

## PREPARING ANODES WITH HIGH EFFECTIVE CATALYTIC SURFACE AND THEIR ELECTROCHEMICAL BEHAVIOR IN THE CHLORINE EVOLUTION REACTION

Mirghasem Hosseini

associate professor of physical chemistry, Chemistry Faculty, University of Tabriz, Tabriz, Iran, Mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

Seyed Abolfazl Seyed Sajjadi

professor of physical chemistry, Chemistry Faculty, Iran university of science and technology, Tehran, Iran

Mohammad Mohsen Momeni

Phd student of physical chemistry, Chemistry Faculty, University of Tabriz, Tabriz, Iran

**Abstract:** By anodizing of titanium and then electroplating of Platinum on surface anodized titanium, electrodes with high effective surface catalytic were made. Consideration of surface morphology using scanning electron microscope (SEM) shows that, with anodizing, micro porous layer on titanium surface was prepared. The electro catalytic behavior of this type of electrodes in the isopropanol electro oxidation and in the chlorine evolution reaction was studied. Comparison of electro catalytic activity of this type of electrodes with platinum electrodes shows that, these electrodes have more than electro catalytic activity of platinum electrodes. Thereby we can use of this type of electrodes in chloro-alkaline industry as a suitable anodes.

## ساخت آندهایی با سطح موثر کاتالیستی بالا و بررسی رفتار الکتروشیمیایی آنها در واکنش آزاد شدن گاز کلر

میرقاسم حسینی، سیدابوالفضل سیدسجادی و محمدمحسن مومنی هامانه

**چکیده:** الکترودهایی با سطح موثر کاتالیستی بالا، از طریق آندایزینگ تیتانیوم و سپس آبکاری پلاتین بر روی سطح تیتانیوم آندایز شده، سنتز شدند. بررسی مورفولوژی سطح توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی، نشان داد که در اثر آندایزینگ، یک لایه خلل و فرج دار، بر روی سطح تیتانیوم ایجاد می شود. فعالیت الکتروکاتالیستی این الکترودها در آزاد شدن گاز کلر و اکسیداسیون الکتروشیمیایی ایزوپروپانول مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه فعالیت الکتروکاتالیستی این الکترودها با الکترو پلاتین، نشان داد که، این الکترودها فعالیت الکتروکاتالیستی بسیار بیشتری نسبت به الکترو پلاتین از خود نشان می دهند. بنابراین می توان از این الکترودها، به عنوان یک الکترو مناسب، در صنایع کلروقلیا استفاده کرد.

**واژه های کلیدی:** آبکاری پلاتین، کلروقلیا، فعالیت الکتروکاتالیستی، الکترودهای Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti

تاریخ وصول: ۸۵/۹/۳۰

تاریخ تصویب: ۸۷/۱۲/۱۷

دکتر میرقاسم حسینی، دانشیار دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز mg-hosseini@tabrizu.ac.ir

دکتر سیدابوالفضل سیدسجادی، استاد دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران seyedsajjadi@yahoo.com

محمدمحسن مومنی هامانه، دانشجوی دکترای شیمی فیزیک، دانشگاه تبریز m-momeni@tabrizu.ac.ir

### ۱. مقدمه

شدند. نکته قابل ذکر این است که برای اتصال سیم رابط به سطح تیتانیوم از روش جوش نقطه‌ای نیز می‌توان استفاده کرد، اما به خاطر دمای بالای جوش نقطه‌ای که منجر به عملیات حرارتی بر روی تیتانیوم می‌شود، از این روش استفاده نشد.

در ادامه نمونه‌ها در استون چربی‌گیری شده و با آب مقطر شستشو داده شدند. با استفاده از روش پتانسیواستات، آندایزینگ نمونه‌های تیتانیوم در محلول اسیدسولفوریک یک مولار، در پتانسیل ۷۰ ولت، در دمای اطاق و به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. پس از عمل آندایزینگ تیتانیوم، عمل رسوب دهی پلاتین با استفاده از حمام حاوی نمک P پلاتین (سیس دی آمینو دی نیترو پلاتین) انجام گرفت. یک الکتروکاتالیزور کامل اشباع و یک صفحه پلاتین دایره‌ای شکل با قطر ۳۰ میلی‌متر، به ترتیب به عنوان الکتروکاتالیزور مرجع و الکتروکاتالیزور کمکی، مورد استفاده قرار گرفت. مطالعات الکتروشیمی در محلول حاوی ۱ مول اسید سولفوریک + ۰/۱ مول ایزوپروپانول و محلول حاوی ۰/۱ مول کلرید سدیم + ۱ مول اسید پرکلریک، در دمای اطاق، با استفاده از سیستم پتانسیواستات- گالوانواستات EG&G مدل PARSTAT 2263 انجام شد. مورفولوژی سطح با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع PHILIPS X130 بررسی شد.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۳-۱. ترکیب حمام و شرایط عمل

