

اثر گذشت زمان تولید بر مشخصات ذرات فرات سدیم سنتز شده به روش الکتروشیمیایی

سینا صمیمی سده*

مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۷/۱۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۰۹/۱۷، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۰/۰۱

چکیده

در سنتز الکتروشیمیایی فرات سدیم با گذشت زمان به دلیل روئین شدن سطح و تجزیه فرات سدیم، فازهای جدیدی تشکیل شده و محدوده توزیع ذرات سنتز شده تغییر می‌کند. در این پژوهش با استفاده از الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD)، تست‌های زتاسایزر، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و آزمون طیف‌نگاری پراکندگی انرژی (EDS/SEM) بررسی تغییرات اندازه ذرات، مورفولوژی و خلوص ذرات، فازهای تشکیل شده و ارتباط آنها با یکدیگر در زمان‌های مختلف سنتز انجام شد. در مدت زمان سنتز ۰/۵ h خلوص ذرات فرات سدیم برابر ۹۹/۴٪ و متوسط اندازه ذرات برابر ۳۳/۹ nm به دست آمد. با افزایش زمان سنتز از ۰/۵ h به ۶ h خلوص ذرات فرات سدیم به ۷۸/۵٪ کاهش و متوسط اندازه ذرات به ۵۴۵ nm افزایش یافت. در مدت زمان ۶ h فازهای کربنات سدیم، مگنتیت، هماتیت، هیدروکسید آهن (III) علاوه بر فرات سدیم تشکیل شد. در مدت زمان‌های سنتز بیشتر از ۰/۵ h لایه‌های اکسیدی از سطح جدا و وارد الکترولیت شد. لایه‌های اکسیدی جدا شده با ابعادی کوچکتر از ۰/۶ μm، تشکیل ذرات درشت فرات سدیم و لایه‌هایی با ابعاد بزرگتر از آن در محیط آبی تشکیل هیدروکسید آهن (III) را داد.

واژه‌های کلیدی: فرات سدیم، هیدروکسید آهن (III)، مگنتیت، هماتیت، روئین شدن.

۱- مقدمه

انعقاد دهنده، جذب و رسوب‌گذاری به صورت همزمان است [۷]. از آن در حذف محصولات جانبی سمی تولید شده در اثر کلرزنی [۸]، فلزات سنگین [۹]، عناصر خورنده [۱۰]، مواد رادیواکتیو [۱۱]، مواد مخدر و روانگردان‌ها [۱۲]، داروها و محصولات مراقبت شخصی [۱۳] و غیره راه

فرات (VI) یکی از پرکاربردترین و موثرترین مواد زیست‌سازگار در تصفیه آب و فاضلاب است [۶-۱]. فرات (VI) دارای خواص اکسید کننده، ضدعفونی کننده،

*مهدده‌دار مکانات: سینا صمیمی سده

نشانی: نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد نجف آباد، دانشکده مهندسی مواد، مرکز تحقیقات مواد پیشرفته

تلفن: ۰۳۱-۴۲۲۹۱۰۱۶، دورنگار: ۰۳۱-۴۲۲۹۱۰۱۶، پست الکترونیکی: samimisina@ymail.com

یافته به آب و فاضلاب استفاده می‌شود.

علاوه بر سه ظرفیت پایدار آهن (آهن صفر، +۲ و +۳ ظرفیتی)، محیط‌های اکسید کننده به شدت قوی باعث ایجاد اکسیدهایی از آهن با ظرفیت +۴، +۵، +۶ و +۸ خواهند شد. حالت‌های اکسیدی آهن با ظرفیت بالا، معمولاً به نام فرات نام گذاری می‌شوند. در این میان آهن با ظرفیت +۶ به نام فرات (VI) (FeO_4^{2-}) نامیده می‌شود که دارای پایداری بالا و سهولت در سنتز است. از مهمترین مینرال‌های/نمک‌های فرات (VI)، فرات سدیم (Na_2FeO_4) و فرات پتاسیم (K_2FeO_4) را می‌توان نام برد [۱۴، ۱۵].

فرات (VI) به سه روش شیمیایی، الکتروشیمیایی و دمای بالا قابل تولید شدن است. روش شیمیایی تولید فرات (VI) بدلیل استفاده از ترکیبات سمی و خطرناک، مشکلات زیست محیطی را به دنبال دارد. در روش دمای بالا علاوه بر اینکه به تجهیزات کار در دمای بالا نیاز است تمام پارامترها تاثیرگذار در تولید فرات (VI) باید با دقت کنترل شوند زیرا خطر انفجار وجود دارد. روش الکتروشیمیایی بدلیل ساده بودن، عدم نیاز به واکنشگرهای شیمیایی پیچیده و گران قیمت نسبت به سایر روش‌ها، روش ایده‌آلی در تولید فرات (VI) است [۱۲]. پروسه الکتروشیمیایی تولید فرات (VI) نیاز به یک آند فداشونده آهنی، یک محلول قلیایی قوی مانند هیدروکسید پتاسیم و یا سدیم در داخل یک سلول الکترولیز و جریان الکتریکی جهت انجام اکسیداسیون آهن به فرات (VI) است [۱۵].

مکانیزم‌های مختلفی در سنتز فرات (VI) به روش الکتروشیمیایی معرفی شده است. سنتز فرات (VI) شامل سه مرحله است:

۱- تشکیل ذرات حد واسط

۲- تشکیل ذرات فرات (VI) و روپین شدن الکترو

۳- شکل‌گیری لایه روپین که از تولید بیشتر فرات (VI) جلوگیری می‌کند [۱۴].

