





دانشگاه سمنان

دانشکده مهندسی - دانشکده مهندسی مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد - شناسایی و انتخاب مواد

عنوان:

رسوب الکتریکی پوشش سه تایی از اکسیدهای Ti و Ru و Ir بر روی Ti خالص

توسط:

امین شکوهی

استاد راهنما:

دکتر مردعلی یوسف پور

استاد مشاور:

دکتر محمد قربانی

مهرماه ۱۳۸۹

## تقدیر و تشکر

در این جا فرصت را مغتنم شمرده و از تمام عزیزانی که در جهت پیشرفت پروژه و انجام آن مرا یاری کرده اند، تشکر و قدردانی می‌کنم.

از استاد راهنما، جناب آقای دکتر یوسف‌پور به خاطر توجهات بی پایان و تلاش پیگیرشان، که در زمینه‌های مختلف انجام پروژه اینجانب را یاری نموده‌اند، و نیز جناب آقای دکتر محمد قربانی در دانشگاه صنعتی شریف کمال تشکر و سپاس را دارم.

هم‌چنین جا دارد از گروه پژوهشی بایو نانو مواد زیست‌فعال دانشگاه سمنان نیز سپاسگزاری نمایم.

# پیشگشی ناخبره

## پدر و مادر عزیزم

به پاس تعبیر عظیم و انسانی شان از کلمه ایثار و از خودگذشتگی...

به پاس عاطفه سرشار و گرمای امید بخش وجودشان که در این سردترین روزگار ان بهترین پشتیبان است...

به پاس قلب های بزرگشان که فریادس است و سرگردانی و ترس در پناهشان به شجاعت می گراید...

و به پاس محبت های بی دینشان که هرگز فروکش نمی کند...

## و تقدیم به

نواد، مریم و الهام عزیزتر از جانم

که صمیمانه مشوقم بودند.

## چکیده

هدف از پژوهش حاضر بررسی امکان ایجاد پوشش اکسیدی سه‌تایی از اکسیدهای تیتانیوم، روتنیوم و ایریدیوم به روش رسوب الکتریکی بر روی زیر لایه تیتانیومی است، که در این میان بهبود در مورفولوژی و شیمی سطح پوشش اکسیدی سه‌تایی با تغییر تعداد مراحل پوشش‌دهی از اهداف اصلی تحقیق حاضر می‌باشد. برای این منظور، در این پژوهش از نمک‌های  $\text{TiCl}_4$ ،  $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  و  $\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  با درصدهای متفاوت، به همراه پراکسید هیدروژن، الکل متانول و آب مقطر دی‌یونیزه شده به‌عنوان مواد تشکیل دهنده الکترولیت در سل الکتروشیمیایی برای یک، دو، چهار و شش مرحله عملیات رسوب‌دهی الکتریکی استفاده شدند. همچنین عملیات حرارتی پوشش‌ها در دماهای ۳۰۰، ۴۵۰ و ۶۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام گردید. به علاوه، آند از جنس پلاتین بوده و جریان ۲۰ میلی‌آمپر به صورت مستقیم برای برقراری جریان الکتریکی استفاده شد. برای بررسی سطح نمونه‌ها، آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، توزیع انرژی پرتو ایکس (EDX)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) به‌عمل آمد. همچنین رفتار پلاریزاسیون آندی نمونه‌ها نیز بررسی گردید. نتایج این تحقیق نشان داد که افزایش تعداد مراحل پوشش‌دهی تغییرات قابل ملاحظه‌ای در مورفولوژی پوشش ایجاد نموده است. همچنین، پوشش حرارت داده شده در  $450^\circ\text{C}$  با ترکیب شیمیایی  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{IrO}_2 = 70/5/25$  تحت شش مرحله پوشش‌دهی دارای بالاترین کیفیت و حداقل ولتاژ اضافی آزاد سازی گاز کلر و حداکثر پایداری و استحکام چسبندگی را دارا است. به‌علاوه، افزایش مقدار ایریدیوم در الکترولیت باعث افزایش ضخامت و بهبود مورفولوژی پوشش می‌شود. در این راستا، افزایش ضخامت رسوب با تعداد مراحل پوشش‌دهی ارتباط مستقیم دارد.

