

بررسی اثرات دانسیته جریان و دمای حمام آبکاری پالسی بر نانو ساختار

پوشش دی اکسید سرب روی زیر لایه تیتانیومی

سید مرتضی میرعلی، کوروش جعفرزاد و مسعود میرجانی

دانشکده مواد و فناوریهای ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران

(دریافت : ۸۹/۱۲/۲۰ - پذیرش : ۹۰/۲/۳۱)

چکیده

در این تحقیق پوشش الکتروکاتالیتیک دی اکسید سرب روی زیر لایه Ti/SnO_2 با استفاده از تکنیک‌های آبکاری جریان مستقیم و آبکاری جریان پالسی از حمام نیترات سرب بدست آمد. به منظور ایجاد پوششی با بیشترین زبری سطح، کوچک‌ترین توزیع اندازه کریستال و سطح ویژه بالا، متغیرهای آزمایشگاهی مانند دانسیته جریان و دمای حمام آبکاری پالسی مورد بررسی قرار گرفته است. نمونه‌ها پس از پوشش‌دهی با استفاده از SEM، زبری سنجی و ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج بررسی‌ها نشان داد که شرایط بهینه دما و دانسیته جریان در این تحقیق برابر است با $65^\circ C$ و 33 mAcm^{-2} . مورفولوژی پوشش دی اکسید سرب تولیدی در این شرایط حاوی نانو پولک‌های با ضخامتی در محدوده ۴۵ تا ۸۵ nm و طولی در محدوده ۰.۷۵ تا $10 \mu m$ است. تصاویر STM پوشش دی اکسید سرب تولید شده در این شرایط نیز وجود نانوذرات دی اکسید سرب با قطر متوسطی در محدوده ۷ تا ۲۱ nm را روی پولک‌ها تأیید می‌کند.

واژه های کلیدی: دی اکسید سرب؛ مورفولوژی؛ نانو پولک؛ نانو ذرات، آبکاری پالسی.

The effect of current density and temperature on nanostructure of PbO_2 coating on Ti/SnO_2

S. M. Mirali, K. Jafarzadeh and M. Mirjani

Materials and Manufacturing Technologies, Malek-e-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

(Received 10 March 2011, accepted 21 May 2011)

Abstract

In this paper we present the results of a study on the use of electro-catalytic coating of PbO_2 on Ti/SnO_2 substrate. The experiments were conducted using continuous and pulse DC electroplating in nitrate type electrolyte. Electroplating parameters, such as, current density and electrolyte temperature were changed to produce a coating with a high surface roughness, small crystal size and high active surface area. The samples were studied using a number of techniques that included SEM (Scanning Electron Microscopy), roughness measurement and CV (Cyclic Voltammetry). The results showed that a combination of $65^\circ C$ and 33 mAcm^{-2} were an optimum temperature and current density that yield a good coating of pure β -phase. The morphology of coating that mentioned above electroplating conditions included nano-flakes with a thickness about 45-85nm and 0.75-10 μm length. The STM (Scanning Tunneling Microscopy) observation of the surface revealed that the coating also included PbO_2 nano-particles with an average diameter in the range of 7-21 nm.

Keywords: Lead dioxide, Morphology, Nanoparticles, Pulse Electroplating.

E-mail of corresponding author: Seyyed_27179@Yahoo.com

مقدمه

در حوزه‌های مختلف علم و تکنولوژی مواد نانو ساختار از اهمیت بالایی برخوردار می‌باشند. روش‌های متفاوتی برای تولید مواد نانو ساختار وجود دارد اما روش آبکاری پالسی در تولید نانو کریستال‌های مواد فلزی به دلیل سادگی روش و عدم نیاز به تجهیزات گران قیمت از اهمیت بالایی برخوردار است. دی‌اکسید سرب بواسطه فعالیت کاتالیتیک مناسب، هدایت الکتریکی خوب، پایداری بالا در محیط‌های اسیدی و هزینه پایین تولید کاربردهای وسیعی در صنعت و الکترو شیمی پیدا کرده است [۱]. از کاربردهای متنوع آن می‌توان به الکتروود مثبت در باتری‌های اسید-سرب، به عنوان آند در تولید فلز روی از طریق الکترولیز، در الکترولیز کلرید سدیم برای تولید کلر و در تولید اوزون می‌توان اشاره کرد [۲ و ۱]. روش‌های متنوعی برای تولید آندهای دی‌اکسید سرب وجود دارد، مانند روش تجزیه حرارتی، روش شیمیایی و روش الکتروشیمیایی. اما فعالیت الکتروشیمیایی دی‌اکسید سرب تولیدی به روش الکتروشیمیایی برتر از سایر روش‌ها است [۳]. از روش‌های الکتروشیمیایی می‌توان به روش‌های جریان ثابت، پتانسیل ثابت، پتانسیل چرخه‌ای و جریان پالسی اشاره کرد [۲ و ۳]. روش آبکاری جریان پالسی روش قابل اعتمادی برای تولید نانو ساختار پوشش دی‌اکسید سرب می‌باشد [۲]. از متغیرهای مهم در روش آبکاری پالسی می‌توان به دما، دانسیته جریان، چرخه کاری و فرکانس پالس اشاره کرد. مکانیزم آبکاری دی‌اکسید سرب با آبکاری فلزات متفاوت است. در آبکاری دی‌اکسید سرب یون‌های سرب با اجزای حاوی اکسیژن که از قبل روی سطح آند جذب سطحی شده‌اند واکنش کرده و دی‌اکسید سرب روی سطح آند رسوب می‌شود. همزمان برخی از اجزای حاوی اکسیژن به طور مستقیم برای تشکیل و تصاعد اکسیژن روی سطح آند منتقل می‌شوند [۱].

