

## بررسی رفتار الکتروشیمیایی محلول پرنات آمونیوم روی الکتروود پلی کریستالین پلاتین

حامد عطایی اصفهانی<sup>۱</sup>، سید خطیب الاسلام صدرنژاد<sup>۲</sup>

پژوهشگاه مواد و انرژی و دانشگاه صنعتی شریف

[ataee@mehr.sharif.edu](mailto:ataee@mehr.sharif.edu), [sadrnezh@sharif.edu](mailto:sadrnezh@sharif.edu)

### چکیده

شرایط نشست و احیاء الکتروکی پرنات آمونیوم بر روی الکتروود پلاتینی معمولی در محلول اسیدسولفوریک یک مولار و با کمک تکنیکهای ولتامتری چرخه‌ای (با تغییر سرعت روبش پتانسیل و پتانسیل سویچینگ) و کرونوآمپرومتری مورد بررسی قرار گرفت. در نهایت نتایج ولتامتری و کرونوآمپرومتری نشان داد که در شاخه رفت  $ReO_4^-$  بعد از جذب شدن بر روی الکتروود کار و با جذب سه الکترون طی یک واکنش برگشت پذیر به  $ReO_2$  احیای می‌شود و نفوذ (Diffusion) مرحله کنترل کننده واکنش است. در حالیکه در واکنش تهی سازی یا اکسیداسیون مجدد اکسید رسوب کرده به یونهای پرنات، طی واکنشی برگشت ناپذیر رخ می‌دهد و انتقال بار (Charge Transfer) مرحله کنترل کننده واکنش می باشد.

واژه‌های کلیدی: رنیوم، رسوب الکتروشیمیایی، ولتامتری چرخه‌ای، کرونوآمپرومتری

### ۱- مقدمه

رنیوم بدلیل دمای ذوب بالا (بالاترین بعد از تنگستن)، پایداری در دمای بالا، پایداری شیمیایی و خواص مهم دیگر آن کاربردهای زیادی در فناوری نوین یافته است. بیشترین کاربرد رنیوم در کاتالیزورهای دو فلزی پلاتین-رنیوم برای پالایش نفت برای تولید بنزین بدون سرب و یا با سرب کم است. این سیستم ها نسبت به سیستمهای تک فلزی که معمولاً فقط پلاتین دارند، دارای مزیت هستند و تقریباً بطور نامحدودی قابل بازیابی و

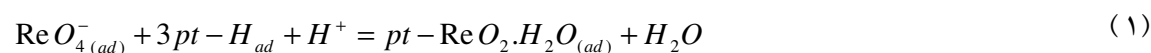
۱ دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف، پژوهشگاه مواد و انرژی

۲ استاد دانشکده مهندسی و علم مواد دانشگاه صنعتی شریف، پژوهشگاه مواد و انرژی

## بررسی الکتروشیمیایی محلول پرنات ...

استفاده مجدد هستند. پس از آشکار شدن خواص کاتالیزوری رنیوم به صورت فلزی، اکسید و یا ترسیب بر روی فلزات دیگر و تشکیل سطوح دو یا چند فلزی، تحقیقات زیادی بر روی ترسیب الکتروشیمیایی ذرات حاوی رنیوم از محلول پرنات آمونیوم بر روی الکتروود پلاتینی صورت گرفته است [۱-۶].

تا کنون سینتیک جوانه زنی و رشد رنیوم روی الکتروود طلا توسط Schrebler و همکارانش [۷] مورد بررسی قرار گرفته است و مدل جوانه زنی و رشد پیشرونده تحت کنترل نفوذ برای آن پیشنهاد شده است. تحقیقات انجام شده در مورد رسوب الکتروشیمیایی رنیوم از محلول پرنات آمونیوم بر روی الکتروودهای جاذب هیدروژن مانند پلاتین نشان می دهد احیای کاتالیزوری  $ReO_4^-$  به کمک واکنش الکتروکاتالیستی اتمهای هیدروژن که از قبل روی پلاتین جذب شده اند، مطابق رابطه ۱ اتفاق می افتد [۸ و ۶]:



