

## 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 محمدحسن مومنی هامانه

**چکیده:** الکترودهایی با سطح موثر کاتالیستی بالا، از طریق آندایزینگ تیتانیوم و سپس آبکاری پلاتین بر روی سطح تیتانیوم آندایز شده، سنتر 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 آزادشدن گاز کلر و اکسیداسیون الکتروشیمیایی ایزوپروپانول مورد بررسی قرار گرفت. مقایسه فعالیت الکتروکاتالیستی این الکترودها با الکترود پلاتین، نشان داد که، این الکترودها فعالیت الکتروکاتالیستی بسیار بیشتری نسبت به الکترود پلاتین از خود نشان می دهند. بنابراین می توان از این الکترودها، به عنوان یک الکترود مناسب، در صنایع کلروقیا استفاده کرد.

**واژه های کلیدی:** آبکاری پلاتین، کلروقیا، فعالیت الکتروکاتالیستی، الکترودهای  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$

تاریخ وصول: ۸۵/۹/۳۰

تاریخ تصویب: ۸۷/۱۲/۱۷

دکتر میرقاسم حسینی، دانشیار دانشکده شیمی، دانشگاه تبریز [mg-hosseini@tabrizu.ac.ir](mailto:mg-hosseini@tabrizu.ac.ir)  
دکتر سیدابوالفضل سیدسجادی، استاد دانشکده شیمی، دانشگاه علم و صنعت ایران [seyedadjadi@yahoo.com](mailto:seyedadjadi@yahoo.com)  
محمدحسن مومنی هامانه، داشجوی دکترای شیمی فیزیک، دانشگاه تبریز [m-momeni@tabrizu.ac.ir](mailto:m-momeni@tabrizu.ac.ir)

شدن. 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 چربی گیری 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 الکترود کالومل اشباع و یک صفحه پلاتین دایره ای شکل با قطر ۳۰ میلیمتر، به ترتیب به عنوان الکترود مرجع و الکترود کمکی، مورد استفاده قرار گرفت. مطالعات الکتروشیمی در محلول حاوی ۱ مول اسید سولفوریک + ۰/۱ مول ایزوپروپانول و محلول حاوی ۱/۰ مول کلرید سدیم + ۱ مول اسید پرکلریک، در دمای اطاق، با استفاده از سیستم پتانسیواستات- گالوانوستات استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع PHILIPS XI30 مدل 2263 EG&G PARSTAT انجام شد. مورفولوژی سطح با بررسی شد.

### ۳. نتایج و بحث

#### ۱-۳. ترکیب حمام و شرایط عمل

حمام بکار رفته در آبکاری الکتروشیمیایی پلاتین، پوشش‌هایی با کیفیت خوب ایجاد کرد. آزمایشات تحت شرایط گالوانوستات (۰/۱۰ 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

نمونه‌های تیتانیوم آندایز شده	کاتد
صفحه پلاتین دایره ای با قطر ۳۰ میلیمتر	آند
۰/۱۰ میلی آمپر بر سانتیمتر مربع	جریان اعمالی
۱	pH
۱۵ دقیقه	زمان
۸۵ درجه سانتیگراد	دما

#### ۲-۳. آنالیز سطح و ساختار

مورفولوژی سطح حاصل از آندایزینگ و سطح پوشش‌های حاصل از آبکاری پلاتین، با استفاده میکروسکوپ الکترونی روبشی از نوع PHILIPS XI30 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.

### ۱. مقدمه

پیشرفت تکنولوژی پلی‌های سوختی و توسعه روش‌های مختلف 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 پائین 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 الکترودها عمل مسموم شدن الکترود، در مقایسه با الکترود