کرمی و همکارانش در دانشگاه تربیت مدرس، موفق به تولید پوشش نانو ساختار دی‌اکسید سرب با اندازه ذراتی در محدوده ۲۴ تا ۳۲ nm، از طریق اکسیداسیون الکتروشیمیایی زیر لایه سربی در محلول اسید سولفوریک ۴/۸ M به روش آبکاری

پالسی شده‌اند. اما در این تحقیق، حتی در شرایط بهینه تنها در حدود ۸٪ دی‌اکسید سرب ایجاد شده است. ترکیباتی دیگری مانند $PbSO_4$ ، $Pb_4O_3SO_4.H_2O$ و $PbO_4.H_2O$ نیز در پوشش آندی وجود داشته است. از اینرو برای تبدیل این اجزاء به دی‌اکسید سرب بعد از مرحله پالس، از فرآیند شارژ بوسیله اعمال یک ولتاژ ثابت ۲/۴۸V به مدت زمان حداقل ۲ ساعت استفاده شده است [۴]. دیویلرز^۱ و همکارانش در دانشگاه پیر و ماری کوری^۲ فرانسه پوشش دی‌اکسید سرب با اندازه کریستالی در ابعاد میکرون را روی زیر لایه تیتانیومی با پوشش میانی پلاتین در محلول حاوی $Pb(NO_3)_2$ و HNO_3 در pH=۲ و مدت زمان آبکاری ۲ ساعت تولید کرده‌اند [۵]. قاسمی و همکارانش در دانشگاه تربیت مدرس، موفق به تولید پوشش دی‌اکسید سرب نانو ساختاری با اندازه ذراتی در محدوده ۳۰ تا ۵۰ nm در روش جریان مستقیم با حضور افزودنی PVP^۳ از یک محلول آبکاری حاوی $Pb(NO_3)_2$ ، NaF و $HClO_4$ با اعمال دانسیته جریان 10 mAcmm^{-2} روی زیر لایه‌های تیتانیومی و پلاتینی شده‌اند [۶]. یو^۴ و همکارانش در دانشگاه نان‌چنگ^۵ چین، تولید پوشش دی‌اکسید سرب با اندازه کریستالی در ابعاد میکرون را با استفاده از روش‌های آبکاری جریان مستقیم و پتانسیل چرخه‌ای روی زیر لایه Ti/SnO_2 از یک محلول حاوی $Pb(NO_3)_2$ و HNO_3 مورد بررسی قرار داده‌اند [۷]. واتیس تاس^۶ و همکارانش در دانشگاه پیزا^۷ ایتالیا پوشش دی‌اکسید سرب با اندازه کریستالی در ابعاد میکرون را با استفاده از روش آبکاری جریان پالسی روی زیر لایه Ti/SnO_2 از یک محلول حاوی $Pb(NO_3)_2$ ، NaF و HNO_3 تولید کرده‌اند [۸]. بررسی‌های انجام شده روی منابع

^۱-Devilliers

^۲-Universite' Pierre & Marie Curie

^۳- Polyvinylpyrrolidone

^۴-Yu

^۵-Nanchang

^۶- Vatisstas

^۷-Pisa

تلاطم مورد نیاز بوسیله یک مگنت مغناطیسی با طول ۴ سانتی متر با سرعت چرخش rpm ۲۰۰ تأمین گردید. محلول آبکاری شامل ۱۶۶ گرم نیترات سرب، ۲۵ گرم نیترات مس و ۱ گرم فلورید سدیم می باشد که به کمک آب مقطر به حجم رسید. همچنین از اسید نیتریک برای تنظیم pH محلول در حدود ۱ استفاده شد. در تمام نمونه ها قبل از آبکاری پالسی یک مرحله آبکاری جریان مستقیم در دانسیته جریان 33 mAcM^{-2} به مدت ۴۰ دقیقه اعمال گردید. مجموع زمان روشن پالس برای تمام نمونه ها ۴۰ دقیقه لحاظ شده است. در آبکاری پالسی اثر سه دمای ۲۵، ۴۵ و 65°C و سه دانسیته جریان پیک ۳۳، ۵۰ و 80 mAcM^{-2} در فرکانس ۲۰ Hz و چرخه کاری ۱۰٪ بر مورفولوژی پوشش دی اکسید سرب بررسی شد. جهت بررسی زبری سطح پوشش در مقیاس میکرو از دستگاه زبری سنج ساخت شرکت Mitutoyo مدل Sj-201 استفاده شد. از دستگاه پتانسیواستات مدل SAMA 500 جهت انجام آزمایش ولتامتری چرخه ای (CV) استفاده شد. برای تعیین اثر پارامترهای آبکاری روی سطح ویژه پوشش از چرخه پنجم آزمایش فوق در محدوده ۰/۴ تا ۷/۳ v نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl با سرعت جاروب ۱۰ mv/s در محلول اسید سولفوریک ۴M در دمای محیط استفاده شد. جهت بررسی مورفولوژی سطح پوشش از میکروسکوب الکترونی روبشی مدل PHILIPS-XL30 و میکروسکوب روبشی تونلی (STM) مدل SS1 استفاده شد.