در روش ولتامتری چرخه ای و درسیستمهای برگشت پذیر معادله راندلز-سویک<sup>۱</sup> در دمای  $25^\circ C$  به صورت زیر تعریف می شود:

$$I_p = -(2.69 \times 10^5) n^{1.5} c_0^\infty D^{0.5} v^{0.5} \quad (1)$$

که در آن دانسیته جریان دماغه ( $I_p$ ) برحسب  $Acm^{-2}$ ، ضریب دیفوزیون ( $D$ ) برحسب  $cm^2s^{-1}$ ، سرعت روبش ( $v$ ) برحسب  $Vs^{-1}$  و غلظت محلول ( $c_0^\infty$ ) برحسب  $moles/cm^3$  است. بنابراین ملاحظه می شود که دانسیته جریان دماغه با غلظت گونه های الکتروفعال و جذر سرعت روبش و جذر ضریب دیفوزیون متناسب است. در این تحقیق مرحله کنترل کننده واکنشهای الکتروشیمیایی ترسیب و تهی سازی و ماهیت اجزاء رسوب کرده بوسیله آزمایشات ولتامتری چرخه ای و کروماتوگرافی مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

پودر پرنات آمونیوم خالص استفاده شده ساخت شرکت Fluka Chemie سوییس بوده و برای انجام آزمایشات از دستگاه پتانسیواستات - گالوانواستات مدل M273A ساخت شرکت EG&G PAR کشور ایالات متحده و دستگاه Autolab Pgstat30 ساخت کشور هلند استفاده شد.

سلولهای مورد استفاده سلول سه جزئی، ساخته شده از جنس شیشه پیرکس بوده و از الکتروود  $Ag/AgCl$  اشباع به عنوان الکتروود مرجع و از الکتروودهای پلاتینی به عنوان الکتروودهای کاری و کمکی استفاده شد و مساحت الکتروود کاری در آزمایشها  $0.16cm^2$  بود.

محلولهای مورد استفاده با حل کردن  $0.03M$  پودر پرنات آمونیوم خالص در اسید سولفوریک یک مولار تهیه شد. کلیه آزمایشها در دمای  $25^\circ C$  و تحت دمش گاز آرگن خالص انجام شد.

<sup>1</sup> Randles-Sevcik

جهت شستشوی سطح الکتروود از محلول اسید نیتریک و اسید سولفوریک با نسبت مساوی استفاده شد. بعد از شستشو با اسید سطح الکتروود با آب سه بار تقطیر شسته و سپس خشک شد. آزمایشهای ولتامتری چرخه‌ای در سرعت‌های روبش و پتانسیل‌های سویچینگ مختلف انجام شدند. همه پتانسیلها در متن مقاله بر حسب الکتروود مرجع Ag/AgCl گزارش شده‌اند.

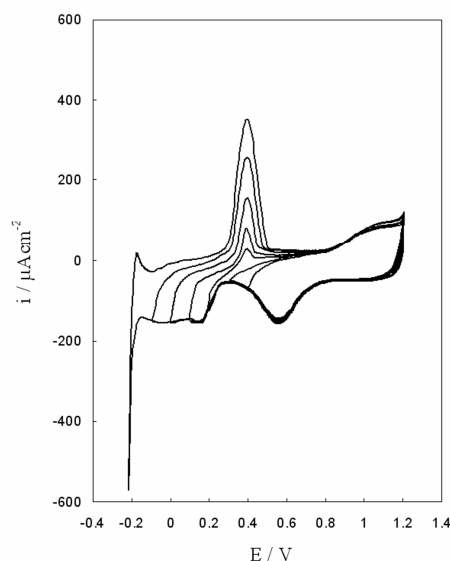
### ۳- نتایج و بحث

با توجه به شواهد ترمودینامیکی می‌دانیم که رنیوم بصورت یونهای پررنا در حالت مدار باز (open circuit) پایدار است، اما واکنشهای الکتروشیمیایی که بصورت سینتیکی رخ می‌دهد تا کنون محل چالشهای علمی فراوانی بدلیل در همکنشهای (interactions) پیچیده بین واکنشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی بوده است، بنابراین برای بررسی واکنشهای سطح و بررسی مورفولوژی رسوب روشهای گوناگون الکتروشیمیایی بکار گرفته شد.

