلیدواژه: حفاظت فوتو کاتدی، پلی آنیلین، $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، بستر تیتانیوم، فولاد نرم.

Investigating the Behaviour of Polyaniline-Iron Oxide (III) Nanocomposite on Titanium Substrate as a Photoanode for Photoelectrochemical Cathodic Protection of Mild Steel

P. Yardani Sefidi¹, M. Hosseini^{2*}

¹ Ph.D., Faculty of Chemistry, Tabriz University, Tabriz, Iran

² Professor, Faculty of Chemistry, Tabriz University, Tabriz, Iran

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

Submission: 2022, 04, 04 Acceptance: 2022, 07, 11

Abstract

In this study, camphor sulfonic acid doped polyaniline (CSA PANi) and its nanocomposite with α -Fe₂O₃ nanoparticles were synthesized using in situ oxidative polymerization and were characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffraction (XRD), and Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM). The paste was prepared from synthesized compounds and applied to the pre-treated titanium substrates (sanded and etched) by Dr. Blade method and used as the photoanode for photoelectrochemical cathodic protection of mild steel. The Mott-Schottky analysis was performed to study the type of semiconductor compounds as well as the density of charge carriers. The performance of the prepared photoanodes in the photoelectrochemical cathodic protection of mild steel was studied using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) and Tafel polarization. The results showed that the corrosion potential (E_{corr}) of mild steel decreased from -706 mV in the case without photoanode connection to -842 mV in the case of connection to Ti / CSA PANI-Fe photoanode under light irradiation, indicating the flux of produced electrons from the photoanode to the surface of mild steel and its cathodic protection. The EIS results also showed that the charge transfer resistance (R_{ct}) for Ti / CSA PANI-Fe was 578.6 Ωcm^2 which is less compared to Ti / α -Fe₂O₃ (874.9 Ωcm^2) and Ti / CSA PANi (693.4 Ωcm^2), confirming the low recombination rate of electrons and holes and more flux of electrons to the surface of mild steel and the proper performance of Ti / CSA PANI-Fe photoanode in photoelectrochemical cathodic protection.

Keywords: Photocathodic protection, Polyaniline, α -Fe₂O₃, Titanium substrate, mild steel.

۱ - مقدمه

خوردگی فلزات یک فرآیند طبیعی و خودبخودی بوده که موجب اتلاف انرژی و سرمایه می‌گردد. بنابراین، کنترل خوردگی فلزات امری چالش‌برانگیز بوده و مطالعات بسیاری از پژوهشگران و صنعتگران در این زمینه متمرکز شده است. خوردگی در محیط‌های آبی از نوع فرآیندهای الکتروشیمیایی بوده و ساده‌ترین حالتی که می‌توان خوردگی الکتروشیمیایی را توضیح داد، تشکیل پیل‌های گالوانیکی می‌باشد. آند، کاتد، الکترولیت و هادی الکترونی چهار جزء ضروری در ایجاد پیل‌های خوردگی محسوب می‌شوند. لذا جهت کاهش صدمات خوردگی و کنترل آن، حذف نسبی یکی از این پارامترها لازم به نظر می‌رسد. بر این اساس راهکارهای مختلفی برای کنترل خوردگی وجود دارند که مهمترین آنها عبارتند از: اعمال پوشش‌های محافظ، استفاده از بازدارنده‌های خوردگی، حفاظت آندی و حفاظت کاتدی [۱ و ۲].

حفاظت کاتدی (CP) یکی از روش‌های کنترل خوردگی است که همراه با اعمال پوشش‌های محافظ به طور وسیع جهت حفاظت سازه‌هایی که در معرض مستقیم با الکترولیت قرار دارند، مورد استفاده قرار می‌گیرد. حفاظت کاتدی عبارت است از حفاظت کردن فلز از طریق تشکیل یک پیل الکتریکی و یا ایجاد سیستم الکترولیزی که سازه مورد نظر در آن قطب منفی یا کاتد باشد. حفاظت کاتدی را می‌توان به دو صورت زیر انجام داد:

۱) حفاظت کاتدی با آند فدا شونده یا آند گالوانیکی که از طریق تشکیل یک پیل الکتروشیمیایی به وسیله نصب یک آند از جنس فلز فعال نظیر منیزیم در الکترولیت مجاور سازه و اتصال آن به سازه از طریق یک سیم رابط میسر می‌شود.

۲) حفاظت کاتدی به روش تزریق جریان یا سیستم القایی که در این روش، از یک منبع جریان مستقیم (DC) استفاده شده و از طریق تشکیل یک پیل الکترولیتی که در آن آند به قطب مثبت و کاتد (سازه تحت حفاظت) به قطب منفی منبع جریان متصل شده است، سازه مورد نظر تحت حفاظت قرار می‌گیرد.

در سالهای اخیر، استفاده از روشهای دوستدار محیط زیست و انرژی‌های پاک و تجدیدپذیر برای حفاظت کاتدی فلزات مطرح شده است. حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی^۲ (PCP) روشی سازگار با محیط زیست است که در آن فلز مدنظر با استفاده از تابش نور و تولید الکترون‌ها توسط نیم‌رسانای مناسب تحت حفاظت قرار می‌گیرد [۳-۵]. در این روش یک نیم‌رسانای نوع n به عنوان ترکیب دهنده الکترون (فوتوآند) تحت تابش نور برانگیخته شده و سبب تولید پیوسته الکترون می‌گردد. فوتوالکترون‌های تولید شده به سمت فلز تحت حفاظت شارش شده و سبب منفی شدن پتانسیل سطح آن می‌شوند. بنابراین، فوتوالکترون‌های موجود در سطح فلز در واکنش‌های کاهش (احیا) شرکت کرده و از خوردگی فلز (اکسید شدن) جلوگیری می‌کنند. سیستم حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی معمولاً به دو صورت انجام می‌پذیرد. طرح شماتیک سیستم حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی در شکل (۱) نشان داده شده است.

