

تأثیر پایدار کننده مس بر روی خواص الکتروکاتالیتیکی پوشش های نانوساختار مخلوط اکسیدی دو تایی TiO_2/RuO_2 بر روی تیتانیوم

ایمان پولادوند^{۱*}، علی تلخابی^۲، علیرضا اسماعیلی^۳

۱- دکتری مهندسی مواد- متالورژی صنعتی، شرکت مهندسین مشاور مونکو ایران

۲- مهندسی مکانیک، شرکت مهندسین مشاور مونکو ایران

۳- مهندسی جوش، شرکت مهندسین مشاور مونکو ایران

*Pouladvand.iman@monencogroup.com

ارسال: تیر ماه ۹۹ پذیرش: مرداد ماه ۹۹

چکیده

الکترودهای فعال شده با مخلوط اکسیدهای فلزی، دارای کاربردهای فراوانی در واحدهای تولید کلر، اکسیژن و همچنین حفاظت کاتدی هستند. پایداری ابعادی، وزن کم به ازای واحد سطح و چگالی جریان آندی بالا از جمله مزایای این الکترودها است. در این الکترودها، تیتانیم به علت قیمت مناسب، پایداری مکانیکی و شیمیایی و همچنین فعالیت الکتروکاتالیست خوب به عنوان زیرلایه استفاده می شود. زیرلایه بدون پوشش به سرعت اکسید شده و نمی تواند نقش خود را ایفا کند. لذا استفاده از پوشش الکتروکاتالیست مخلوطی از اکسیدهای فلزی نجیب از جمله RuO_2 و IrO_2 بر روی این الکترودها ضروری است.

در این تحقیق هدف بررسی اثر پایدارکننده SnO_2 بر روی خواص الکتروکاتالیستی پوشش اکسیدی نانوساختار TiO_2-RuO_2 است. به این منظور ابتدا جهت تعیین نسبت اختلاط مناسب پوشش ها، توسط روش سل-ژل پوشش های TiO_2-RuO_2 با نسبت های مولی مختلف بر روی زیرلایه تیتانیم ایجاد و مورد بررسی قرار گرفتند. پس از دستیابی به نسبت اختلاط بهینه در پوشش های فوق، اثر پایدارکننده های SnO_2 بر روی خواص پوشش TiO_2-RuO_2 مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی مورفولوژی و توپوگرافی پوشش ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و جهت بررسی ترکیب شیمیایی پوشش ها از آنالیز تفکیک انرژی (EDS) استفاده شد. همچنین به منظور بررسی رفتار خوردگی و خواص الکتروکاتالیستی پوشش ها، آزمون های پلاریزاسیون، ولتامتری چرخه ای و آزمون خوردگی تسریع شده (AST) در محلول NaCl انجام شد.

نتایج نشان داد که ریزساختار تمامی پوشش ها دارای ساختاری شبیه گل خشک ترک دار بوده که نسبت مولی اکسیدها در پوشش، بر روی مورفولوژی و همچنین ریزترک های ایجاد شده موثر است. از نظر خواص خوردگی و رفتار الکتروکاتالیستی، نسبت اختلاط (مولی) بهینه پوشش ها، $TiO_2(70\%)-RuO_2(30\%)$ به دست آمد. بررسی ها نشان داد که افزودن پایدارکننده SnO_2 در مقدار مشخصی به پوشش ها، منجر به بهبود پایداری و رفتار خوردگی پوشش ها شده است به طوری که نسبت اختلاط بهینه پوشش ها، $TiO_2(70\%)-RuO_2(20\%)-SnO_2(10\%)$ تعیین شد. همچنین مشاهده شد که در محلول NaCl، پوشش $TiO_2(70\%)-RuO_2(20\%)-SnO_2(10\%)$ نسبت به بقیه پوشش ها دارای بالاترین پایداری و عمر (681 min) و کمترین پتانسیل تصاعد گاز کلر (0/50 V) و شیب تافل آندی (0/07 V/Decade) است. بنابراین خاصیت الکتروکاتالیستی این پوشش برای تصاعد گاز کلر در مقایسه با بقیه پوشش ها بالاتر است.

واژه های کلیدی: سل-ژل، پوشش اکسیدی، MMO، تیتانیم، پایدار کننده.

۱- مقدمه

برای امروزه فرآیند سل-ژل برای تولید پوشش‌های نانو ساختار مورد توجه قرار گرفته شده است. در این فرآیند امکان تولید پوشش‌های همگن با خلوص بالا وجود دارد. از طرفی با این روش می‌توان هر اکسیدی را در ابعاد نانو ایجاد کرد. کنترل ریزساختار و مورفولوژی ذرات و امکان ایجاد لایه‌های چند جزئی و دمای پایین تر فرآیند نیز از دیگر دلایل کاربرد این فرآیند برای پوشش‌دهی است. آندهای فعال شده با مخلوط اکسیدهای فلزی^۱ دارای کاربرد در صنایع مختلف هستند. در واقع آن‌ها بخشی از آندهای پایدار از نظر ابعادی^۲ با پوشش اکسیدی هستند [۱]. پایداری ابعادی، وزن کم به ازای واحد سطح آند، چگالی جریان آندی بالا، بازده جریان بالا و کاهش هزینه‌های انجام فرآیند سل-ژل از مزایای این آندها نسبت به سایر آندها است. زیرلایه‌های مورد استفاده برای این آندها می‌تواند از جنس تیتانیم، تانتالیم، نایوبیم، زیرکونیم، تنگستن، مس، آهن و آلیاژهای آن‌ها باشد. تیتانیم در بین آندها به علت قیمت مناسب و پایداری مکانیکی و شیمیایی ارجحیت دارد. تیتانیم به عنوان زیرلایه نباید بدون پوشش باشد، زیرا به سرعت اکسید می‌شود و نمی‌تواند نقش آندی خود را به خوبی ایفا کند. لذا استفاده از پوشش الکتروکاتالیست بر روی این آندها ضروری است. استفاده از اکسیدها به جای عناصر مزایایی از قبیل مقاومت شیمیایی و الکتریکی بالاتر، چسبندگی بهتر با زیرلایه و ایجاد لایه‌های نازک تر دارد. از جمله اکسیدهای مورد استفاده در آندهایی که برای تصاعد کلر استفاده می‌شوند، می‌توان به RuO_2 ، TiO_2 ، IrO_2 و SnO_2 اشاره کرد [۲-۳].