#### تأثیر پتانسیل سویچینگ

برای بررسی بهتر رفتار الکتروشیمیایی رنیوم و پیدا کردن پتانسیل احیای جزء الکترواکتیو، ابتدا آزمایش ولتامتری چرخه‌ای از پتانسیل  $1/2 V$  تا پتانسیلی که در آن پررنا از نظر الکتروشیمیایی فعال نیست ( $0/47$ ) انجام شد و سپس به تدریج پتانسیل سویچینگ به سمت پتانسیلهای منفی‌تر شیفته داده شد. در شکل (۱) تغییرات پتانسیل سویچینگ نشان داده شده است. این سری از آزمایشها در محلول  $0/003 M NH_4 ReO_4$  و سرعت روبش  $100 mVsec^{-1}$  انجام شد و پتانسیل سویچینگ از  $0/47V$  تا  $-0/215V$  (بر حسب الکتروود مرجع Ag/AgCl) تغییر داده شد.

وقتی پتانسیل سویچینگ  $0/47V$  انتخاب شد، فقط یک زوج اکسیداسیون و احیاء ثبت گردید پیک در روبش رفت (رویش به سمت پتانسیلهای منفی) در  $E_c = 0/6 v$  و پیک در روبش برگشت (رویش به سمت پتانسیلهای مثبت) در  $E_a = 1/1 v$  دیده شد که مربوط به جذب و دفع الکتروشیمیایی اکسیژن است. با توجه به شکل ملاحظه می‌شود که تا وقتی که پتانسیل سوء یچینگ به  $0/2 v$  نرسیده است، کوپل اکسیداسیون و احیاء رنیوم دیده نمی‌شود و این نشان می‌دهد که تا این پتانسیل یونهای داخل محلول نیرو محرکه کافی جهت حرکت به سوی الکتروود را ندارد. اما در منحنی ولتامتری با پتانسیل سویچینگ  $0/2 V$ ، جریان کاتدی به سرعت در پتانسیل حدود  $2/2 V$  افزایش می‌یابد و این نشان می‌دهد که یونهای پررنا از محلول به سمت کاتد حرکت کرده و در کاتد احیا می‌شوند. لذا یک پیک دیگر در شاخه برگشت دیده می‌شود که پیک اکسیداسیون در پتانسیل  $E_a = 0/375 v$  ثبت شد.



شکل ۱- منحنیهای ولتامتری چرخه ای محلول  $0.003 M NH_4 ReO_4$  با پتانسیلهای سوئیچینگ از  $0.4 V$  تا  $0.215 V$  با سرعت روبش  $100 mVsec^{-1}$

با مراجعه به مراجع [۸ و ۹] تایید می گردد که این پیک مربوط به اکسید شدن  $ReO_2$  به  $ReO_4^-$  است. لذا جزئی که روی کاتد نشسته  $ReO_2$  می باشد. در منحنی ولتاموگرام با پتانسیل سوئیچینگ  $0.4 V$  پیک جریان کاتدی مربوط به احیاء پرنات که در واکنش (۲) نیز نشان داده شده است، در پتانسیل  $E_c = 0.18 V$  مشاهده می شود. با توجه به طبقه بندی الکتروشیمیایی واکنشها که توسط Shain و Nicholson [۹] ارائه شده خصوصیات ذکر شده نشان دهنده وجود یک واکنش الکتروشیمیایی تحت کنترل دیفوزیون با محصولات حل شونده می باشد. در پیک آندی ( $E_a = 0.375 V$ ) نیز اکسید رنیوم مطابق واکنش (۲) به یونهای پرنات اکسید می شود.