در شکل ۱- الف، ترکیب نیم‌رسانای تولیدکننده فوتوالکترون، به طور مستقیم روی فلز پوشش داده شده و سیستم سه الکترودی، متشکل از الکترود شاهد، کار (فلز پوشش داده شده با ترکیب نیم‌رسانا) و کمکی می‌باشد. در این حالت، فوتوالکترون‌های تولید شده مستقیماً به سطح فلز زیرین شارش شده و عمل حفاظت را انجام می‌دهند. در شکل ۱- ب، فوتوآند در سل فوتوالکتروشیمیایی قرار گرفته و از طریق پل نمکی با سل خوردگی که شامل الکترودهای کار (فلز مورد حفاظت)، کمکی و شاهد است، در ارتباط قرار دارد. فلز مورد حفاظت از طریق سیم خارجی به فوتوآند متصل شده است. فوتوالکترون‌های تولید شده در این حالت از طریق سیم خارجی به سمت الکترود کار شارش کرده و عمل حفاظت را انجام می‌دهند. ترکیب نیم‌رسانای به کار رفته برای حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی باید دارای ویژگی‌های زیر باشد:

۱) باید از نوع n باشد.

۲) نوار رسانش (هدایت) منفی تری نسبت به پتانسیل خوردگی فلز داشته باشد.

² - Photoelectrochemical cathodic protection

¹ - Cathodic protection

(۳) پتانسیل حفره‌های ایجاد شده باید مثبت‌تر از پتانسیل اکسیداسیون آب باشد.

(۴) میزان بازترکیبی الکترون‌ها و حفره‌های تولید شده تحت تابش نور کم باشد.

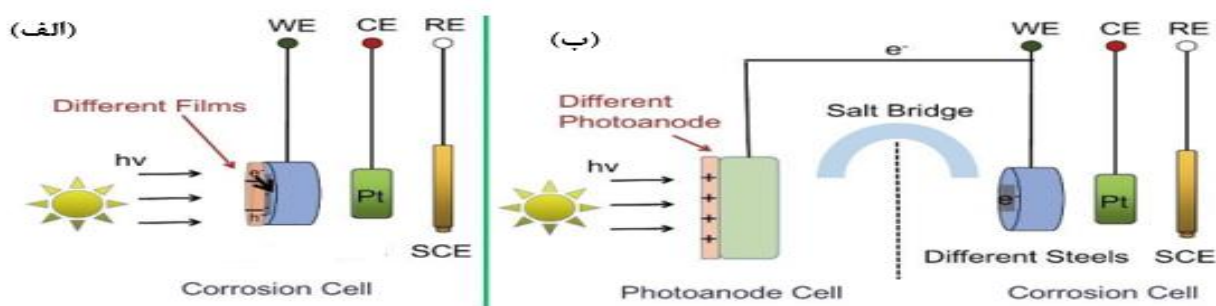
(۵) پایداری شیمیایی و نوری خوبی داشته باشد.

اکسیدهای فلزی از قبیل Fe_2O_3 ، WO_3 ، ZnO ، TiO_2 به دلیل دارا بودن ویژگی‌های فوق‌الذکر، گزینه مناسبی برای استفاده به عنوان فوتوآند در حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی محسوب می‌شوند [۷ و ۸]. استفاده از اکسیدهای فلزی به عنوان فوتوآند به دلیل داشتن گاف انرژی بزرگ و ضریب جذب نوری پایین محدود شده است. بنابراین برای بهبود عملکرد آنها می‌توان از دوپ کردن، تغییر مورفولوژی، اصلاح سطح و تشکیل کامپوزیت استفاده کرد. تشکیل نانوکامپوزیت اکسیدهای فلزی با پلیمرهای نیم‌رسانا (پلیمرهای مزدوج) مانند پلی آنیلین (PANi)، پلی‌پیرول (PPy) و پلی‌تیوفن (PT) یکی از مؤثرترین روش‌های افزایش عملکرد اکسیدهای فلزی در حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی می‌باشد [۹].

زیرا پلیمرهای رسانا به دلیل دارا بودن خواص بی‌نظیری از قبیل قدرت مکانیکی بالا، رسانایی خوب، مقاومت مناسب در برابر خوردگی و امکان سنتز آنها به هر دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف به ویژه در زمینه حفاظت فلزات در برابر خوردگی دارند.

همچنین، در این پلیمرها، پیوندهای یگانه و دوگانه به صورت متناوب در طول زنجیر پلیمری قرار گرفته که سبب عدم استقرار الکترون‌های π قطبش‌پذیر می‌شود. بنابراین این پلیمرها می‌توانند منطقه مرئی و UV نور را در اثر انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ جذب کرده و سبب تولید جفت‌های الکترون-حفره شوند [۱۰].

در این کار پژوهشی، نانوکامپوزیت پلی آنیلین دوپه شده با کامفورسولفونیک اسید و نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ با استفاده از پلیمریزاسیون اکسایشی درجا سنتز شده و با استفاده از روش‌های مختلف مورد شناسایی قرار گرفت. به منظور آماده‌سازی فوتوآند، از پودرهای تهیه شده خمیر تهیه شد و با روش دکتر بلید روی بستر تیتانیوم اعمال گردید. سپس رفتار فوتوآندهای تهیه شده در حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی فولاد نرم با استفاده از روش‌های پلاریزاسیون تافلی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) از طریق سیستم حفاظت کاتدی نشان داده شده در شکل ۱-ب، مورد بررسی قرار گرفت. رفتار پلی آنیلین خالص نیز به عنوان فوتوآند در حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی برای مقایسه مورد مطالعه قرار داده شد.



شکل ۱. طرح شماتیک سیستم حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی (الف) سیستم سه الکترودی که در آن ترکیب نیم رسانا (تولیدکننده فوتوالکترون) به طور مستقیم روی فلز پوشش داده شده است (ب) سیستمی که در آن فلز مورد حفاظت به فوتوآند متصل شده است [۶].