میزان پایداری و عمر یک آند در حین کاربرد، بستگی به کارایی بدون فرسایش، خوردگی و غیرفعال شدن الکتروشیمیایی دارد. پایان عمر آند به علت کاهش فعالیت الکتروکاتالیست و در نتیجه انحلال الکتروشیمیایی اجزای پوشش، فرسایش مکانیکی یا نفوذ اکسیژن از درون پوشش به سطح زیرلایه و تشکیل لایه TiO_2 غیرهادی بین پوشش و زیرلایه است [۴]. ریزساختار این پوشش‌ها به صورت ترک‌دار است که ترک‌ها سه نقش عمده در این پوشش‌ها دارند:

- مکانی برای آزاد شدن گاز کلر
- افزایش سطح فعال و کانالی برای ورود اکسیژن
- پسیو شدن تیتانیم زیرلایه

دو نقش اول باعث افزایش کارایی و بازدهی پوشش می‌شود و عامل سوم کارایی الکتروشیمیایی پوشش‌ها را کاهش می‌دهد، ولی از آنجا که نقش عامل سوم بیش از دو عامل دیگر است، کاهش ترک‌ها و افزایش فشردگی و یکنواختی در پوشش بسیار اهمیت دارد. البته میزان ترک‌ها باید در حد بهینه باشد، طوری که هم سطح فعال باشد و هم پایداری آن حفظ شود [۲-۴]. آندهای بر پایه تیتانیم معمولاً شامل یک زیرلایه Ti پوشش داده شده توسط اکسید فلزات نجیب و ترکیب آن‌ها با اکسید تیتانیم هستند. سیستم Ti/RuO_2 به علت پایداری عالی، خواص الکتروکاتالیستی و همچنین به علت این که پوشش اکسیدی در این سیستم، از پسیواسیون Ti جلوگیری می‌کند، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۵-۷].

اولین مرحله پوشش‌دهی، برداشتن لایه اکسیدی اولیه است که معمولاً سطوح فلز تیتانیم را تا ضخامت چند نانومتر پوشانده و باعث کاهش رسانایی الکتریکی و چسبندگی بین پوشش RuO_2 با زیرلایه می‌شود. این کار معمولاً با حکاکی کردن فلز در اسید اگزالیک یا اسید فلوئوریدریک انجام می‌شود. یک ماده افزودنی اکسیدی نیز باید به پوشش اضافه شود تا علاوه بر ایجاد چسبندگی مناسب، باعث بهبود هدایت الکتریکی میان لایه‌ای، بین فلز تیتانیم و پوشش شود. ماده مزبور افزایش استحکام فیزیکی، سختی و مقاومت فرسایشی آن را نیز تامین می‌کند. عملیات حکاکی کردن و ماده افزودنی باید از اکسیداسیون آندی مجدد زیرلایه تیتانیم جلوگیری کند تا لایه اکسیدی - که یک لایه عایق نارسا است - تشکیل نشود. به همین علت، TiO_2 در حالت بلوری روتیل با فرمولاسیون مناسب به RuO_2 اضافه می‌شود تا با ایجاد یک فاز نیمه هادی از مخلوط RuO_2 و TiO_2 ، اهداف بالا را بدون تاثیر در خصوصیت کاتالیستی تحقق بخشد. مقدار TiO_2 می‌تواند از ۳۰ تا ۷۰ درصد مولی تغییر کند همچنین با افزودن اکسید تانتالیم (Ta_2O_5),^۱

^۱ Mixed Metal Oxides (MMO)

^۲ Dimensionally Stable Anode (DSA)

استحکام پوشش بیشتر می‌شود [۸]. پوشش می‌تواند با روش‌هایی مانند برس‌زنی^۱، غوطه‌ورسازی و اسپری کردن بر سطح الکتروند نشانده شود. از جمله مزایای الکترودهای MMO (Mixed Metal Oxide)، می‌توان به پایداری شیمیایی، مقاومت الکتریکی پایین، عمر کاری طولانی و تولید محصولات با کیفیت بهتر در فرآیندهای الکترولیز اشاره کرد. عمر این الکترودها طبق ادعای سازندگان و صنایع ۳ تا ۱۰ سال است [۹-۱۰].

در سیستم‌های کلرقلیایی، هدف اصلی تولید کلر بر روی آند است، ولی راندمان جریان کلر در اثر واکنش‌های جانبی نظیر واکنش آزاد شدن اکسیژن، اکسیداسیون آندی هیپوکلریت و تبدیل آن به کلرات و هیدرولیز کلر و واکنش با قلیا کاهش می‌یابد. این واکنش‌ها به pH بستگی دارند و معمولاً با وارد شدن قلیا به الکترولیت مجاور آند از طریق مهاجرت معکوس یون‌های هیدروکسید به یون‌های موجود در آب دریا افزایش می‌یابد. سینتیک آزاد شدن اکسیژن بستگی به طبیعت پوشش آند دارد و تحت تاثیر طراحی آند و شرایط الکترولیت قرار می‌گیرد [۱۱]. بنابراین، بازدهی پوشش آند بر مبنای پتانسیل اضافی لازم جهت آزادسازی کلر مشخص می‌شود. هرچه پتانسیل اضافی لازم برای آزاد شدن کلر پایین‌تر باشد، بازدهی پوشش بیشتر بوده و برای عملکرد سلول الکترولیز، انرژی کمتری مصرف می‌شود. در مقابل هرچه پتانسیل اضافی لازم جهت آزاد شدن اکسیژن در آند بالاتر باشد، واکنش‌های مزاحم جانبی در سلول کمتر و اتلاف انرژی نیز کمتر خواهد بود.

حضور دی‌اکسید روتنیم در پوشش آند باعث افزایش بازدهی آزاد شدن کلر و کاهش پتانسیل اضافی تصاعد کلر می‌شود [۱۱]. SnO₂ در پوشش‌های آندهای تیتانیومی دارای اثر کمک‌کننده به کاتالیست RuO₂ در جهت واکنش آزادسازی گاز اکسیژن و اکسیداسیون ترکیبات آلی است، همچنین پایداری پوشش‌های سرامیکی را افزایش می‌دهد [۱۲].

۲- بیان مسئله، نوآوری و ذکر اهداف

در این تحقیق هدف، به دلیل مزایای فراوان روش سل-ژل نظیر دمای پایین عملیات حرارتی و نیاز به تجهیزات کم، هدف بر ایجاد پوشش‌های اکسیدی TiO₂-RuO₂ و بررسی اثر پایدارکننده SnO₂ بر روی خواص الکتروکاتالیستی این پوشش‌های اکسیدی نانو ساختار گذاشته شده است. در واقع رسیدن به ساختار مطلوب با خواص بهینه از اهداف اصلی این تحقیق است.

۳- روش تحقیق

در این تحقیق به منظور ایجاد الکترودهای تیتانیومی پوشش داده شده با مخلوط اکسیدهای فلزی نانو ساختار، از ورقه تیتانیوم تجاری گرید ۲ استفاده شد که ورقه به نمونه‌هایی با ابعاد ۱/۵ × ۱۰ × ۲۰ mm برش زده شد. آماده‌سازی سطح زیرلایه یکی از پارامترهای اصلی مورد بررسی است. لذا، به منظور آماده‌سازی زیرلایه تیتانیوم، مراحل زیر به ترتیب انجام شد:

- آماده‌سازی سطح با استفاده از سنباده
- سطح زیرلایه‌های مورد آزمایش، همگی با استفاده از سنباده با شماره‌های به ترتیب ۸۰، ۲۲۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۰۰۰ آماده‌سازی و سپس توسط پودر آلومینا پولیش شدند.
- چربی‌زدایی
- جهت چربی‌گیری و زدودن همه چربی‌ها و مواد زائد روی سطح، نمونه‌ها توسط دستگاه اولتراسونیک با استن و اتانول به مدت ۱۵ دقیقه در دمای اتاق چربی‌زدایی شدند.
- اسیدشویی سطح
- برداشتن محصولات خوردگی، لایه‌های اکسیدی باقیمانده و هرگونه ذرات جامد موجود بر روی سطح، توسط اسیدشویی زیرلایه‌ها در محلول اسید کلریدریک ۵۰ درصد حجمی جوشان، به مدت ۱ دقیقه انجام شد.
- حکاکی کردن سطح

¹ Brushing

جهت حکاکی شدن سطح، از محلول اسید اگزالیک به مدت ۵ دقیقه و دمای 120°C استفاده شد.