در تولید فرات (VI) به صورت پیوسته بدلیل روپین شدن، راندمان جریان با گذشت زمان کاهش می‌یابد [۲۰-۱۶].

مقدار فرات (VI) تولید شده در الکترولیت قلیایی قوی به ترکیب و ساختار لایه روپین وابسته است. لایه روپین تشکیل شده بر سطح آند در فرآیند تولید شامل لایه‌هایی از اکسید و هیدروکسید آهن است [۹، ۲۱]. اندازه‌گیری پلاریزاسیون آندی فولاد ساده کربنی نشان داد که با افزایش پتانسیل، سرعت انحلال آندی افزایش یافته و ذرات واسطه‌ای شامل هیدروکسید آهن (II) ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) و مگنتیت (Fe_3O_4) در سطح آند شکل می‌گیرند. در ادامه با اکسید شدن این ذرات به هماتیت (Fe_2O_3) و هیدروکسید آهن (III) ($\text{Fe}(\text{OH})_3$) لایه روپین در سطح آند تشکیل می‌گردد. این لایه می‌تواند سطح آند را از خوردگی بیشتر محافظت کند [۲۲].

علاوه بر روپین شدن، یک عامل مهم در کاهش راندمان، تجزیه فرات (VI) با گذشت زمان در زمان‌های سنتز طولانی مدت است [۲۲، ۲۳]. در سنتز پیوسته فرات (VI) با افزایش زمان الکترولیز یکسری محصولات جانبی شامل $\text{Fe}(\text{OH})_3$ و ترکیبات اکسیدی شکل می‌گیرند. همچنین با ویسکوز شدن سیال، گاز دی‌اکسید کربن (CO_2) هوا توسط سیال جذب و فاز کربنات سدیم (Na_2CO_3) شکل می‌گیرد [۲۰، ۲۴، ۲۵]. با شکل‌گیری اکسیدهای آهن و ورود آنها به الکترولیت فرآیند تجزیه فرات (VI) با نرخ بیشتری انجام می‌شود (اثر گلوله برفی) [۲].

خلوص فرات (VI) تولید شده به روش الکتروشیمیایی وابسته به دما، دانسیته جریان اعمالی و غلظت الکترولیت است. با افزایش دما ناپایداری فرات (VI) افزایش یافته و نرخ تجزیه آن شدت بیشتری می‌گیرد. با افزایش جریان اعمالی، احیاء اکسیژن و دمای سل (در اثر اتلاف حرارتی (IR)) افزایش می‌یابد که باعث شکل‌گیری فازهای ناخواسته در حین تولید می‌شود. با افزایش غلظت الکترولیت مقدار آب آزاد به شدت کاهش می‌یابد و این امر اکسیداسیون ذرات آهن به فرات (VI) را به تعویق می‌اندازد [۲۶، ۲۷]. با اینکه پایداری ذرات خشک شده فرات (VI) بسیار بالاتر از پایداری ذرات محلول در الکترولیت است [۲۸] با این حال با گذشت زمان خلوص ذرات خشک شده

از NaOH با خلوص ۹۸٪ ساخت شرکت مرک در تهیه الکترولیت استفاده شد. در این تحقیق از آن-پنتین با خلوص ۹۹٪، ایزوپروپانول با خلوص ۹۹/۷٪ و دی اتیل اتر با خلوص ۹۹٪ ساخت شرکت سیگما-آلدریج برای شستشوی ذرات فرات سدیم استفاده شد.

جهت سنتز فرات سدیم به روش الکتروشیمیایی از دستگاه گالوانواستات ساخت شرکت به پژوه مدل ۲۰۵۶ به عنوان منبع تغذیه، برای تعیین فاز فرات سدیم از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) ساخت شرکت فیلیپس مدل PW3040، برای تعیین اندازه ذرات در حالت محلول به روش DLS از دستگاه زتاسایز ساخت شرکت مالورن و برای بررسی مورفولوژی ذرات از میکروسکوپ SEM ساخت شرکت لئو مدل 435VP استفاده شد.

با توجه به مطالعاتی که انجام گرفت مشخص شد بالاترین راندمانی که تاکنون در سنتز فرات سدیم گزارش شده برابر با ۹۰/۴٪ است که در دانسیته جریان $14/04 \text{ mA.cm}^{-2}$ با منبع جریان DC، الکترولیت هیدروکسید سدیم ۱۴M و دمای 35°C به دست آمده است [۹]. بر همین اساس ذرات فرات سدیم مطابق با شرایط مذکور در مدت زمانهای متفاوت سنتز و فازهای تشکیل شده، مورفولوژی، خلوص و محدوده توزیع اندازه ذرات تولید شده مورد بررسی قرار گرفت. در پاره‌ای از شرایط جهت دستیابی به پودر کافی جهت آنالیز، سنتز فرات سدیم در چندین نوبت انجام و در هر نوبت پودرها جمع‌آوری شد.