۲- مواد و روش آزمایش

۲-۱- سنتز نانوکامپوزیت پلی آنیلین دوپه شده با

کامفورسولفونیک اسید (CSA PANi) و نانوذرات α - Fe_2O_3

نانوکامپوزیت پلی آنیلین دوپه شده با کامفورسولفونیک اسید (CSA PANi) و نانوذرات α - Fe_2O_3 به عنوان اکسید فلزی نیم‌رسانا از طریق روش پلیمریزاسیون اکسایشی درجا^۱ سنتز گردید. در ابتدا ۰/۱۵ g نانوذرات α - Fe_2O_3 (US Research Nanomaterials, Inc.، ۹۹٪) و ۰/۲۵ g کامفورسولفونیک اسید (Fluka، ۹۹٪) به عنوان دوپانت پلیمر و سورفاکتانت در ۵۰ mL آب مقطر به مدت ۶۰ min در دمای محیط همزده شد. در ادامه، مخلوط واکنش داخل حمام یخ گذاشته شده و ۱/۲ مونومر آنیلین تقطیر شده (Fluka، ۹۹/۵٪) به آن اضافه شده و به مدت ۲ h همزده شد. جهت انجام واکنش پلیمریزاسیون، ۱۲/۵ mL محلول آمونیوم پرسولفات حاوی ۲/۲۵ g از آن (Merck، ۹۹/۵٪) به عنوان آغازگر و به صورت قطره قطره افزوده شده و به مدت ۴ h تحت همزدن شدید قرار گرفت. در نهایت نانوکامپوزیت سنتز شده صاف شده و با آب مقطر شستشو داده شده و خشک گردید. روش سنتز پلی آنیلین خالص نیز مشابه سنتز نانوکامپوزیت بوده با این تفاوت که در این حالت نانوذرات اضافه نمی‌شوند.

۲-۲- تهیه فوتوآند

ابتدا از پودرهای سنتز شده (CSA PANi و CSA PANi-Fe) خمیر تهیه شد. بدین صورت که، مقدار ۰/۱۶۶ g اتیل سلولز در ۱/۵ mL اتانول خشک به مدت ۵ h در دمای ۴۰ °C تحت همزدن مغناطیسی قرار داده شد تا محلول شفاف و یکنواخت حاصل گردد. سپس، ۰/۳۵ g از CSA PANi و CSA PANi-Fe به مدت ۲۵ min داخل ۱ mL α -تریپنول همزده شد و در ادامه ۱/۵ mL از محلول اتیل سلولز در اتانول به آن اضافه شده و به مدت ۳۵ min تحت همزدن قرار گرفت تا به حالت خمیر درآید. خمیر تهیه شده در مرحله نهایی به مدت ۱ h در حمام اولتراسونیک قرار داده شد. بسترهای تیتانیوم (Ti)

به مساحت 2 cm^2 با کاغذهای سمباده مختلف پولیش داده شدند تا سطح آنها صاف و صیقلی گردد. سپس، بسترهای Ti داخل محلول اچ HF/HNO_3 غوطه‌ور شده و با آب مقطر شستشو داده شده و خشک شدند. در نهایت خمیرهای تهیه شده با استفاده از روش دکتر بلید^۲ روی بسترهای Ti پوشش داده شده و به مدت ۱۵ min در دمای ۱۲۰ °C تحت حرارت قرار گرفته و به عنوان فوتوآند در حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی فولاد نرم مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۳- شناسایی ترکیبات سنتز شده

طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۳ (FTIR) با استفاده از قرص KBr و دستگاه Brucker مدل TENSOR 27 محدود به محدوده 4000 - 450 cm^{-1} انجام یافته است. آنالیز پراش پرتو ایکس^۴ در محدوده 60° - 10° با دستگاه PW1730 و تابش $\text{CuK}\alpha$ صورت گرفته است. مورفولوژی ترکیبات سنتز شده با استفاده از میکروسکوپی الکترونی عبوری نشر میدانی^۵ (FESEM) و دستگاه TESCAN مدل MIRA 3 مطالعه شده است. رفتار نوری ترکیبات نیز با استفاده از اسپکتروفوتومتر دو شعاعی Analytik Jena مدل Specord 250 بررسی شده است.

۲-۴- بررسی رفتار حفاظت کاتدی

فوتوالکتروشیمیایی

برای بررسی عملکرد فوتوآندهای تهیه شده (Ti/CSA PANi و Ti/CSA PANi-Fe) در حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی فولاد نرم از دو سل استفاده گردید که از طریق پل نمکی با همدیگر در ارتباط قرار دارند (طرح شکل ۱-ب). فوتوآندهای تهیه شده داخل محلول ۰/۲ M NaOH همراه با ۰/۱ M Na_2S در سل فوتوالکتروشیمیایی قرار داده شدند. فولاد نرم (1 cm^2) به عنوان الکترود کار همراه با الکترود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکترود شاهد و صفحه پلاتین به عنوان الکترود کمکی داخل الکترولیت ۳/۵ wt.% NaCl در سل خوردگی قرار داده شدند. اتصال یونی دو سل از طریق پل نمکی KCl برقرار شد. فوتوآند و الکترود فولاد نرم نیز از

^۴ - X-ray diffraction

^۵ - Field emission scanning electron microscopy

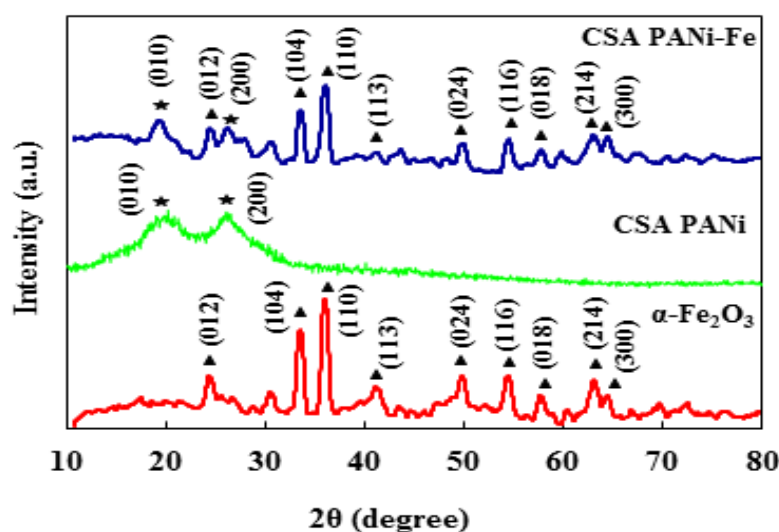
^۱ - In situ oxidative polymerization

^۲ - Dr Blading

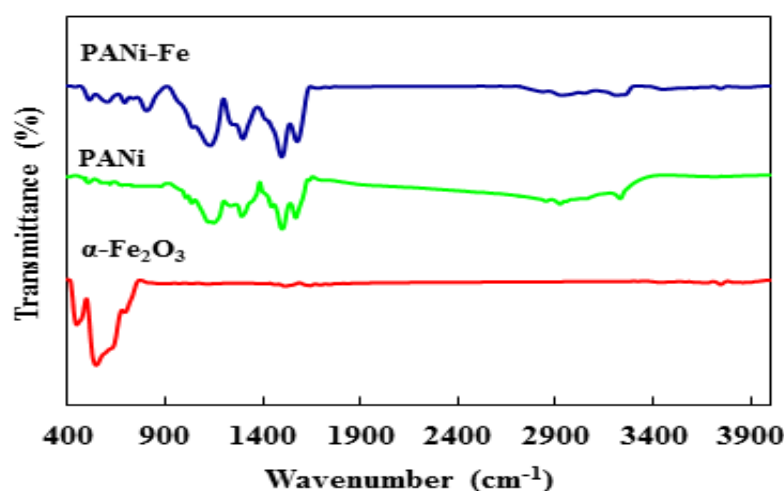
^۳ - Fourier transform infrared spectroscopy

