

تهیه فوتوآندهای برپایه هماتیت اصلاح شده با تنگستن برای حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی فولاد

ضدزنگ

محمد محسن مومنی^{۱*}، یوسف غایب^۲، زهرا براتی^۳

۱ استادیار، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۲ دانشیار، گروه شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

۳ کارشناس ارشد شیمی فیزیک، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ دریافت:

۹۹/۰۱/۰۳

تاریخ پذیرش:

۹۹/۰۸/۰۱

حفاظت کاتدی با استفاده از فوتوکاتالیست‌ها، روش جدیدی از محافظت فلزات است که به حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی مشهور است. در این پژوهش، در ابتدا نانولوله‌های هماتیت به روش آندایزینگ الکتروشیمیایی تهیه شد و سپس با استفاده از روش رسوب شیمیایی حمامی در زمان‌های مختلف، ذرات تنگستن تری اکسید بر روی سطح نانولوله‌های هماتیت ایجاد شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی، تشکیل نانولوله‌های منظم هماتیت را بر روی سطح تأیید کرد به گونه‌ای که افزایش زمان رسوب‌دهی، باعث کاهش قطر دهانه نانولوله‌ها از ۴۰ نانومتر به حدود ۳۶ نانومتر شد. نتایج آزمون‌های XRD و EDX-Mapping حضور ذرات تنگستن و توزیع یکنواخت آن بر روی سطح نانولوله‌ها را نشان داد. برای بررسی خاصیت فوتوالکتروشیمیایی نمونه‌ها، به عنوان فوتوآند در حفاظت فوتوالکتروشیمیایی فولاد ضدزنگ ۴۰۳، از روش‌های کروئوآمپرومتری، پتانسیل مدار باز و روش تافل استفاده شد. نتایج نشان داد که نمونه‌های پوشش داده شده از عملکرد بهتری در مقایسه با نمونه‌های فاقد پوشش برخوردار بوده و از بین همه نمونه‌ها، نمونه T3 (با زمان رسوب‌دهی سه ساعت) بهترین عملکرد را دارد. همچنین محاسبه نیمه عمر الکترون در نمونه‌ها با استفاده از نمودارهای OCP نشان داد که این مقدار برای نمونه‌های H، T1، T2 و T3 به ترتیب برابر است با ۰/۹۲، ۱/۹۶، ۲/۱۲، ۱/۹۹ ثانیه.

هماتیت، تنگستن تری اکسید، حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی، فولاد ضدزنگ

واژگان کلیدی

Preparation of Tungsten-modified Hematite-based Photoconductors for Photoelectrochemical Cathodic Protection of Stainless Steel

M.M. Momenoi^{1*}, Y. Ghayeb², Z. Barati³

1. Assistant Professor, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
2. Associate Professor, Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.
3. M.S. in Chemistry, Faculty of Chemistry, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

Abstract

Cathodic protection by using photocatalysts, a new method of metal protection, is known as photoelectrochemical cathodic protection. In this study, at first, hematite nanotubes were prepared by electrochemical anodizing method; and then, using chemical bath deposition method at different times, tungsten trioxide particles were created on the surface of hematite nanotubes. Electron microscopy images confirmed the formation of regular hematite nanotubes on the surface; so by increasing the deposition time, the nanotubes diameter reduced from 40 nm to about 36 nm. The results of XRD, EDX and EDX-Mapping showed the presence of tungsten particles and their uniform distribution on the surface of the nanotubes. In order to study the photoelectrochemical properties of the samples, as photoanode in the photoelectrochemical protection of 403 stainless steel, chronoamperometry, open circuit potential and Tafel methods were used. The results showed that the coated (modified) samples had better performance than the uncoated ones (bare nanotubes), and of all prepared samples, sample T3 (with a deposition time of three hours) has the best performance. Also, the calculation of electron half-life in the samples using OCP tests showed that this value for H, T1, T2 and T3 samples is 0.92, 1.96, 2.12 and 1.99 seconds, respectively.

Keywords

Hematite, Tungsten trioxide, Photoelectrochemical cathode protection, Stainless steel