به منظور زدودن لایه‌های اکسیدی و چربی‌گیری، آند به واسطه سمباده‌های ۴۰۰، ۶۰۰، ۸۰۰ و ۱۲۰۰ سمباده زده شد. سپس توسط محلول استون و در آخر آب مقطر مورد شستشو قرار گرفت و توسط ششوار خشک شد. به ترتیب در کلیه تست‌ها از همزن مکانیکی با سرعت ۲۵۰ دور بر دقیقه و از همزن مغناطیسه با سرعت ۳۵۰ دور بر دقیقه جهت یکنواخت کردن دمای حمام در اطراف سل و یکنواخت کردن دما و ترکیب شیمیایی الکترولیت استفاده شد. با کنترل دقیق دمای حمام، دمای سل الکتروشیمیایی

فرات (VI) نیز کاهش می‌یابد [۲۹].

در تولید فرات سدیم به روش الکتروشیمیایی، رویین شدن آند و فازهای تشکیل شده با گذشت زمان بررسی شده است اما اثر گذشت زمان سنتز بر اندازه، مورفولوژی و خلوص ذرات فرات سدیم تاکنون بررسی نشده است. در این پژوهش علاوه بر بررسی اثر گذشت زمان سنتز بر اندازه، مورفولوژی و خلوص ذرات فرات سدیم، ارتباط پارامترهای ذکر شده با هم نیز مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به اینکه یکی از مهمترین کارایی‌های فرات (VI)، استفاده از آن در تصفیه آب و فاضلاب است. طبیعی است که استفاده از فرات (VI) در حذف آلودگی‌ها رابطه مستقیم با خلوص و اندازه ذرات آن داشته باشد. در این پژوهش محدوده تغییرات اندازه ذرات فرات سدیم با گذشت زمان سنتز با استفاده از دستگاه زتاسایز بررسی شد و از الگوهای پراش پرتو ایکس برای بررسی فازهای تشکیل شده با گذشت زمان سنتز استفاده شد. همچنین بررسی مورفولوژی و خلوص ذرات در زمان‌های مختلف سنتز با استفاده از تصاویر SEM و آزمون طیف‌نگاری پراکندگی انرژی (EDS) انجام شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

آند از جنس فولاد ساده کربنی به شکل سیم با مساحت سطح مقطع $259/6 \text{ cm}^2$ و قطر $0/41 \text{ mm}$ انتخاب شد. کاتد از جنس فولاد زنگ‌نزن به شکل ورق تخت با طول 80 mm ، عرض 50 mm و ضخامت 2 mm انتخاب شد. ترکیب شیمیایی آند و کاتد در جدول ۱ آورده شده است. سل الکتروشیمیایی با ابعاد $185 \text{ mm} \times 185 \text{ mm} \times 40 \text{ mm}$ و از جنس پیرکس انتخاب شد. چمبر قسمت آند از کاتد به واسطه یک غشاء تبادل کاتیونی از جنس پلیمر اسید سولفونیک پرفلورنیت با ضخامت $0/5 \text{ mm}$ و ابعاد $185 \text{ mm} \times 185 \text{ mm}$ از یکدیگر جدا شد.

در کلیه تست‌ها از آب یونیزه شده ساخت شرکت اسکای و

جدول ۱: ترکیب شیمیایی آند و کاتد.

ترکیب شیمیایی (wt.%)												الکتروود
Fe	Other	Co	Al	Mo	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	
۷۰/۳	...	۰/۲۰	۰/۰۱	۰/۱	۰/۰۶	۰/۲۹	۱/۸۱	۰/۰۳	۰/۰۱	۱۹/۳	۷/۳۰	کاتد
۹۹/۴	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۵	۰/۰۵	۰/۱۹	۰/۰۲	۰/۰۱	۰/۰۳	...	آند

با افزایش زمان سنتز به ۱/۵ h، فاز هیدروکسید آهن (III)، به ۳ h، فاز مگنتیت و هماتیت و به ۶ h، فاز کربنات سدیم نیز تشکیل شد.

هیدروکسید آهن (III) در مدت زمان سنتز ۱/۵ h ایجاد شد و با افزایش زمان سنتز از ۱/۵ h به ۶ h به شدت پیک‌های آن افزوده شد که این امر نشان‌دهنده افزایش هیدروکسید آهن (III) با افزایش زمان سنتز بود. با افزایش زمان از ۳ h به ۶ h از شدت پیک‌های فاز مگنتیت کاسته شد و شدت پیک‌های هماتیت افزایش یافت. دلیل این امر اکسید شدن مگنتیت به هماتیت بود.

الگوی پراش پرتوی ایکس از فرات سدیم تجزیه شده در شکل ۲ نشان داد که علاوه بر مگنتیت و هماتیت، دو فاز هیدروکسید آهن دو و سه ظرفیتی نیز تشکیل شد. بنابراین علت تشکیل مگنتیت و هماتیت در مدت زمان ۳ h تجزیه فرات سدیم است. در مقایسه با مقدار فازهای تشکیل شده در حین سنتز فرات سدیم، مقدار هیدروکسید آهن (II) تشکیل شده در اثر تجزیه فرات سدیم به اندازه‌ای نبود که در زمان ۳ و ۶ h توسط آزمون XRD گزارش شود.

در رابطه ۱، یون OH^- مصرف شده و نانوذرات فرات سدیم تولید می‌شوند. طی رابطه ۲ در کاتد گاز هیدروژن احیاء شده و یون OH^- تولید می‌شود. معمولاً در آند تولید گاز اکسیژن و در کاتد تولید گاز هیدروژن اتفاق می‌افتد.