نیز در محدوده فرکانس ۱۰۰ kHz - ۱۰۰ mHz با دامنه تناوبی $10 \pm \text{mV}$ در OCP انجام شده است. داده‌های EIS با استفاده از نرم‌افزار Zview II پرازش شده است. آنالیز مات - شاتکی (MS) نیز جهت بررسی نوع نیم‌رسانا و همچنین دانسیته بار تولید شده توسط فوتوآندهای مورد مطالعه به صورت سه الکترودی (فوتوآند: الکترود کار، صفحه پلاتین: الکترود کمکی و الکترود کالومل اشباع: الکترود شاهد) در غیاب تابش در محدوده پتانسیل $0/8 - -0/8 \text{ V}$ نسبت به SCE در فرکانس ثابت ۱ kHz انجام گرفته است.

طریق سیم خارجی (سیم مسی) به یکدیگر متصل شدند. لامپ زنون با توان 100 mW/cm^2 به عنوان منبع تابش شبیه‌سازی شده با نور خورشید مورد استفاده قرار گرفت. بررسی‌های الکتروشیمیایی با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات Origa مدل Flex-OGA 01A و روشهای پلاریزاسیون تافلی و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) تحت تابش نور انجام گرفت. نمودارهای پلاریزاسیون تافل در محدوده پتانسیل 250 mV تا -250 mV نسبت به پتانسیل مدار باز (OCP) با سرعت روبش $0/2 \text{ mV/s}$ ثبت شدند. آنالیز EIS



شکل ۲. الگوی XRD نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، پلیمر CSA PANi و نانوکامپوزیت CSA PANi-Fe.



شکل ۳. طیف FTIR نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، پلیمر CSA PANi و نانوکامپوزیت CSA PANi-Fe.

۳- نتایج و بحث

ساختار کریستالوگرافی نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، پلیمر CSA PANi و نانوکامپوزیت CSA PANi-Fe، با استفاده از XRD بررسی شده و نتایج به دست آمده در شکل (۲) نشان داده شده است. پیک‌های پهن ظاهر شده در $2\theta^\circ$ و 26° مربوط به صفحات (۰۱۰) و (۲۰۰) پلی آنیلین دوپه شده با کامفور سولفونیک اسید بوده که نشان‌دهنده ساختار آمورف (بی شکل) آن می‌باشند. پیک‌های ظاهر شده در الگوی XRD مربوط به نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ نیز در مقادیر $2\theta^\circ$ ۲۱/۲۴، ۲۴/۳۳، ۲۶/۳۵، ۲۹/۴۰، ۳۳/۴۹، ۳۵/۵۴، ۳۷/۵۷، ۳۹/۶۲ و ۴۴/۱۴ به ترتیب به صفحات کریستالی (۰۱۲)، (۰۱۴)، (۱۱۰)، (۱۱۳)، (۰۲۴)، (۰۱۶)، (۰۱۸)، (۲۱۴) و (۳۰۰) مربوط می‌شوند. پیک‌های مشخصه نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و CSA PANi در الگوی XRD مربوط به نانوکامپوزیت سنتز شده مشاهده می‌گردد.

نتایج FTIR مربوط به ترکیبات مورد مطالعه در شکل (۳) ارائه شده است. در طیف مربوط به نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ خالص، پیک‌های ارتعاش کششی Fe-O در 448 cm^{-1} و 547 cm^{-1} ظاهر شده‌اند. همانطور که مشاهده می‌شود شدت پیک ظاهر شده در 547 cm^{-1} بزرگتر از 448 cm^{-1} بوده که تأییدکننده $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ است. پیک‌های مشخصه CSA PANi شامل ارتعاش کششی N-H (3213 cm^{-1})، ارتعاش کششی C-H حلقه آروماتیک (2920 cm^{-1} و 2850 cm^{-1})، ارتعاش کششی C=N حلقه کینوئیدی (1577 cm^{-1})، ارتعاش کششی C=C حلقه بنزونییدی (1503 cm^{-1})، ارتعاش کششی C-N (1300 cm^{-1}) و ارتعاش کششی SO_3^- (1041 cm^{-1}) بوده که همراه با پیک‌های مشخصه نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ در طیف مربوط به نانوکامپوزیت CSA PANi-Fe مشاهده می‌شوند. تصاویر FESEM مربوط به نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، پلیمر CSA PANi و نانوکامپوزیت CSA PANi-Fe در شکل (۴) نشان داده شده است. نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ کروی بوده که به

طور یکنواخت در شبکه پلیمری فشرده و متخلخل CSA PANi توزیع شده‌اند. طیف‌های جذبی نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، CSA PANi، خالص و نانوکامپوزیت CSA PANi-Fe همراه با نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ در شکل (۵) نشان داده شده است. پیک‌های جذبی نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ خالص در محدوده 200 nm - 400 nm (ناحیه فرابنفش 321 nm ، 361 nm) و در محدوده 400 nm - 800 nm (ناحیه مرئی 528 nm ، 549 nm ، 844 nm) مشاهده می‌شوند. جذب مشاهده شده در ناحیه فرابنفش به انتقال بار مستقیم $\text{O}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} (3d) \rightarrow 2p$ و جذب مشاهده شده در ناحیه مرئی به انتقال بار غیرمستقیم $3d \rightarrow 3d \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ مربوط می‌شوند. در طیف جذبی نانوکامپوزیت CSA PANi-Fe، پیک‌های جذبی مربوط به انتقالات $\pi-\pi$ بنزونییدی، پلارن- π^* ، پلارن CSA PANi و انتقالات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ مشاهده می‌شوند. گاف انرژی ترکیبات با استفاده از رابطه تائوک^۱ $(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n$ محاسبه شده است. در این رابطه، α ضریب جذب، $h\nu$ انرژی تحریک، A ضریب تناسب، E_g گاف انرژی بوده و n پارامتری است که به ماهیت انتقالات نیم‌رسانا بستگی دارد. مقدار n برای انتقالات مستقیم مجاز ۰/۵، برای انتقالات مستقیم غیرمجاز ۱/۵، برای انتقالات غیرمستقیم مجاز ۲ و برای انتقالات غیرمستقیم غیرمجاز ۳ می‌باشد.