حمام بکار رفته در آبکاری الکتروشیمیایی پلاتین، پوشش‌هایی با کیفیت خوب ایجاد کرد. آزمایشات تحت شرایط گالوانواستات (۱۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع)، با استفاده از یک حمام حاوی نمک P پلاتین (نمک سیس دی آمینو دی نیترو پلاتین) انجام گرفت. شرایط بهینه آبکاری در جدول (۲) آورده شده است.

#### جدول ۲. شرایط آبکاری

کاتد	نمونه‌های تیتانیوم آندایز شده
آند	صفحه پلاتین دایره‌ای با قطر ۳۰ میلی‌متر
جریان اعمالی	۲۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع
pH	۱
زمان	۱۵ دقیقه
دما	۸۵ درجه سانتیگراد

#### ۳-۲. آنالیز سطح و ساختار

مورفولوژی سطح حاصل از آندایزینگ و سطح پوشش‌های حاصل از آبکاری پلاتین، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع PHILIPS X130 بررسی شد. مشاهده می‌شود که در اثر آندایزینگ تیتانیوم، سطحی بسیار منظم و خلل و فرج دار ایجاد شده است. آبکاری پلاتین بر روی این سطح منجر به ایجاد سطحی با مساحت سطح کاتالیستی زیاد می‌گردد.

پیشرفت تکنولوژی پیل‌های سوختی و توسعه روشهای مختلف سنتز الکتروشیمیایی، دستیابی به سطح بالایی از دانش در مورد سنتز الکتروکاتالیست‌ها و کاربردهای مختلف آنها را ضروری می‌سازد. بنابراین مطالعات بر روی تولید الکتروکاتالیست‌هایی که سطح موثر زیادی داشته و میزان ماده کاتالیستی بکار رفته در آنها کم و در نتیجه قیمت تمام شده آنها پایین باشد، متمرکز گردید.

در همین راستا الکتروکاتالیست‌ها با استفاده از پلیمرهای هادی به عنوان پایه، سنتز شده و برای اکسیداسیون مولکولهای آلی مورد استفاده قرار گرفتند [۱ و ۲]. استفاده از ذرات کاتالیستی پخش شده در درون پلیمرهای هادی همچون فیلم‌های پلی آنیلین و استفاده از آنها در اکسیداسیون الکتروشیمیایی مولکولهای آلی کوچک، نشان داد که در این الکتروکاتالیست‌ها عمل مسموم شدن الکتروکاتالیست در مقایسه با خالص پلاتین، بسیار کمتر است [۳]. با وجود اینکه مطالعات فراوانی

#### جدول ۱. ترکیب شیمیایی تیتانیوم مورد استفاده

کربن	نیکل	مس	اکسیژن	آهن	تیتانیوم
۰/۰۴	۰/۰۹	۰/۰۷	۰/۲۹	۰/۱۷	باقی مانده

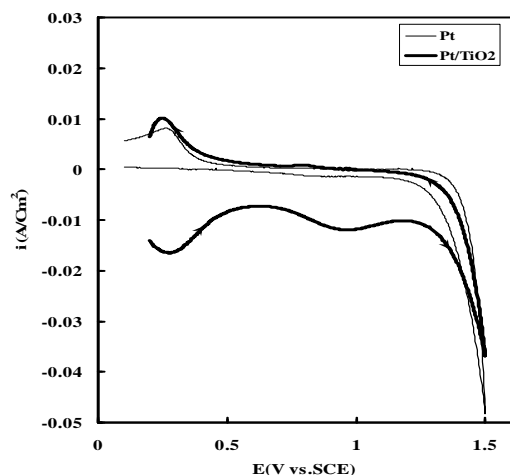
بر روی مولکولهای آلی کوچک انجام شده است، مولکولهای آلی بزرگ همچون ایزوپروپانول کمتر مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. اکسیداسیون ایزوپروپانول بر روی پلاتین، یک واکنش حساس به سطح است و شامل هیدروژن زدایی از ایزوپروپانول و تبدیل آن به استون می‌باشد [۴-۵].