**کلمات کلیدی:** اکسید تیتانیوم/روتنیوم/ایریدیوم، رسوب الکتریکی، مورفولوژی پوشش، پلاریزاسیون آندی

## فهرست مطالب

مقدمه	vii
فصل اول مروری بر فرآیند رسوب‌دهی الکتریکی	۱۲
۱-۱- مقدمه	۲
۱-۲- تاریخچه و کاربردهای فرآیند رسوب‌دهی الکتریکی	۴
۱-۳- اصول و مفاهیم اولیه در الکتروشیمی	۶
۱-۳-۱- بررسی تغییرات ولتاژ در سل رسوب الکتریکی	۹
۱-۴- رسوب‌گذاری الکترولیتی آندی و کاتدی	۱۱
۱-۴-۱- رسوب‌گذاری الکترولیتی کاتدی	۱۳
۱-۵- رسوب‌گذاری الکتروفوریتیکی	۱۵
فصل دوم خصوصیات و روش‌های تولید اکسید تیتانیوم، اکسید روتنیوم و اکسید ایریدیوم	۱۶
۱-۲- مقدمه	۱۷
۲-۲- خصوصیات اکسید تیتانیوم	۱۷
۳-۲- ساختمان کریستالی اکسید تیتانیوم	۱۹
۴-۲- روش‌های ساخت $TiO_2$	۲۰
۱-۴-۲- روش‌های سل-زل	۲۱
۲-۴-۲- رسوب شیمیایی از فاز بخار	۲۴
۳-۴-۲- روش پیوسته	۲۸
۴-۴-۲- آندایزینگ تیتانیوم	۲۹
۵-۲- پوشش‌های بر پایه روتنیوم	۳۰
۶-۲- مهم‌ترین کاربرد $RuO_2$ : الکترودهای آندی با ابعاد پایدار	۳۲
۷-۲- روش‌های تهیه پوشش‌های بر پایه روتنیوم و ویژگی‌های این پوشش‌ها	۳۶
۸-۲- پوشش بر پایه پلاتین - ایریدیوم	۴۰
۹-۲- ایریدیوم و اکسید آن	۴۲
۱-۱۰-۲- عملیات شیمیایی	۴۴
۲-۱۰-۲- رسوب‌گذاری الکتریکی	۴۴

۴۵	۲-۱۰-۴- رسوب‌گذاری حرارتی.....
۴۶	فصل سوم مواد و شرح انجام آزمایش‌ها.....
۴۷	۳-۱- مقدمه.....
۴۷	۳-۲- مواد شیمیایی و دستگاه‌های مورد استفاده.....
۴۷	۳-۲-۱- مواد شیمیایی مورد استفاده.....
۴۸	۳-۳- روش تهیه.....
۴۸	۳-۳-۱- پولیش سطح.....
۴۹	۳-۵- سل رسوب‌دهی آزمایشگاهی.....
۵۰	۳-۵-۵- روش‌های مشخصه‌یابی.....
۵۰	۳-۵-۱- مورفولوژی پوشش.....
۵۰	۳-۵-۲- آنالیز فازی پوشش.....
۵۱	۳-۵-۳- بررسی‌های ساختاری و فازی پوشش.....
۵۱	۳-۵-۴- بررسی مقاومت به خوردگی پوشش‌ها.....
۵۲	۳-۵-۶- استحکام چسبندگی.....
۵۲	۳-۶- تهیه محلول الکترولیت از نمک‌های تیتانیوم، روتنیوم و ایریدیوم.....
۵۴	۳-۷- پوشش‌دهی قطعات تیتانیوم.....
۵۶	فصل چهارم نتایج و بحث.....
۵۷	۴-۱- مقدمه.....
۵۷	۴-۲- بررسی تعداد مراحل پوشش‌دهی بر سطح مورفولوژی پوشش.....
۵۷	۴-۲-۱- پوشش ایجاد شده در یک مرحله.....
۶۴	۴-۲-۲- پوشش ایجاد شده در دو مرحله.....
۷۳	۴-۲-۳- پوشش ایجاد شده در چهار مرحله.....
۸۲	۴-۲-۴- بررسی پوشش ایجاد شده در شش مرحله عملیات رسوب‌دهی الکتروکاتی.....
۹۰	۴-۲-۵- بررسی مورفولوژی پوشش ایجاد شده در هشت مرحله.....
۹۷	۴-۳- تأثیر عملیات حرارتی بر مورفولوژی و شیمی سطح پوشش سه‌تایی.....
۹۷	۴-۳-۱- بررسی سطح مورفولوژی پوشش.....