۱- مقدمه

خوردگی یک فرآیند الکتروشیمیایی است که در آن تبادل الکترون انجام می شود و باعث هدر رفتن مواد ارزشمند، آلودگی محیط زیست، زیان های جانی، هدر رفتن محصولات و هزینه های گزاف تعمیر و نگهداری می شود [۱]. روشهای مختلفی برای کنترل خوردگی وجود دارد که از مهمترین آنها می توان به انتخاب صحیح مواد، طراحی مناسب سازه ها، حفاظت کاتدی، حفاظت آندی، استفاده از پوششها و بازدارنده های خوردگی اشاره کرد. یکی از رایج ترین راهکارها برای حفاظت فلزات در برابر خوردگی استفاده از حفاظت کاتدی است که به دو روش آند فداشونده و روش اعمال جریان قابل اجرا می باشد. اگرچه تکنولوژی حفاظت کاتدی به طور گسترده در زمینه ضدخوردگی فلزات مورد استفاده قرار می گیرد، اما دارای معایبی همچون اتلاف انرژی الکتریکی، هدر دادن آند فداشونده و آلودگی های زیست محیطی نیز می باشد. با توجه به دو مشکل عمده جامعه جهانی، یعنی کمبود انرژی و آلودگی محیط زیست، توسعه برخی از فناوریهای تبدیل انرژی پاک و استفاده از آنها در زمینه حفاظت کاتدی فلز، بسیار ضروری است. فناوری حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی یک روش محافظت کاتدی جدید، سبز و سازگار با محیط زیست، برای جلوگیری از خوردگی فلزات است [۳-۱]. حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی فلزات با استفاده از نیمه هادی ها صورت می گیرد. یک نیمه هادی مناسب برای این منظور باید از مشخصه های زیر برخوردار باشد [۱]:

- پتانسیل نوار هدایت نیمه هادی باید منفی تر از پتانسیل خوردگی خود فلز محافظت شده باشد. در این حالت، الکترون های نوری تولید شده می توانند به سد انرژی بین نیمه هادی و فلز محافظت شده غلبه کرده و فلز را جایگزین کاتد برای انجام واکنش اکسیداسیون گونه ها در محیط خوردگی کنند.
- نیمه هادی ها باید نوع n اصلاح شده باشند. در فرآیند حفاظت کاتدی فلزی، الکتروود فلز محافظت شده باید به عنوان کاتد مورد استفاده قرار گیرد و الکتروود نیمه هادی به عنوان آند استفاده می شود. می دانیم که یک جریان فوتوآندی را می توان بر روی یک لایه نازک نیمه رسانای نوع n تحت نور به دست آورد.
- باید با استفاده از عوامل فداشونده، حفره های تولید شده را به دام انداخت؛ بدین ترتیب الکترونهای تولید شده در فوتوآند می توانند به سرعت از طریق لایه نازک نیمه هادی وارد بستر شده و سپس به فلز محافظت شده منتقل شوند.
- مواد نیمه هادی باید در محیط های خوردگی پایدار باشند.

اخیرا از دی اکسید تیتانیوم و فوتوکاتالیستهای بر پایه آن به عنوان فوتوآندهای موثر در حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی استفاده شده است. نانولوله های منگنز سولفید-دی اکسید تیتانیوم تهیه شده با روش آندایزینگ و سیلار؛ اثر حفاظت فوتوکاتدی خوبی را بر روی قطعه فولادی تحت تابش نور خورشید شبیه سازی شده از خود نشان داد [۱]. اخیرا یک مطالعه نشان داد که اصلاح نانوساختار دی اکسید

تیتانیوم با اکسید آهن باعث افزایش عملکرد حفاظت فوتوکاتدی برای استیل کربنی می شود. اکسید آهن به عنوان یک حساس کننده، مقدار زیادی از فوتون های نور را جذب کرده و باعث می شود توانایی برداشت نور نانوساختارهای دی اکسید تیتانیوم افزایش یابد و چگالی های جریان نوری تولید شده از ۹۰ به ۴۰۰ میلی آمپر افزایش یابد [۲]. مطالعات قبلی گروه تحقیقاتی ما نشان داد که می توان با رسوب پلاتین-نیکل بر روی نانولوله های دی اکسید تیتانیوم دوپ شده با آهن، خواص فوتوالکتروشیمیایی آنها را بهبود بخشید به گونه ای که به عنوان فوتوآندهای موثر، عملکرد مطلوبی را در حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی قطعه فولادی از خود نشان داد [۳]. در همین راستا فوتوآندهای متعددی برپایه دی اکسید تیتانیوم تهیه شده اند که از آن جمله می توان به $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{ZnPC}/\text{TiO}_2$ ، $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ ، TiO_2 ، $\text{graphene}/\text{WO}_3/\text{TiO}_2$ و $\text{BiVO}_4/\text{TiO}_2$ اشاره کرد [۴-۸]. در تمام این موارد مشخص شد که اصلاح و رسوبدهی این مواد بر روی سطح TiO_2 ، موجب بهبود افزایش جذب نور، جابجایی به سمت طول موجهای بالاتر و در نتیجه جذب نور مری و در نهایت بهبود عملکرد فوتوالکتروشیمی نمونه های جدید می شود. هماتیت ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) یک نیمه هادی نوع n با شکاف باندی در حدود $2/2$ الکترون ولت می باشد و قادر است نور تا طول موج ۶۰۰ نانومتر را جذب کند. این ماده غیرسمی و سازگار با محیط زیست بوده و تهیه آن کم هزینه است از میان نانوساختارهای مختلف هماتیت، نانولوله ها به دلیل داشتن نسبت سطح به حجم بالا و نیز انتقال الکترون در یک راستا بسیار مورد توجه قرار گرفته اند. روشهای متعددی برای تولید نانولوله های هماتیت وجود دارد که از جمله آنها می توان به روش رسوب دهی لایه اتمی، هیدروترمال، سل ژل و اکسایش آندی (آندایزینگ الکتروشیمیایی) اشاره کرد [۳ و ۹]. از میان روش های ذکر شده، آندایزینگ به دلیل ایجاد پوشش بسیار منظم و یکنواخت، هزینه کم و دقت بالا از بهترین روش های تهیه نانولوله های هماتیت می باشد. همچنین با کنترل آسان شرایط اعمال شده در تهیه نانولوله ها به روش آندایزینگ ساختارهای اکسیدی منحصر به فرد با مورفولوژی متفاوت ایجاد می شود [۱۰].