با کاهش پتانسیل سوء یچینگ تا  $0.215 V$  شاهد افزایش ناگهانی جریان کاتدی هستیم که بدلیل احیای هیدروژن گازی بر روی الکتروود است که طبق واکنش زیر رخ می دهد:

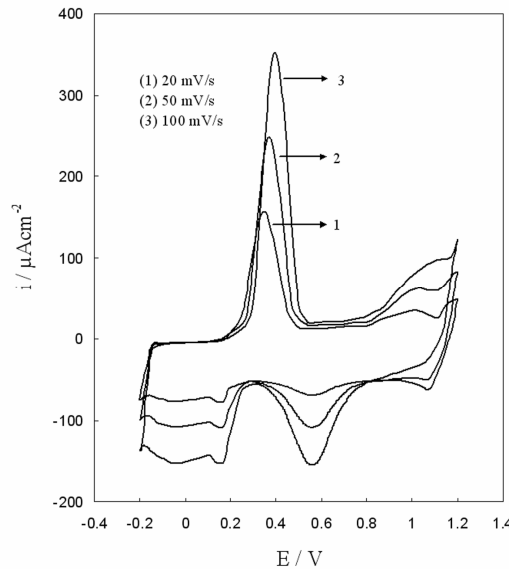


این پدیده به عنوان تصاعد گاز هیدروژن (HER) پدیده متداول در مورد الکترودهای جاذب هیدروژن (مانند Pt) است و در واقع حلال دارد احیا می شود و چون حلال در اینجا یک حلال آبی است و دارای یونهای هیدروژن زیادی می باشد، لذا احیای یونهای هیدروژن به حالت دیفوزیونی نمی رسد و جریان با افزایش پتانسیل افزایش خواهد یافت [۱۰].

<sup>1</sup> Hydrogen Evolution Reaction

### تأثیر سرعت روبش

این سری از آزمایشها جهت بررسی اثر سرعت روبش بر روی پیکهای اکسیداسیون و احیاء اجزای رنیوم بر روی الکتروود پلاتینی و بررسی نوع سیستم (برگشت پذیر یا برگشت ناپذیر بودن) انجام گرفته است. بدین منظور نمودارهای ولتامتری در سرعتهای روبش مختلف ( $20\text{ mVs}^{-1}$ ،  $50\text{ mVs}^{-1}$  و  $100\text{ mVs}^{-1}$ ) رسم شدند (شکل ۲).



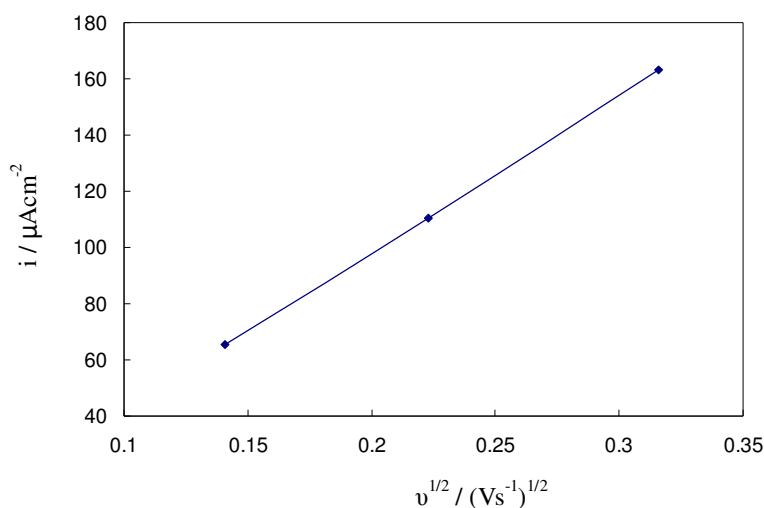
شکل ۲- ولتاموگرام محلول  $0.01\text{ M}$  پررئات آمونیوم با سرعتهای روبش  $0.1 < \nu < 0.2$   $\text{Vs}^{-1}$

مشاهده شد که در سرعتهای روبش  $0.1 < \nu < 0.2$   $\text{Vs}^{-1}$  پتانسیل پیک کاتدی  $E_c = 0.18\text{ V}$  مستقل از سرعت روبش می باشد، که این نشان دهنده سیستمهای برگشت پذیر است. لذا واکنش احیاء رنیوم و تشکیل رسوب الکتروشیمیایی رنیوم برگشت پذیر بوده و نفوذ (Diffusion) مرحله کنترل کننده واکنش است. اما برعکس پتانسیل پیک آنودی به طور خطی با  $\text{Log}(\nu)$  تغییر می کند، بنابراین واکنش آنودی برگشت ناپذیر بوده و انتقال بار (Charge Transfer) مرحله کنترل کننده واکنش می باشد.