یون OH^- از دو منبع، گروه آنیونی الکترولیت هیدروکسید سدیم و همچنین در اثر الکترولیز آب در کاتد تامین می‌شود. در تولید فرات سدیم، یون OH^- گروه آنیونی

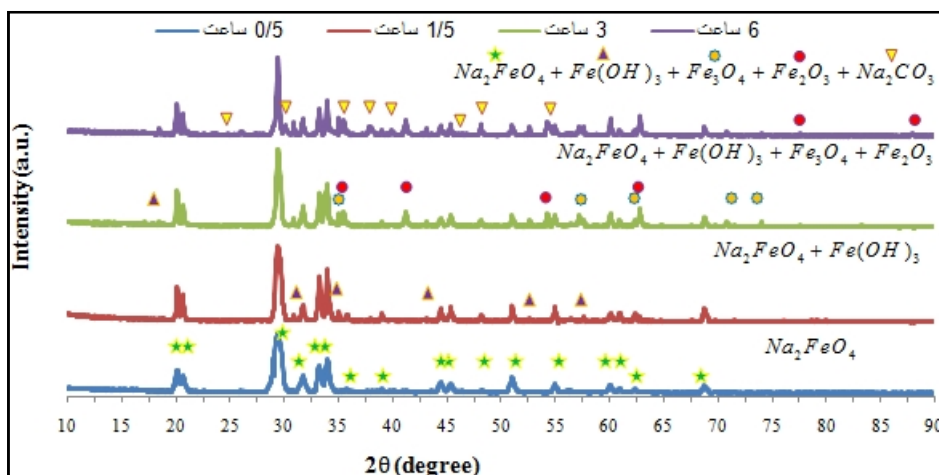
در محدوده دمای 35°C تنظیم شد. حمام به واسطه درپوش از محیط ایزوله شد. پس از سنتز ذرات فرات سدیم در الکترولیت، جهت جداسازی ذرات از قیف بوختر و ارلن خلاء استفاده شد. فرآیند شستشوی ذرات و خشک کردن آنها شامل سه مرحله بود. در مرحله اول ذرات جداسازی شده دو مرتبه و هر بار با ۲۵ mL آب -پنتین شستشو و فیلتر شد. در مرحله دوم ذرات دو مرتبه با محلول ایزوپروپانول هر مرتبه با ۱۰ mL شستشو داده شد. در مرحله سوم از ۲۰ mL دی اتیل اتر جهت خشک کردن ذرات استفاده شد. سپس ذرات در خلاء کمتر از ۳۰ mmHg و دمای 80°C به مدت زمان ۲ h نگهداری تا کاملاً خشک شدند.

جهت اندازه‌گیری اندازه ذرات دو فاز هماتیت و مگنتیت ایجاد شده در اثر تجزیه فرات سدیم در زمان‌های سنتز طولانی مدت، ۵ g از فرات سدیم تولید شده در مدت زمان ۰/۵ h را در ۱۰۰ mL آب یونیزه شده به مدت زمان ۳۰ دقیقه مخلوط کرده سپس با استفاده از قیف بوختر و ارلن خلاء ذرات جداسازی شد. در ادامه ذرات جداسازی شده چهار مرتبه، هر بار با ۱۰۰ mL آب یونیزه شستشو و مجدداً فیلتر شدند. در آخر این ذرات در دمای 120°C به مدت ۳۰ دقیقه خشک شدند.

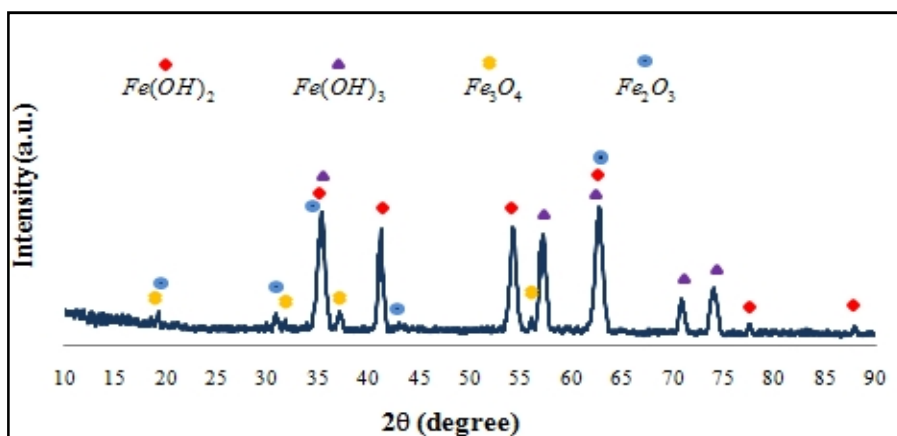
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی فازهای تشکیل شده

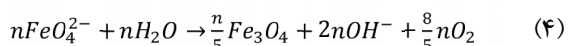
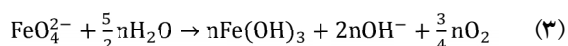
الگوی پراش پرتوی ایکس در شکل ۱ نشان داد که در مدت زمان سنتز ۰/۵ h تنها فاز تشکیل شده فرات سدیم است.



شکل ۱: الگوهای پراش پرتو ایکس از فرات سدیم سنتز شده در مدت زمان‌های مختلف.

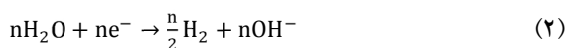
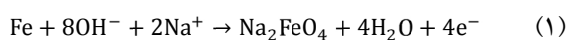


شکل ۲: الگوهای پراش پرتو ایکس از ذرات تجزیه شده فرات سدیم سنتز شده در مدت زمان ۰/۵ h.