۹۹	..... ۲-۳-۴- آنالیز فازی و ترکیب شیمیایی پوشش
۱۰۵	..... ۴-۴- نتایج ضخامت پوشش‌ها
۱۰۷	..... ۴-۴- نتایج چسبندگی پوشش‌ها
۱۰۷	..... ۴-۵- منحنی‌های تخریب پوشش
۱۱۲	..... فصل پنجم نتیجه‌گیری
۱۱۴	..... منابع و مراجع



## مقدمه

تحقیقات گسترده‌ای صورت گرفته تا بتوان اکسید تیتانیوم- اکسید روتنیم ( $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2$ ) که در صنایع الکتروکاتالیستی، ساخت فوق هادی‌ها، نیمه هادی‌ها و مصارف الکترونیکی مورد علاقه بسیار می‌باشد، بر قطعات تیتانیومی پوشش داده شود.

با توجه به بررسی‌های انجام شده، مشاهده می‌شود که اهداف دنبال شده در جهت ایجاد یک ماده مقاوم به خوردگی در صنایع الکتروشیمی، به‌خصوص به‌عنوان جایگزینی برای الکترودهای آند در واحدهای کلر و اکسیژن سازی و همچنین بکارگیری این پوشش‌ها، در پایین آوردن پتانسیل اضافی مورد نیاز در صنایع کلر آلیکالی بوده است. موارد فوق الذکر موجب برانگیختن تلاش محققان برای ساخت این پوشش بر قطعات مختلف به روش‌های متفاوت شده است. لذا، از میان فرآیندهای مختلف پوشش‌دهی از جمله سل- ژل، برس زنی، اسپاترینگ و غیره، رسوب الکتریکی یکی از جدیدترین روش‌ها است. این شیوه از رسوب‌دهی مواد سرامیکی که از دهه ۹۰ مورد توجه و مطالعه قرار گرفت بر مبنای استفاده از جریان الکتریسیته استوار می‌باشد. همچنین مطالعات انجام شده نشان دادند که استفاده از آندهای با پوشش  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$  که با فرآیندهای دیگری تهیه شده‌اند، به‌عنوان یک الکتروکاتالیست موفق عمل نموده است به‌علاوه، بکارگیری این آندها بدلیل طول عمر زیادتر، عدم مسایل زیست محیطی و عملی کردن توسعه‌های مورد نظر (مانند حذف حباب‌های گاز در طول فرآیند الکترولیز) صرفه اقتصادی زیادی را در پی دارد. با عبور جریان الکتریسیته از محلول نمک‌های فلزات و واکنش کمپلکس‌ها و یون‌های موجود در محلول با محصولات تولید شده از واکنش الکترولیز، رسوب از هیدروکسیدها بر آند یا کاتد می‌نشیند. رسوب مزبور در مرحله بعد با انجام عملیات حرارتی به اکسید فلزی تبدیل می‌شود. در این راستا بررسی‌ها در دهه اخیر بر روی فرآیند رسوب الکتریکی متمرکز شده است. لذا، هدف از این پژوهش ایجاد و بررسی امکان تشکیل پوشش اکسیدی سه‌تایی از تیتانیوم، روتنیوم و ایریدیوم به روش رسوب الکتریکی بوده است.

تدوین پایان نامه، مشتمل بر چهار فصل است که در **فصل اول**، به کلیات فرآیند رسوبدهی الکتریکی پرداخته شده است. در **فصل دوم**، خصوصیات، روش‌ها و ویژگی‌های پوشش‌های اکسیدی تیتانیوم، روتنیوم و ایریدیوم مورد بررسی قرار گرفته است.

**فصل سوم**، مشتمل بر تجهیزات، مواد اولیه، فرآیند انجام آزمایش‌ها و روش‌های مشخصه‌یابی است. و در نهایت در **فصل چهارم**، نتایج و جمع‌بندی نهایی ارائه شده است.

# فصل اول

مروری بر فرآیند رسوبدهی الکتریکی

## ۱-۱- مقدمه

در سال‌های اخیر رسوب الکتریکی فیلم‌های سرامیکی مورد توجه بسیاری از محققان و صنعت‌گران قرار گرفته است. به دلیل استفاده از میدان الکتریکی، این روش به‌طور ویژه برای ساخت فیلم‌های یکنواخت بر روی قطعات با اشکال پیچیده و رسوب دهی بر نواحی انتخابی از قطعه، مناسب می‌باشد. به علاوه، این روش امکان کنترل دقیق ضخامت فیلم و سرعت رسوب گذاری را فراهم می‌سازد. همچنین در این فرآیند که مزایای آن در مقالات مختلف ذکر شده است نیازی به مواد یا دستگاهی گران قیمت نیست و به سهولت می‌توان مقیاس تولید را از اندازه‌های آزمایشگاهی به صنعتی انتقال داد.