خالص پلاتین، بسیار کمتر است [۳]. با وجود اینکه مطالعات فراوانی

### جدول ۱. ترکیب شیمیایی تیتانیوم مورد استفاده

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

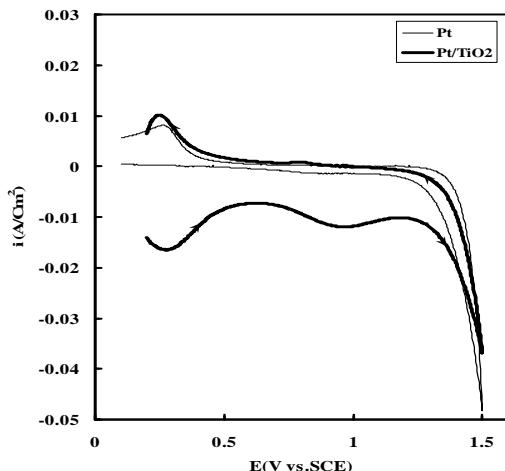
بر روی مولکولهای آلی کوچک انجام شده است، مولکولهای آلی بزرگ همچون ایزوپروپانول کمتر مورد مطالعه قرار گرفته اند. اکسیداسیون ایزوپروپانول بر روی پلاتین، یک واکنش حساس به سطح است و شامل هیدروژن زدایی از ایزوپروپانول و تبدیل آن به استون می‌باشد [۴-۵].

ما قبل اکسیداسیون گلیسیرول بر روی الکترودهای  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$  و الکترود پلاتین را بررسی کردیم [۶]. هدف از این کار، بررسی اکسیداسیون ایزوپروپانول و آزادشدن گاز کلر بر روی الکترودهای  $\text{Pt}/\text{TiO}_2/\text{Ti}$  و الکترود پلاتین، و مقایسه فعالیت الکتروکاتالیستی این الکترودها با یکدیگر می‌باشد. الکترودهای  $\text{Ti}/\text{PtO}_2/\text{Ti}$  از طریق آندایزینگ تیتانیوم و در ادامه آبکاری پلاتین بر روی تیتانیوم آندایزشده، تولید شد. آزمایشات بر روی هر دو الکترود با استفاده از ولتاومتری چرخه‌ای انجام شد.

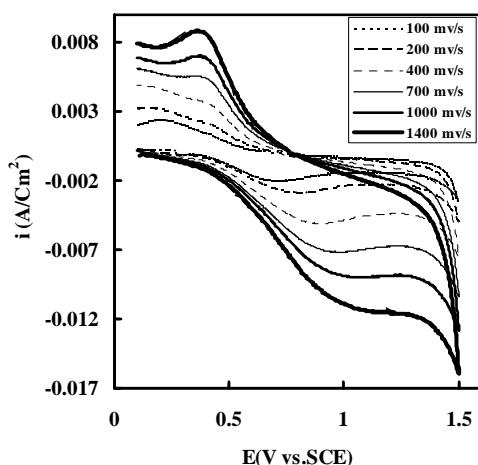
### ۲. روش تحقیق

برای تهیه الکترود کار، نمونه‌هایی با ابعاد  $1 \times 1 \times 10 \text{ میلیمتر مکعب}$  از ورق تیتانیوم (۹۹/۹ درصد) بریده شد. ترکیب شیمیایی تیتانیوم مورد استفاده در جدول شماره یک آمده است. از آجا که تیتانیوم خاصیت لحیم پذیری ندارد، برای اتصال سیم رابط به قطعات، ابتدا قطعات تیتانیوم آماده سازی و فعال سازی شدند سپس یک طرف نمونه‌ها با لک پوشیده شد و طرف دیگر نمونه‌ها یک لایه نازک نیکل نشانده شد و سیم رابط بوسیله لحیم روی سطح تیتانیوم پوشیده شده با نیکل، وصل گردید و درنهایت نمونه‌ها مانند سرد

سیستم پس از بررسی سرعت های روش مختلف، مشخص شد که سرعت روبش  $50$  میلی ولت بر ثانیه، ولتاژگرام های چرخشی خوبی را ایجاد می کند. تحت همین شرایط، آزمایشات با پلاتین به عنوان الکترود کار انجام شد و نتایج حاصله با هم مقایسه شد (شکل ۲). مشاهده شد که دانسیته جریان اکسیداسیون ایزوپروپانول بر روی الکترود  $Pt/TiO_2/Ti$  بسیار بزرگتر از مقادیری است که برای الکترود پلاتین وجود دارد.