نتایج و بحث

بررسی اثر دانسیته جریان پیک بر سطح موثر و مورفولوژی پوشش دی اکسید سرب

نتایج حاصل از آزمایش زبری سنجی و آزمایش CV در جدول ۱ آورده شده است. طبق این جدول مقادیر زبری متوسط و همچنین میزان بار مصرفی برای تبدیل دی اکسید سرب به سولفات سرب در آزمایش CV با افزایش دانسیته جریان پیک از ۳۳ تا 50 mAcM^{-2} ابتدا کاهش و سپس با افزایش دانسیته

مختلف نشان داد که تا کنون فعالیت در خصوص ایجاد ساختار نانو در پوشش دی اکسید سرب با روش آبکاری پالسی بر روی زیر لایه Ti/SnO_2 به ثبت نرسیده است [۹]. مهمترین ویژگی یک آند دی اکسید سربی، میزان فعالیت الکتروکاتالیستی آن می باشد. فعالیت الکتروکاتالیستی تابعی از اندازه ذرات پوشش و نسبت سطح به حجم آنها می باشد. نسبت بالای سطح به حجم و همچنین اندازه بسیار کوچک ذرات سبب بوجود آمدن کاتالیست های با خواص منحصر به فرد می شود. بدین ترتیب بیشترین فعالیت الکتروکاتالیستی را پوشش هایی از خود نشان می دهند که اندازه ذرات پوشش آنها در مقیاس نانو باشد [۱۰]. با توجه به اینکه با نانو ساختار کردن پوشش دی اکسید سرب سطح ویژه پوشش به طور قابل توجهی افزایش می یابد، افزایش راندمان این پوشش ها می تواند تحول بزرگی در صنایع مرتبط در پی داشته باشد. در این تحقیق اثر دمای حمام و دانسیته جریان پیک بر مورفولوژی، زبری سطح و سطح ویژه پوشش دی اکسید سرب ارزیابی شده است.

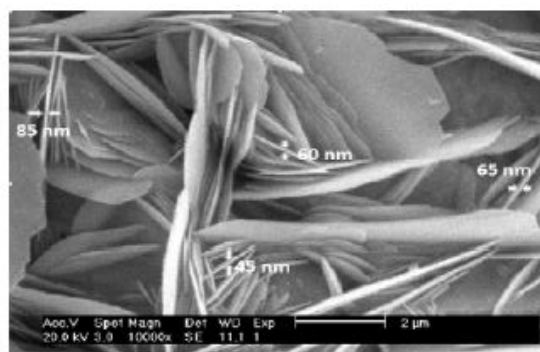
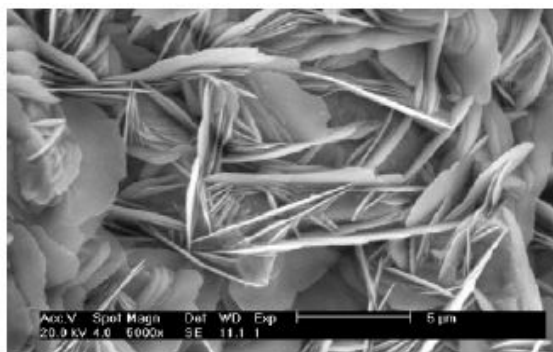
مواد و روش آزمایش ها

در این تحقیق از ورق تیتانیومی خالص تجاری به عنوان فلز پایه استفاده شده است. آماده سازی زیر لایه تیتانیومی در سه مرحله انجام شد: در مرحله اول آماده سازی مکانیکی نمونه ها با سندبلاست انجام گردید. در مرحله دوم نمونه ها در استن خالص به روش آلتراسونیک با فرکانس ۲۰ KHz به مدت ۳۰ دقیقه چربی گیری شدند و در مرحله آخر اسیدشویی در محلول ۱ حجم اسید سولفوریک ۹۵ درصد و ۳ حجم آب مقطر در دمای 85°C به مدت ۲ ساعت انجام شد. بعد از این مرحله زیر لایه تیتانیومی با یک محلول حاوی کلرید قلع آغشته گردید و به روش تجزیه حرارتی پوشش میانی اکسید قلع روی زیر لایه تیتانیومی ایجاد گردید. ورق از جنس تیتانیم با پوشش میانی اکسید قلع به عنوان آند و از یک ورق مس خالص به عنوان کاتد و یک بشر شیشه ای به حجم ۵ لیتر به عنوان حمام آبکاری استفاده شد. در آبکاری تمام نمونه ها

¹.Cyclic Voltammetry

جدول ۱. میزان بار مصرفی برای تبدیل دی اکسید سرب به سولفات سرب در بررسی CV و مقادیر زیری متوسط بدست آمده از نمونه‌های پوشش داده شده در دانسیته جریان‌های پیک مختلف، فرکانس ۲۰Hz، چرخه کاری ۱۰٪ و دمای ۶۵ °C.

نمونه	دانسیته جریان (mAcm^{-2})	میزان بار مصرفی (μC)	زبری متوسط (μm)
۱	۳۳	۱۳۸۱۰۰	۷/۲۹
۲	۵۰	۱۰۷۵۰۰	۴/۲۳
۳	۸۰	۱۱۴۲۰۰	۵/۴۱