رسوب الکتریکی یک روش دما پایین است که توانایی تولید پوشش‌هایی با ریز ساختار هموزن و قابلیت سینترینگ<sup>۱</sup> بالا را داراست. این روش شیوه‌ای مهم در ساخت موادی در اندازه نانو<sup>۲</sup>، شامل فیلم‌های تک لایه، چند لایه و همچنین مواد پودری شکل است. در این فرآیند امکان کنترل رسوب با استفاده از پیش سازهای ویژه طراحی شده، درجه جدیدی به رسوب دهی ترکیبات اکسیدی سرامیکی پیچیده با استوکیومتری دقیق، باز می‌کند [۱ و ۲].

رسوب الکتریکی بسته به نوع محلولی که وارد برهمکنش می‌شود دو روش کلی را در بر می‌گیرد: رسوب‌دهی الکتروفورزی<sup>۳</sup> و رسوب‌دهی الکترولیتی<sup>۴</sup>. رسوب‌دهی الکتروفوریتی بر پایه استفاده از سوسپانسیون ذرات سرامیکی و رسوب‌دهی الکترولیتی براساس استفاده از نمک‌های فلزات است. در روش اول، فیلم‌هایی با ضخامت زیاد جهت ساخت و شکل‌دهی قطعات مختلف بدست می‌آید. در روش دوم فیلم‌هایی با ضخامت بسیار نازک برای بدست آوردن پودرهای در اندازه نانو قابل دستیابی هستند. در این روش رسوب‌دهی که بر مبنای استفاده از محلول‌های الکترولیت استوار است، یون‌های موجود در

<sup>1</sup>. Sinterability

<sup>2</sup>. Nano Structure

<sup>3</sup>. Electrophoretic Deposition

<sup>4</sup>. Electrolytic Deposition

محلول با توجه به بار خود به سمت الکتروود مخالف یعنی یکی از دو قطب آند یا کاتد مهاجرت نموده و بر روی آن رسوب می‌کنند. به همین دلیل دو نوع رسوب گذاری الکترولیتی آندی و کاتدی وجود دارد از آنجا که یون‌های فلزی معمولاً دارای بار مثبت در محلول هستند رسوب گذاری کاتدی متداول‌تر است. نظر به اینکه رسوب‌دهی  $\text{TiO}_2/\text{RuO}_2/\text{IrO}_2$  نیز به روش کاتدی است فرآیند مزبور با جزئیات بیشتری مورد مطالعه و بررسی قرار گرفته است. جدول (۱-۱) تفاوت این دو روش را در موارد استفاده، محلول-های پایه و محصولات نشان می‌دهد [۳و۲].

جدول (۱-۱) : رسوب دهی الکتروفوریتیکی و الکترولیتی مواد سرامیکی [۲]

مشخصات فرآیند	رسوب الکتروفوریتیکی	رسوب الکترولیتی
محیط	سوسپانسیون	محلول
نوع تحرک	ذرات	کمپلکس‌ها یا یون‌ها
واکنش‌های الکتروود	-	تولید الکتروود OH و خنثی سازی ذرات کاتیونی
حلال ترجیح داده شده (انتخاب حلال)	حلال آلی	(آب- مواد آلی)
رسانایی مایع مورد نیاز	پایین	بالا
نرخ رسوب	$1-10^3 \mu\text{m}/\text{min}$	$10^{-3}-10 \mu\text{m}/\text{min}$
ضخامت رسوب *	$1-10^3 \mu\text{m}$	$10^{-3}-10 \mu\text{m}$
یکنواختی رسوب #	محدود شده بوسیله اندازه ذرات	در مقیاس نانو
استوکیومتری رسوب	کنترل شده توسط استوکیومتری پودرهای استفاده شده برای رسوب	توانایی کنترل با استفاده از پری کرسرها
* کنترل توسط تغییر در زمان رسوب، ولتاژ و یا دانسیته جریان # کنترل توسط جریان الکتریکی		

از آنجا که روش استفاده شده در این پروژه رسوب گذاری الکترولیتی می باشد، در این فصل به طور ویژه این روش مورد بررسی قرار خواهد گرفت.

## ۱-۲- تاریخچه و کاربردهای فرآیند رسوب دهی الکتریکی

در فاصله زمانی ۱۹۷۰ - ۱۹۱۳ در واحدهای کلر آلکالی<sup>۱</sup> برای تولید گاز کلر به روش الکتریکی از الکتروود گرافیتی استفاده شد. همچنین در کنار این الکتروود از آندهای پلاتینیومی و مغناطیسی<sup>۲</sup> استفاده می شد که قادر بودند دانسیته جریان نسبتاً خوبی را فراهم سازند، منتهی گران بودند. سرانجام، تیتانیوم فعال شده که مقاومت خوردگی خوبی در محلول های نمک طعام دارد را معرفی نمودند [۴و۲]. که پس از آن ایجاد پوشش های سرامیکی بر روی تیتانیوم مورد توجه بسیار قرار گرفت.