دی کونیک (De Koninck) و همکاران در بررسی‌های خود به نتایج مشابهی دست یافتند و اعلام کردند با گذشت زمان سنتز، ناخالصی‌هایی مانند وستیت (FeO)، مگنتیت و کربنات سدیم در الکترولیت هیدروکسید سدیم ایجاد می‌شوند. ناخالصی‌هایی مانند وستیت و مگنتیت در اثر تجزیه فرات سدیم و کربنات سدیم در اثر واکنش الکترولیت حاوی ذرات فرات سدیم با دی اکسید کربن موجود در اتمسفر محیط ایجاد می‌شوند. در پژوهش انجام گرفته، آزمون XRD از ذرات چسبیده و خشک شده در سطح آند انجام

هیدروکسید سدیم با گذشت زمان مصرف شده، قلیائیت کاهش و میزان آب در الکترولیت افزایش می‌یابد [۱۶]. با افزایش میزان آب و با گذشت زمان مطابق رابطه ۳، به ترتیب تجزیه نانوذرات فرات سدیم به نانوذرات هماتیت و مگنتیت و با توجه به رابطه ۴ (با فرض اینکه در اثر تجزیه فرات (VI) مقدار مساوی هماتیت و مگنتیت حاصل شود)، تجزیه نانوذرات فرات سدیم به هیدروکسید آهن (III) اتفاق می‌افتد [۱۱]. با افزایش زمان تولید، فرآیند تجزیه نانوذرات فرات سدیم شتاب بیشتری می‌گیرد [۲].



آمدن ذراتی با اندازه ۳۰۰ تا ۵۰۰ nm با افزایش زمان سنتز از ۳ به ۶ h به همین دلیل بوده است. همچنین در زمان‌های ۱/۵، ۳ و ۶ h تعدادی از ذرات دارای ابعادی بین ۰/۶ تا ۶ μm بودند که این ذرات در مدت زمان سنتز ۰/۵ h تشکیل نشدند. اندازه متوسط ذرات فرات سدیم در زمان ۰/۵، ۱/۵، ۳ و ۶ h به ترتیب برابر ۳۳/۹، ۸۵/۹، ۱۳۹/۵ و ۵۴۵ nm بود.

با توجه به نتایج به دست آمده در شکل ۴، قسمت کمی از ذرات گزارش شده در محدوده اندازه صفر تا ۸۰ nm در مدت زمان ۳ h و قسمت عمده‌ای از ذرات گزارش شده در محدوده اندازه ذکر شده در مدت زمان ۶ h مربوط به مگنتیت و هماتیت تجزیه شده از فرات سدیم است. با افزایش زمان سنتز در هر مرحله ذرات فرات سدیم بزرگتری تولید شد و ذرات گزارش شده با ابعاد کوچکتر، معمولاً بدلیل: ۱- ذرات تولید شده در مدت زمان‌های کمتر سنتز، ۲- ذرات تولید شده از محل‌هایی که لایه‌های اکسیدی از سطح جدا شدند و ۳- ذرات هماتیت و مگنتیت است. در مدت زمان سنتز ۰/۵ h متوسط اندازه ذرات فرات سدیم برابر ۳۳/۹ nm، مگنتیت و هماتیت تجزیه شده از آن برابر ۱۷/۸ nm بود. ذرات مگنتیت و هماتیت تجزیه شده از فرات سدیم دارای متوسط اندازه ذرات صفر تا ۸۰ nm بودند. مگنتیت‌ها و هماتیت‌های تولید شده به روش الکتروشیمیایی در محیط قلیایی معمولاً اندازه‌ای در حدود ۴۵ الی ۸۰ nm دارند [۳۱]. اندازه ذرات هماتیت و مگنتیت تجزیه شده از فرات سدیم به مراتب کوچکتر از هماتیت و مگنتیت تولید شده به روش الکتروشیمیایی است.

۳-۳- بررسی مورفولوژی و خلوص ذرات تولید شده در زمان‌های سنتز متفاوت

تصاویر SEM از ذرات فرات سدیم سنتز شده در مدت تصاویر SEM از ذرات فرات سدیم سنتز شده در مدت زمان‌های الکترولیز متفاوت تهیه شد (شکل ۵). تصاویر نشان داد که با افزایش زمان الکترولیز از ۰/۵ به ۶ h اندازه ذرات بزرگتر شده و ذرات سنتز شده به صورت صفحاتی کشیده

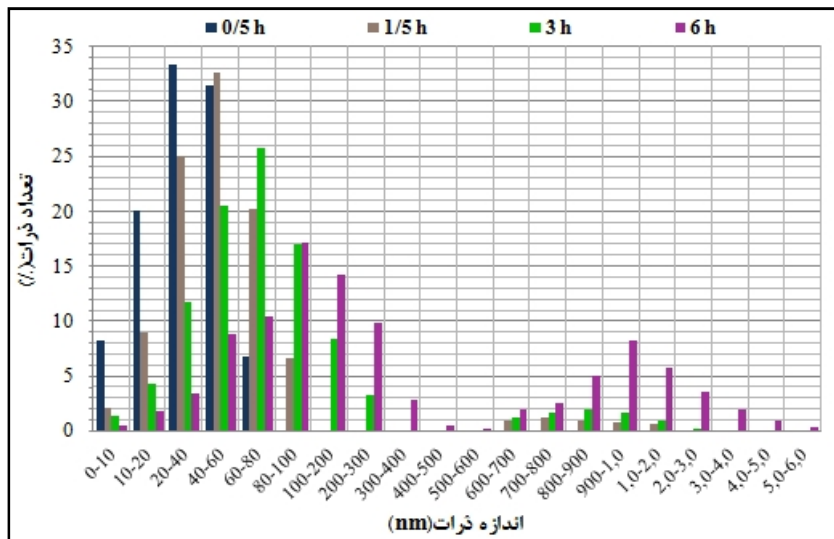
گرفته است. همچنین آند مورد استفاده در تولید فرات سدیم از پودر آهن پرس شده تهیه گردیده بود [۲۰].