- شستشو سطح

در نهایت زیرلایه‌ها با آب مقطر شسته و در هوا خشک شدند.

- تهیه سل پایه آبی تیتانیم: برای تهیه سل ۰/۴ مولار تیتانیم، نسبت مولی آب به تیتانیم تترا ایزوپروپوکساید $(\text{Ti}\{\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\}_4)$ ، ۱۲۲ و نسبت مولی HCl به تیتانیم تترا ایزوپروپوکساید، ۰/۵ در نظر گرفته شد. تیتانیم ایزوپروپوکساید به عنوان پیش ماده تیتانیم و HCl به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود. ابتدا مخلوط آب-اسید (37% HCl) در دمای محیط به مدت ۳۰ دقیقه همزده شد. سپس تیتانیم تترا ایزوپروپوکساید به آرامی تحت شرایط همزدن به صورت مغناطیسی، به آن اضافه شده و این همزدن به مدت ۲ ساعت ادامه یافته تا این که در نهایت یک سل شفاف حاصل شد [۱۳-۱۶].

- تهیه محلول پایه آبی روتنیم: ۱/۰۸ گرم پودر کلرید روتنیم آب‌دار در ۱۰ سی سی آب دو بار تقطیر حل شده، سپس محلول به مدت ۶ ساعت در دمای محیط توسط همزن مغناطیسی همزده شد.

در نهایت برای تهیه سل نهایی، سل‌های $\text{TiO}_2:\text{RuO}_2$ با نسبت‌های مولی ۶۰:۴۰، ۷۰:۳۰ و ۸۰:۲۰ مخلوط و به مدت ۶ ساعت در دمای محیط به صورت مغناطیسی همزده شدند. جهت پوشش دهی زیرلایه‌ها، از روش غوطه‌وری^۴ استفاده شد. در روش غوطه‌وری، زیرلایه‌ها در دمای محیط با سرعت ۵ cm/min وارد سل شده و به مدت ۳۰ ثانیه در آن غوطه‌ور و سپس با همان سرعت از آن خارج شدند. لازم به ذکر است که پوشش دهی در ۶ لایه انجام گرفت. جهت تبخیر حلال، پس از پوشش دهی، زیرلایه‌ها در دمای 90°C به مدت ۲۰ دقیقه در آون خشک شدند.

جهت تعیین دمای عملیات حرارتی بهینه پوشش‌ها، از آنالیز حرارتی TGA/DTA^۵ استفاده شد که دمای 450°C درجه سانتیگراد دمای عملیات حرارتی بدست آمد. پس از تعیین دمای عملیات حرارتی با استفاده از آنالیز حرارتی، زیرلایه‌های پوشش داده شده پس از ۶ لایه پوشش دهی، تحت دمای عملیات حرارتی بهینه به مدت ۲ ساعت و با سرعت $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ قرار گرفتند. پس از تعیین نسبت اختلاط بهینه پوشش‌های $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ ، جهت بررسی اثر پایدارکننده‌ها از SnO_2 استفاده شد. به منظور تعیین مقدار بهینه پایدارکننده‌ها، پوشش‌های $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$ ، با نسبت‌های مولی اختلاط ۷۰:۲۵:۵، ۷۰:۲۰:۱۰ و ۷۰:۱۵:۱۵ اعمال شدند.

به منظور بررسی مورفولوژی و توپوگرافی پوشش‌ها از میکروسکوپ الکترونی روبشی (FE-SEM) و جهت بررسی ترکیب شیمیایی پوشش‌ها از آنالیز تفکیک انرژی (EDS) استفاده شد. همچنین به منظور بررسی رفتار خوردگی و خواص الکتروکاتالیستی پوشش‌ها، آزمون‌های پلاریزاسیون، ولتامتری چرخه‌ای و آزمون خوردگی تسریع شده (AST) در محلول NaCl انجام شد.

۴- ارائه نتایج و بحث

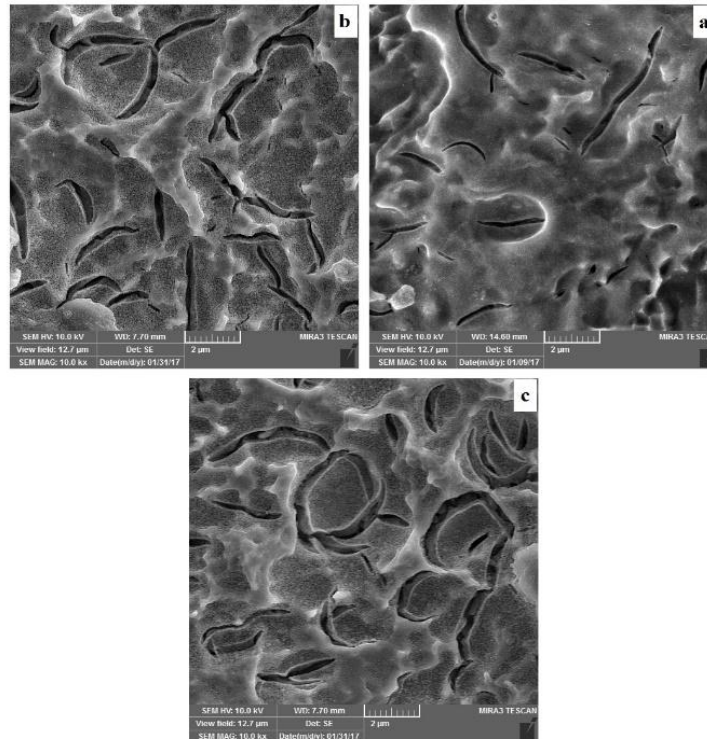
تصاویر مربوط به میکروسکوپ الکترونی روبشی پوشش اکسیدی $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ با نسبت‌های مولی مختلف در شکل ۱ مشاهده می‌شود. با بررسی تصاویر شکل ۱ دیده می‌شود، ریزساختار پوشش‌ها به صورت ترک‌دار است که نسبت مولی TiO_2 و RuO_2 بر روی مورفولوژی و همچنین ریزترک‌های ایجاد شده در پوشش موثر بوده است. در واقع ریزساختار این پوشش‌ها مشابه ساختار گل خشک ترک خورده (Cracked-Mud) است که این نوع ریزساختار از مشخصه‌های اصلی پوشش‌های MMO است. ترک‌ها در ریزساختار به علت اختلاف در ضریب انبساط حرارتی بین زیرلایه و پوشش و همچنین به دلیل خروج محصولات حاصل از تبخیر در حین عملیات حرارتی به وجود می‌آیند [۱۷-۲۱]. وجود این ترک‌ها به دلیل مهیا ساختن منبع ورود اکسیژن و الکترولیت و نیز اکسیداسیون فلز زیرلایه، می‌تواند از معایب این روش به شمار آید ولی به نوعی می‌تواند به دلیل افزایش سطح مخصوص