در این تحقیق، با استفاده از روش آندایزینگ الکتروشیمیایی، نانولوله های هماتیت بر روی بستری از فلز آهن تهیه شد. به منظور بهبود جذب نور و افزایش فعالیت فوتوالکتروشیمیایی، پوششی از تری اکسید تنگستن با زمانهای مختلف به روش رسوب شیمیایی حمامی بر روی نانولوله های هماتیت ایجاد شد. نتایج مطالعات ما نشان داد که رسوبدهی نوری فلزات نجیب بر روی سطح نانولوله های هماتیت موجب بهبود خواص فوتوالکتروشیمیایی نمونه های حاصل می شود [۹]. به منظور بررسی اثر زمان رسوبدهی شیمیایی بر روی مورفولوژی، ساختار بلوری و خواص نوری نانولوله های تهیه شده، از روش های XRD، SEM و UV-Visible استفاده شد. همچنین با اندازه گیری دانسیته جریان نوری نانولوله های حاصل، رفتار فوتوالکتروشیمیایی آنها مورد مطالعه قرار گرفت و بهترین زمان رسوبدهی مشخص شد. در

ادامه، حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی از قطعه فولادی با استفاده از فوتوآندهای مذکور صورت گرفت.

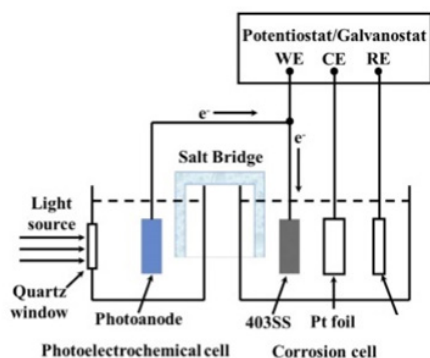
۲- فعالیتهای آزمایشگاهی
۲-۱- تهیه نانولوله‌های هماتیت و نانولوله‌های هماتیت اصلاح شده با تنگستن

محلولی حاوی ۹۸ میلی لیتر اتیلن گلیکول و ۲ میلی لیتر آب مقطر و ۳۷/۰ گرم آمونیوم فلوراید تهیه شد و قطعات آهن تمیز و صیقلی شده به قطب مثبت و ورق پلاتین به قطب منفی منبع تغذیه وصل شد و با اعمال ولتاژ ۴۰ ولت به مدت زمان یک ساعت در محلول فوق، فرآیند آندایزینگ تکمیل شد. در حین انجام فرآیند محلول با سرعت ثابت ۸۰ دور بر دقیقه همزده شد. پس از اتمام فرآیند آندایزینگ، قطعات از محلول الکترولیت خارج و با آب مقطر شسته شده و خشک گردید [۹].

در ادامه محلولی حاوی ۰/۱ مولار سدیم تنگستات (با نسبت ۱ به ۴ اتانول به آب) تهیه شده و پس از تنظیم دمای محلول در ۷۰ درجه سانتیگراد، نمونه‌های حاصل از مرحله قبل به مدت ۱، ۲ و ۳ ساعت در این محلول قرار داده شد و در ادامه نمونه‌ها با آب مقطر شسته و خشک شدند. در نهایت نمونه‌های آماده شده در کوره تحت جو آزاد با سرعت ۲ درجه سانتیگراد بر دقیقه تا دمای ۴۵۰ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت تحت عملیات حرارتی قرار گرفتند. مراحل تهیه نانولوله‌های هماتیت اصلاح شده با تنگستن بر روی ورقهای آهن با جزئیات کامل و مرحله به مرحله به صورت شماتیک در شکل ۱، نشان داده شده است.