گاف انرژی محاسبه شده همراه با طول موج‌های جذبی در جدول (۱) ارائه شده است. مطابق جدول (۱) مشاهده می‌شود که گاف انرژی نانوکامپوزیت CSA PANi-Fe (2.46 eV) و 2.46 eV (کوچکتر از نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ خالص (2.46 eV) و CSA PANi خالص (2.43 eV) است. بنابراین پاسخ نوری و قابلیت جذب نور نانوکامپوزیت CSA PANi-Fe بزرگتر از ترکیبات خالص است.

روش مات-شاتکی^۳ (MS) یکی از پرکاربردترین روشهای الکتروشیمیایی جهت بررسی رفتار مواد نیم‌رسانا در تماس با الکترولیت می‌باشد. وقتی یک نیم‌رسانا در تماس با

^۳ - Mott-Schottky^۱ - Tauc^۲ - Absorption Coefficient

الکترولیت قرار می گیرد، به دلیل وجود اختلاف پتانسیل مابین تراز فرمی نیم رسانا و محلول الکترولیت انتقال بار بین نیم رسانا و الکترولیت رخ می دهد. این انتقال بار تازمانی ادامه می یابد که تعادل الکتروشیمیایی ایجاد گردد. انتقال بار مابین فصل مشترک نیم رسانا/الکترولیت سبب به وجود آمدن ناحیه فضای بار^۱ و در نتیجه یک لایه دوگانه الکتریکی در فصل مشترک می گردد. با استفاده از معادله مات - شاتکی ($\frac{1}{C} = \frac{2}{e \epsilon_0 \epsilon_r N_D} (V - V_{FB} - \frac{k_B T}{e})$) می توان چگالی حاملین بار (N_D) را به دست آورد. در رابطه مات - شاتکی، C : ظرفیت خازنی مربوط به ناحیه فضای بار، e : بار الکترون (1.6×10^{-19} C)، ϵ_0 : ضریب گذردهی الکتریکی خلأ (8.85×10^{-12} F/m)، ϵ_r : ثابت دی الکتریک ماده نیم رسانا، N_D : چگالی حاملین بار، V : پتانسیل اعمالی، V_{FB} : پتانسیل نوار مسطح (V)، k_B : ثابت بولتزمن (1.38×10^{-23} JK⁻¹) و T دمای مطلق می باشند. مقادیر N_D را نیز می توان با استفاده از شیب قسمت خطی نمودار مات - شاتکی و رابطه ($N_D = \frac{2}{e \epsilon_0 \epsilon_r [\frac{1}{C^2} \frac{d}{dV}]}$) محاسبه کرد. شکل (۶) نمودارهای MS ($1/C^2$) بر حسب ولتاژ را برای فوتوآندهای مورد مطالعه نشان می دهد. مشاهده می گردد تمام نمودارها دارای شیب مثبت بوده و نیم رسانای نوع n می باشند. بنابراین برای استفاده به عنوان فوتوآند در حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی مناسب هستند. مقادیر N_D محاسبه شده برای فوتوآند Ti/ α -Fe₂O₃ پلیمر Ti/CSA PANi-Fe و نانوکامپوزیت Ti/CSA PANi-Fe به ترتیب برابر 2.54×10^{20} cm⁻³ و 2.67×10^{20} cm⁻³ می باشند. دانسیته بار تولید شده توسط فوتوآند Ti/CSA PANi-Fe بزرگتر از دو فوتوآند دیگر بوده و بنابراین عملکرد آن در مقایسه با Ti/CSA PANi و Ti/ α -Fe₂O₃ برای حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی فولاد نرم بهتر می باشد. نمودارهای تافل مربوط به فولاد نرم بدون اتصال و متصل به فوتوآندهای مورد مطالعه تحت تابش نور

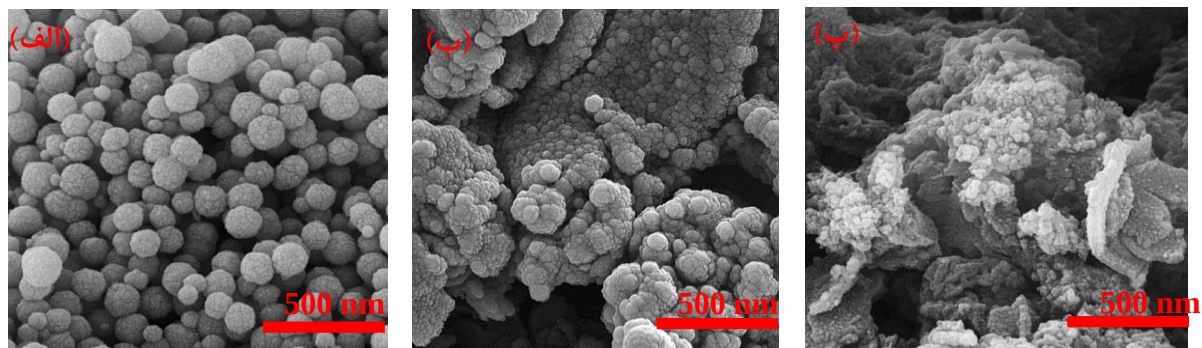
در شکل (۷) نشان داده شده است. مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr})، دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، شیب آندی (β_a)، شیب کاتدی (β_c) و سرعت خوردگی فلز در جدول (۲) گزارش شده است. ملاحظه می شود که پتانسیل خوردگی فولاد نرم در حالت اتصال به هر سه فوتوآند منفی تر شده و نشان دهنده این مطالب است که فولاد نرم در اثر اتصال به فوتوآنها تحت تابش نور تحت حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی قرار می گیرد. میزان کاهش پتانسیل خوردگی فولاد نرم به هنگام اتصال به فوتوآند Ti/CSA PANi-Fe در مقایسه با دو فوتوآند دیگر بیشتر بوده و نشان دهنده عملکرد بهتر آن در حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی است. نتایج تافل تطابق خوبی با نتایج مطالعه خواص نوری و همچنین آنالیز مات - شاتکی دارد. نانوکامپوزیت CSA PANi-Fe در مقایسه با PANi و نانوذرات α -Fe₂O₃ گاف انرژی کمتری داشته و دانسیته بار ایجاد شده توسط آن تحت تابش بیشتر است. همچنین میزان بازترکیبی الکترونها و حفره های تولید شده توسط CSA PANi-Fe کمتر بوده و میزان الکترون شارش شده به فولاد نرم بیشتر است. بنابراین عمل حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی در حضور Ti/CSA PANi-Fe بهتر انجام می گیرد.

