

ارزیابی خواص الکتروکاتالیتیکی آلیاژ $Pb_{2}Sn-0.08Ca$ در محلول اسید سولفوریک

سعید رضا... کرم

استادیار گروه مهندسی متالورژی و مواد - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

محمود پارسا

فارغ التحصیل کارشناسی ارشد گروه مهندسی متالورژی و مواد - دانشکده فنی - دانشگاه تهران

(تاریخ دریافت ۸۰/۷/۱۴، تاریخ دریافت روایت اصلاح شده ۸۲/۸/۳، تاریخ تصویب ۸۳/۳/۲)

چکیده

در طی تحقیقات قبلی ترکیب آلیاژی $Pb-2Sn-0.08Ca$ بعنوان ترکیب بهینه از آلیاژ سرب- قلع- کلسیم از نظر خواص مکانیکی و مقاومت در برابر خوردگی جهت ساخت الکترودهای آند در فرآیند الکترووینینگ مس بدست آمد. در این تحقیق به منظور بررسی ویژگیهای الکتروکاتالیتیکی ترکیب آلیاژی فوق، واکنشهایی که در محدوده معین دانسیته جریان اعمالی تحت شرایط الکترووینینگ روی سطح الکتروود آند سربی صورت میگیرد و نیز مطالعه سینتیک و قابلیت برگشت پذیری این فرآیندهای اکسیداسیون - احیا، همچنین میزان تأثیر حضور کاتیونهای کبالت (Co^{2+}) در الکتروولت روی کاهش اورپتانسیل واکنش آندی تجزیه آب از تکنیک ولتامتری سیکلی (یک الی هفت سیکل) در محدوده پتانسیل اعمالی ۱۳۰۰- الی ۲۶۰۰ میلی ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل (SCE) و تحت سرعتهای روبش متفاوت استفاده شد. ترکیب فازی لایه های اکسید روی سطح الکتروود سربی در محلول H_2SO_4 180 g/l در محدوده های مختلف پتانسیل آندی اعمالی توسط آنالیز XRD تعیین گردید.

نتایج نشان می دهند که همزمان با تشکیل لایه های متخلخل سولفات و کمپلکس های اکسی- سولفات سرب II روی سطح الکتروود سربی مقاومت الکتروکاتالیتیکی سطح الکتروود به شدت افزایش می یابد، در حالیکه فیلم فشرده اکسید سرب IV (PbO_2) که در پتانسیل های بالاتر از ۱/۴ ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل تشکیل می شود ضمن دارا بودن خواص الکتروکاتالیتیکی خوب از هدایت الکتروکاتالیتیکی بالایی نیز برخوردار می باشد. علاوه بر این فیلم مذکور عامل اصلی محافظت از زمینه سربی الکتروود آند در برابر خوردگی و اکسیداسیون به شمار می رود. همچنین بررسیها نشان می دهد که فرآیند اکسیداسیون منجر به تشکیل این فیلم محافظ نسبت به فرآیند احیا منجر به تخریب فیلم مذکور از نظر سینتیک بسیار کندتر صورت می گیرد و در حضور کاتیونهای کبالت (Co^{2+}) با غلظت ۱۰۰ ppm اورپتانسیل واکنش آندی تجزیه آب به میزان بیش از ۲۰۰ mV کاهش می یابد.

واژه های کلیدی : آلیاژهای سرب، خوردگی، خواص مکانیکی، الکترووینینگ مس، پروسه اکسیداسیون احیا، ولتامتری، اورولتاژ

مقدمه

که در آن فرآیندهای مختلف اکسیداسیون- احیا می توانند بسرعت صورت پذیرند. در بررسی های کیفی که اصولاً قبل از پرداختن به جنبه های کمی صورت می گیرند. ولتاگرام های سیکلی که در سرعت های مختلف روبش پتانسیل و نیز در گستره وسیعی از پتانسیل رسم می شوند. معمولاً پیک های متعددی در ولتاگرام ها ظاهر می شوند که با مشاهده چگونگی پیدایش و زوال این پیک ها به هنگام محدودتر شدن گستره پتانسیل و تغییر سرعت روبش و نیز با توجه به اختلاف های موجود بین

طی دو دهه اخیر تکنیک های مبتنی بر روبش پتانسیل نظیر ولتامتری سیکلی در گستره وسیعی از فرآیندهای الکتروشیمیایی به منظور تعیین پارامترهای سینتیک و شناسایی ترکیبات میانی در جهت بررسی و شناسایی مکانیسم فرآیندهای اکسیداسیون- احیا بکار گرفته می شوند. ولتامتری سیکلی احتمالاً مفیدترین شیوه برای مطالعه مکانیسم واکنش های اکسیداسیون - احیا براساس روش های روبش پتانسیل می باشد. یک سیکل پتانسیل الکتروشیمیایی نشان دهنده پتانسیل هایی است

گرادیان پتانسیل و pH در عرض فیلم اکسید ناشی از خوردگی روی سطح الکتروود سربی می‌باشد. بطوریکه افزایش pH بصورت موضعی در زیر رسوبات سطحی شرایط را برای تشکیل سولفات‌های بازی سرب مساعد می‌نماید [۶،۵]. در شکل‌های (۱) و (۲) دیاگرام پتانسیل - pH مربوط به سیستم $Pb-H_2O-H_2SO_4$ در دو حالت با اکتیویته مختلف یونهای سولفات، بصورت شماتیک نمایش داده شده است و در شکل‌های (۳) و (۴) ایجاد گرادیان پتانسیل و pH در عرض لایه چند فاز سطحی و نیز ترکیبات مختلف سرب که تحت شرایط اخیر از نظر پتانسیل و pH تشکیل می‌شوند نشان داده شده است.

در این قسمت از تحقیق پس از بدست آوردن ترکیب بهینه از آلیاژ سرب - قلع - کلسیم ($Pb-2Sn-0.08\%a$) از نظر خواص مکانیکی و مقاومت در برابر خوردگی بعنوان الکتروود آند در فرآیند الکترووینینگ مس به منظور بررسی ویژگیهای الکتروکاتالیتیکی الکتروود آند سربی، همچنین واکنشهایی که در محدوده معین جریان اعمالی تحت شرایط الکترووینینگ روی سطح الکتروود آند سربی صورت می‌پذیرند و نیز مطالعه سینتیک و قابلیت برگشت‌پذیری این فرآیندهای اکسیداسیون- احیا و نیز میزان تأثیر حضور کاتیونهای کبالت (Co^{2+}) در الکتروولیت روی میزان کاهش اورپتانسیل واکنش آندی تجزیه آب از تکنیک ولتامتری سیکلی در محدوده پتانسیل ۱۳۰۰- الی ۲۶۰۰ میلی ولت، تحت سرعتهای روبش متفاوت استفاده شده است.