¹ Sol-Gel Dip Coating

² Thermo Gravimetric Analysis/Differential Thermal Analysis

پوشش‌ها، روی خواص الکتروکاتالیستی آن اثر مثبت داشته باشد و از طرفی این ریزساختار ترک‌دار، آزاد سازی گاز کلر و اکسیژن را آسان می‌کند [۲۲].

با مقایسه مورفولوژی پوشش‌ها در نسبت‌های مولی مختلف و بررسی کسر سطحی و متوسط عرض ترک‌ها (جدول ۱) مشاهده می‌شود که در پوشش $\text{TiO}_2(70\%)-\text{RuO}_2(30\%)$ (شکل (b))، توزیع ترک‌ها یکنواخت‌تر و متراکم‌تر بوده و بیشترین سطح فعال پوشش (%/۵۴/۱۰) و کمترین متوسط عرض ترک (۳۰۸ nm) مربوط به این ترکیب پوشش است. لذا از دیدگاه مورفولوژی، این پوشش بهینه ارزیابی می‌شود. نتایج آنالیز عنصری پوشش با نسبت‌های مولی مختلف در جدول ۱ ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، عناصر تیتانیوم و روتنیم در تمامی پوشش‌ها حضور دارند. همچنین حضور اکسیژن در پوشش‌ها توسط آنالیز عنصری تایید می‌شود که بیان‌کننده احتمال تشکیل اکسیدهای تیتانیوم و روتنیم در ترکیب فازی پوشش‌ها است.



شکل ۱- تصاویر FE-SEM از سطح تیتانیوم پوشش داده شده با (a) $\text{TiO}_2(80\%)-\text{RuO}_2(20\%)$ ، (b) $\text{TiO}_2(70\%)-\text{RuO}_2(30\%)$ و (c) $\text{TiO}_2(60\%)-\text{RuO}_2(40\%)$

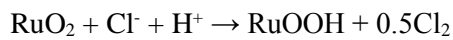
جدول ۱- کسر سطحی و متوسط عرض ترک پوشش‌های شکل ۱

متوسط عرض ترک nm	کسر سطحی ترک (%)	نمونه $\text{TiO}_2:\text{RuO}_2$
۳۱۶	۳/۵۲	۸۰:۲۰
۳۰۸	۱۰/۵۴	۷۰:۳۰
۳۵۴	۹/۰۳	۶۰:۴۰

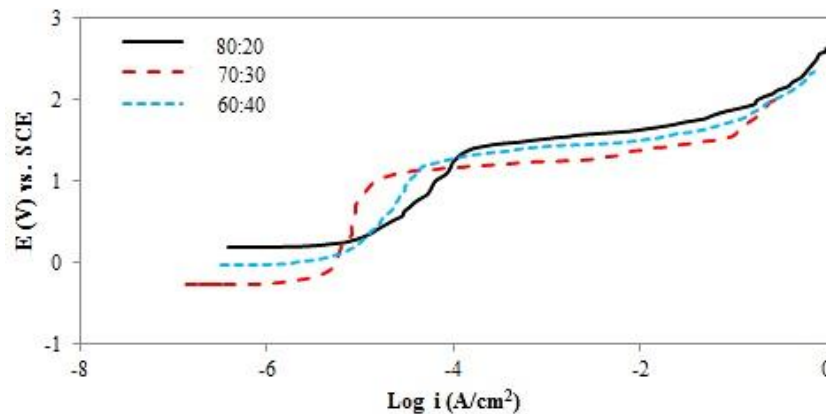
جدول ۲- نتایج آنالیز EDS پوشش‌های شکل ۱

O	Ru	Ti	نمونه $\text{TiO}_2:\text{RuO}_2$
۴۲/۷۲	۷/۹۲	۴۹/۳۶	۸۰:۲۰
۴۵/۰۳	۱۵/۱۶	۳۹/۸۱	۷۰:۳۰
۴۲/۵۵	۱۶/۴۲	۴۱/۰۳	۶۰:۴۰

بررسی‌ها نشان داده است که وجود RuO_2 در لایه پوشش خواص مناسبی را برای آزاد شدن گاز کلر فراهم می‌کند و عمر و مقاومت به خوردگی زیرلایه‌های تیتانیومی با پوشش $\text{RuO}_2\text{-TiO}_2$ را افزایش می‌دهد [۱۸ و ۲۱]. واکنش آزاد شدن گاز کلر بر روی این نوع پوشش‌ها تحت واکنش‌های الکتروشیمیایی و شیمیایی زیر انجام می‌شود [۲۳]:



در شکل ۲ نمودارهای پلاریزاسیون پوشش‌های اکسیدی $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ با نسبت‌های مولی مختلف در محلول ۰/۵ مولار NaCl و در جدول ۳ نتایج محاسبات پتانسیل تصاعد گاز کلر و شیب تافل از روی بخشی از منحنی‌ها که در آن شدت جریان به شدت افزایش یافته مشاهده می‌شود. بررسی منحنی‌های شکل ۳ نشان می‌دهد که در پوشش $\text{TiO}_2(70\%)\text{-RuO}_2(30\%)$ ، پتانسیل برای آزاد سازی گاز کلر به $1/04 \text{ V}$ کاهش می‌یابد (جدول ۳)، بنابراین پوشش $\text{TiO}_2(70\%)\text{-RuO}_2(30\%)$ دارای فعالیت بالاتری برای آزاد سازی گاز کلر نسبت به دو پوشش دیگر است. به طور کلی هر چه شیب تافل کمتر باشد، واکنش آزاد سازی گاز کلر یا اکسیژن با سرعت بیشتری بر روی سطح پوشش اتفاق می‌افتد. در واقع پوشش‌های بر پایه روتینیم، پتانسیل اضافی آزاد سازی گاز کلر کمتری از خود نشان می‌دهند، لذا این پوشش‌ها بازده جریان بالاتری برای تولید گاز کلر دارند. همچنین با انحلال تدریجی پوشش نمونه‌های تیتانیومی پوشش‌دار، زنجیره‌های هدایت الکتریکی موجود در پوشش آن‌ها گسیختگی بیشتری از همدیگر یافته و رفتاری شبیه به تیتانیم بدون پوشش که لایه اکسیدی عایقی بر روی سطح خود تشکیل می‌دهد، پیدا می‌کند [۲۲-۲۴، ۲۶-۲۹].