ما قبلاً اکسیداسیون گلیسیرول بر روی الکتروکاتالیست‌های Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti و الکتروکاتالیست‌های Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti را بررسی کردیم [۶]. هدف از این کار، بررسی اکسیداسیون ایزوپروپانول و آزاد شدن گاز کلر بر روی الکتروکاتالیست‌های Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti و الکتروکاتالیست‌های Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti مقایسه فعالیت الکتروکاتالیستی این الکتروکاتالیست‌ها با یکدیگر می‌باشد. الکتروکاتالیست‌های Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti از طریق آندایزینگ تیتانیوم و در ادامه آبکاری پلاتین بر روی تیتانیوم آندایز شده، تولید شد. آزمایشات بر روی هر دو الکتروکاتالیست با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای انجام شد.

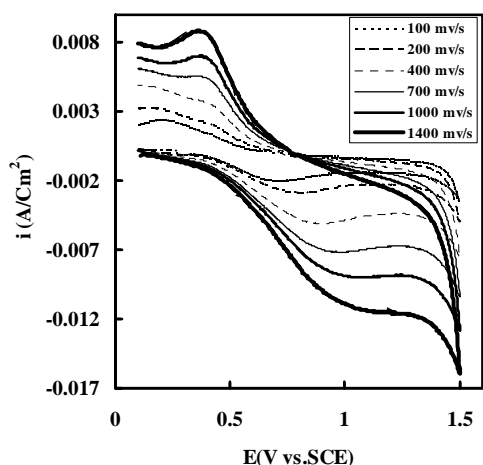
### ۲. روش تحقیق

برای تهیه الکتروکاتالیست، نمونه‌هایی با ابعاد ۱×۱×۱۰ میلی‌متر مکعب از ورق تیتانیوم (۹۹/۹ درصد) بریده شد. ترکیب شیمیایی تیتانیوم مورد استفاده در جدول شماره یک آمده است. از آنجا که تیتانیوم خاصیت لحیم‌پذیری ندارد، برای اتصال سیم رابط به قطعات، ابتدا قطعات تیتانیوم آماده‌سازی و فعال‌سازی شدند سپس یک طرف نمونه‌ها با لاک پوشیده شد و طرف دیگر نمونه‌ها یک لایه نازک نیکل نشانداده شد و سیم رابط بوسیله لحیم روی سطح تیتانیوم پوشیده شده با نیکل، وصل گردید و در نهایت نمونه‌ها مانند سرد

سیستم پس از بررسی سرعت های روبش مختلف، مشخص شد که سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه، ولتاموگرام های چرخشی خوبی را ایجاد می کند. تحت همین شرایط، آزمایشات با پلاتین به عنوان الکتروود کار انجام شد و نتایج حاصله با هم مقایسه شد (شکل ۲). مشاهده شد که دانسیته جریان اکسیداسیون ایزوپروپانول بر روی الکتروود Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti بسیار بزرگتر از مقادیری است که برای الکتروود پلاتین وجود دارد.