بارسای (Sibel Barisci) و همکاران نشان دادند که با گذشت زمان، تجزیه فرات سدیم اتفاق افتاده و در زمان‌های سنتز بیشتر از ۷۵ m نرخ تجزیه فرات سدیم از نرخ تولید آن بیشتر است [۲۱].

بوزک و روسر (Bouzek and Rousar) در نتایج خود اعلام کردند که با گذشت زمان تولید به بیش از ۳ h، نرخ تجزیه فرات سدیم افزایش یافته و با نرخ تولید آن برابر شده و راندمان تولید صفر می‌شود [۳۰]. در پژوهش انجام گرفته تجزیه فرات سدیم در زمان‌های بیشتری اتفاق می‌افتد. این امر بدلیل استفاده از دانسیته جریان پایین‌تر و تولید مقدار کمتری فرات سدیم است. هر قدر غلظت فرات سدیم پایین‌تر باشد تجزیه آن با سرعت پایین‌تری اتفاق می‌افتد [۲۱].

۳-۲- بررسی توزیع اندازه ذرات فرات سدیم تولید شده در زمان‌های سنتز متفاوت

شکل ۳ نشان داد در زمان ۰/۵ h، ابعاد ذرات سنتز شده دارای دامنه توزیع محدودی بوده و اندازه آنها بین صفر تا ۸۰ nm است. با افزایش زمان سنتز از ۰/۵ به ۶ h محدوده توزیع ذرات وسیع شد و اندازه آنها از چند نانومتر تا چند میکرومتر متفاوت بود. در ابتدای امر تعداد نقاط فعال در فرآیند سنتز الکتروشیمیایی فرات سدیم زیاد است. ذرات سنتز شده دارای ابعاد کوچک و گستره توزیع محدودی است. با گذشت زمان سطح پسیو شده، تعداد نقاط فعال در فرآیند سنتز کاهش و فرآیند سنتز از نقاط ترجیحی از سطح ادامه می‌یابد [۲۸]. بنابراین دانسیته جریان بیشتری در این نقاط متمرکز و ذرات بزرگتری از سطح جدا شد. افزایش درصد ذراتی با ابعاد ۴۰ تا ۸۰ nm و به وجود آمدن ذراتی با ابعاد ۸۰ تا ۱۰۰ nm با افزایش زمان سنتز از ۰/۵ به ۱/۵ h، افزایش درصد ذراتی با ابعاد ۶۰ تا ۱۰۰ nm و به وجود آمدن ذراتی با ابعاد ۱۰۰ تا ۳۰۰ nm با افزایش زمان سنتز از ۱/۵ به ۳ h، افزایش درصد ذراتی با اندازه ۸۰ تا ۳۰۰ nm و به وجود



شکل ۳: محدوده توزیع ذرات فرات سدیم در مدت زمان‌های تولید متفاوت.

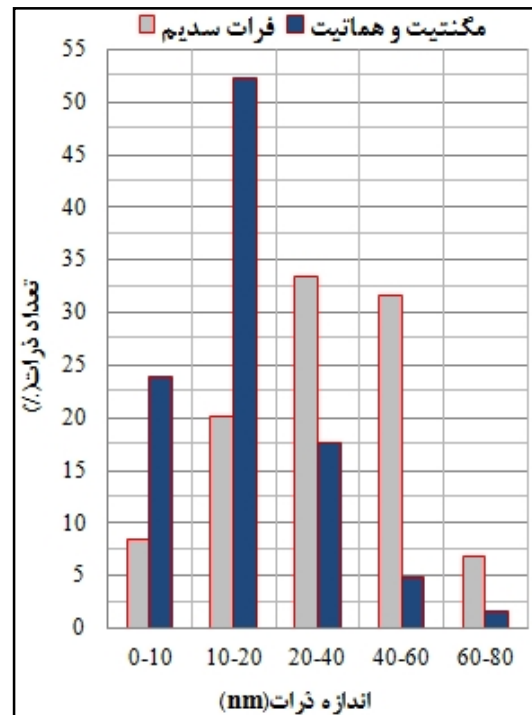
لیکت (Litch) و همکاران خلوص فرات باریم ($BaFeO_4^{2-}$) را در مدت زمان ۷۰ دقیقه برابر ۹۵٪ به دست آوردند. این در حالی بود که دانسیته جریان اعمالی، دما و غلظت الکترولیت به ترتیب برابر 2 mA.cm^{-2} ، 45°C و $14 \text{ M (NaOH) - 45 mM (Ba(OH)}_2)$ بود [۳۲].

هی (He) و همکاران خلوص فرات پتاسیم را در مدت زمان ۶۰ دقیقه برابر ۹۸٪ به دست آوردند. این در حالی بود که دانسیته جریان اعمالی، دما و غلظت الکترولیت به ترتیب برابر $2/5 \text{ mA.cm}^{-2}$ ، 65°C و $14/5 \text{ M (KOH)}$ بود [۲۶].