۲-۲- مشخصه یابی، نمونه های، تهیه شده

برای مقایسه نمونه ها؛ نانولوله های هماتیت خالص و بدون پوشش با نماد H و نانولوله های هماتیت اصلاح شده با تنگستن به روش رسوب شیمیایی حمامی در زمان های یک، دو و سه ساعت که به ترتیب با نمادهای T1، T2 و T3 مشخص می شوند. شکل ۳ تصویر FE-SEM نانولوله های هماتیت تهیه شده را نشان می دهد. با توجه به تصویر می توان گفت که نانولوله های منظم با قطر دهانه حدود ۴۰ نانومتر و ارتفاعی در حدود ۴ میکرومتر بر روی سطح تشکیل شده است. شکل ۴ تصاویر FE-SEM مربوط به نانولوله های هماتیت



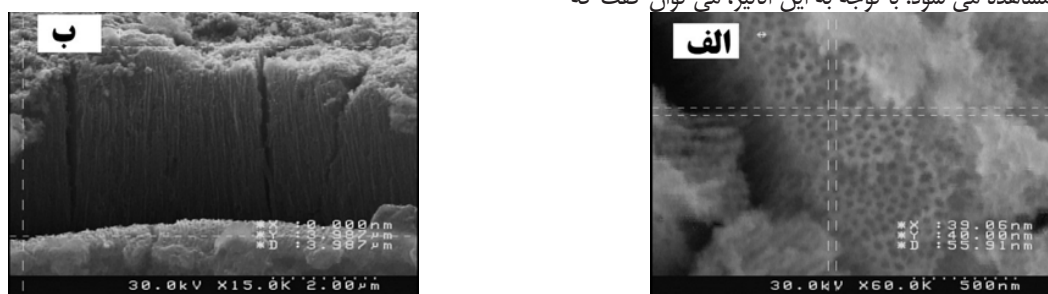
شکل ۱: مراحل مختلف آندازینگ و عملیات رسوب شیمیایی حمامی به منظور تهیه نانولوله های هماتیت اصلاح شده با تنگستن

اصلاح شده با تنگستن را نشان می دهد. مشاهده می شود که با رسوب تنگستن، آرایه نانولوله ای حفظ شده و در بعضی از قسمتها ساختار نانولوله ها توسط تنگستن پوشانده شده است. علاوه بر این مشاهده می شود که با افزایش زمان رسوب دهی، تجمع ذرات به شکل توده ای در بیشتر قسمتهای نمونه ها مشاهده می شود و اندازه قطر دهانه نانولوله ها به $36/82$ نانومتر می رسد. در نمونه های T1 و T2 می توان به وضوح ساختار نانولوله ای را مشاهده کرد اما در نمونه T3، بخش قابل توجهی از سطح نانولوله ها بوسیله ذرات و ساختارهای کلوخه ای پوشیده شده است که این ساختارها از انباشت ذرات تنگستن رسوب کرده بر روی سطح حاصل می شوند. می توان انتظار داشت که با افزایش زمان رسوب دهی به بیش از سه ساعت، تمام سطح بوسیله این ذرات و ساختارها پوشیده شود که این امر می تواند منجر به از دست رفتن ساختار نانولوله ای، کاهش سطح و در نهایت کاهش فعالیت فوتوالکتروکاتالیستی نمونه ها شود.

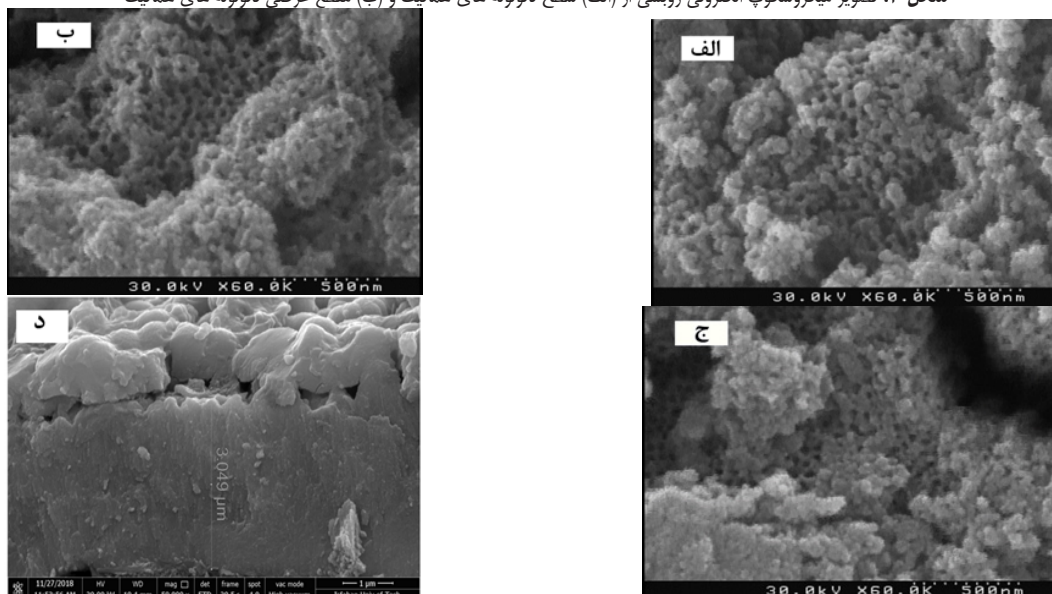
جهت بررسی ساختار بلوری نانولوله های تهیه شده، از پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد و نتایج در شکل ۵ ارائه شده است. در الگوهای به دست آمده از نمونه T3؛ پیکهای مربوط به فلز آهن (بستر) و هماتیت (اکسید آهن آلفا) در هر دو نمونه مشاهده می شود؛ پیکهای مربوط به تنگستن، آهن و هماتیت در $2\theta = 33^\circ$ ، 36° ، $44/5^\circ$ ، $53/5^\circ$ و 65° مشاهده می شود. با توجه به این آنالیز، می توان گفت که