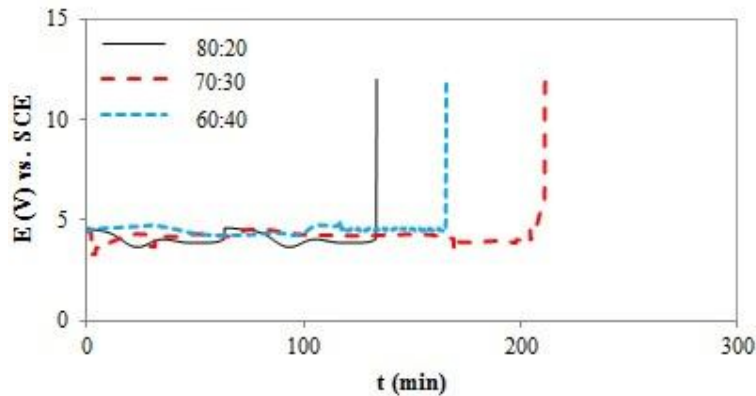
شکل ۲- منحنی‌های پلاریزاسیون آندی از سطح تیتانیم پوشش داده شده با $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ با نسبت‌های مولی مختلف در محلول ۰/۵ M NaCl

جدول ۳- مشخصات منحنی‌های پلاریزاسیون شکل ۲

B_a (V/decade)	E_{Cl_2} (V) vs. SCE	نمونه $\text{TiO}_2\text{:RuO}_2$
۰/۲۰	۱/۴۲	۸۰:۲۰
۰/۱۳	۱/۰۴	۷۰:۳۰
۰/۱۹	۱/۲۱	۶۰:۴۰

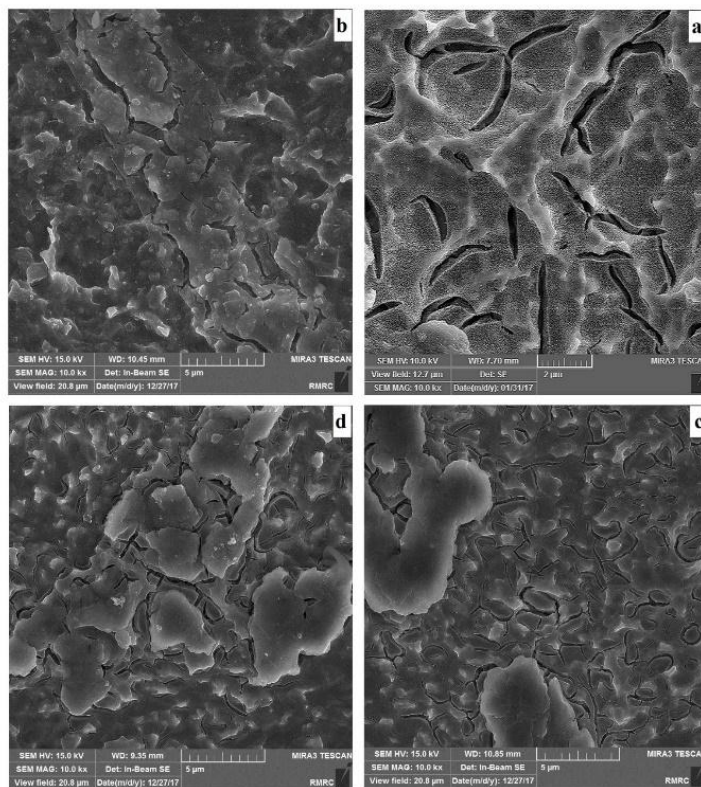
جهت تعیین میزان پایداری الکترودها از منحنی پتانسیل بر حسب زمان (منحنی طول عمر) استفاده می‌شود، به این صورت که در یک محلول رقیق نمک طعام، چگالی جریان ثابتی اعمال می‌شود. زمانی که در آن پتانسیل به طور ناگهانی و به شدت افزایش می‌یابد، عمر پوشش را نشان می‌دهد (استاندارد (NACE TM 0108-2012)). این پوشش‌ها پس از مدت زمان مشخصی فعالیت الکتروشیمیایی خود را از دست می‌دهند که با افزایش شدید پتانسیل نسبت به زمان مشخص می‌شود. در حقیقت کاهش فعالیت این نوع پوشش‌ها به دلیل اکسیداسیون RuO_2 به RuO_3 و بنابراین انحلال جزئی از لایه فعال است. در اثر اکسیداسیون، یک لایه اکسیدی غیر هادی در فصل مشترک پوشش و تیتانیم ایجاد می‌شود که منجر به از بین رفتن فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروود و در نتیجه افزایش پتانسیل می‌شود [۲۲]. شکل ۳-۴، عمر پوشش‌های اکسیدی $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ با نسبت‌های مولی مختلف را در محلول

NaCl نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود در $\text{TiO}_2(70\%)\text{-RuO}_2(30\%)$ بیشترین پایداری و عمر برای پوشش اکسیدی به دست آمده است. بنابراین می‌توان چنین نتیجه‌گیری کرد که هر چه سطح فعال پوشش بیشتر باشد به علت افزایش آزاد سازی گاز کلر و هر چه ترک‌ها متراکم‌تر باشند به دلیل نفوذ سخت‌تر الکترولیت و گاز اکسیژن به زیرلایه و غیر هادی نمودن آن، عمر الکترودها بیشتر است. پس کاهش ترک‌ها و افزایش فشردگی و یکنواختی در پوشش بسیار اهمیت دارد. البته میزان ترک‌ها باید در حد بهینه باشد طوری که هم سطح فعال باشد و هم پایداری آن حفظ شود [۳۰-۳۱]. مطابق با جدول ۳، پوشش $\text{TiO}_2(70\%)\text{-RuO}_2(30\%)$ بیشترین سطح فعال با کمترین عرض ترک‌ها را نسبت به دو ترکیب دیگر پوشش دارد.



شکل ۳- منحنی‌های طول عمر پوشش $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2$ با نسبت‌های مولی مختلف در محلول 0.5 M NaCl

تصاویر FE-SEM پوشش‌های اکسیدی $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$ با نسبت‌های مولی مختلف در شکل ۴ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می‌شود مورفولوژی سطح پوشش با نسبت مولی اکسیدها در ارتباط است. مورفولوژی همه پوشش‌ها مانند گل رس خشک شده و ترک خورده است. حذف حلال و اختلاف ضریب انبساط حرارتی اکسیدهای تشکیل شده و زیرلایه از دلایل تشکیل این ترک‌ها است. با توجه به نقش ترک‌ها در ایجاد شرایط مساعد برای پسیو شدن زیرلایه و تشکیل لایه عایق TiO_2 ، هر چه مورفولوژی پوشش یکنواخت‌تر و با ترک‌های باریک‌تر باشد مناسب‌تر است. با مقایسه تصاویر شکل ۴ مشاهده می‌شود که افزودن قلع به پوشش منجر به کم شدن پهنای ترک‌ها در پوشش می‌شود. همانطور که از جدول ۴ نیز مشخص است، با افزایش قلع تا ۱۰ درصد مولی در ترکیب پوشش، متوسط عرض ترک‌ها کاهش یافته و سطح فعال به علت افزایش کسر سطحی ترک بیشتر شده است در حالی که افزایش بیشتر قلع منجر به کاهش کسر سطحی ترک و افزایش متوسط عرض ترک می‌شود. بنابراین یکنواخت‌ترین حالت توزیع ترک‌ها با پهنای کمتر، کسر سطحی ترک بیشتر و میزان سطح آگلومره شده پایین‌تر در پوشش $\text{TiO}_2(70\%)\text{-RuO}_2(20\%)\text{-SnO}_2(10\%)$ (شکل ۴ (c)) ایجاد شده است. همچنین نتایج آنالیز EDS پوشش‌ها (جدول ۵) حضور اجزای اصلی (تیتانیوم، روتنیم، قلع و اکسیژن) در پوشش‌ها را تایید می‌کند.