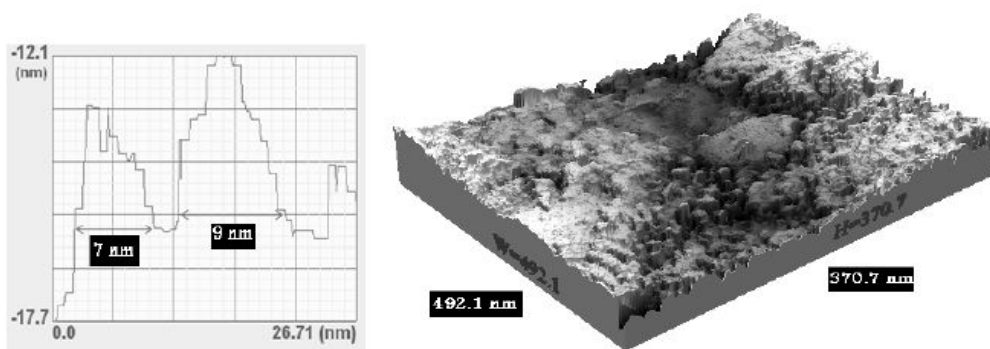
شکل ۱. تصاویر SEM از نمونه‌های پوشش داده شده در در دانسیته جریان پیک 33 mAcm^{-2} ، فرکانس ۲۰Hz، چرخه کاری ۱۰٪ و دمای ۶۵ °C

جریان پیک به 80 mAcm^{-2} افزایش می‌یابد. تغییرات زبری متوسط در دانسیته جریان‌های پیک مختلف در انطباق کامل با تغییرات میزان بار مصرفی در آزمایش CV می‌باشد، در هر دو بررسی زبری متوسط و بیشترین میزان بار مصرفی در دانسیته جریان پیک 33 mAcm^{-2} بدست آمده است. مورفولوژی پوشش در دانسیته جریان 33 mAcm^{-2} شکل ۱ حاوی نانوپولک‌های ظریفی با ضخامتی در محدوده ۴۵ تا ۸۵ nm و طولی در محدوده ۰/۷۵ تا $10 \mu\text{m}$ می‌باشد. تصویر STM پوشش دی‌اکسیدسرب تولید شده در دانسیته جریان 33 mAcm^{-2} (شکل ۲) وجود نانوذرات دی‌اکسیدسرب با قطر متوسطی در محدوده ۸ تا ۲۱ nm را روی پولک‌ها تأیید می‌کند.

در دانسیته جریان 50 mAcm^{-2} (شکل ۳) تغییر محسوسی در مورفولوژی پوشش مشاهده می‌شود. مورفولوژی پوشش در این دانسیته جریان حاوی کریستال‌های بزرگ گوشه‌دار با قطر متوسطی در محدوده ۰/۳ تا $2 \mu\text{m}$ می‌باشد. تصویر STM پوشش دی‌اکسیدسرب تولید شده در دانسیته جریان 50 mAcm^{-2} (شکل ۴) وجود نانوذرات دی‌اکسیدسرب با قطر متوسطی در محدوده ۳۱ تا ۴۴ nm را روی کریستال‌های بزرگ را تأیید می‌کند. مورفولوژی پوشش در دانسیته جریان

هنگام افزایش دانسیته جریان پیک در آبکاری پالسی دو اتفاق مهم رخ می‌دهد که یکی در جهت افزایش زبری سطح و کاهش اندازه دانه و دیگری در جهت کاهش زبری سطح و افزایش اندازه دانه می‌باشند:

۱- طبق رابطه (۱)، چون D ، t_{on} و γ (چرخه کاری)، ثابت هستند δ_p (ضخامت لایه نفوذی)، ثابت می‌ماند. همچنین به خاطر ثابت بودن δ_p ، C_n و i_p (دانسیته جریان حدی پالسی) ثابت می‌ماند. طبق رابطه (۲) نیز به خاطر ثابت بودن



شکل ۲. تصویر STM پوشش دی اکسید سرب تولید شده در دانسیته جریان 33 mAcm^{-2} ، فرکانس 20 Hz ، چرخه کاری 10% و دمای حمام 65°C نمودار سمت چپ معرف یک نمونه از اندازه ذرات دی اکسید سرب می باشد.

پیک، C_s کاهش می یابد [۱۱]. با افزایش دانسیته جریان پیک، تهی سازی غلظت در فصل مشترک الکترولیت/ الکتروود بواسطه افزایش در سرعت واکنش رسوب گذاری، افزایش می یابد. از این رو تغذیه نامناسب اجزای واکنش دهنده در فصل مشترک باعث کاهش نرخ جوانه زنی در فرآیند آبکاری می شود [۱۳]. با کاهش غلظت اجزای واکنش دهنده، بیشتر بار اعمالی صرف رشد جوانه ها و دانه های بوجود آمده در پالس های قبلی می شود که این روند سبب کاهش زبری متوسط و میزان بار مصرفی در آزمایش CV در اثر افزایش اندازه ساختار می گردد [۱۱].

در واقع با افزایش دانسیته جریان از 33 به 50 mAcm^{-2} ، اثر کاهش C_s بر اثر افزایش η_c فائق آمده و ساختار درشت دانه می شود، در مقابل با افزایش دانسیته جریان از 50 به 80 mAcm^{-2} ، اثر افزایش η_c بر اثر کاهش C_s فائق آمده و ساختار ریز دانه تر می گردد.

R, T, n, F و i_p تنها با تغییر می کند. با افزایش دانسیته جریان پیک، کمان \ln کاهش می یابد و بدین ترتیب میزان ولتاژ اضافی، افزایش می یابد. با افزایش η_c ، میزان جذب و تصاعد اکسیژن افزایش می یابد و نقش ممانعت کنندگی اکسیژن، بالا رفته و سبب ساختار ریزتر و افزایش زبری متوسط می شود [۴ و ۵].