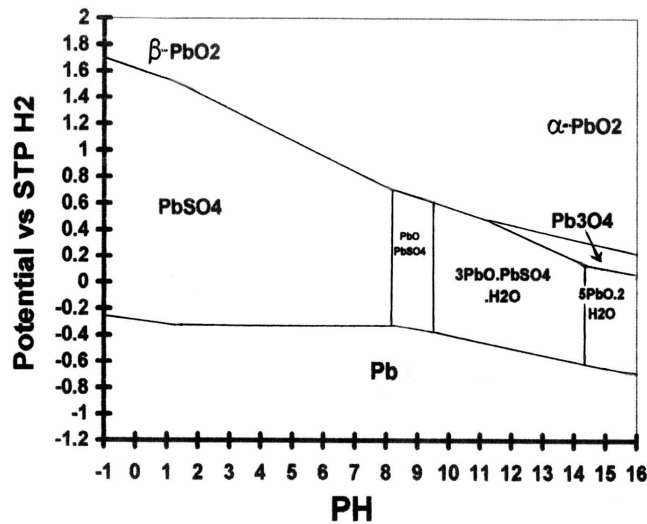
روش تحقیق

آزمایش‌های ولتامتری سیکلی در محدوده پتانسیل اعمالی ۱۳۰۰- الی ۲۶۰۰ میلی‌ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل (SCE)، تحت سرعت‌های روبش متفاوت و در گستره ۱ الی ۷ سیکل انجام شد. از یک بشر آزمایشگاهی ($500^{\circ}C$) بعنوان سل آزمایش و محلول 18.0g/l اسید سولفوریک بعنوان الکتروولیت استفاده گردید. به منظور هوازدایی محلول در حین آزمایش‌ها از گاز نیتروژن خالص و جهت جلوگیری از ایجاد گرادیان غلظت در الکتروولیت یک همزن مغناطیسی بکار گرفته شد و دمای الکتروولیت در طول زمان آزمایش در محدود

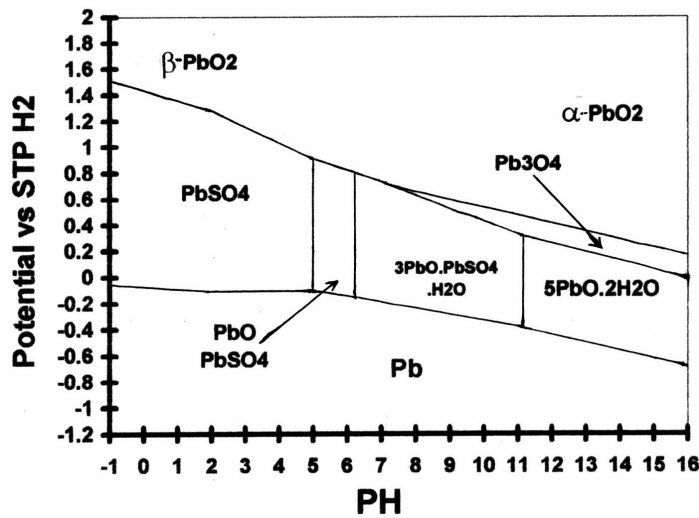
سیکل اول و سیکل‌های بعدی چگونگی ارتباط بین فرآیندهای الکتروشیمیایی امکان‌پذیر می‌شود. اگر چه با بررسی اختلاف بین سیکل اول و سیکل‌های بعدی در منحنی‌های ولتامتری سیکلی غالباً اطلاعات مفیدی از مکانیسم واکنش‌ها بدست می‌آید. ولی باید تأکید گردد که داده‌های دقیق سینتیکی را فقط می‌توان از تحلیل روبش مربوط به سیکل اول بدست آورد [۲،۱].

استفاده از آلیاژهای سرب بعنوان الکتروود آند نامحلول در فرآیند الکترووینینگ بسیار متداول است. الکتروودهای آند ساخته شده از آلیاژ سه‌تایی سرب- قلع- کلسیم که به عنوان جایگاه انجام واکنش آندی در فرآیند الکترووینینگ مس مورد استفاده قرار می‌گیرند، به دلایل مختلف شیمیایی، الکتروشیمیایی و متالورژیکی دچار خوردگی می‌شوند. بطوریکه نرخ خوردگی در شرایط قطع و وصل دانسیته جریان اعمالی افزایش می‌یابد. این موضوع با توجه به شرایط تشکیل و تخریب لایه‌های اکسید محافظ سطحی توجیه پذیر می‌باشد [۳]. تحت شرایط الکترووینینگ عامل اصلی محافظت از الکتروود آند سربی در برابر خوردگی تشکیل فیلم محافظ $\beta-PbO_2$ می‌باشد که این فیلم در مجاورت محلول اسیدی و اعمال دانسیته جریان آندی تشکیل می‌گردد. بنابراین بررسی و مطالعه شرایط تشکیل و ناپایدار شدن فیلم محافظ سطحی و نیز سینتیک فرآیندهای اکسیداسیون- احیا منجر به این فعل و انفعالات روی نرخ خوردگی و اکسیداسیون الکتروود آند سربی بسیار مهم و تعیین کننده می‌باشد. همچنین استفاده از عناصر دارای خاصیت الکتروکاتالیتیکی بالا در جهت تسریع واکنش آندی تصعید اکسیژن و کاهش اورپتانسیل مربوط به این واکنش، نقش به‌سزایی در بهبود رفتار خوردگی الکتروود آند سربی و کاهش انرژی الکتریکی مصرفی ایفا می‌نماید.