شکل ۴ - تصاویر FE-SEM از سطح تیتانیم پوشش داده شده با (a) $\text{TiO}_2(70\%)\text{-RuO}_2(30\%)$ ، (b) $\text{TiO}_2(70\%)\text{-RuO}_2(25\%)$ ، (c) $\text{TiO}_2(70\%)\text{-RuO}_2(20\%)\text{-SnO}_2(10\%)$ ، (d) $\text{TiO}_2(70\%)\text{-RuO}_2(15\%)\text{-SnO}_2(15\%)$ ، $\text{SnO}_2(5\%)$

جدول ۴ - کسر سطحی و متوسط عرض ترک پوشش های شکل ۴

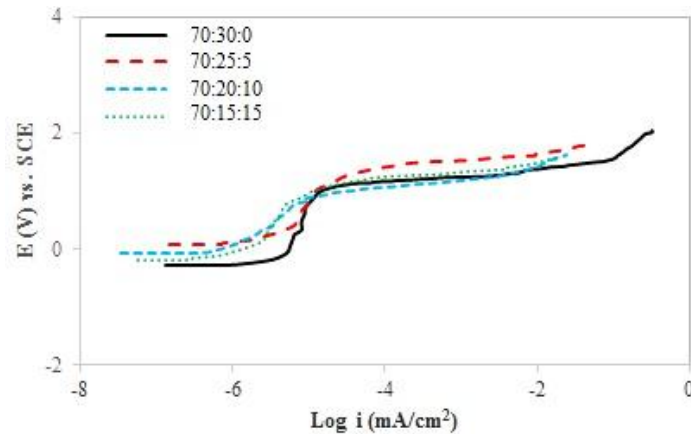
متوسط عرض ترک nm	کسر سطحی ترک (%)	نمونه $\text{TiO}_2:\text{RuO}_2:\text{SnO}_2$
۳۰۸	۱۰/۵۴	۷۰:۳۰:۰
۲۵۴	۲/۳۹	۷۰:۲۵:۵
۲۴۲	۱۱/۳۶	۷۰:۲۰:۱۰
۲۶۸	۹/۹۴	۷۰:۱۵:۱۵

جدول ۵- نتایج آنالیز EDS پوشش های شکل ۴

O	Sn	Ru	Ti	نمونه $\text{TiO}_2:\text{RuO}_2:\text{SnO}_2$
۴۵/۰۳	-	۱۵/۱۶	۳۹/۸۱	۷۰:۳۰:۰
۳۷/۳۲	۵/۰۸	۱۹/۴۵	۳۸/۱۵	۷۰:۲۵:۵
۳۳/۱۱	۱۰/۵۳	۱۷/۶۰	۳۸/۷۶	۷۰:۲۰:۱۰
۳۳/۹۴	۱۳/۵۶	۱۴/۸۱	۳۷/۶۹	۷۰:۱۵:۱۵

مقایسه منحنی های به دست آمده در شکل ۵ نشان می دهد که تغییر ترکیب شیمیایی پوشش، تاثیر مشخصی بر رفتار خوردگی پوشش دارد و این موضوع در حالی است که پوشش $\text{TiO}_2(70\%)\text{-RuO}_2(20\%)\text{-SnO}_2(10\%)$ مقاومت به خوردگی بالاتری را نشان می دهد و همچنین مشخص است که منحنی این پوشش دارای چگالی جریان خوردگی کمتری نسبت به سایر منحنی های شکل ۵ است. کاهش چگالی جریان خوردگی ناشی از ایجاد سد مکانیکی توسط پوشش است، به گونه ای که از تماس زیرلایه فلزی با محلول NaCl جلوگیری می کند. ولی همان گونه که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده شد (شکل ۴)، پوشش ها

دارای ریزترک در سطح پوشش هستند، به گونه‌ای که از کارایی پوشش به عنوان سد مکانیکی می‌کاهد. به همین دلیل است که تراکم و یکنواختی پوشش از اهمیت بالایی برخوردار است. با توجه به مشخصات منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌های TiO_2 - RuO_2 - SnO_2 با نسبت‌های مولی مختلف (جدول ۶)، پوشش $\text{TiO}_2(70\%)\text{-RuO}_2(20\%)\text{-SnO}_2(10\%)$ ، کمترین پتانسیل تصاعد گاز کلر و شیب تافل را نشان می‌دهد. در نتیجه، بر روی این پوشش، گاز کلر سریعتر و با سرعت بیشتری نسبت به دو پوشش دیگر آزاد می‌شود. بنابراین این پوشش از نظر رفتار خوردگی و الکتروکاتالیستی نسبت به بقیه پوشش‌ها بهینه‌تر است.

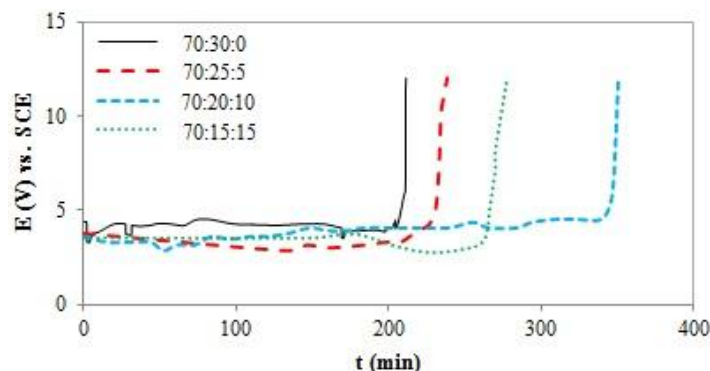


شکل ۵- منحنی‌های پلاریزاسیون آندی از سطح تیتانیم پوشش داده شده با $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$ با نسبت‌های مولی مختلف در محلول 0.5 M NaCl