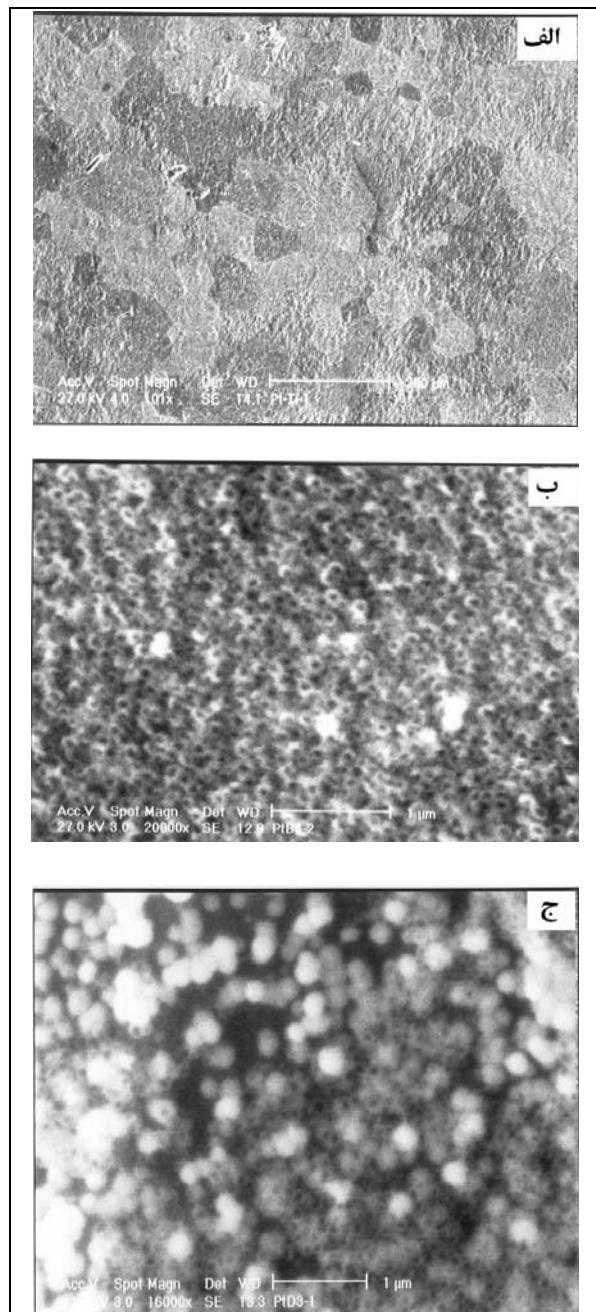


شکل ۲. ولتاومتری چرخه ای الکترودهای پلاتین و  $Pt/TiO_2/Ti$  در محلول حاوی  $1\text{M}$  اسیدسولفوریک و  $0.1\text{M}$  ایزوپروپانول با سرعت روبش  $50\text{mV/s}$



شکل ۳. منحنی ولتاومتری چرخه ای الکترود  $Pt/TiO_2/Ti$  در محلول حاوی  $1\text{M}$  اسیدسولفوریک و  $0.1\text{M}$  ایزوپروپانول با سرعتهای 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 کلروکلریا مورد استفاده قرار می گیرند. این نوع از آندها عموماً شامل پایه تیتانیومی همراه با پوششی از فلزات نجیب،



شکل ۱. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح:  
الف) تیتانیوم، ب) تیتانیوم آندازیز شده، ج) تیتانیوم آندازیز شده پلاتینه شده

**۳-۳. مطالعات ولتاومتری چرخه ای**  
مطالعات ولتاومتری چرخه ای در یک سل شیشه ای سه الکترودی، با استفاده از یک الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع، یک صفحه پلاتین دایره ای شکل بزرگ با قطر  $3$  سانتیمتر به عنوان الکترود کمکی و الکترودهای پلاتین و  $Pt/TiO_2/Ti$  به عنوان الکترودهای پلاتینی کار، انجام شد. ولتاژگرامهای چرخه ای الکترودهای پلاتین و  $Pt/TiO_2/Ti$  در محلول حاوی  $1\text{M}$  اسیدسولفوریک و  $0.1\text{M}$  ایزوپروپانول، با سرعتهای 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 مناسب است. بنابراین مقدار چگالی جریان دماغه به سرعت روبش بستگی دارد. شکل های (۳ و ۵) ولتاژ گرامهای چرخه ای برای اکسیداسیون ایزوپروپانول و آزادشن گاز کلر بر روی الکترودهای  $Pt/TiO_2/Ti$  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.