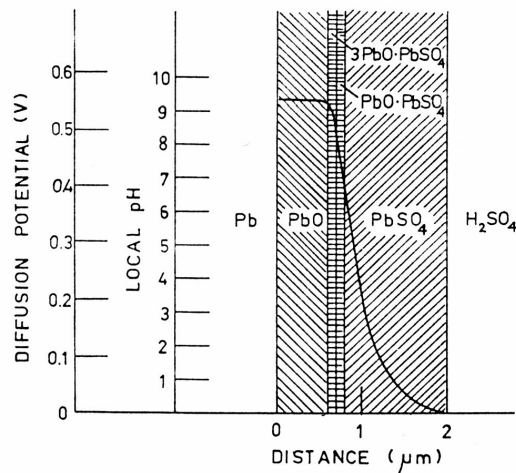
تحقیقات صورت گرفته نشان می‌دهد که رسوب سولفات سرب ضمن متخلخل بودن از مقاومت الکتریکی بسیار بالایی نیز برخوردار می‌باشد [۴]. همچنین تشکیل محصولات اکسیداسیون سرب II (سولفات و کمپلکس‌های اکسی- سولفات سرب II) روی سطح الکتروود سربی بصورت یک غشاء نیمه تراوا در مقابل یون‌های بزرگ سولفات نفوذناپذیر می‌باشد. در حالیکه یونهای کوچک H^+ و O^{2-} از آن خیلی راحت عبور می‌نمایند [۵]. نتیجه این رفتار لایه اکسیدی، تشکیل



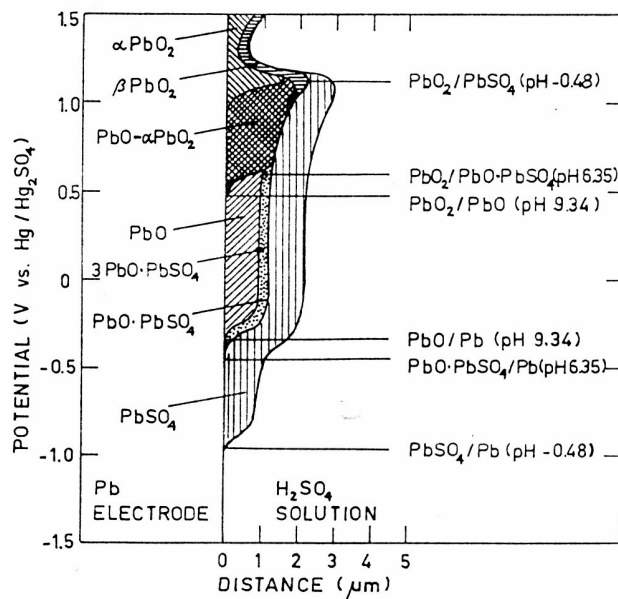
شکل ۱: دیاگرام پتانسیل - pH از سیستم $\text{Pb-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ در حالت $(a_{\text{HSO}_4^-} + a_{\text{SO}_4^{2-}}) = 1$.



شکل ۲: دیاگرام پتانسیل - pH از سیستم $\text{Pb-H}_2\text{O-H}_2\text{SO}_4$ در حالت $(a_{\text{HSO}_4^-} + a_{\text{SO}_4^{2-}}) = 10^{-7}$.



شکل ۳: نمایش شماتیک از نفوذ پتانسیل و pH در عرض یک لایه چند فازي ناشی از خوردگی روی سطح الکتروود سربی [۷].



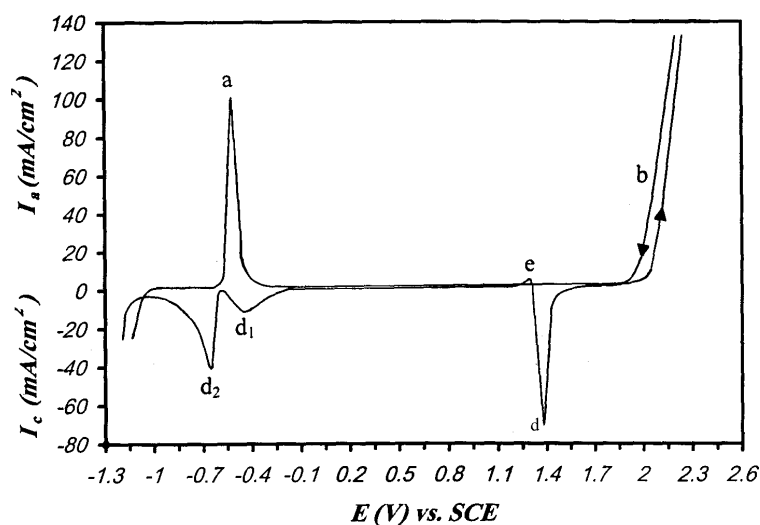
شکل ۴: نمایش شماتیک از ترکیب لایه چند فازی ناشی از خوردگی روی سطح الکترود سربی برحسب پتانسیل (لایه‌ها طی مدت ۲۴ ساعت و تحت پتانسیل ثابت در محلول $4.2\text{MH}_2\text{SO}_4$ تشکیل شده‌اند) [۷].

نتایج و بحث

در شکل (۵) ولتاگرام (سیکل اول) الکترود سربی در محلول 18.0g/l اسیدسولفوریک و محدوده پتانسیل اعمالی 1300 الی 2600 میلی ولت (نسبت به الکترود مرجع SCE) با سرعت روبش پتانسیل برابر 10mv/s ارائه شده است. همچنین در جدول (۱) نتایج مربوط به آنالیز ترکیب شیمیایی فازهای مختلف اکسیدهای موجود روی سطح الکترود سربی برحسب محدوده پتانسیل اعمالی آورده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود اولین پیک اکسیداسیون (a) در پتانسیل حدود -480 میلی ولت ظاهر می‌شود که نشان دهنده اکسیداسیون سرب فلزی بصورت Pb^{2+} و متعاقب آن تشکیل سولفات سرب (PbSO_4) بر روی سطح الکترود می‌باشد. به دلیل مقاومت الکتریکی بالای رسوب سولفات سرب و دیگر محصولات خوردگی سرب II با افزایش بیشتر پتانسیل اعمالی دانسیته جریان در حد صفر میلی آمپر باقی می‌ماند تا اینکه در پتانسیل‌های آندی بیشتر از ۲ ولت دومین پیک اکسیداسیون (b) که بیانگر تشکیل اکسیدهای سرب IV (PbO_2) می‌باشد، ظاهر می‌گردد. تقریباً همزمان با ظهور این پیک واکنش آندی تجزیه آب و تصعید حبابهای گاز اکسیژن از سطح الکترود شروع می‌شود که با افزایش بیشتر پتانسیل اعمالی،