جدول ۶- مشخصات منحنی‌های پلاریزاسیون شکل ۵

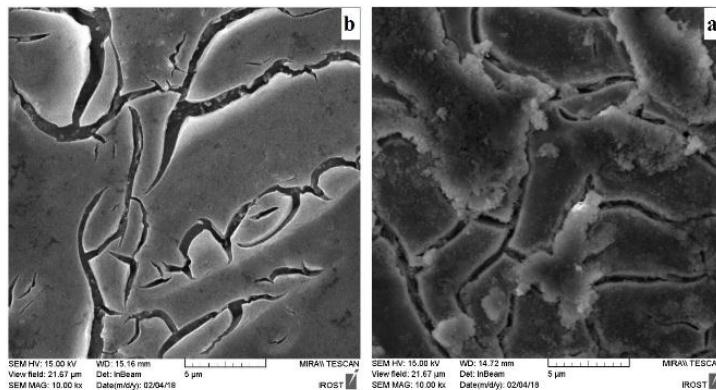
B_a (V/decade)	E_{Cl_2} (V) vs. SCE	نمونه $\text{TiO}_2\text{:RuO}_2\text{:SnO}_2$
۰/۱۳	۱/۰۴	۷۰:۳۰:۰
۰/۱۱	۱/۰۱	۷۰:۲۵:۵
۰/۱۰	۰/۷۸	۷۰:۲۰:۱۰
۰/۱۱	۰/۸۳	۷۰:۱۵:۱۵

در شکل ۶، منحنی‌های طول عمر پوشش $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$ با نسبت‌های مولی مختلف در محلول NaCl مشاهده می‌شود. همان‌طور که مشخص است، پوشش $\text{TiO}_2(70\%)\text{-RuO}_2(20\%)\text{-SnO}_2(10\%)$ ، پایداری و عمر بیشتری (۳۴۶ min) نسبت به بقیه پوشش‌ها دارد که این مسئله به دلیل سطح فعال بیشتر و متوسط عرض ترک کمتر این پوشش نسبت به ترکیب‌های دیگر پوشش می‌باشد (جدول ۴). به عبارت دیگر به علت کم بودن عرض ترک‌ها در این پوشش، نفوذ الکترولیت به سمت زیرلایه و در نتیجه غیر فعال شدن الکتروود به سختی اتفاق می‌افتد. در واقع با افزایش میزان SnO_2 در پوشش، عمر الکتروود افزایش یافته است، اما افزایش بیشتر SnO_2 در پوشش ($\text{TiO}_2(70\%)\text{-RuO}_2(15\%)\text{-SnO}_2(15\%)$) منجر به کاهش پایداری و عمر الکتروود در اثر افزایش بیش از حد قلع در پوشش شده است. بنابراین افزودن SnO_2 به پوشش باید کنترل شده باشد.



شکل ۶- منحنی‌های طول عمر پوشش $\text{TiO}_2\text{-RuO}_2\text{-SnO}_2$ با نسبت‌های مولی مختلف در محلول 0.5 M NaCl

به منظور بررسی تغییرات مورفولوژی سطح الکترودها در اثر غیر فعال شدن، سطح تیتانیم با پوشش های $\text{TiO}_2(70\%)$ - $\text{RuO}_2(30\%)$ و $\text{TiO}_2(70\%)$ - $\text{RuO}_2(20\%)$ - $\text{SnO}_2(10\%)$ پس از AST توسط FE-SEM، نرم افزار آنالیز تصویری ImageJ و آنالیز عنصری EDS مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل ۷ و جدول های ۷ و ۸ آورده شده است. تغییر مورفولوژیکی سطح الکترودها پس از آزمون AST به خوبی در شکل ۷ قابل مشاهده است. از جمله این تغییرات می توان به سایه لایه های فعال و ایجاد مناطق آگلومره شده (۷(a)) و افزایش عرض ترک ها (شکل ۷(b)) اشاره کرد. بررسی متوسط عرض ترک در پوشش ها (جدول ۷) نشان می دهد که در طول AST با خارج شدن عناصر فعال از پوشش، متوسط عرض ترک ها افزایش یافته و الکترولیت به سمت زیر لایه نفوذ کرده و منجر به غیر هادی شدن الکترودها شده است. همچنین مطابق جدول ۸، پس از AST مقدار کاهش عناصر فعال در پوشش TiO_2 - RuO_2 نسبت به TiO_2 - RuO_2 - SnO_2 بیشتر است یا به عبارت دیگر پوشش TiO_2 - RuO_2 پایداری کمتری از خود نشان می دهد. لازم به توضیح است که افزایش تیتانیم پس از AST در پوشش (جدول ۸)، به علت تشکیل لایه غیر هادی TiO_2 و در نتیجه غیر فعال شدن الکترودها است.



شکل ۷- تصاویر FE-SEM از سطح تیتانیم پوشش داده شده با $\text{TiO}_2(70\%)$ - $\text{RuO}_2(30\%)$ (a) و $\text{TiO}_2(70\%)$ - $\text{RuO}_2(20\%)$ - $\text{SnO}_2(10\%)$ (b) بعد از AST

جدول ۷- کسر سطحی و متوسط عرض ترک پوشش های شکل ۷

متوسط عرض ترک (nm)	نمونه $\text{TiO}_2:\text{RuO}_2:\text{SnO}_2$
۴۸۵	۷۰:۳۰:۰
۵۶۴	۷۰:۲۰:۱۰

جدول ۸- نتایج آنالیز EDS پوشش های شکل ۷

O	Sn	Ru	Ti	نمونه $\text{TiO}_2:\text{RuO}_2:\text{SnO}_2$
۴۴/۲۸	-	۴/۴۹	۵۱/۲۳	۷۰:۳۰:۰
۳۸/۵۱	۳/۴۱	۸/۷۲	۴۹/۳۶	۷۰:۲۰:۱۰

۵- نتیجه گیری

- از نظر خواص خوردگی و رفتار الکتروکاتالیستی، بیشترین طول عمر و کمترین پتانسیل تصاعد گاز کلر و شیب Tafel برای پوشش های TiO_2 - RuO_2 در نسبت مولی اختلاط ۷۰:۳۰ به دست می آید.
- طول عمر بهینه پوشش TiO_2 - RuO_2 (۲۱۱ دقیقه) در اثر افزودن پایدارکننده SnO_2 به میزان ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد به ترتیب به ۲۳۰، ۳۴۶ و ۲۸۵ دقیقه تغییر می کند. پس می توان گفت که مقدار افزایش قلع بایستی کنترل شده و در حد ۱۰ درصد مولی در پوشش دو تایی TiO_2 - RuO_2 باشد.

۳- ریزساختار تمامی پوشش‌ها شبیه گل خشک ترک‌دار است که نسبت مولی اکسیدها، بر روی مورفولوژی و همچنین ریزترک‌های ایجاد شده در پوشش موثر است.

۴- مقایسه منحنی‌های پلاریزاسیون پوشش‌ها در محلول ۰/۵ M NaCl نشان می‌دهد که پتانسیل تصاعد گاز کلر ۰/۷۸ است که خواص الکتروکاتالیستی بالاتری برای واکنش تصاعد گاز کلر از خود نشان می‌دهد.