در مورد دانسیته جریان خوردگی مشاهده می شود که مقدار آن در مورد Ti/ α -Fe₂O₃ و Ti/CSA PANi افزایش یافته است که دلیل آن انجام واکنش های الکتروشیمیایی در سطح فوتوآند تحت تابش نور بوده که سبب قطبی شدن آن می گردد. در حالیکه مقدار i_{corr} در مورد Ti/CSA PANi-Fe کاهش یافته است که حاکی از تفکیک مناسب الکترونها و حفره های تولید شده تحت تابش نور، شارش مناسب الکترونها به سطح فولاد نرم و انجام حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی آن است. به منظور بررسی بیشتر عملکرد

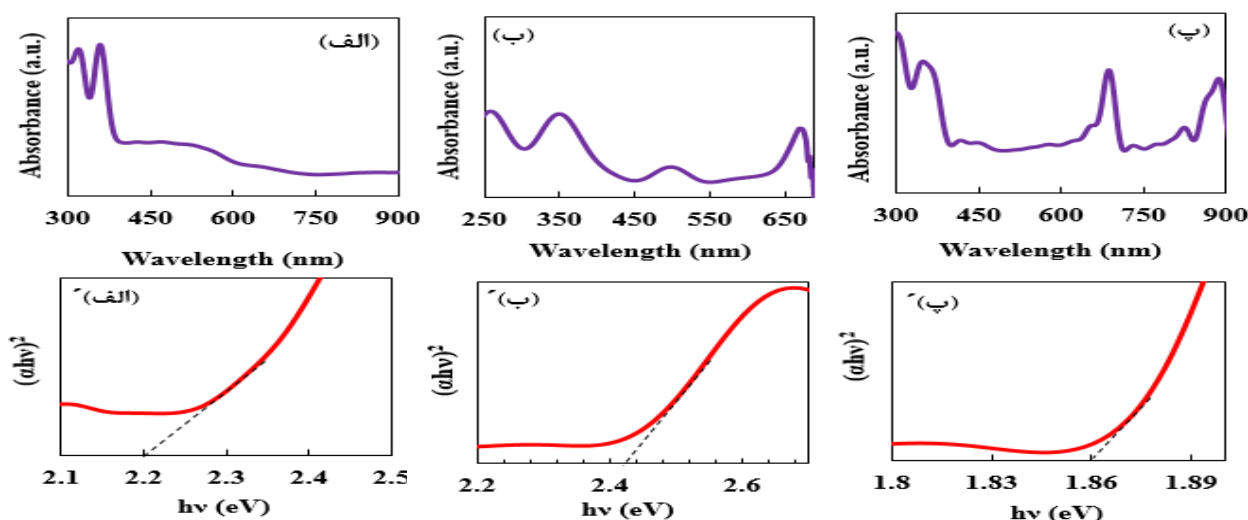
¹ - Space charge region

ملاحظه می گردد که مقاومت انتقال بار در فصل مشترک الکتروود/الکترولیت تحت تابش نور برای فوتوآند Ti/CSA PANI-Fe برابر $578/6 \Omega \text{cm}^2$ بوده که در مقایسه با $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($874/9 \Omega \text{cm}^2$)، Ti/CSA PANi ($693/4 \Omega \text{cm}^2$) و فولاد نرم بدون اتصال ($2326 \Omega \text{cm}^2$) کمتر است. ترکیب CSA PANi و نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، تشکیل اتصال ناهمگن نوع II داده و سبب کاهش مقاومت انتقال بار در مقایسه با CSA PANi خالص و نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ خالص می گردد. بنابراین تفکیک الکترون ها و حفره ها در فصل مشترک الکتروود و محلول به طور مؤثرتری انجام یافته و میزان بازترکیبی آنها کاهش می یابد. در نتیجه الکترونهای آزاد بیشتری از طریق سیم اتصال دهنده خارجی به سطح فولاد نرم شارش کرده و سبب حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی آن می شود.

حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی فوتوآندهای تهیه شده، آنالیز طیف سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) تحت تابش نور انجام یافته است. منحنی های نایکویست دست آمده در شکل (۸) نشان داده شده است. داده های EIS با استفاده از مدار معادل تک ثابت زمانی نشان داده شده در شکل (۸) و نرم افزار Zview برازش شده است. در مدار معادل، R_s مقاومت الکترولیت (Ω)، R_{ct} مقاومت انتقال بار (Ωcm^2) و CPE_{dl} عنصر فاز ثابت لایه دوگانه الکتریکی ($F \text{cm}^{-2}$)² می باشد. به دلیل انحراف رفتار عنصر خازنی از خازن ایده آل، عنصر فاز ثابت به جای C به کار رفته است. برای به دست آوردن مقادیر CPE_{dl} از رابطه $CPE_{dl} = \frac{1}{R_{ct}} \frac{(R_{ct} \times Y_0)^{\alpha}}{Y_0}$ استفاده شده است. در این رابطه، Y_0 و α اجزای CPE می باشند. Y_0 ($\Omega^{-1} \text{cm}^{-2} \text{S}^{\alpha}$) ادمیتانس بوده و α پارامتری بدون بعد است ($0 \leq \alpha \leq 1$). پارامترهای EIS به دست آمده در جدول (۳) گزارش شده است.