± 2 درجه سانتیگراد کنترل گردید. از الکترود پلاتین بعنوان الکترود کمکی و الکترود کالومل بعنوان الکترود مرجع و تیغه‌های ساخته شده از آلیاژ Pb-2Sn با ضخامت 0.08a میلی‌متر و سطح در معرض الکترولیت برابر 1cm^2 بعنوان الکترود کار مورد استفاده قرار گرفت. قبل از شروع هر آزمایش الکترودهای کار بصورت مکانیکی تا شماره $\text{SiC } 1500$ پرداخت سطحی می‌شدند و سپس در سل آزمایش تحت دانسیته جریان کاتدی برابر 300mA cm^2 به مدت دو دقیقه پلاریزه می‌گردیدند. جهت تعیین ترکیب فاز لایه‌های اکسید روی سطح الکترود در محدوده‌های مختلف پتانسیل اعمالی از دستگاه آنالیز تفرق اشعه ایکس (X-Ray) دستگاه استفاده گردید و برای آزمایش‌های ولتامتری سیکلی از یک دستگاه پتانسیواستات-گالوانواستات همراه با دستگاه‌های جانبی استفاده شد. همچنین به منظور رسم ولتاگرامها (منحنی پتانسیل-جریان) از یک رسام متصل به دستگاه اصلی استفاده گردید که مشخصات دستگاه‌های استفاده شده در آزمایش‌های ولتامتری سیکلی بشرح زیر می‌باشد.

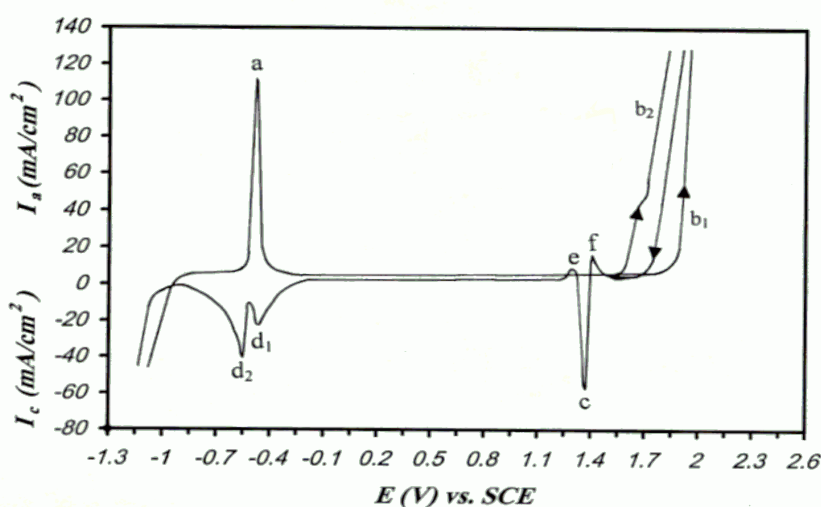
1. AMEL Model 568 Programmable Function Generator
2. AMEL Model 553, Potentiostat/ Galvanostat
3. AMEL Model 560/Log, Interface
4. AMEL Model 863, Digital XY Recorder



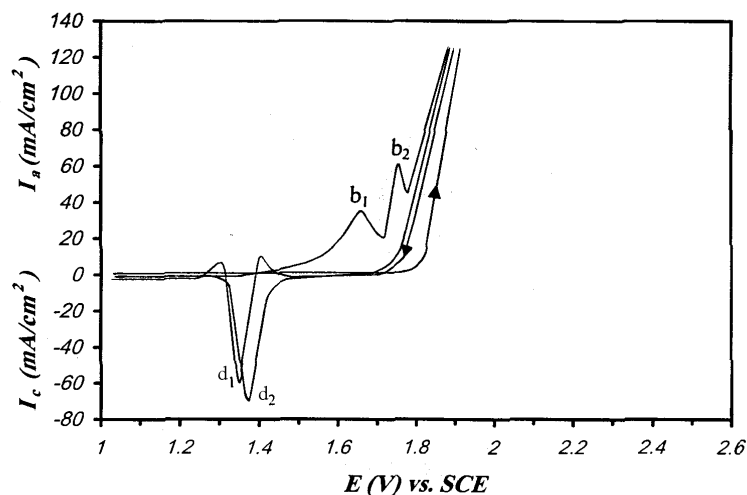
شکل ۵: ولتاگرام سیکلی (سیکل اول) از الکتروده سربی در محلول $180 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ ، محدوده پتانسیل اعمالی 1300 الی 2600 میلی ولت و نرخ روبش پتانسیل 10 mV/s .

جدول ۱: ترکیب فازی رسوبات تشکیل شده بر روی سطح الکتروده سربی در محدوده‌های متفاوت پتانسیل اعمالی.

ردیف	و پتانسیل‌های ناحیه مربوط به پیک بالاتر	و ناحیه بین پیک‌های a و c
۱	فاز اصلی PbO_2	فاز اصلی PbSO_4
۲	به مقدار کم PbO	به مقدار کم $\text{PbSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
۳	ناچیز $3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	ناچیز $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$
۴	ناچیز $\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4$	نامحسوس $\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$

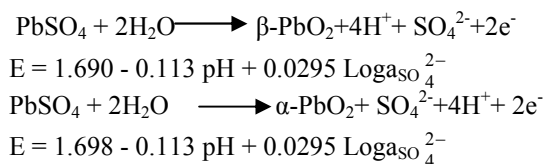


شکل ۶: ولتاگرام سیکلی (سیکل‌های اول) از الکتروده سربی در محلول $180 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ ، 10 ppm Co^{2+} و محدوده پتانسیل اعمالی 1300 الی 2600 میلی ولت؛ ۱- نرخ روبش پتانسیل 10 mV/s ، ۲- نرخ روبش پتانسیل 1 mV/s (فقط ناحیه دومین پیک اکسیداسیون نمایش داده شده است).



شکل ۷: ولتاگرام سیکلی (سیکل اول و پنجم) از الکتروود سربی در محلول $180 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ و 100 ppm Co^{2+} ؛ سیکل اول - محدوده پتانسیل اعمالی 1300 - الی 2600 میلی ولت و نرخ روبش پتانسیل 10 mv/s ، سیکل پنجم - محدوده پتانسیل اعمالی 1000 الی 2000 میلی ولت و نرخ روبش پتانسیل برابر 5 mv/s .