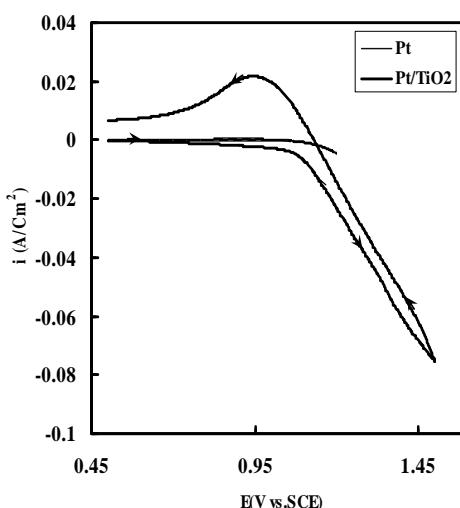
#### ۴. نتیجه گیری

- برای بدست آوردن الکترودهای  $Ti/Pt/TiO_2$ ، ابتدا قطعات تیتانیوم آندازی شده، سپس آبکاری پلاتین بر روی تیتانیوم آندازی شده انجام شد و مناسب ترین شریط برای آندائزینگ تیتانیوم و آبکاری پلاتین بهینه سازی شد.
- در اکسیداسیون الکتروشیمیایی ایزوپروپانول و آزادشن گاز کلر، الکترودهای  $Pt/TiO_2/Ti$  در مقایسه با الکترود پلاتین، فعالیت الکتروکاتالیستی بیشتری از خود نشان دادند. می توان گفت که به دلیل آندائزینگ تیتانیوم، حفراتی بر روی سطح تیتانیوم ایجاد شده، سپس آبکاری پلاتین در داخل این حفرات منجر به ایجاد کاتالیست هایی با سطح موثر زیاد می گردد و همین عامل، اکسیداسیون ایزوپروپانول و آزادشن گاز کلر بر روی الکترودهای  $Pt/TiO_2/Ti$  را تسهیل می کند.
- روش بکار رفته، بسیار ساده بوده و الکترودهای سنتز شده، فعالیت کاتالیستی بسیار زیادتری نسبت به الکترود پلاتین خالص دارند. به علاوه الکترودهای سنتز شده در مقایسه با الکترود پلاتین، بسیار ارزان قیمت می باشند.

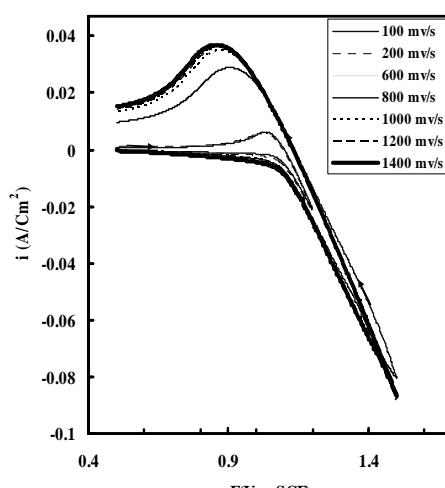
#### مراجع

- [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 آزادشن گاز کلر بر روی الکترودهای پلاتین و  $Pt/TiO_2/Ti$  و مقایسه فعالیت الکتروکاتالیستی آنها است. برای این منظور مطالعات ولتاوی چرخه ای، با استفاده از یک سل شیشه ای، یک الکترود کالومل اشباع به عنوان الکترود مرجع، یک صفحه پلاتین بزرگ به عنوان الکترود کمکی و الکترودهای پلاتین  $Pt/TiO_2/Ti$  به عنوان الکترودهای کار، در محلول حاوی  $1 \text{ mol KClO}_4 + 1 \text{ mol Asid perchloric}$ ، با سرعت های روبش مختلف انجام شد.



شکل ۴. منحنی ولتاوی چرخه ای الکترودهای پلاتین و  $Pt/TiO_2/Ti$  در محلول حاوی  $1 \text{ mol KClO}_4 + 1 \text{ mol Asid perchloric}$  با سرعت روبش  $50 \text{ mV/s}$



شکل ۵. منحنی ولتاوی چرخه ای الکترود  $Pt/TiO_2/Ti$  در محلول حاوی  $1 \text{ mol KClO}_4 + 1 \text{ mol Asid perchloric}$  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