تحت این شرایط، ذرات تنگستن رسوب کرده بر روی سطح به شکل تری اکسید تنگستن است که خود یک نیمه رسانای فعال در ناحیه مری با شکاف باند مناسب می باشد و به دلیل داشتن ویژگیهای مطلوبی چون حساسیت بالا در جذب نور، پایداری شیمیایی خوب و غیر سمی بودن، به بهبود خواص نمونه های هماتیت اصلاح شده با تنگستن کمک خواهد کرد. شکل ۶ آنالیز طیف EDX نمونه T3 را نشان می دهد و حضور آهن، اکسیژن و تنگستن را بر سطح نانولوله ها تایید می کند. برای بررسی نحوه توزیع ذرات بر روی سطح نمونه T3 از EDX mapping استفاده شد و مشخص شد که ذرات دارای پراکندگی یکنواختی هستند و به طور همگن بر روی سطح قرار گرفته اند (شکل ۷). همچنین عدم حضور پیکهای ناخواسته در طیف های حاصل بیانگر خلوص بالای نمونه های تهیه شده است.

جذب نور نمونه های تهیه شده توسط روش UV-Visible مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل در شکل ۸ آورده شده است. می توان دید که با افزایش زمان رسوب دهی و رسوب بیشتر تنگستن بر روی نانولوله های هماتیت، گستره فعالیت نوری نمونه های حاصل در ناحیه مرئی تغییر کرده و به سمت طول موجهای بالاتر جابجا می شود. نمونه هماتیت خالص دارای کمترین شدت جذب بوده و با افزایش میزان تنگستن رسوب کرده بر روی سطح، شدت

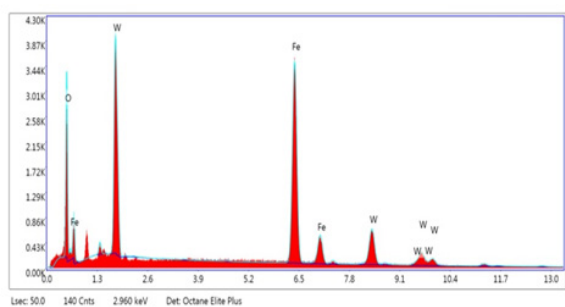


شکل ۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از (الف) سطح نانولوله های هماتیت و (ب) مقطع عرضی نانولوله های هماتیت

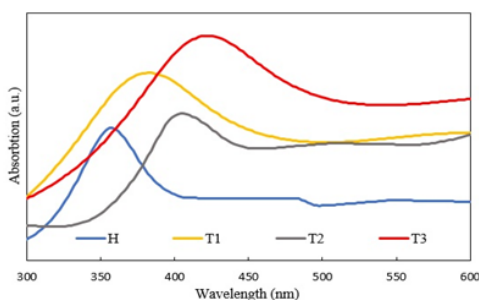


شکل ۴: تصاویر FE-SEM مربوط به نانولوله های هماتیت اصلاح شده با تنگستن (الف) نمونه T1، (ب) نمونه T2، (ج) نمونه T3 و (د) مقطع عرضی نمونه T3

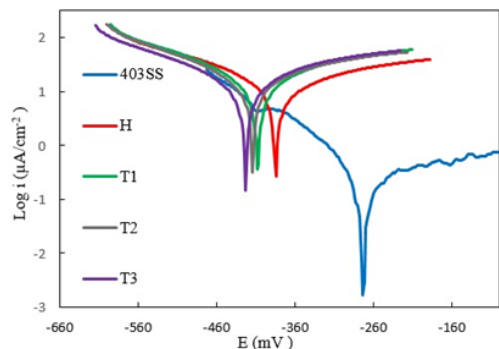
الکتروشیمیایی استفاده می شود. تست کرومآمپرومتری همه نمونه ها به صورت چگالی جریان برحسب زمان، نمودار (J-t)، در شرایط قطع و وصل نور با فاصله زمانی ۵۰ ثانیه در پتانسیل $+0.4$ ولت بدست آمد. به محض روشن یا خاموش شدن لامپ زنون، جریانهای نوری همه نمونه ها به سرعت افزایش یا کاهش می یابد تا به حالت پایدار چگالی جریان برسد که نشان دهنده پاسخ گویی نوری سریع نمونه ها و جدایی موثر الکترون-حفره در آنها می باشد. همچنین فعالیت فوتوالکتروکاتالیستی فوتوآندهای اصلاح شده با تنگستن نسبت به فوتوآند هماتیت خالص و فاقد پوشش، بهبود یافته است (شکل ۹). می توان گفت که کوپل هماتیت با تری اکسید تنگستن، موجب بهبود جذب نور و در نتیجه افزایش شدت جریان نوری می شود، از طرفی با افزایش میزان تری اکسید تنگستن رسوب کرده، فعالیت فوتوالکتروکاتالیستی فوتوآندهای اصلاح شده بهبود می یابد تا در نمونه T3 به بیشترین