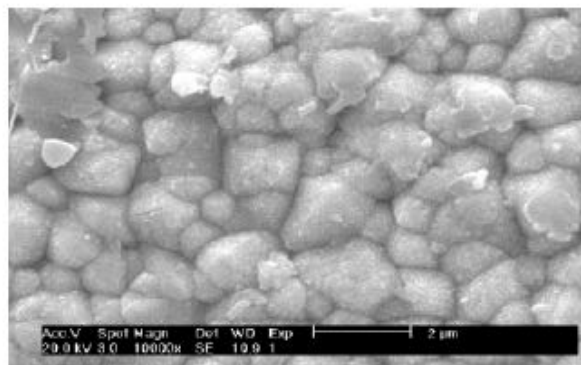
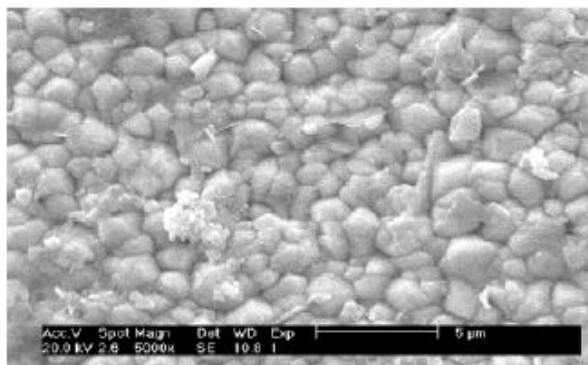
$$\delta_p = \left[\frac{4}{\pi} D t_{on} (1 - \gamma) \right]^{1/2} \quad (1)$$

$$\eta_c = \frac{RT}{nF} \ln \left(1 - \frac{i_p}{i_{pl}} \right) \quad (2)$$

۲- از طرفی دانسیته جریان پیک با غلظت اجزای نفوذی روی سطح الکتروود (C_s) بصورت زیر، رابطه دارد:

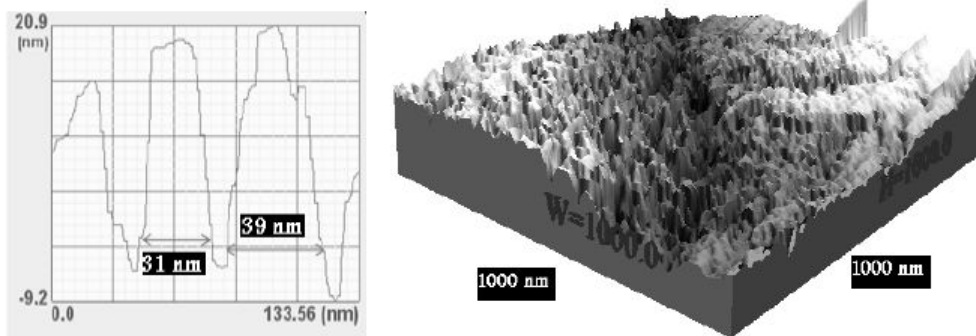
$$i_p = nFD \frac{C_n - C_s}{\delta_p} \quad (3)$$

در این رابطه تنها با تغییر i_p ، C_s تغییر می کند که در جهت عکس هم حرکت می کنند، یعنی با افزایش دانسیته جریان



شکل ۳. تصاویر SEM از نمونه های پوشش داده شده در دانسیته جریان پیک 50 mAcm^{-2} ، فرکانس 20 Hz ، چرخه کاری 10% و

دمای 65°C

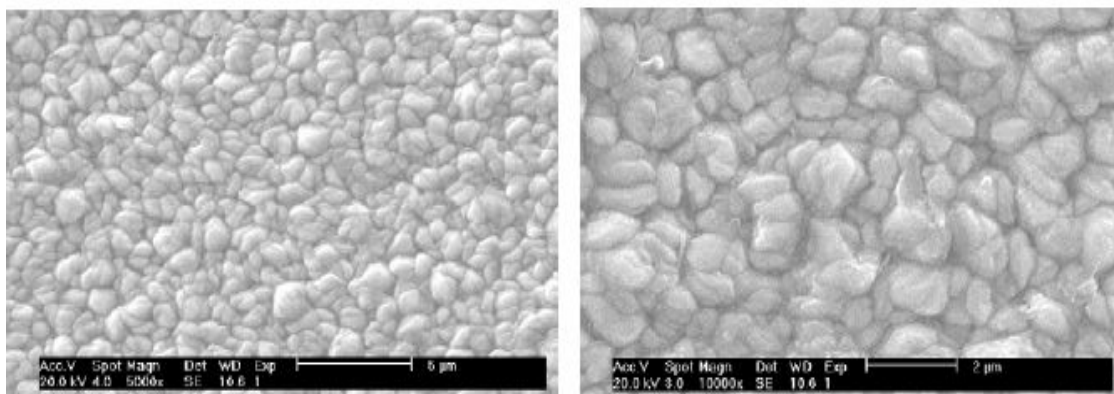


شکل ۴. تصویر STM پوشش دی اکسیدسرب تولید شده در دانسیته جریان 50 mAcm^{-2} ، فرکانس 20 Hz ، چرخه کاری 10% و دمای حمام 65°C . نمودار سمت چپ معرف یک نمونه از اندازه ذرات دی اکسیدسرب می باشد.