۵- پس از غیر فعال شدن الکترودها (پس از آزمون AST)، مورفولوژی سطح تغییر می‌کند که این تغییرات شامل ورقه شدن جزئی لایه سطحی در قسمت‌های مختلف و افزایش عرض ترک‌ها است. این مسئله در اثر انحلال گونه‌های فعال پوشش در اثر AST است که این انحلال در پوشش‌های فاقد پایدارکننده نسبت به پوشش‌های دارای پایدارکننده شدیدتر است.

۶- قدردانی

لازم می‌دانیم از واحد نفت و گاز شرکت مهندسی مشاور موندکو ایران که ما را در انجام پژوهش خود یاری رساندند کمال تشکر و قدردانی را داشته باشیم.

۷- مراجع

1. Makgae, M.E., Theron, C.C., Przybylowicz, W.J. and Crouch, A.M. 2005. Preparation and surface characterization of Ti/SnO₂-RuO₂-IrO₂ thin films as electrode material for the oxidation of phenol. Mater. Chem. Phys. 92: 559-564.
2. Cairns, J.F. 1994. Electrode comprising a coated valve metal substrate. USA Patent No. 5. 334293.
3. Murray, R.W., Moses, P.R. and Wier, L. 1980. Superficially mixed metal oxide electrodes. USA Patent No. 4. 223049.
4. Jovanovic, V.M., Dekanski, A., Despotov, P., Nikoli, B. and Atanasoski, R.T. 1992. The roles of the ruthenium concentration profile, the stabilizing component and the substrate on the stability of oxide coatings. J. Electroanal. Chem. 339: 147-165.
5. Gajic-Krstajic, L.M., Trisovic, T.L. and Krstajic, N.V. 2004. Spectrophotometric study of the anodic corrosion of Ti/RuO₂ electrode in acid sulfate solution. Corros. Sci. 46: 65-74.
6. Zanta, C.L.P.S., Andrade, A.R. and Boodts, J.F.C. 2000. Electrochemical behavior of olefins: oxidation at ruthenium-titanium dioxide and iridium-titanium dioxide coated electrodes. J. Appl. Electrochem. 30: 467-474.
7. Burke, L.D. and Murphy, O.J. 1980. The electrochemical behavior of RuO₂-based mixed-oxide anodes in base. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem. 109: 199-212.
8. Wendt, H. and Kreysa, G. 1999. Electrochemical engineering: science and technology in chemical and other industries. Springer.
9. Greef, R. 1990. Instrumental methods in electrochemistry.
10. Zhitomirsky, I. 2000. Ceramic films using cathodic electrodeposition. JOM. Metals & Materials Society. 52: 1-11.
11. Jackson, C. 1983. Modern Chlor Alkali Technology. Ellis Horwood. 2.
12. Mcdaniel, C.L. and Schnedider, S.J. 1967. Phase relations in the systems TiO₂-IrO₂ and SnO₂-IrO₂ in air. J. Res. Natl. Bur. Stand. A. 71A(2): 119-123.
13. Mohammadi, M.R., Cordero-Cabrera, M.C., Gorbani, M. and Fray, D.J. 2006. Synthesis of high surface area nanocrystalline anatase-TiO₂ powders derived from particulate sol-gel route by tailoring processing parameters. J. Sol-Gel Sci. Technol. 40: 15-23.
14. Mohammadi, M.R., Fray, D.J. and Cordero-Cabrera, M.C. 2007. Sensor performance of nanostructured TiO₂ thin films derived from particulate sol-gel route and polymeric fugitive agents. Sens. Actuators B. 124: 74-83.
15. Mohammadi, M.R., Fray, D.J. and Mohammadi, A. 2008. Sol-gel nanostructured titanium dioxide: Controlling the crystal structure, crystallite size, phase transformation, packing and ordering. Micropor. Mesopor. Mat. 112: 392-402.
16. Mohammadi, M.R., Cordero-Cabrera, M.C., Fray, D.J. and Gorbani, M. 2006. Preparation of high surface area titania (TiO₂) films and powders using particulate sol-gel route aided by polymeric fugitive agents. Sens. Actuators B. 120: 86-95.

17. Pushpavanam, S. and Narashimham, K.C. 1994. Morphology of (Ru-Ti-Sn) mixed-oxide coatings. *J. Mater. Sci.* 29(4): 939-942.
18. Iwakura, C. and Sakamoto, K. 1985. Effect of active layer composition on the service life of (SnO₂ and RuO₂)-coated Ti electrodes in sulfuric acid solution. *J. Electrochem. Sci. Technol.* 132(10): 2420-2423.
19. Millet, G.M.M., Sebaoun, A. and Bertucci, M. 1993. Corrosion study of titanium anodes with a coating of mixed ruthenium and titanium-oxide. *Anueles de Chimie.* 18(4): 199-210.
20. Kameyama, K., Tukada, K. and Takasu, Y. 1994. Surface characterization of RuO₂-IrO₂-TiO₂ coated titanium electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 141(3): 643-647.
21. Gerrard, W.A. and Steele, B.C.H. 1978. Microstructural investigations on mixed RuO₂-TiO₂ coatings. *J. Appl. Electrochem.* 8: 417-425.
22. Panic, V.V. and Nikolic, B.Z. 2007. Sol-gel prepared active ternary oxide coating on titanium in cathodic protection. *J. Serb. Chem. Soc.* 72: 1393-1402.
23. Lodi, G., Sivieri, E., Debattisti, A. and Trasatti, S. 1978. Ruthenium dioxide-based film electrodes. *J. Appl. Electrochem.* 8(2): 135-143.
24. Zhitomirsky, I. 1998. Cathodic electrosynthesis of titanium and ruthenium oxides. *Mater. Lett.* 33: 305-310.
25. Zhitomirsky, I. and Gal-Or, L. 1997. Ruthenium oxide deposite prepared by cathodic electrosynthesis. *Mater. Lett.* 3: 15-159.
26. Duby, P. 1993. The history of progress in dimensionally stable anodes. *JOM.* 41-43.
27. Beck, F. 1989. The wear mechanism of activated titanium anodes under current flow. *Corros. Sci.* 29(2-3): 379-387.
28. Ali Asghari, S. 2010. Preparation and characterization of ternary mixed oxide containing IrO₂, RuO₂, TiO₂ on platinum coated titanium anode. M.Sc. Thesis.
29. Paryani, K. 2009. Electrochemical behaviors of RuO₂-TiO₂ mixed metal oxide coated on titanium anodes in chlor-alkali electrolysis. M.Sc. Thesis.
30. Panic, V., Dekanski, A., Stankovic, V.B., Milonjic, S. and Nikolic, B. 2005. On the deactivation mechanism of RuO₂-TiO₂/Ti anodes prepared by the sol-gel procedure. *J. Electroanal. Chem.* 579: 67-76.
31. Sekularac, G., Erakovic, S., Mijin, D., Pavelkic, V., Stevanovic and J., Panic, V. 2017. Low-temperature-synthesized RuO₂ from acidic chloride solution for the electrode coating applications. *J. Serb. Chem. Soc.* 82: 695-709.