می توان گفت که اساس پوشش دهی سرامیکی بر اصول علم الکتروشیمی و مهندسی سطح استوار می باشد که عمر درازی از شناخت و کشف آن می گذرد. در عین حال ساخت پوشش های سرامیکی به روش رسوب دهی الکتریکی نیز خود زمینه تحقیقاتی جوان تری است که در حیطه مهندسی الکتروشیمی و مهندسی سطح قرار می گیرد و تنها دو دهه از عمر آن می گذرد [۴].

شاید بتوان گفت که آغاز فعالیت این شاخه از علم به طور مشخص از دهه ۹۰ بوده است. پس از آن که سویتزر<sup>۳</sup>، بر مبنای مقاله ی خود که ساخت الکتروشیمیایی فیلم و پودرهای سرامیکی بود [۵]، مفاهیم بنیانی این روش را مطرح کرد، به ناگهان پژوهشگران علاقه و توجه زیادی به این موضوع نشان دادند.

بدین ترتیب فرآیند پوشش دهی الکتریکی به عنوان جایگزینی برای دیگر روش های قدیمی نظیر روش هایی مانند سل- ژل، رسوب فیزیکی از فاز بخار، رسوب شیمیایی از فاز بخار، اسپاترینگ و ...

<sup>۱</sup>Chlor Alkali Units

<sup>۲</sup>platinum & Magnetic Anode

<sup>۳</sup>Jay A.Switzer

مطرح شد. پوشش‌های سرامیکی که به این روش ساخته می‌شوند، انواع متعددی دارند که خود به سه دسته بزرگ تقسیم می‌شوند:

۱- پوشش‌های از اکسیدهای یگانه ۲- پوشش‌هایی از کامپوزیت‌ها و ترکیبات پیچیده ۳- پلیمرها و ارگانوسرامیک‌ها.

پایه‌هایی که در روش رسوب‌گذاری الکترولیتی استفاده می‌شود، معمولاً فلزاتی مانند سیلیسیوم، پلاتین، تیتانیوم، نیکل و یا گرافیت هستند. تعدادی از پوشش‌ها نیز بر پایه‌های غیراکسیدی مانند، کاربید تیتانیوم، کاربید سیلیسیوم و براید تیتانیوم تهیه شده‌اند [۱، ۲، ۶ و ۷]. محلول‌هایی نیز که مورد استفاده قرار می‌گیرند، معمولاً آبی و یا الکلی هستند.

از اولین پوشش‌ها یا پودرهایی که به این روش ساخته شدند، می‌توان به اکسید تالیک<sup>۱</sup> و اکسید سریک<sup>۲</sup> اشاره کرد که توسط سویتزر تهیه شدند. از آن پس پوشش‌های بسیار دیگری بر پایه‌هایی متفاوت ساخته شدند. پوشش‌هایی مانند:

$Al_2O_3$  بر  $TiB_2$ ،  $TiC$ ،  $SiC$  [۶ و ۷]،  $ZrO_2$  بر  $SiC$ ،  $Ti$  و گرافیت [۷-۹]،  $TiO_2$  بر  $Pt$ ،  $Ti$  و گرافیت [۸-۱۱]،  $CeO_2$  بر  $Ni$  [۱۲]،  $RuO_2$  بر  $Ni$ ،  $Ti$ ،  $Pt$ ،  $Si$  [۱۳]،  $ZrTiO_4$  بر  $Ti$ ،  $Pt$  و گرافیت [۹ و ۱۴]،  $PZT$  بر  $Ti$ ،  $Pt$  گرافیت، ویفرهای سیلیکونی پلاتینیزه<sup>۳</sup> شده و فیبرهای کربنی [۱۵ و ۱۶]،  $RuO_2$ ،  $Nb_2O_5$ ،  $Al_2O_3$  و  $TiO_2$  بر  $Ti$ ،  $Pt$  و بر الکتروود دیسکی چرخان<sup>۴</sup> از جنس  $Ti$  [۱۷]، فیلم‌های پلیمری و ارگانوسرامیک‌ها بر  $Ni$ ،  $Ni-YSZ$  متخلخل [۱۸]،  $ZrO_2-Y_2O_3$  بر  $Pt$  و  $Ni$  [۱۹] و هیدروکسید نیکل بر  $Pt$  [۲۰] را نام برد. به طور دقیق‌تر، طبق مرجع [۱] می‌توان گفت که این پوشش‌ها به دسته‌های زیر طبقه‌بندی می‌شوند:

<sup>1</sup>.Thallic Oxide

<sup>2</sup>.Ceric Oxide

<sup>3</sup>.Platinized Silicon Wafers

<sup>4</sup>.Ti Rotating Diss Electrodes

۱- سرامیک‌های اکسیدی مهم ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ ,  $\text{ZrO}$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

۲- ترکیبات پیچیده‌ای مانند فروالکترونیک‌ها ( $\text{PZT}$ ,  $\text{BaTiO}_3$ )

۳- فوق هادی‌های دما بالا ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ )

۴- بیومتریال‌ها<sup>۱</sup> (هیدروکسی آپاتیت و دیگر ترکیبات کلسیم فسفات)

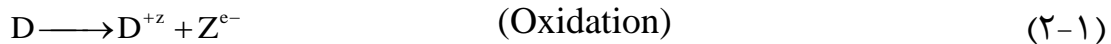
۵- ترکیبات پیچیده‌ای مانند محلول‌های جامد<sup>۲</sup> و کامپوزیت‌ها

### ۱-۳- اصول و مفاهیم اولیه در الکتروشیمی

به طور کلی هر واکنش الکتروشیمیایی هموزن



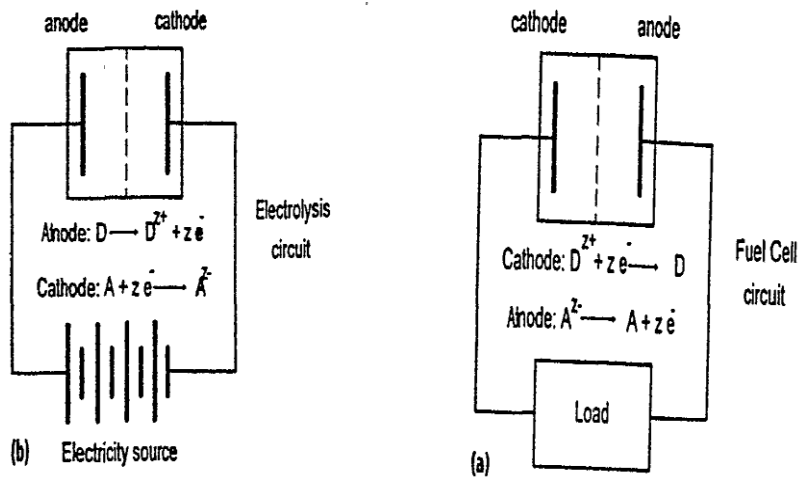
می تواند به دو واکنش اکسایشی و کاهش‌ی زیر تجزیه شود:



<sup>1</sup> biomaterials

<sup>2</sup> Solid solution

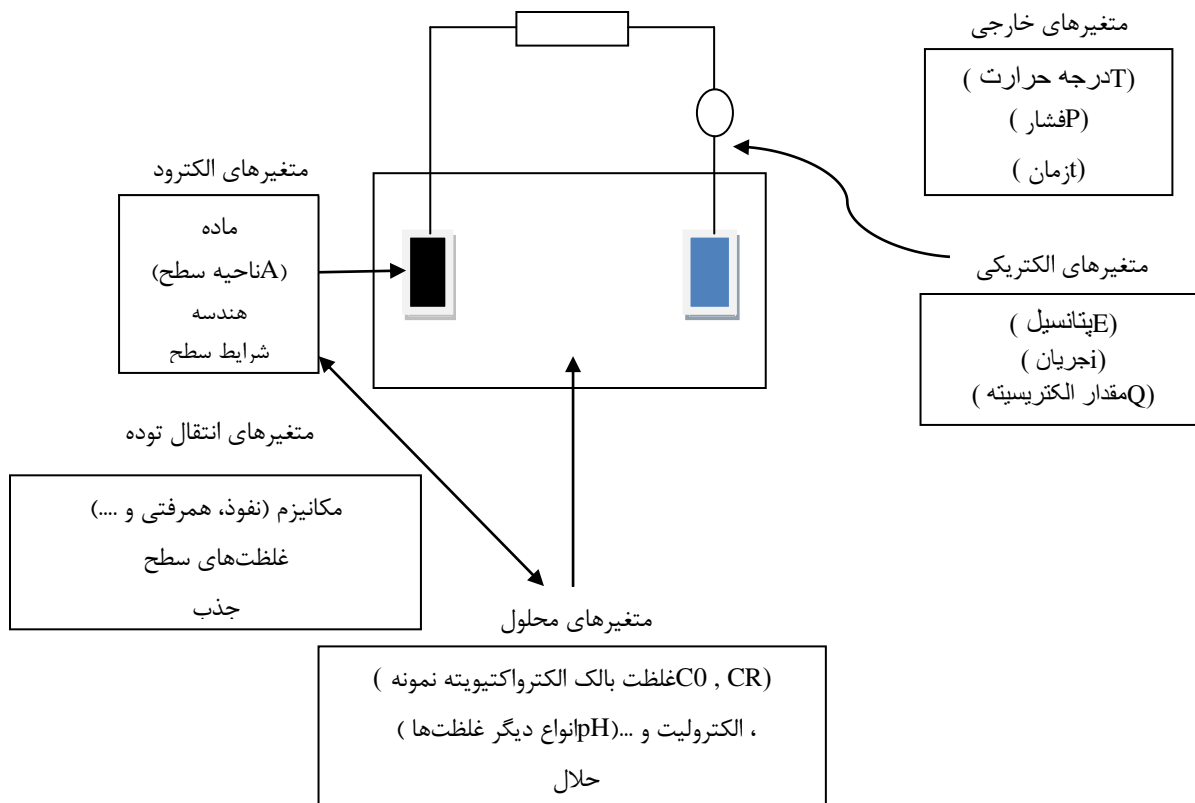




شکل (۱-۱): نمای عمومی مدارهای الکتروشیمی a: سلول سوختی و b: الکترولایزر [۳]

در واکنش اکسید و احیاء هموزن، الکترون‌ها به طور مستقیم از مولکول یا اتم دهنده D به مولکول یا اتم گیرنده A انتقال می‌یابند. در واکنش‌های الکتروشیمی هر دو واکنش جزئی (۱-۲) و (۱-۳)، هتروژن بوده و در مکان‌های متفاوت یعنی الکترودهای متضاد اتفاق می‌افتند. در این حالت الکترون‌ها از طریق یک مدار خارجی از آند به کاتد انتقال می‌یابند. این پدیده به طور شماتیک در شکل (۱-۱) نشان داده شده است.

بر اساس قوانین اولیه ترمودینامیک، برای انجام هر واکنش مانند شکل (۱-۱) به تغییر آنتالپی آزاد به صورت  $\Delta G < 0$  احتیاج است. به سیستمی که چنین عمل می‌کند، یعنی انرژی شیمیایی واکنش‌ها به تولید انرژی الکتریکی منجر می‌شود، باتری و سل سوختی گفته می‌شود که شکل (۱-۱-a) نمای شماتیک آن می‌باشد. در یک سل الکتروشیمی معمولاً یک واکنش  $\Delta G > 0$  نیز با اعمال انرژی الکتریکی خارجی به سیستم انجام پذیر است، شکل (۱-۱-b).



شکل (۲-۱): متغیرهای مؤثر بر سرعت واکنش الکترودها [۲۰]

قطب‌های<sup>۱</sup> سل‌های سوختی<sup>۲</sup> و سل‌های الکتروشیمیایی<sup>۳</sup> با هم متفاوت است. به عبارتی کاتد یک سل سوختی قطب مثبت، و آند آن قطب منفی است، در صورتی که کاتد و آند یک سل الکترولیز، قطب‌های مثبت و منفی منیع جریان متصل شده می‌باشد [۴].

برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی، با ثابت نگه‌داشتن متغیرهای معین از سل الکتروشیمی به مشاهده چگونگی تغییرات یک پارامتر با متغیر دیگری از سل می‌پردازند. پارامترهای پر اهمیت در یک سل الکتروشیمی در شکل (۲-۱) نشان داده شده است [۲۱].

<sup>۱</sup>.Polarity

<sup>۲</sup>.Fuel Cell

<sup>۳</sup>.Electrochemical

### ۱-۳-۱- بررسی تغییرات ولتاژ در سل رسوب الکتریکی

رسوب الکترولیتی به هر دو صورت آندی و کاتدی انجام پذیر است. مکانیزم‌های تشکیل فیلم‌ها یا پودر از طریق فرآیند آندی در مراجع دیگر بحث شده است [۵]. در روش آندی یک یون یا کمپلکس فلزی در سطح الکتروود اکسید می‌شود. در این روش pH محلول چنان تطبیق داده می‌شود که ظرفیت اکسیداسیون آغازین پایدار می‌ماند، اما ظرفیت اکسیداسیون بالاتر تحت واکنش هیدرولیز به آسانی به اکسید یا هیدروکسید فلزی تبدیل می‌یابد.