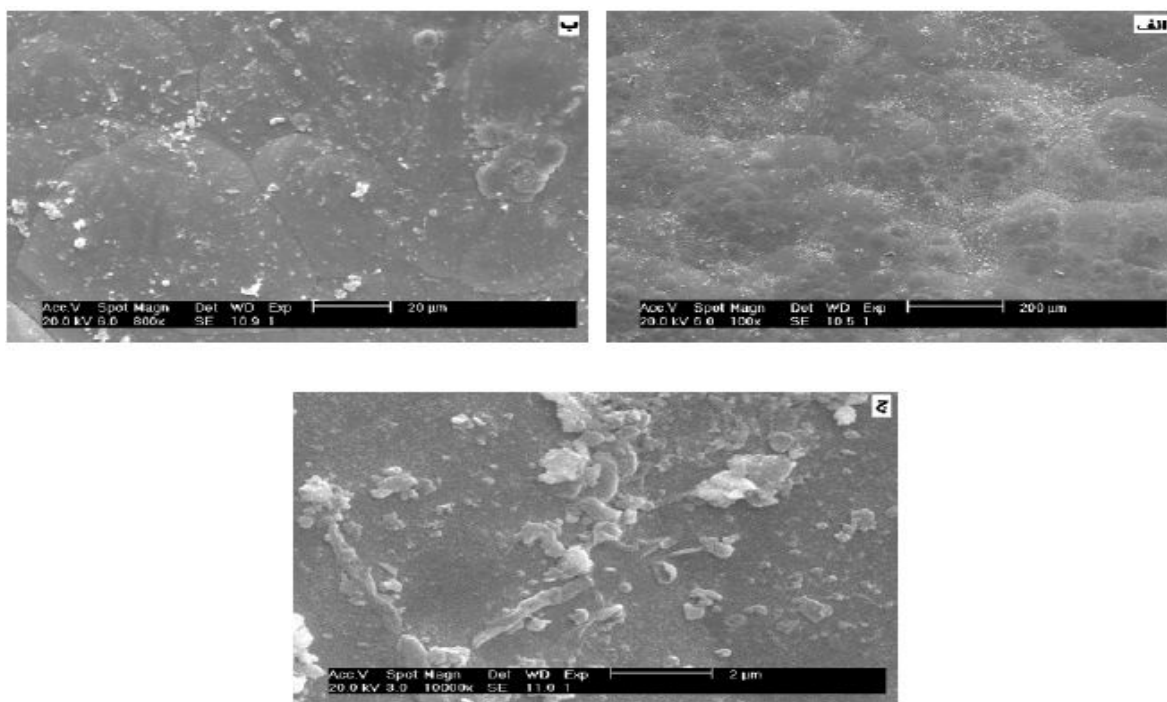
نتوانسته‌اند رشد کنند و در حد کریستال‌های کوچک و پراکنده باقی مانده‌اند که این امر سبب مسطح شدن سطح شده است. حالت تپه‌وار مورفولوژی پوشش در دمای 45°C (شکل ۷-الف) کاملاً مشخص است. مورفولوژی در بزرگنمایی بالاتر (شکل ۷-ب) شامل کریستال‌های بزرگ با قطر متوسطی در محدوده $1/3$ تا $1/6 \mu\text{m}$ و کریستال‌های کوچک با قطر متوسطی در محدوده $0/3$ تا $0/6 \mu\text{m}$ می باشد. تصویر گرفته شده در بزرگنمایی بالا (شکل ۷-ج) حضور کریستال‌های بسیار ریز با قطر متوسطی در محدوده 60 nm تا 230 nm روی کریستال‌های بزرگ را نشان می دهد. حالت تپه‌وار با ناهمواری‌های بیشتر در مورفولوژی پوشش در دمای 65°C (شکل ۸-الف) کاملاً مشخص است. مورفولوژی پوشش در بزرگنمایی‌های بیشتر (شکل ۸-ب و ج) حاوی نانو پولک‌های ظریفی با ضخامتی در محدوده 45 nm تا 85 nm و طولی در محدوده $0/75 \mu\text{m}$ تا $10 \mu\text{m}$ می باشد.

بررسی اثر دما بر سطح موثر و مورفولوژی پوشش دی اکسیدسرب

نتایج آزمایش زبری سنجی و آزمایش CV در جدول ۲ برای سه دمای مختلف آورده شده است. طبق این جدول مقادیر زبری متوسط و میزان بار مصرفی با افزایش دما، افزایش یافته است. همانطور که جدول ۲ نشان می دهد، روند تغییرات زبری متوسط پوشش در انطباق کامل با نحوه تغییرات میزان بار مصرفی در بررسی CV می باشد. مورفولوژی پوشش در دمای 25°C (شکل ۶-الف) در بزرگنمایی کم بصورت سطوح مسطح و متراکم می باشد. حالت مسطح در بزرگنمایی بالاتر (شکل ۶-ب و ج) به وضوح مشخص است. در این شکل کریستال‌های مسطح بزرگ با قطر متوسطی در محدوده 37 تا $69 \mu\text{m}$ قابل مشاهده است. در بیشترین بزرگنمایی (شکل ۶-ج) مورفولوژی سطح شامل تعداد زیادی کریستال است که



شکل ۵. تصاویر SEM از نمونه‌های پوشش داده شده در دانسیته جریان پیک 80 mAcm^{-2} ، فرکانس 20 Hz ، چرخه کاری 10% و دمای 65°C .



شکل ۶. تصاویر SEM از نمونه‌های پوشش داده شده در در دمای 25°C ، فرکانس 20Hz ، چرخه کاری 10% و دانسیته جریان 33 mAcm^{-2} در بزرگنمایی‌های مختلف.

جدول ۲. میزان بار مصرفی برای تبدیل دی اکسید سرب به سولفات سرب در بررسی CV و مقادیر زبری متوسط بدست آمده از نمونه‌های پوشش داده شده در دماهای حمام مختلف، فرکانس 20Hz ، چرخه کاری 10% و دانسیته جریان 33 mAcm^{-2} .