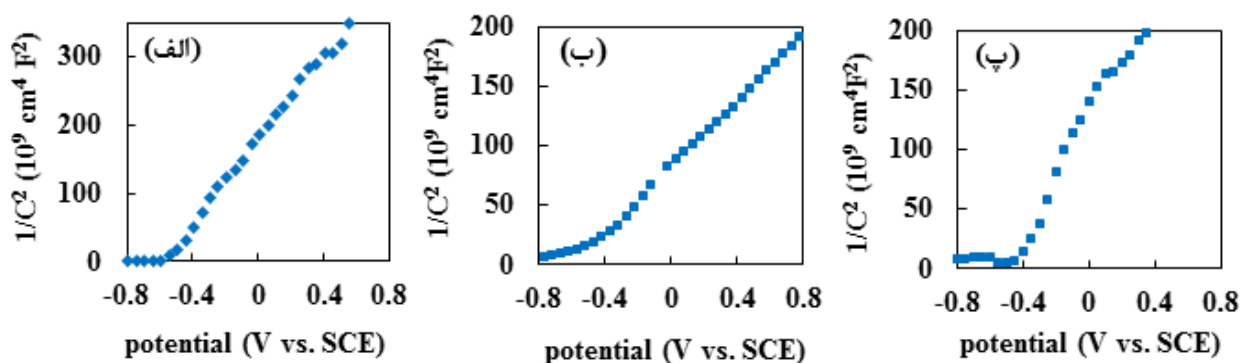
شکل ۴. تصاویر FESEM مربوط به (الف) نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ب) پلیمر PANi CSA (پ) نانوکامپوزیت CSA PANi-Fe.



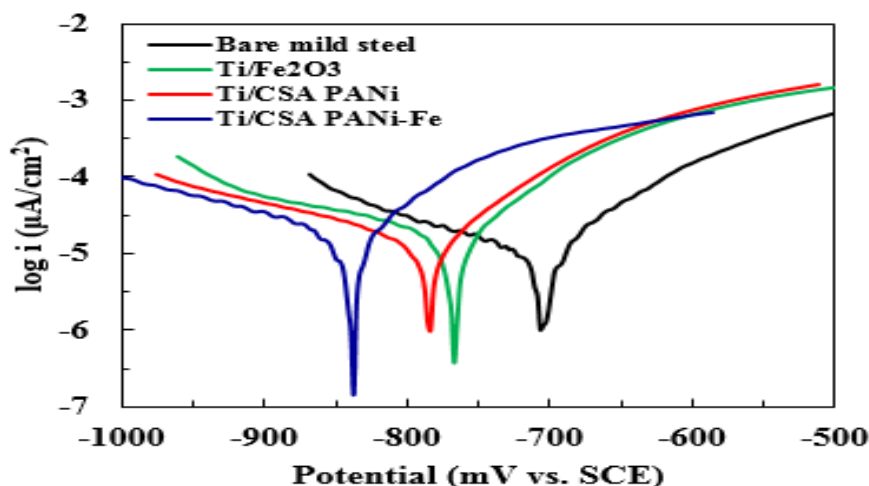
شکل ۵. طیف‌های جذبی همراه با نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب $h\nu$ مربوط به (الف و الف') نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ و (ب و ب') پلیمر CSA PANi (پ و پ') نانوکامپوزیت CSA PANi-Fe.

جدول ۱. گاف انرژی محاسبه شده همراه با طول موج‌های جذبی برای نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، CSA PANi خالص و نانوکامپوزیت CSA PANi-Fe.

ترکیب	طول موج جذبی (nm)	گاف انرژی (eV)
نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	۸۴۴، ۶۵۹، ۵۲۸، ۳۶۱، ۳۲۱	۲/۲
CSA PANi	۶۷۲، ۴۶۵، ۳۶۲	۲/۴۳
CSA PANi-Fe	۸۲۶، ۶۹۰، ۶۶۰، ۵۷۹، ۴۶۸، ۳۵۲، ۳۰۳	۱/۸۶



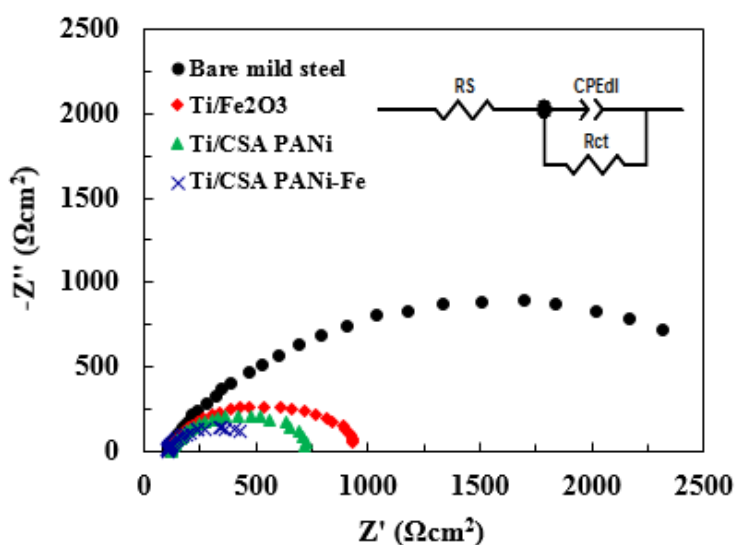
شکل ۶. نمودارهای MS مربوط به فوتوآندهای (الف) $\text{Ti}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (ب) $\text{Ti}/\text{CSA PANi}$ (پ) $\text{Ti}/\text{CSA PANi-Fe}$.



شکل ۷. نمودارهای تافل مربوط به فولاد نرم بدون اتصال (نمودار مشکی) و متصل به فوتوآندهای $\text{Ti}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، Ti/CSA و $\text{Ti}/\text{CSA PANi-Fe}$ تحت تابش نور.