در سنتز کاتدی، فرآیند کاتدی به معنی تولید بار در سطح الکتروود کاتد است. یون‌ها یا کمپلکس‌های فلزی توسط این بارهای الکتریکی هیدرولیز شده و در کاتد تولید رسوب می‌کنند. از پتانسیل ثابت ورژیم‌های گالوانواستات برای رسوب‌گذاری استفاده می‌شود اگر چه بخش مهمی از تحقیقات قبلی محققان به صورت گالوانواستات گزارش شده است. ولتاژ سل ویژگی مهمی در فرآیند رسوب‌گذاری به شمار می‌آید. به عنوان تقریب اولیه در شرایط جریان ثابت، ولتاژ سل (U) می‌تواند به صورت زیر بیان شود:

$$U = U_o + iR_{sol} + iR_d \quad (۴-۱)$$

$U_o$  ثابت پتانسیل محلول و الکتروودها،  $R_{sol}$  مقاومت محلول و  $R_d$  مقاومت رسوب می‌باشد. در طول فرآیند رسوب‌گذاری  $R_d$  افزایش یافته، منجر به افزایش در افت ولتاژ  $iR_d$  می‌شود. به‌طور قطع افزایش ولتاژ نسبت به زمان و چگونگی رفتار آن به شدت تحت تأثیر سرعت رسوب‌گذاری است. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، میدان الکتریکی در فرآیند رسوب‌گذاری الکترولیتی، باعث تولید رسوبی یکنواخت می‌شود. علت این پدیده به خصوصیات عایق مانند رسوب برمی‌گردد که باعث می‌شود تا جریان الکتریکی و در نتیجه سرعت رسوب‌گذاری در ضخامت‌های کمتر، بیشتر شود. حداکثر ضخامت رسوب به مقاومت ویژه محلول، مواد رسوب‌کننده، pH و دمای محلول، میزان حلالیت رسوب، چسبندگی فیلم به قطعه و

دیگر عوامل بستگی دارد. واضح است که مقدار  $U$  به نقایصی که در پوشش وجود دارد نیز وابسته است. این نقایص ممکن است در رسوب‌های ضخیم‌تر به واسطه ورقه ورقه یا پوک‌شدن رسوب به وجود بیاید. در واقع کنترل ولتاژ سل، امکان کنترل رسوب‌دهی را فراهم می‌آورد.

در آزمایش‌های مختلف، وزن رسوب تولید شده با مقدار تئوری آن که از طریق قانون فارادی قابل محاسبه است، مقایسه شده است. مقادیر تئوری بر این اساس که بار الکتریکی اساساً برای تولید گونه های  $\text{OH}^-$  مصرف می‌شود، محاسبه شده‌اند. این مقایسه‌ها نشان می‌دهد که وزن تجربی رسوب‌ها کمتر از مقادیر تئوری هستند. این اختلاف مربوط به واکنش‌های انتقال باری است که گروه‌های غیر از  $\text{OH}^-$  تولید می‌کنند. همچنین این پدیده می‌تواند به رسوب جزئی هیدروکسیدهای تشکیل شده بر قطعه و دیگر عوامل نیز بستگی داشته باشد. در محلول‌های رقیق، سرعت رسوب‌گذاری تحت تأثیر فرآیند نفوذ است و وزن آزمایشی رسوب با ریشه دوم زمان رسوب‌گذاری متناسب است. چنانچه این موضوع براساس معادله کاترل<sup>۱</sup> نیز پیش‌بینی می‌شود [۱].

جریان در سل الکتروشیمیایی، که مکانیزم انتقال یون‌ها یا مولکول‌ها در آن به صورت نفوذ<sup>۲</sup> انجام می‌شود، از طریق معادله زیر قابل محاسبه است:

$$i_D = nFAC_A^* \sqrt{\frac{D_A}{\pi t}} \quad (5-1)$$

$n$  تعداد الکترون‌های انتقالی در واکنش (۳-۱)،  $A$  مساحت الکتروود،  $C_A^*$  غلظت اولیه واکنش‌گر  $A$ ،  $D_A$  ضریب نفوذ واکنش‌گر  $A$  و  $t$  زمان انجام واکنش است.

این رابطه در شرایط زیر که فرآیند انتقال یون‌ها یا مولکول‌ها به سطح الکتروود از طریق مکانیزم نفوذ انجام می‌شود، قابل استفاده است:

<sup>1</sup> Cottrell  
<sup>2</sup> Diffusion