سیکل پنجم قبل از شروع واکنش تجزیه آب ظاهر می‌گردند. پیکهای اخیر به شدت نسبت به نرخ روبش پتانسیل حساس می‌باشند. بطوریکه در سرعت روبش 5 mv/s بترتیب در پتانسیل‌های 1650 ، 1780 میلی ولت آشکار می‌شوند، ولی چنانچه سرعت روبش پتانسیل به 3 mv/s کاهش یابد پیکهای فوق به ترتیب در پتانسیل‌های 1540 و 1630 میلی ولت ظاهر می‌گردند. مضافاً اینکه با تکرار بیشتر سیکل‌ها شدت (ارتفاع) پیک b_2 افزایش یافته و از شدت پیک b_1 کاسته می‌شود. پیک‌های مذکور را می‌توان به تشکیل اکسیدهای سرب IV (PbO_2) نسبت داد. باتوجه به اینکه پتانسیل‌های برگشت‌پذیر الکترودهای $\text{PbSO}_4/\beta\text{-PbO}_2$ و $\text{PbSO}_4/\alpha\text{-PbO}_2$ مطابق روابط زیر فقط هشت میلی ولت با یکدیگر اختلاف دارند [۵].



بنابراین می‌توان گفت که پیکهای مشخصه این واکنش‌های اکسیداسیون زمانی از هم قابل تفکیک خواهند بود که سرعت فرآیندهای اکسیداسیون - احیا

دانسیده جریان آندی و متناسب با آن سرعت واکنش تجزیه آب افزایش می‌یابد. این تأثیر نشان‌دهنده خواص الکتروکاتالیتیکی و هدایت الکتریکی بالای فیلم اکسید موجود در سطح الکتروود می‌باشد.

بدلیل همزمانی شروع واکنش تجزیه آب با دومین مرحله از فرآیند اکسیداسیون سرب، و تشکیل اکسیدهای سرب IV ، تحت سرعت روبش 10 mv/s پیکهای مربوط به فرآیندهای اکسیداسیونی مذکور قابل تفکیک نمی‌باشند. ولی چنانچه ولتاگرام با نرخ روبش پایین پتانسیل (1 mv/s) رسم شود (شکل ۶) یک انحنا در دومین پیک اکسیداسیون (b) آشکار می‌شود که می‌توان آنرا به تشکیل اکسیدهای سرب IV نسبت داد. چرا که با کاهش بیشتر نرخ روبش پتانسیل (5 mv/s) و در سیکل‌های روبش بالاتر از چهار می‌توان پیکهای مربوط به فرآیندهای اکسیداسیون تشکیل اکسیدهای سرب IV را مشاهده شود (شکل ۷). مطابق با این ولتاگرام هنگامیکه پس از اجرای یک سیکل ولتامتری در محدوده پتانسیل اعمالی 1300 - الی 2600 میلی‌ولت و برگشت به 1000 میلی‌ولت با سرعت روبش 10 mv/s ، سیکل‌های بعدی در محدوده پتانسیل اعمالی 1000 الی 2000 میلی ولت تحت نرخ روبش پتانسیل برابر با 5 mv/s تکرار می‌شود. دو پیک اکسیداسیونی b_1 و b_2 بصورت واضح در

نشان دهنده فعالیت الکتروکاتالیستی بیشتر سطح الکتروند می‌باشد که با توجه به پیک C کاملاً توجیه پذیر است. پیک C (اولین پیک احیا) که در پتانسیل منفی‌تر از ۱۴۰۰ میلی ولت ظاهر می‌شود مربوط به احیا ترکیبات اکسید سرب IV بصورت سولفات سرب II و ترکیبات غیراستوکیومتری اکسی- سولفات سرب II است. پیکهای d_1 و d_2 را نیز باید بترتیب به تشکیل سرب فلزی در اثر احیا کمپلکس‌های اکسی- سولفات سرب II و سولفات سرب II (PbSO₄) نسبت داد که در طی فرآیند پسیو شدن سطح الکتروند و ایجاد گرادیان پتانسیل pH در عرض فیلم ناشی از محصولات خوردگی تشکیل می‌شوند و بلاخره در منتهی‌الیه سمت چپ ولتاژگرام احیا هیدروژن صورت می‌گیرد.

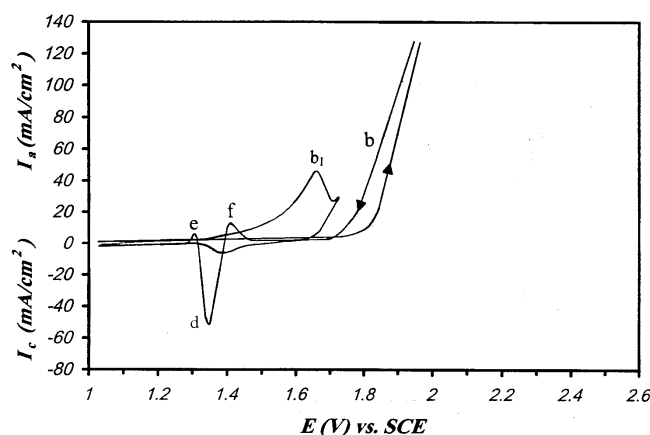
شکل (۹) نشان دهنده ولتاژگرام الکتروند سربی در حضور کاتیونهای کبالت با غلظت برابر ۱۰۰ ppm در الکتروولت می‌باشد. ملاحظه می‌شود که در حضور کاتیونهای کبالت اورپتانسیل واکنش تصعید اکسیژن روی سطح الکتروند سربی به میزان حدود ۲۰۰ mV کاهش می‌یابد و مشاهده می‌شود که در جریان سیکل برگشت روبش پتانسیل، دو پیک اکسیداسیون کوچک (e, f) در دو سمت پیک احیا C ظاهر می‌گردند. پیک‌های فوق بخصوص پیک f طی روبش برگشتی مربوط به سیکل اول قویتر ظاهر می‌شود و پیک e نیز با تکرار سیکل‌ها کوچکتر و نهایتاً محو می‌گردد. پیک f را می‌توان به اکسیداسیون مجدد سولفات سرب و یا کمپلکس‌های اکسی- سولفات سرب II نسبت داد که در طی روبش رفت پتانسیل اعمالی اکسید نمی‌شوند و یا عبارت دیگر در آستانه ناپایداری و احیا فیلم نازک اکسید سرب IV امکان در معرض الکتروولت قرار گرفتن پیدا می‌نمایند.