جدول ۲. مقادیر پتانسیل خوردگی (E_{corr})، دانسیته جریان خوردگی (i_{corr})، شیب آنودی (β_a)، شیب کاتدی (β_c) و سرعت خوردگی فولاد نرم

فوتوآند	E_{corr} (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	β_a (mV/decay)	β_c (mV/decay)	Corrosion Rate ($\mu\text{m}/\text{Y}$)
Bare mild steel	-۷۰۶	۴۵/۳۱	۱۷۳	-۳۴۴	۵۵۸/۱۷
$\text{Ti}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	-۷۶۶	۴۷/۷۲	۱۴۲	-۳۲۰	۵۲۹/۸۴
$\text{Ti}/\text{CSA PANi}$	-۷۸۷	۸۶/۰۸	۱۳۶	-۱۹۶	۱۳۷/۴۱
$\text{Ti}/\text{CSA PANi-Fe}$	-۸۴۲	۱۰/۴۵	۶۱/۷	-۱۷۲	۱۲۰/۲۶



شکل ۸. منحنی‌های نایکوئیست مربوط به فولاد نرم بدون اتصال (نمودار مشکی) و متصل به فوتوآندهای $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، $\text{Ti}/\text{CSA PANi}$ و $\text{Ti}/\text{CSA PANi-Fe}$ تحت تابش نور.

نتیجه گیری

در این پروژه، فوتوآندهای $\text{Ti}/\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، $\text{Ti}/\text{CSA PANi}$ و $\text{Ti}/\text{CSA PANi-Fe}$ به ترتیب از طریق پوشش دهی خمیر نانوذرات $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ، CSA PANi و نانوکامپوزیت CSA PANi-Fe روی بسترهای تیتانیومی با روش دکتر بلید تهیه شده و رفتار آن‌ها در حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی با استفاده از پلاریزاسیون Tafel و EIS بررسی شده است. سنتز ترکیبات CSA PANi و CSA PANi-Fe از طریق پلیمریزاسیون اکسایشی در جا در محیط آبی انجام شده است. نتایج به دست آمده نشان دادند که میزان پتانسیل خوردگی و همچنین سرعت خورده شدن فولاد نرم در اثر اتصال به هر سه فوتوآند تحت تابش با نور کاهش یافته که حاکی از حفاظت فوتوکاتدی مؤثر آن می‌باشد. سرعت خوردگی فولاد نرم در حالت اتصال به فوتوآند $\text{Ti}/\text{CSA PANi-Fe}$ برابر $\mu\text{m}/\text{Y}$ $120/26$ بوده که به ترتیب $4/64$ ، $4/41$ و $1/14$ برابر کمتر از فولاد نرم بدون اتصال به فوتوآند $(558/17 \mu\text{m}/\text{Y})$ ، اتصال به $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ $(529/84 \mu\text{m}/\text{Y})$ و اتصال به $\text{Ti}/\text{CSA PANi}$ $(137/41 \mu\text{m}/\text{Y})$ است. همچنین مقاومت انتقال بار فوتوآند $\text{Ti}/\text{CSA PANi-Fe}$ کمتر از دو فوتوآند دیگر بوده که نشان‌دهنده تفکیک مؤثر الکترونها و حفره‌های تولید شده و کاهش میزان بازترکیبی آنها می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فوتوآند $\text{Ti}/\text{CSA PANi-Fe}$ به عنوان نیم‌رسانای نوع n گزینه بسیار مناسب و مقرون به صرفه برای حفاظت کاتدی فولاد نرم به صورت فوتوالکتروشیمیایی بدون ایجاد آلودگی محیط زیستی و با استفاده از نور خورشید به عنوان منبع انرژی پاک، تجدیدپذیر و در دسترس است.

مراجع

- [1] M. G. Hosseini, P. Yardani Sefidi, Electrochemical impedance spectroscopy evaluation on the protective properties of epoxy/DBSA doped polyaniline-TiO₂ nanocomposite coated mild steel under cathodic polarization, Surface and Coatings Technology, Vol. 331, 2017, Pp. 66-76.
- [2] R. Najjar, S. A. Katourani, M. G. Hosseini, Self-healing and corrosion protection performance of organic polysulfide@urea-formaldehyde resin core-shell nanoparticles in epoxy/PANI/ZnO nanocomposite coatings on anodized aluminum alloy, Progress in Organic Coatings, Vol. 124, 2018, Pp. 110-121.
- [3] J. Cui, Y. Pei, Enhanced photocathodic protection performance of Fe₂O₃/TiO₂ heterojunction for carbon steel under simulated solar light, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 779, 2019, Pp.183-192.
- [4] B. Qian, H. Dai, S. Tang and Z. Song, Enhanced photocathodic protection performance of graphene quantum dots sensitized TiO₂ nanotube arrays for 304 stainless steel, Optik, Vol. 178, 2019, Pp. 128-134.
- [5] M. M. Momeni, M. Motalebian, Chromium-doped titanium oxide nanotubes grown via one-step anodization for efficient photocathodic protection of stainless steel, Surface and Coatings Technology, Vol. 420, 2021, Pp. 127304-127315.
- [6] Y. Bu, J. Ao, A review on photoelectrochemical cathodic protection semiconductor thin films for metals, Green Energy and Environment, Vol. 2, 2017, Pp. 331-362.

- [7] S. Guo , L. Chi , T. Zhao , Y. Nan , X. Sun , Y. Huang , B. Hou , X. Wang , Construction of MOF/TiO₂ nanocomposites with efficient visible-light-driven photocathodic protection, Journal of Electroanalytical Chemistry, Vol. 880, 2021, Pp. 114915-114926.
- [8] J. Xue, J. Gao, Q. Shen, Q. Li, X. Liu, H. Jia, Y. Wu, Performance of photocatalytic cathodic protection of 20 steel by α -Fe₂O₃/TiO₂ system Surface and Coatings Technology, Vol. 385, 2020, Pp. 125445-125456.
- [9] D. Xu, Y. Liu, Y. Liu, F. Chen, Ch. Zhang, B. Liu, A review on recent progress in the development of photoelectrodes for photocathodic protection: Design, properties, and prospects, Materials and Design, Vol. 197, 2021, Pp. 109235-109255.
- [10] [10] S. Cui, X. Yin, Q. Yu, Y. Liu, D. Wang, F. Zhou, Polypyrrole nanowire/TiO₂ nanotube nanocomposites as photoanodes for photocathodic protection of Ti substrate and 304 stainless steel under visible light, Corrosion Science, Vol.98, 2015, Pp. 471–477.
- [11] Š. Kavecký, P. Štefánik, K. Iždinský, Š. Nagy, P. Šebo, N. Beronská, A. Opálek, Erosion resistance of copper / alumina composite, Kovove Material, Vol. 53, 2015, Pp. 463–470.