همانطور که توضیح داده شد، در یک شرایط یکسان از آند و الکترولیت، افزایش دمای سل و دانسیته جریان اعمالی منجر به کاهش خلوص ذرات سنتز شده می‌گردد [۲۶، ۲۷].

بنابراین نمی‌توان مقایسه‌ای دقیق بین پژوهش‌های انجام گرفته بدلیل شرایط سنتز متفاوت داشت. در بخش ۳-۱ با استفاده از روابط الکتروشیمیایی توضیح داده شد که با افزایش زمان سنتز، میزان آب آزاد افزایش و تجزیه فرات سدیم اتفاق می‌افتد. بنابراین کاهش خلوص ذرات فرات سدیم به دلیل کاهش پایداری ذرات فرات سدیم و افزایش نرخ تجزیه آن با گذشت زمان اتفاق می‌افتد.

نتایج به دست آمده از الگوهای پراش پرتو ایکس (XRD) در زمان سنتز ۱/۵ h در شکل ۱ نشان داد فازهای فرات



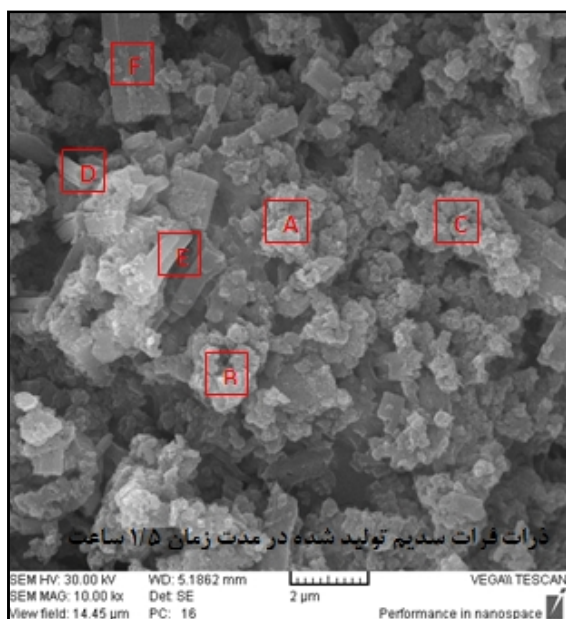
شکل ۴: محدوده توزیع ذرات هماتیت و مگنتیت شکل گرفته در اثر تجزیه فرات سدیم سنتز شده در مدت زمان ۰/۵ h.

که حداقل در یک بعد نانومتری هستند در می‌آیند.

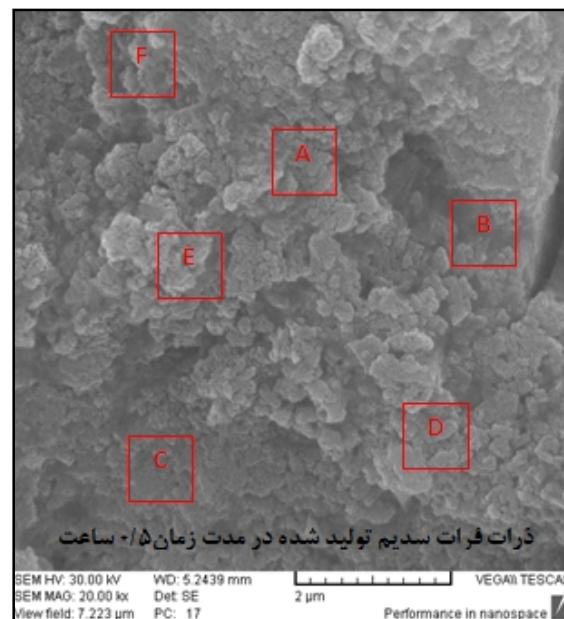
آنالیز طیف‌نگاری پراکندگی انرژی (EDS) روی تصاویر SEM در نقاط با اندازه مختلف از ذرات سنتز شده در زمان‌های متفاوت طبق شکل ۵ انجام و نتایج در جدول ۲ آورده شد.

جدول ۲: نتایج آنالیزهای طیف نگاری پراکندگی انرژی (EDS/SEM) از ذرات سنتز شده در زمان‌های مختلف.

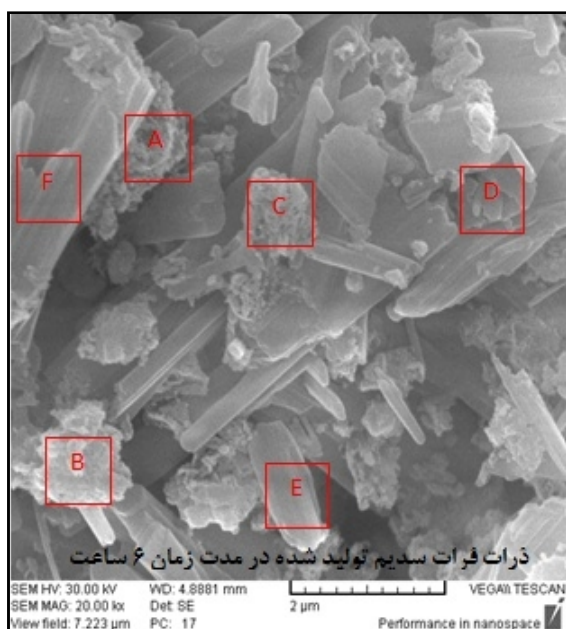
۶				۳				۱/۵				۰/۵	زمان (h)
F	E	D	A-B-C	F	E	D	A-B-C	F	E	D	A-B-C	A-B-C-D-E-F	نقاط
۵۶/۹	۷۱/۳	۹۰/۳	۹۵/۴	۹۱/۹	۹۴/۶	۹۷/۸	۹۸/۱	۹۶/۶	۹۸/۲	۹۸/۷	۹۹	۹۹/۴	خلوص (%)
۷۸/۵				۹۵/۶				۹۸/۱				۹۹/۴	میانگین خلوص (%)