در مورد پیک e، همانطور که پیش‌تر اشاره گردید، پیک C مربوط به تشکیل سولفات سرب در اثر فرآیند احیا فیلم PbO₂ روی سطح الکتروند سربی می‌شود. از آنجا که رسوبات سولفات سرب متخلخل می‌باشند، تشکیل این رسوبات متخلخل منجر به در معرض محیط قرار گرفتن سرب فلزی از طریق منافذ موجود می‌گردد. بنابراین پیک e را باید با اکسیداسیون سرب فلزی در این منافذ مرتبط دانست که در سیکل‌های بعدی بدلیل ضخیم شدن لایه اکسید سطحی (محصولات خوردگی) این پیک کوچکتر و نهایتاً محو می‌گردد.

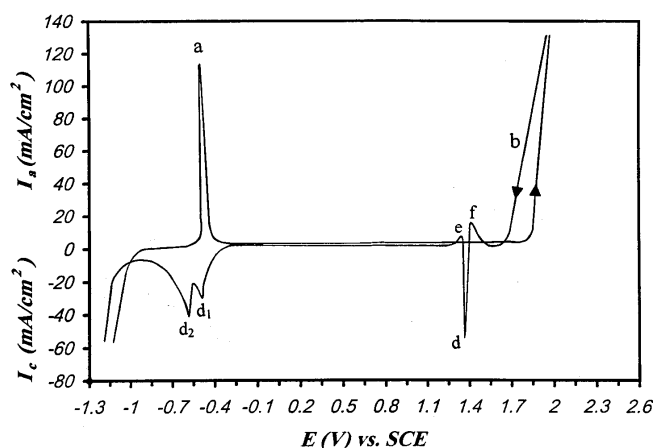
مذکور اختلاف قابل توجهی با یکدیگر داشته باشند و یا pH بصورت موضعی تغییر نماید بطوریکه منجر اختلاف بیشتر بین پتانسیل الکتروندهای فوق گردد. با توجه به خاصیت نیمه تراوایی رسوب سولفات سرب و قابلیت نفوذپذیری پایین این لایه نسبت به یونهای سولفات و نیز مقاومت الکتریکی بالایی رسوب سولفات و کمپلکس‌های اکسی- سولفات سرب II، این مسئله منجر به ایجاد گرادیان پتانسیل در عرض لایه‌های اکسید سطحی (محصولات خوردگی) می‌گردد. تأثیر اخیر باعث نفوذ آنیونهای اکسیژن OH⁻, O²⁻ و اکسیژن اتمی (بدلیل ایجاد گرادیان غلظتی) بطرف داخل سطح الکتروند می‌شود که شرایط برای افزایش pH بصورت موضعی در قسمتهای داخلی فیلم ناشی از خوردگی مهیا می‌گردد. لذا این موضوع تشکیل فاز α-PbO₂ را در پتانسیل‌های آندی بالاتر از ۱/۵ ولت (نسبت به الکتروند هیدروژن STP) و تفکیک قابل توجه پیکهای اکسیداسیون مربوط به الکتروندهای PbSO₄/α-PbO₂ و PbSO₄/β-PbO₂ هم‌چنین مطابق شکل ۸ چنانچه حد بالای پتانسیل الکتریکی اعمالی به ناحیه بین پیکهای اکسیداسیون b₁ و b₂ محدود گردد، در این صورت طی سیکل معکوس روبش پتانسیل پیک احیا C بصورت خیلی ضعیف خود را نشان می‌دهد.

با این تفسیر پیک b₁ را می‌توان به تشکیل α-PbO₂ از اکسیدهای بازی سرب II در زیر لایه سولفات سرب نسبت داد. نکته جالب توجه اینکه پیک b₁ در حالتی آشکار می‌گردد که حد پایین پتانسیل اعمالی به اندازه کافی برای احیا سولفات سرب کاهش نیابد. زیرا هنگامیکه سیکل روبش پتانسیل از ۱۳۰۰- میلی ولت آغاز شود فقط پیک b₂ مربوط به سیستم الکتروند PbSO₄/β-PbO₂ ظاهر می‌گردد. در این حالت می‌توان عنوان نمود که فرصت کافی برای ایجاد شرایط مساعد از نظر پتانسیل و pH در زیرلایه سولفات سرب جهت تشکیل اکسیدهای بازی سرب یا کمپلکس‌های اکسی- سولفات سرب و نهایتاً α-PbO₂ فراهم نمی‌گردد.

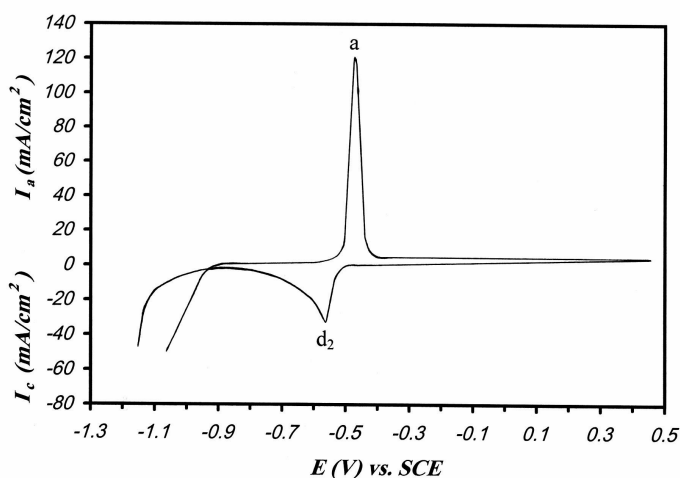
همراه با معکوس شدن روبش پتانسیل ملاحظه می‌شود که منحنی برگشت در سمت چپ منحنی حالت رفت قرار می‌گیرد (شکل ۵). عبارت دیگر در این ناحیه از ولتاژگرام در یک پتانسیل آندی معین، دانسیته جریان بیشتری در حالت برگشت ملاحظه می‌شود. این تأثیر



شکل ۸: ولتاگرام سیکلی (سیکل اول و پنجم) از الکتروده سربی در محلول $180 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ و $100 \text{ ppm [Co}^{2+}]$ ؛ سیکل اول - محدوده پتانسیل اعمالی 1300 - الی 2600 میلی ولت و سرعت روبش پتانسیل 10 mv/s ، سیکل پنجم - محدوده پتانسیل اعمالی 1000 الی 1700 میلی ولت و نرخ روبش پتانسیل برابر 0.5 mv/s .