شکل ۶: طیف EDX مربوط به نمونه T3



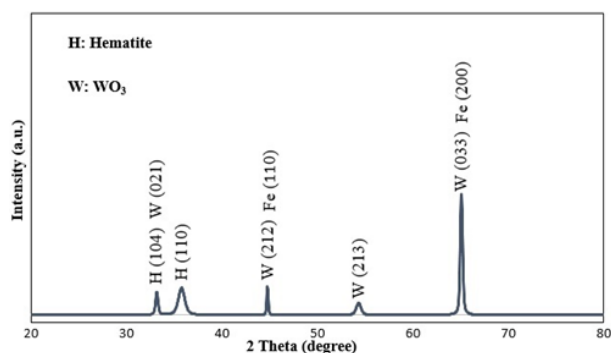
شکل ۸: طیف جذب برحسب طول موج برای نمونه های مختلف



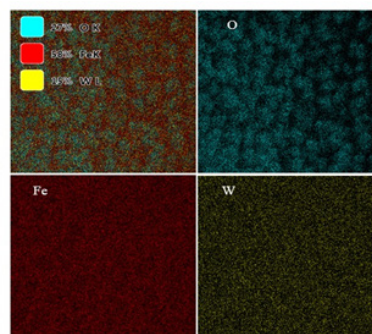
شکل ۱۰: نمودارهای پتانسیل مدار باز برای نمونه های مختلف در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl با قطع و وصل نور $F\lambda$

نمودار جذب نمونه ها افزایش یافته، به طوری که نمونه T3 دارای بیشترین شدت جذب بوده و به سمت ناحیه با طول موج های بلند جا به جا شده است. با توجه به اینکه تحت شرایط آزمایشی بکار رفته، تنگستن رسوب کرده بر روی سطح نمونه ها به صورت تری اکسید تنگستن است که یک نیمه هادی از نوع n با شکاف باند در محدوده $2/8-2/3$ الکترون ولت است که در ناحیه مرئی دارای جذب می باشد؛ بنابراین می توان گفت که با افزایش زمان رسوبدهی و افزایش میزان این نیمه هادی بر روی سطح، شدت جذب نور نیز بیشتر می شود.

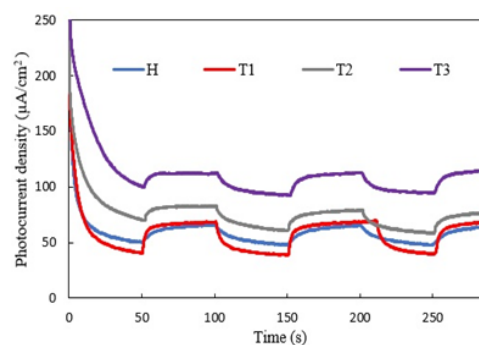
جهت بررسی فعالیت فوتوالکتروشیمیایی و پاسخ دهی نوری نانولوله های تهیه شده به عنوان فوتوآند در حفاظت کاتدی فوتوالکتروشیمیایی فولاد ضدزنگ از تکنیک های مختلف



شکل ۵: الگوی XRD مربوط به نانولوله های هماتیت اصلاح شده با تنگستن (نمونه T3)



شکل ۷: طیف EDX mapping مربوط به نمونه T3



شکل ۹: نمودار چگالی جریان-زمان نمونه های تهیه شده با قطع و وصل نور نسبت به $Ag/AgCl$ با قطع و وصل نور