اطلاعات مربوط به دماغه رفت در جدول (۱) آمده است. همانطور که مشاهده می شود در سرعتهای روبش  $20\text{ mVs}^{-1}$  تا  $100\text{ mVs}^{-1}$  پتانسیل پیک ثابت است که نشانه سیستمهای برگشت پذیر است. بنابراین برای واکنش ترسیب رنیوم با استفاده از معادلات Randles-Sevick نمودار  $i_p - \nu^{1/2}$  باید خطی باشد. خطی بودن این نمودار (شکل ۳) نیز برگشت پذیر بودن سیستم رسوب رنیوم بر روی الکتروود پلاتین را تأیید می کند.

جدول ۱- مقادیر مربوط به پتانسیل و جریان دماغه رفت در شکل ۲.

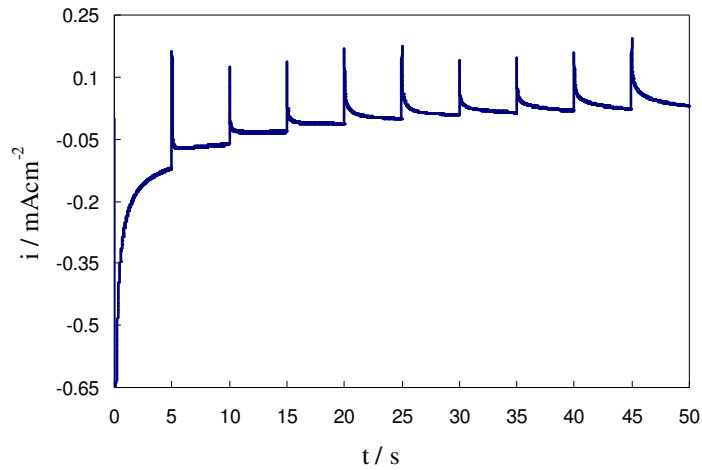
$E'$ (mv)	جریان پیک ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	پتانسیل پیک (mv)	سرعت روبش ( $\text{mVs}^{-1}$ )
۲۵۱	۸۰	-۴۵/۱۵	۲۰
۲۳۸	۱۰۵	-۵۴	۵۰
۲۴۲	۱۶۲	-۴۹	۱۰۰



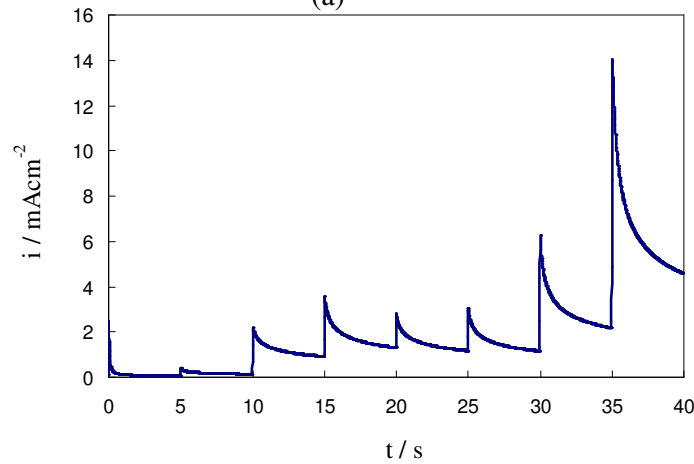
شکل ۳- منحنی  $i_p-v^{1/2}$  برای منحنیهای ولتامتری محلول پرنات با  $1 < v < 0.2$  Vs<sup>-1</sup>.

### نمودارهای کرونوآمپرومتری

نمودارهای کرونوآمپرومتری برای مطالعه رسوب الکتروشیمیایی رنیوم در محلول اسید سولفوریک مورد استفاده قرار گرفت. در شکل ۴ منحنیهای جریان گذرا در بازه وسیعی از پتانسیلهای کاتدی از ۰/۲V تا +۱V رسم شده است، در مجموع در این بازه سه پیک اصلی وجود دارد که با توجه به نتایج بدست آمده از منحنیهای ولتامتری به ترتیب از پتانسیلهای منفی به مثبت به پیک واکنش احیاء هیدروژن، پیک احیاء یونهای پرنات به  $\text{ReO}_2$  و پیک احیاء اکسیژن در منحنی ولتامتری مربوط می شود.