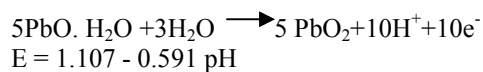
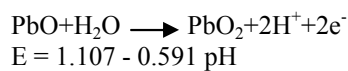
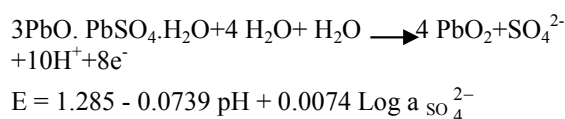
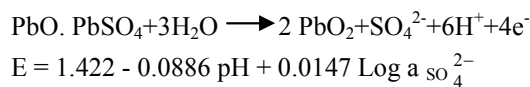


شکل ۹: ولتاگرام سیکلی (سیکل اول) از الکتروده سربی در محلول $180 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ و $100 \text{ ppm [Co}^{2+}]$ ؛ سیکل اول - محدوده پتانسیل اعمالی 1300 - الی 2600 میلی ولت و نرخ روبش پتانسیل 10 mv/s .



شکل ۱۰: ولتاگرام سیکلی (سیکل اول) از الکتروده سربی در محلول $180 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ و $100 \text{ ppm [Co}^{2+}]$ ؛ محدوده پتانسیل اعمالی 1300 - الی 500 میلی ولت و سرعت روبش پتانسیل 10 mv/s .

سولفات‌های بازی سرب به صورت $n\text{-PbO} - \text{PbSO}_4$ فراهم می‌شود که مقدار n به سمت داخل سطح الکتروود و نیز با منفی‌تر شدن پتانسیل افزایش پیدا می‌کند. پتانسیلی که در آن $\alpha\text{-PbO}_2$ احیا می‌گردد. مطابق روابط زیر از حدود $1/422V$ (نسبت به الکتروود مرجع هیدروژن) برای $n=1$ شروع شده و تا مقادیر کمتر ادامه می‌یابد [۵].



بنابراین می‌توان چنین نتیجه گرفت که تشکیل سولفات‌های بازی سرب در یک فاصله زمانی کوتاه می‌تواند صورت پذیرند. سپس بدنبال افزایش pH محیط، PbO_2 بصورت PbO و دیگر ترکیبات هیدراته سرب II احیا می‌گردد. در واقع بدلیل نزدیک بودن پتانسیل‌های احیا $\alpha\text{-PbO}_2$ و $\beta\text{-PbO}_2$ و نیز مقدار کم رسوب سولفات‌های بازی سرب، پیک مشخصه احیا مربوط به فاز $\alpha\text{-PbO}_2$ سیکل‌های ابتدایی در ولتاگرام ظاهر نمی‌شود.

نتیجه گیری

۱- فیلم نازک $\beta\text{-PbO}_2$ که در پتانسیل آندی بالاتر از $1/4$ ولت (نسبت به الکتروود مرجع کالومل) تحت شرایط عملیاتی الکترووینینگ روی سطح الکتروود سربی تشکیل می‌شود از قابلیت هدایت الکتریکی بالا، فشرده‌گی و چسبندگی مناسبی برخوردار می‌باشد. بطوریکه عامل اصلی محافظت الکتروود در برابر اکسیداسیون و خوردگی محسوب می‌شود.

۲- سینتیک فرآیند اکسیداسیون منجر به تشکیل فیلم محافظ اکسید سرب IV (PbO_2) بر روی سطح الکتروود آند سربی نسبت به سرعت فرآیند تخریب (احیا) فیلم مذکور از سرعت بسیار پایین‌تری برخوردار می‌باشد.

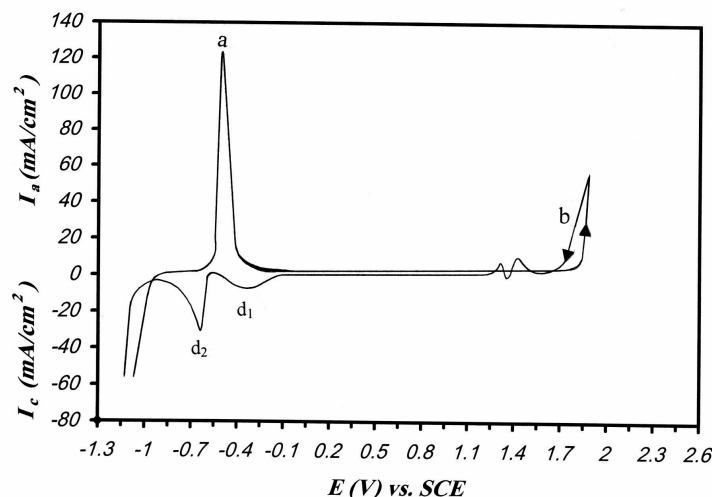
۳- حضور کاتیون‌های کبالت (Co^{2+}) در الکتروولیت و اکسیداسیون آنها در مجاورت سطح الکتروود آند تحت

نکته حائز اهمیت اینکه ولتاگرام‌ها از قابلیت تکرارپذیری بالایی برخوردار می‌باشند، هر چند که نسبت به حد بالا و پایین پتانسیل اعمالی و نیز تغییر سرعت روبش حساسیت نشان می‌دهند. بطوریکه در شکل (۱۰) مشاهده می‌گردد، هنگامیکه در جریان رسم ولتاگرام حد بالایی پتانسیل اعمالی به 500 میلی ولت محدود گردد در جریان روبش معکوس پتانسیل اعمالی پیک احیا d_1 ظاهر نمی‌شود. از عدم ظهور این پیک می‌توان چنین استنباط نمود که در این محدوده از پتانسیل اعمالی و سرعت روبش، ترکیباتی نظیر کمپلکس‌های اکسی- سولفات سرب II فرصت تشکیل نمی‌یابند و یا به احتمال قویتر مقدار آنها از نظر کمی برای ظهور پیک مشخصه کافی نمی‌باشد. همچنین زمانی که حد بالای پتانسیل اعمالی در 1900 میلی ولت محدود گردد، ملاحظه می‌شود (شکل ۱۱) که تحت نرخ روبش پتانسیل برابر 10 mV/s پیک احیا c آشکار نمی‌گردد. ولی چنانچه پس از رسیدن به سطح پتانسیل 1900 میلی‌ولت، اعمال پتانسیل در این سطح به مدت چند دقیقه ادامه یابد و سپس روبش معکوس صورت گیرد، پیک احیا c مجدداً نمایان می‌گردد.