$$\tau_m = \tau_1 \tau_2 / (\tau_1 + \tau_2) \quad (2)$$

$$\text{Half-Life} = \log(2\tau_m) \quad (3)$$

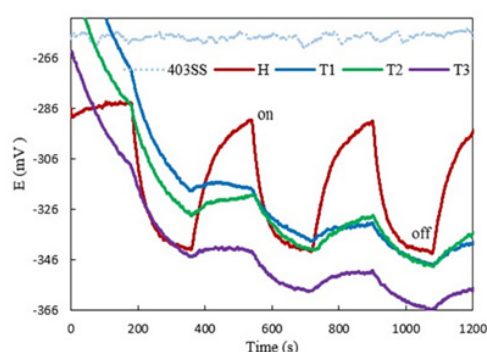
شکل ۱۱ نمودار تافل نانولوله‌های تهیه شده تحت تابش لامپ زنون را نشان می‌دهد. پتانسیل خوردگی منفی تر فولاد متصل به فوتوآند تحت تابش در مقایسه با فولاد تنها و حفاظت نشده، عملکرد بهتر مقاومت در برابر خوردگی را نشان می‌دهد و همانطور که در شکل مشاهده می‌شود E_{Corr} همه نانولوله‌ها جابه‌جایی قابل توجهی به سمت پتانسیل منفی، نسبت به فولاد دارند. از طرفی پتانسیل خوردگی قطعه فولاد متصل شده با فوتوآندهای اصلاح شده با تنگستن، منفی‌تر از پتانسیل خوردگی همان فولاد متصل شده با به فوتوآند هماتیت خالص و فاقد پوشش است که با نتایج ارائه شده در تست OCP مطابقت دارد. مطابق شکل، چگالی جریان خوردگی قطعه فولادی متصل به فوتوآندهای اصلاح شده با تنگستن تحت تابش نسبت به فولاد متصل شده با نانولوله های هماتیت فاقد پوشش و فولاد متصل نشده افزایش یافته است که این افزایش در i_{Corr} مربوط به افزایش واکنش الکتروشیمیایی نوری ناشی از تولید بار، در سطح فوتوآند می‌باشد [۱۴]. نمونه T3 منفی‌ترین E_{Corr} را نشان داده، که بیانگر بهترین عملکرد در حفاظت کاتدی است.

۴- نتیجه‌گیری

نانولوله‌های هماتیت رسوب داده شده با مقادیر مختلف تنگستن به روش آندایزینگ و رسوب شیمیایی تهیه شد. طیف جذب نور نانولوله‌های هماتیت اصلاح شده با ذرات تنگستن نشان داد که رسوب این ذرات بر روی نانولوله‌های هماتیت، باعث جابه‌جایی به سمت طول موج‌های بزرگتر شده و میزان جذب نور افزایش می‌یابد. حفاظت کاتدی نوری فولاد ضدزنگ توسط نمونه‌های تهیه شده، به عنوان فوتوآند، صورت گرفت. نتایج حاصل نشان داد که نمونه T3 (با زمان رسوب‌دهی سه ساعت) به عنوان نمونه بهینه، بهترین عملکرد را داشت که نقش موثر ذرات رسوب کرده بر روس سطح فوتوآنها را در جذب نور و طول عمر الکترون-حفره نشان می‌دهد و دلیل آنرا می‌توان به زمان بهینه قرارگیری این فوتوآنها در الکترولیت رسوب دهنده نسبت داد. در آزمون پتانسیل مدار باز نیز نمونه T3 منفی‌ترین پتانسیل را در حضور نور نسبت به فولاد نشان داد؛ که می‌تواند مربوط به بهبود در میزان جذب نور و جدایی بهتر الکترون-حفره باشد. این نمونه در آزمون تافل هم منفی‌ترین پتانسیل خوردگی را نشان داد که نشان‌دهنده عملکرد خوب در حفاظت کاتدی از قطعه فولادی توسط فوتوآند تهیه شده می‌باشد.

مقدار خود می‌رسد که این با نتایج داده‌های بدست آمده از طیف UV-Visible نمونه‌ها نیز همخوانی خوبی دارد. آزمون پتانسیل مدارباز (OCP) همه فوتوآندهای متصل شده به قطعه فولادی در شرایط قطع و وصل نور با فاصله زمانی ۳ دقیقه، در شکل ۱۰ نشان داده شده است. هرچه پتانسیل فوتوآند (فوتوکاتالیست نوع n) تحت تابش به سمت مقادیر منفی‌تر جابه‌جا شود، جدایی الکترون-حفره بهتر و موثرتر بوده و الکترون بیشتری به سمت قطعه فولادی منتقل می‌شود که باعث می‌شود حفاظت کاتدی بهتر صورت گیرد [۱۲]. هنگام تابش نور، تعداد زیادی از الکترون‌های نوری تولید شده از فوتوآند به قطعه فولادی منتقل و ذخیره می‌شوند و پتانسیل آنرا کاهش داده و به مقدار ثابت و پایداری می‌رسد. در همین حال، ممکن است برخی از آنها توسط اکسیدکننده مصرف شوند. بعد از قطع نور، الکترونهای ذخیره شده آزاد شده و پتانسیل افزایش می‌یابد. همانطور که در شکل دیده می‌شود نانولوله‌های هماتیت پوشش داده شده از کاهش پتانسیل بیشتری نسبت به نانولوله‌های هماتیت فاقد پوشش برخوردارند که نشان دهنده تاثیر جدایی بار توسط ذرات رسوب کرده بر روی سطح نمونه‌ها است. نمونه T3 کاهش بیشتر پتانسیل را در هنگام تابش نور نشان داده است که می‌تواند مربوط به جذب بیشتر نور و همچنین جدایی بهتر الکترون-حفره باشد. با استفاده از بخش تحلیل رونده شکل در زمان قطع نور، نیمه عمر الکترون‌های موجود در نمونه‌های تهیه‌شده را می‌توان به‌دست آورد (از روابط ۱ تا ۳) که $(\Delta P - \Delta P_{(0)})$ اختلاف پتانسیل تاریکی و روشنایی، t زمان، τ_1 و τ_2 به ترتیب اجزای زمانی مربوط به فرآیند بازترکیب حامل‌های بار در حالت‌های باند به باند و باند به سطح می‌باشند. همچنین τ_m متوسط هماهنگ طول عمر بخش تحلیل رونده و $\log(2\tau_m)$ نیز نیمه عمر کلی حامل‌های بار است [۱۳]. نتایج این محاسبات برای فوتوآندهای H، T1، T2 و T3 به‌ترتیب برابر است با ۰/۹۶، ۱/۹۹، ۲/۱۲ ثانیه.