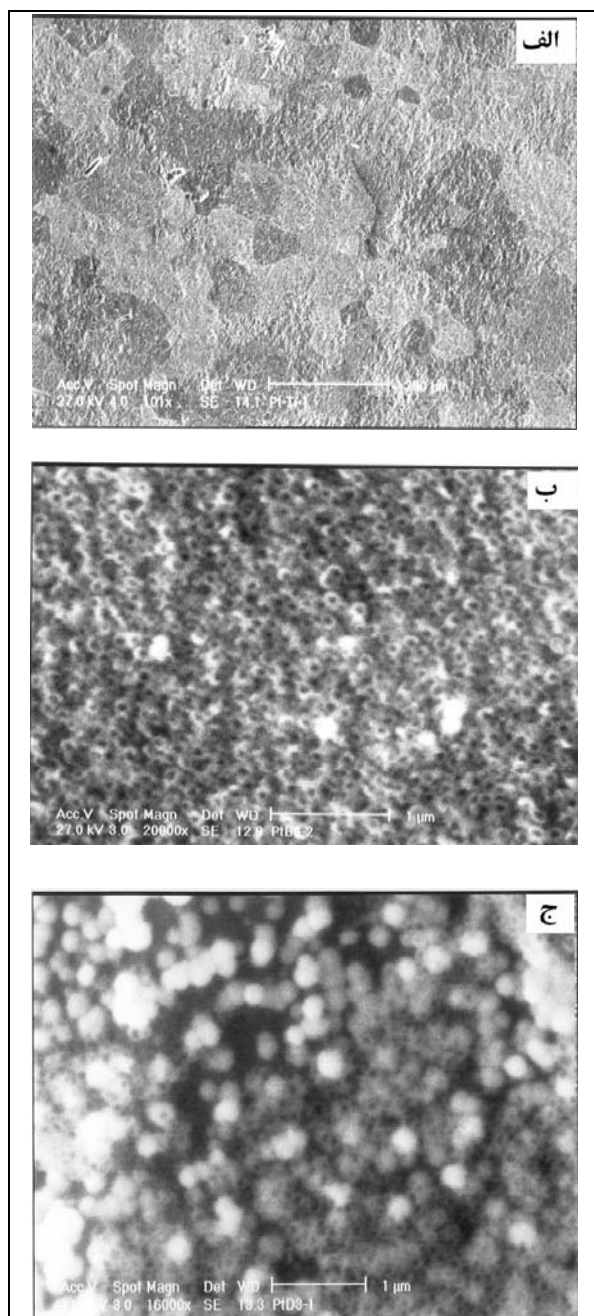


شکل ۲. ولتامتری چرخه ای الکترودهای پلاتین و Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti در محلول حاوی ۱مول اسیدسولفوریک و ۰/۱ مول ایزوپروپانول با سرعت روبش ۵۰mV/s



شکل ۳. منحنی ولتامتری چرخه ای الکتروود Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti در محلول حاوی ۱مول اسیدسولفوریک و ۰/۱مول ایزوپروپانول با سرعت های روبش مختلف

آندهای بر پایه تیتانیوم به دلیل داشتن فعالیت الکتروکاتالیستی خوب برای آزاد شدن گاز کلر (ولتاژ اضافی پایین و انتخابی بودن) و همچنین پایداری مکانیکی و شیمیایی خوب، امروزه بطور گسترده ای در صنایع کلروقلیا مورد استفاده قرار می گیرند. این نوع از آندها معمولاً شامل پایه تیتانیومی همراه با پوششی از فلزات نجیب،



شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح: الف) تیتانیوم، ب) تیتانیوم آندایز شده، ج) تیتانیوم آندایز شده پلاتینه شده

### ۳-۳. مطالعات ولتامتری چرخه ای

مطالعات ولتامتری چرخه ای در یک سل شیشه ای سه الکتروودی، با استفاده از یک الکتروود کالومل اشباع به عنوان الکتروود مرجع، یک صفحه پلاتین دایره ای شکل بزرگ با قطر ۳سانتیمتر به عنوان الکتروود کمکی و الکترودهای پلاتین و Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti به عنوان الکترودهای کار، انجام شد. ولتاموگرامهای چرخه ای الکترودهای پلاتین و Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti در محلول حاوی ۱مول اسیدسولفوریک و ۰/۱مول ایزوپروپانول، با سرعت های روبش مختلف انجام شد. در این

تعیین می شود این معادله در دمای ۲۵ درجه سانتیگراد، به صورت زیر در می آید.

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{3/2} C_o^\infty D^{1/2} v^{1/2}$$

ملاحظه می شود که چگالی جریان دماغه با غلظت گونه های الکتروفعال، جذر سرعت روبش و جذر ضریب انتشار متناسب است. بنابراین مقدار چگالی جریان دماغه به سرعت روبش بستگی دارد. شکلهای (۳ و ۵) ولتاموگرامهای چرخه ای برای اکسیداسیون ایزوپروپانول و آزادشدن گاز کلر بر روی الکترودهای Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti در گستره ای از سرعت های روبش را نشان می دهند. همانطور که مشاهده می شود شدت جریان پیک با افزایش سرعت روبش، افزایش می یابد.

#### ۴. نتیجه گیری

(۱) برای بدست آوردن الکترودهای Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti، ابتدا قطعات تیتانیوم آندایز شده، سپس آبکاری پلاتین بر روی تیتانیوم آندایز شده انجام شد و مناسب ترین شرایط برای آندایزینگ تیتانیوم و آبکاری پلاتین بهینه سازی شد.