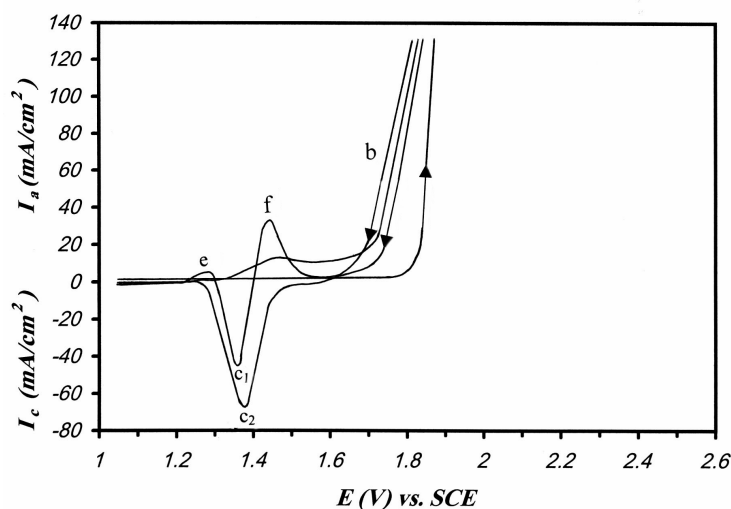
بهر صورت این رفتار نشان دهنده کند بودن سینتیک فرآیند اکسیداسیون منجر به تشکیل اکسید سرب IV می‌باشد. تأیید دیگر این مطلب تکرار آزمایش در نرخ پایین روبش پتانسیل اعمالی می‌باشد. بطوریکه با کاهش سرعت روبش پتانسیل پیکهای b و c (پتانسیل فرآیندهای اکسیداسیون - احیا مربوط به یک سیستم الکتروودی) به یکدیگر نزدیک می‌شوند. همچنین مطابق شکل (۱۲) با افزایش حد بالای پتانسیل اعمالی در ولتاگرام بر شدت (ارتفاع) پیک c اضافه می‌شود، ولی پیک احیا c نسبت به پیک اکسیداسیون b کمتر تحت تأثیر سرعت روبش پتانسیل جابجا می‌گردد. در مجموع می‌توان پیک‌های b_2 و c را به فرآیند اکسیداسیون- احیا سیستم الکتروودی $\text{PbSO}_4/\beta\text{-PbO}_2$ نسبت داد و چنین استدلال نمود که فرآیند احیا $\beta\text{-PbO}_2$ از فصل مشترک الکتروود- الکتروولیت شروع می‌شود و به تدریج به سمت داخل سطح الکتروود پیش می‌رود. همزمان با این فعل و انفعالات بخشی از فاز $\alpha\text{-PbO}_2$ نیز بصورت سولفات سرب احیا می‌گردد. با تشکیل لایه سولفات سرب بر روی سطح الکتروود و ممانعت از نفوذ یون‌های سولفات به بخش‌های داخلی فیلم اکسیدی، شرایط برای تشکیل

الکتروکاتالیتیکی فیلم سطحی نیز می‌گردند، بطوریکه در غلظت $[Co^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ اورپتانسیل واکنش تجزیه آب به میزان بیش از ۲۰۰ میلی‌ولت کاهش می‌یابد.

شرایط عملیاتی اعمال دانسیته جریان آندی منجر به تشکیل ترکیبات بین فلزی محتوی Co^{3+} روی سطح الکتروود می‌شود. این ترکیبات اینترمتالیک ضمن افزایش هدایت الکتریکی الکتروود باعث بهبود خواص



شکل ۱۱: ولتاگرام سیکلی (سیکل اول) از الکتروود سربی در محلول $180 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ و $[Co^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ ؛ سیکل اول - محدوده پتانسیل اعمالی ۱۳۰۰- الی ۱۹۰۰ میلی‌ولت و نرخ روبش پتانسیل 10 mv/s .



شکل ۱۲: ولتاگرام سیکلی (سیکل اول و دوم) از الکتروود سربی در محلول $180 \text{ g/l H}_2\text{SO}_4$ و $[Co^{2+}] = 100 \text{ ppm}$ ؛ سیکل اول - محدوده پتانسیل اعمالی ۱۳۰۰- الی ۲۱۰۰ میلی‌ولت و نرخ روبش پتانسیل 10 mv/s ، سیکل دوم - محدوده پتانسیل اعمالی ۱۰۰۰- الی ۲۵۰۰ میلی‌ولت و نرخ روبش پتانسیل برابر 10 mv/s .

مراجع

- 1 - Prengaman, R. D. and Siegmund, A. (2000). "New Wrought Pb-Ag-Ca Anodes for Zinc Electrowinning to Produce a Protective Oxide Coating Rapidly." *Lead-Zinc 2000, Symposium as Held at The TMS Fall Extraction and Process Metallurgy Meeting*, Pittsburgh. PA.USA, PP.589-597.

- 2 - Tvanov, T., Stefanov, Y., Noncheva, Z., Petrova, M., Dobrev, Ts., Mikora, L., Vermeersch R. and Demaerel, J. P. (2000). *Insoluble Anodes used in Hydrometallurgy*, Vol.57, PP.109-124.
- 3 - David Prengamana, R. "New insoluble lead anode for cooper electrowinning." *Hydrometallurgy of Cooper*, Vol. 95, PP.287.
- 4 - Cifuentes, G., Cifuentes, L. and Crisostome, G. (1998). "A lead-acid battery analogue to in situ anode degradation in cooper electrometallurgy." *Corros, Sci.*, Vol. 40, PP. 225.
- 5 - Ruetshi, P. and Angstadt, R. T. (1974). "Anode oxidation of lead at constant potential" *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 111, No. 129, PP. 1323.
- 6 - PuYu and Thomas, J. O, Keefe, (1999). "Evaluation of lead anode reactions in acid sulfate electrolytes." *Journal of the Electrochemical Society*, Vol. 146, No. 4, PP.1361.
- 7 - Ruetshi, P. (1973). "Ion selectivity and diffusion potential corrosion layers." *Journal of the Electrochemical Science and Technology*. PP. 331.
- 8 - Pavlor, D., Pouleiff, . C. N. and Klaja, E. "Dependence of the composition of the anodic layer on the oxidation potential of lead in sulfurica cid." *J. Electrochemi. Soc.*, Vol. 116, No 3, PP. 317.