نمونه	دمای حمام ($^{\circ}\text{C}$)	میزان بار مصرفی (μC)	زبری متوسط (μm)
۱	۲۵	۱۱۳۶۷۲	۴/۶۱
۲	۴۵	۱۲۸۰۰۰	۶/۴۱
۳	۶۵	۱۳۸۱۰۰	۷/۲۹

بدین ترتیب در دمای 25°C ، میزان پتانسیل اضافی اکسیژن بالا می‌باشد، پس مقدار جذب و سپس تصاعد اکسیژن کاهش می‌یابد. همچنین به علت پایین بودن دما، ضریب نفوذ یون‌های سرب در محلول پایین است و به همین دلیل جوانه‌های تشکیل شده نمی‌توانند رشد مناسبی داشته باشند. این فرآیند سبب مسطح شدن ساختار، کاهش زبری متوسط و میزان بار مصرفی برای جذب هیدروژن در آزمایش ولتامتری چرخه‌ای می‌شود (شکل ۶). اما با افزایش دما تا 45°C ، ضریب نفوذ یون‌های سرب در محلول افزایش می‌یابد و جوانه‌ها می‌توانند رشد کنند. از طرف دیگر بواسطه کاهش پتانسیل اضافی اکسیژن، میزان جذب و تصاعد اکسیژن زیادت‌ر شده و اکسیژن به خوبی بصورت یک مانع در مراکز رشد عمل کرده و از

این به خوبی شناخته شده است که افزایش دما باعث افزایش سینتیک جوانه‌زنی و رشد می‌شود [۱۴]:

(۱) در دمای بالاتر، جوانه‌زنی آسان‌تر است، زیرا نفوذ یون سرب در الکترولیت به سمت آند بواسطه کاهش ویسکوزیته الکترولیت، افزایش می‌یابد و اکسیداسیون آن به دی‌اکسید سرب می‌تواند در پتانسیل مثبت کمتر رخ دهد. (۲) در دمای بالاتر رشد آسان‌تر است، زیرا نفوذ حالت جامد افزایش می‌یابد. افزایش دما همچنین باعث کاهش پتانسیل اضافی اکسیژن می‌شود [۱۵]، یعنی با افزایش دما میزان تصاعد اکسیژن افزایش می‌یابد. افزایش میزان جذب و تصاعد اکسیژن در شرایط مناسب اثر ریزکنندگی روی ساختار پوشش دارد. [۱۲]

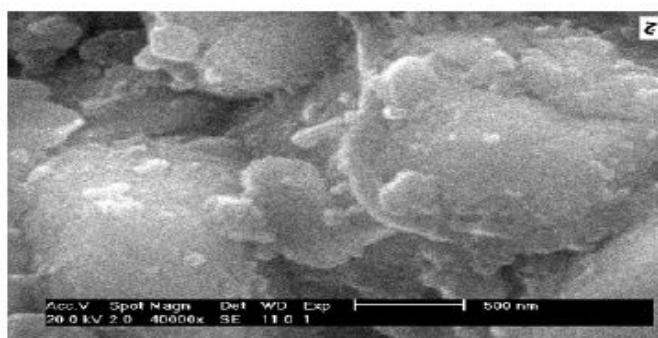
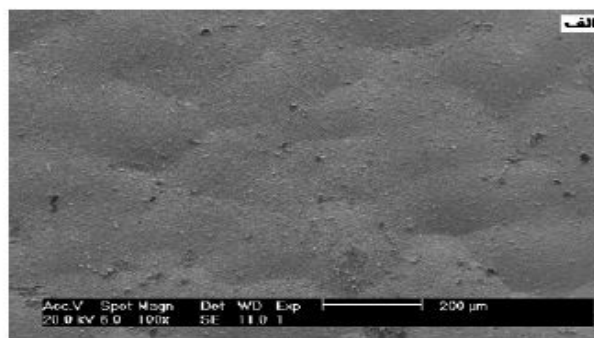
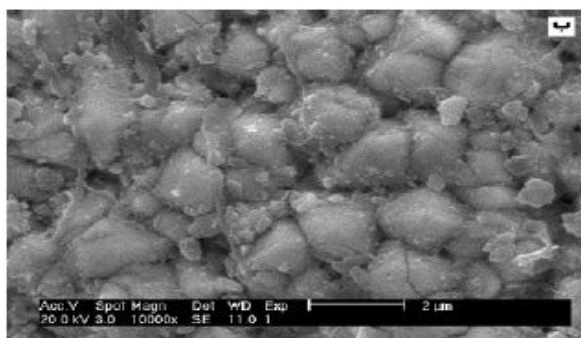
سولفات سرب در آزمایش ولتامتری چرخه‌ای به بیشترین مقدار خود در این بررسی افزایش می‌یابد (شکل ۸).