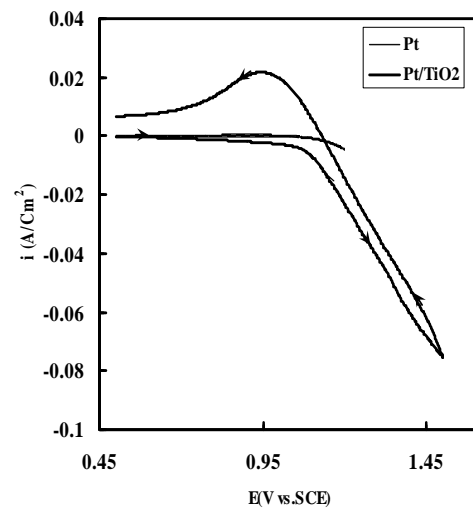
(۲) در اکسیداسیون الکتروشیمیایی ایزوپروپانول و آزادشدن گاز کلر، الکترودهای Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti درمقایسه با الکترودهای پلاتین، فعالیت الکتروکاتالیستی بیشتری از خود نشان دادند. می توان گفت که به دلیل آندایزینگ تیتانیوم، حفراتی بر روی سطح تیتانیوم ایجاد شده، سپس آبکاری پلاتین در داخل این حفرات منجر به ایجاد کاتالیستهایی با سطح موثر زیاد می گردد و همین عامل، اکسیداسیون ایزوپروپانول و آزادشدن گاز کلر بر روی الکترودهای Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti را تسهیل می کند.

(۳) روش بکار رفته، بسیار ساده بوده و الکترودهای سنتز شده، فعالیت کاتالیستی بسیار زیادتری نسبت به الکترودهای پلاتین خالص دارند. به علاوه الکترودهای سنتز شده در مقایسه با الکترودهای پلاتین، بسیار ارزاقیمت می باشند.

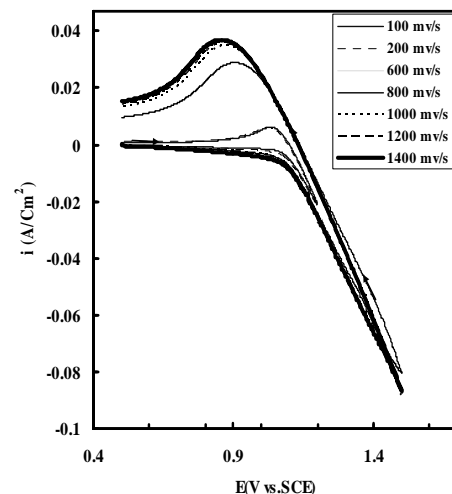
#### مراجع

- [1] Gonzales, M.J., Peters, C.H., Wrighton, M.S., J. Phys. Chem. B 105, 2001, 5470.
- [2] Luna, A.M.C., J. Appl. Electrochem. 30, 2000, 1137.
- [3] Stilwell, D.E., Park, S.-M., J. Electrochem. Soc. 135, 1988, 2491.
- [4] Sun, S.G., Yang, D.F., Tian, Z.W., J. Electroanal. Chem. 289, 1990, 177.
- [5] Sun, S.G., Lin, Y., J. Electroanal. Chem. 375, 1994, 401.
- [6] Hosseini, M.G., S. Sajjadi, S. A., Momeni, M.M., J. Surface Engineering. 23, 2007, 419.

اکسید فلزات نجیب و یا مخلوطی از اکسید فلزات نجیب به همراه اکسید تیتانیوم می باشد. هدف از کار اخیر، بررسی آزادشدن گاز کلر بر روی الکترودهای پلاتین و Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti و مقایسه فعالیت الکتروکاتالیستی آنها است. برای این منظور مطالعات ولتامتری چرخه ای، با استفاده از یک سل شیشه ای، یک الکتروده کالومل اشباع به عنوان الکتروده مرجع، یک صفحه پلاتین بزرگ به عنوان الکتروده کمکی و الکترودهای پلاتین و Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti به عنوان الکترودهای کار، در محلول حاوی ۰/۱ مول کلرید سدیم + ۱ مول اسید پرکلریک، با سرعت های روبش مختلف انجام شد.



شکل ۴. منحنی ولتامتری چرخه ای الکترودهای پلاتین و Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti در محلول حاوی ۰/۱ مول کلریدسدیم و ۱ مول اسید پرکلریک با سرعت روبش ۵۰mV/s



شکل ۵. منحنی ولتامتری چرخه ای الکترودهای Pt/TiO<sub>2</sub>/Ti در محلول حاوی ۰/۱ مول کلریدسدیم و ۱ مول اسید پرکلریک با سرعت های روبش مختلف

در سیستم های برگشت پذیر، که هر دو فرم مزدوج از سیستم به صورت محلول هستند، جریان پیک بر طبق معادله راندلز-سویک