(a)



(b)

شکل ۴- نمودارهای جریان گذرای رسم شده در پله پتانسیلهای (a)  $0.2V$  تا  $0.3V$  (b)  $0.25V$  تا  $0.3V$

#### ۴- نتیجه گیری

طبق آزمایشات ولتامتری چرخه‌ای و کروماتوآمپرومتری انجام شده یون پرنات با واکنش الکتروشیمیایی و با جذب سه اکترن به  $ReO_2$  احیاء می‌شود. سیستم رسوب رنیوم بر روی الکتروود پلاتینی برگشت‌پذیر و تحت کنترل نفوذ تشخیص داده شد. در حالیکه در واکنش تهی سازی یا اکسیداسیون مجدد اکسید رسوب کرده به یونهای پرنات، طی واکنشی برگشت ناپذیر رخ می‌دهد و انتقال بار مرحله کنترل کننده واکنش می باشد.

#### مراجع

- [1] R. Schrebler, P. Cury, F. Herrera, H. Go´mez, R. Co´rdova, J. Electroanal. Chem. 516 (2001) 23.  
 [2] R. Schrebler, P. Cury, C. Suarez, E. Mun˜oz, H. Go´mez, R. Co´rdova, J. Electroanal. Chem. 533 (2002) 167.

- [3] D. Mandelli, M.C.A. van Vliet, U. Arnold, R.A. Sheldon, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A* 168 (2001) 165.
- [4] W. Juszczak, Z. Karpinski, *Appl. Catal. A* 206 (2001) 67.
- [5] R. Schrebler, P. Cury, F. Herrera, H. Gómez, R. Córdova, *J. Electroanal. Chem.* 516 (2001) 23.
- [6] E. Méndez, M. F Cerda, A. M Castro Luna, C. F. Zinola, C. Kremer, M. E. Martins, *J. Colloid Interface Sci.* 263 (2003) 119.
- [7] R. Schrebler, P. Cury, M. Orellana, H. Gómez, R. Córdova, E.A. Dalchiele, *Electrochim. Acta.* 46 (2001) 4309.
- [8] B. P. Hahn, R. Alan May, K. J. Stevenson, *Langmuir.* (2007) 10837.
- [9] R.S. Nicholson and I. Shain, "Theory of Stationary Electrode Polarography: Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetics Systems", *Anal. Chem.*, 36 (1964) 706.

[۱۰] مهدی مزمل، "رسوب الکتروشیمیایی رنیوم از محلول پرنات آمونیوم"، پایان نامه کارشناسی ارشد دانشگاه صنعتی

شریف، دانشکده مهندسی و علم مواد، آبان ۱۳۸۴.



## Electrochemical behavior of Perrhenate Ions on Polycrystalline Platinum Electrode

H. Ataee Esfahani<sup>1</sup>, S. K. Sadrnezhad<sup>2</sup>,

Sharif University of Technology, Materials and Energy Research Center

[ataee@mehr.sharif.edu](mailto:ataee@mehr.sharif.edu), [sadrnezh@sharif.edu](mailto:sadrnezh@sharif.edu)

### Abstract

perrhenate ions electroreduction on platinum electrode was studied by cyclic voltammetry (CV) and chronoamperometry. Electrochemical experiments clearly show that the reduction of perrhenate anions on the Pt, which was performed on a diffusion-controlled condition yields reversible cathodic current peaks in CVs. In spite of the reduction reaction, the oxidation of rhenium species on the Pt performed on a charge-transfer-controlled condition, in which yield irreversible anodic current peak.

Keywords: Rhenium, Electrodeposition, Cyclic Voltammetry, Ammonium Perrhenate

---

<sup>1</sup> - graduate Student of Material Science and Engineering Department, Sharif University of Technology, Materials and Energy Research Center

<sup>2</sup> - Professor of Material Science and Engineering Department, Sharif University of Technology, Materials and Energy Research Center