نتیجه گیری

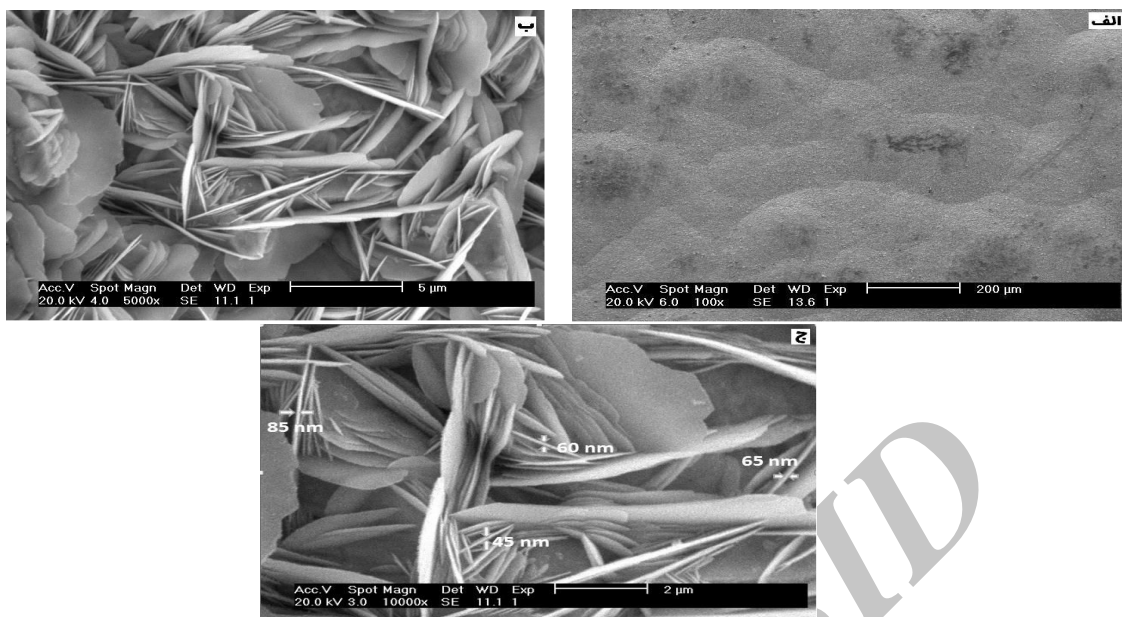
با توجه به نتایج بررسی‌های SEM، زبری سنجی و ولتامتری چرخه‌ای شرایط بهینه در بررسی دما و دانسیته جریان پیک در این بررسی به ترتیب دمای 65°C و دانسیته جریان 33 mAcm^{-2} می‌باشد. مورفولوژی پوشش دی اکسید سرب حاصل شده در این شرایط حاوی نانو پولک‌های با ضخامتی در محدوده ۴۵ تا ۸۵ nm و طولی در محدوده ۰/۷۵ تا $1.0 \mu\text{m}$ می‌باشد. همچنین تصاویر STM پوشش دی اکسید سرب تولید شده در این شرایط وجود نانوذرات دی اکسید سرب با قطر متوسطی در محدوده ۷ تا ۲۱ nm را نشان می‌دهد.

رشد زیاد دانه‌ها جلوگیری می‌کند که این امر سبب می‌شود که ساختار نسبت به نمونه قبلی ریزدانه‌تر شود و بدین ترتیب زبری متوسط و میزان بار مصرفی برای جذب هیدروژن در آزمایش ولتامتری چرخه‌ای نسبت به دمای 25°C افزایش می‌یابد (شکل ۷).

با افزایش بیشتر دما تا 65°C ، ضریب نفوذ یون‌های سرب در محلول افزایش می‌یابد و جوانه‌ها می‌توانند رشد مناسب‌تری داشته باشند، از طرفی بواسطه کاهش بیشتر پتانسیل اضافی اکسیژن، میزان جذب و تصاعد اکسیژن زیادتر شده و اکسیژن به خوبی بصورت یک مانع در مراکز رشد عمل کرده و از رشد زیاد دانه‌ها جلوگیری می‌کند که این امر سبب می‌شود که ساختار به نحو مطلوبی ریز بماند و بدین ترتیب زبری متوسط و میزان بار مصرفی برای تبدیل دی اکسید سرب به



شکل ۷. تصاویر SEM از نمونه‌های پوشش داده شده در دمای 45°C ، فرکانس 20 Hz ، چرخه کاری 10% و دانسیته جریان 33 mAcm^{-2} در بزرگنمایی‌های مختلف.



شکل ۸. تصاویر SEM از نمونه‌های پوشش داده شده در در دمای 65°C ، فرکانس 20Hz ، چرخه کاری 10% و دانسیته جریان 33 mAcm^{-2} در بزرگنمایی‌های مختلف.

منابع

1. P. K. Shen and X. L. Wei, *Morphologic study of electrochemically formed lead dioxide*, *Electrochimica Acta*, 48, 2003, 1743-1747.
2. S. Ghasemi, H. Karami, Mir Fazlollah Mousavi and M. Shamsipur, *Synthesis and morphological investigation of pulsed current formed nano-structured lead dioxide*, *Electrochemistry Communications*, 7, 2005, 1257-1264.
3. S. Ghasemi, Mir Fazlollah Mousavi, H. Karami, M. Shamsipur and S.H.Kazemia, *Energy storage capacity investigation of pulsed current formed nano-structured lead dioxide*, *Electrochimica Acta*, 52, 2006, 1596-1602.
4. M. Datta, D. Landolt, *Experimental investigation of Mass Transport in pulse plating*, *Surface and Coating Technology*, 25, 1985, 97-110.
5. A. El-sherik, U. Erb and J. Page, *Microstructural evolution in pulse plated nickel electrodeposits*, *Surface and Coating Technology*, 88, 1996, 70-78.
6. D. J. Kim, Y. M. Roh, M. H. Seo and J. S. Kim, *Effects of the peak current density and duty cycle on material properties of pulse-plated Ni-P-Fe electrodeposits*, *Surface & Coatings Technology*, 192, 2005, 88-93.
7. I. Sirés, C. T. J. Low, C. Ponce-de-León and F. C. Walsh, *The characterisation of PbO₂-coated electrodes prepared from aqueous methanesulfonic acid under controlled deposition conditions*, *Electrochimica Acta*, 55, 2010, 2163-2172.
8. م. قربانی، پوشش دادن فلزات، ۱۳۸۵، تهران، موسسه انتشارات علمی دانشگاه صنعتی شریف.