$$\Delta P = \Delta P_{(0)} + A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2) \quad (1)$$



شکل ۱۱: نمودار تافل نمونه‌های تهیه‌شده متصل به قطعه فولادی تحت تابش لامپ زنون در محلول ۳/۵ درصد وزنی NaCl

ه- مراجع

- [1] Y. Bu, J.P. Ao, A review on photoelectrochemical cathodic protection semiconductor thin films for metals, *Green Energy Environ*, 2(2017), 331-362
- [2] J. Cui, Y. Pei, Enhanced photocathodic protection performance of $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ heterojunction for carbon steel under simulated solar light, *J Alloy Compd*, 779(2019), 183-192
- [3] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, N. Moosavi, Preparation of Ni-Pt/Fe-TiO₂ nanotube films for photoelectrochemical cathodic protection of 403 stainless steel, *Nanotechnology* 29(2018), 425701
- [4] X. Ma, Z. Ma, D. Lu, Q. Jiang, L. Li, T. Liao, B. Hou, Enhanced photoelectrochemical cathodic protection performance of $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2$ nanocomposites for 304 stainless steel under visible light, *J. Mater. Sci. Technol.* In press, (2020), In Press.
- [5] X.B. Ning, X.T. Wang, Q. Shao, S.S. Ge, L.F. Chi, Y.B. Nan, H. Liang, B.R. Hou, ZnPC/TiO_2 composites for photocathodic protection of 304 stainless steel, *J. Electroanal. Chem.* 8581 (2020), 113802
- [6] Y. Nan, X. Wang, X. Ning, J. Lei, S. Guo, Y. Huang, J. Duan, Fabrication of $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{TiO}_2$ photoanode material for 304 stainless steel photocathodic protection under visible light, *Surf. Coat. Technol.* 37715 (2019), 124935
- [7] W. Liu, T. Du, Q. Ru, S. Zuo, Y. Cai, C. Yao, Preparation of graphene/ WO_3/TiO_2 composite and its photocathodic protection performance for 304 stainless steel, *Mater. Res. Bull.* 102 (2018), 399-405
- [8] X. Wang, Z.C. Guan, P. Jin, Y.Y. Tang, G.L. Song, G.K. Liu, R.G. Du, Facile fabrication of BiVO_4 modified TiO_2 nanotube film photoanode and its photocathodic protection effect on stainless steel, *Corros. Sci.* 157 (2019), 247-255
- [9] M.M. Momeni, Y. Ghayeb, A. Hallaj, R. Bagheri, Z. Songd, H. Farrokhpour, Effects of platinum photodeposition time on the photoelectrochemical properties of Fe_2O_3 nanotube electrodes, *Mater Lett.* 237(2019), 188-192
- [10] A. Pawlik, K. Hnida, R.P. Socha, E. Wiercigroch, K. Małek, G.D. Sulka, Effects of anodizing conditions and annealing temperature on the morphology and crystalline structure of anodic oxide layers grown on iron, *Appl Surf Sci*, 426(2017), 1084-1093
- [11] J. Hu, Z.C. Guan, Y. Liang, J.Z. Zhou, Q. Liu, H.P. Wang, H. Zhang, R.G. Du, Bi_2S_3 modified single crystalline rutile TiO_2 nanorod array films for photoelectrochemical cathodic protection, *Corros Sci*, 125(2017), 59-67
- [12] Y. Liang, Z.C. Guan, H.P. Wang, R.G. Du, Enhanced photoelectrochemical anticorrosion performance of WO_3/TiO_2 nanotube composite films formed by anodization and electrodeposition, *Electrochem Commun*, 77(2017) 120-123
- [13] Y.C. Pu, Y. Ling, K.D. Chang, C.M. Liu, J.Z. Zhang, Y.J. Hsu, Y. Li, Surface Passivation of TiO_2 Nanowires Using a Facile Precursor-Treatment Approach for Photoelectrochemical Water Oxidation, *J Phys Chem C*, 118(2014) 15086-15094
- [14] H. Li, X. Wang, Q. Wei, B. Hou, Photocathodic protection of 304 stainless steel by $\text{Bi}_2\text{S}_3/\text{TiO}_2$ nanotube films under visible light, *Nanoscale Res Lett*, 12(2017), 80