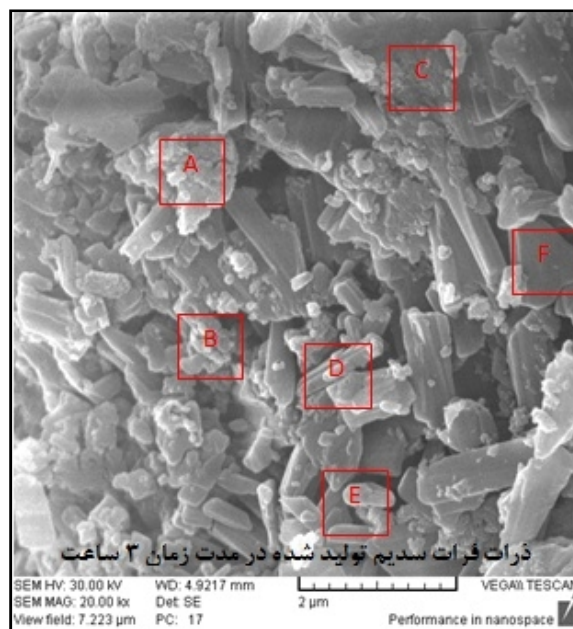
(ب)



(الف)



(د)



(ج)

شکل ۵: تصاویر SEM از ذرات فرات سدیم سنتز شده در مدت زمان‌های الف) ۰/۵، ب) ۱/۵، ج) ۳ و د) ۶ h.

آمدن فازهای ناخواسته می‌شود. این فازها باعث کاهش خلوص فرات سدیم با گذشت زمان می‌شوند. در اثر تجزیه فرات سدیم و جدا شدن لایه‌های اکسیدی تشکیل شده در سطح آند، هیدروکسید آهن (III)، هیدروکسید آهن (II)، مگنتیت و هماتیت به الکترولیت راه یافت. ترکیبات ایجاد شده در اثر تجزیه فرات سدیم معمولاً ابعاد کوچکتری نسبت به ترکیبات به وجود آمده در اثر جدا شدن لایه‌های اکسیدی از سطح داشت. کربنات سدیم نیز یکی دیگر از ناخالصی‌هایی بود که در زمان‌های طولانی مدت سنتز در اثر جذب گاز دی‌اکسید کربن از اتمسفر ایجاد شد. در صورت نیاز به ذرات فرات سدیم (Na_2FeO_4) با خلوص بالا و اندازه نانومتریسک، باید سنتز ذرات فرات سدیم به روش الکتروشیمیایی در مدت زمان‌های کمتر و در دفعات بیشتر انجام شود.

مراجع

- [1] J.E. Goodwill, Y. Jiang, D.A. Reckhow, J. Gikonyo, J.E. Tobiason, *Environmental science & technology*, **49**, 2015, 4955.
- [2] H. Wang, Y. Liu, F. Zeng, S. Song, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10**, 2015, 7966.
- [3] J.Q. Jiang, H.B. Durai, M. Petri, T. Grummt, R. Winzenbacher, *Desalination and Water Treatment*, **11**, 2016, 1.
- [4] Y. Jiang, J.E. Goodwill, J.E. Tobiason, D.A. Reckhow, *Water research*, **96**, 2016, 114.
- [5] C. Wang, N. Klamert, R. Huang, H. Elnakar, M. Gamal El-Din, *Environmental science & technology*, **50**, 2016, 4238.
- [6] S. Srivastava, D. Prajapati, *Chemistry International*, **3**, 2017, 30.
- [7] L. Zheng, Y. Deng, *Water research*, **93**, 2016, 172.
- [8] X. Yang, W. Gan, X. Zhang, H. Huang, V.K. Sharma, *Separation and Purification Technology*, **156**, 2015, 980.
- [9] L. Ding, Ph.D thesis, University of Hong Kong, Hong Kong, 2013.
- [10] V. Shastry, *Hydrology: Current Research (Previously JWWTA)*, **5**, 2011, 1.
- [11] V.G. Petrov, Y.D. Perfiliev, S.K. Dedushenko, T.S. Kuchinskaya, S.N. Kalmykov, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, **310**, 2016, 347.
- [12] T. Mackuak, L. Birosova, I. Bodik, R. Grabic, A. Takacova, M. Smolinska, A. Hanusova, J. Hives, M. Gal, *Science of The Total Environment*, **539**, 2016, 420.
- [13] H. Wang, Y. Liu, J.Q. Jiang, *Chemosphere*, **155**, 2016, 583.
- [14] F. Sebastian, G. Einschlag, *Waste Water-Treatment and Reutilization*, INTECH Open Access, 2011.
- [15] A. Talaiekhosani, M. Bagheri, M.R. Talaei, N. Jaafarzadeh, "Evaluation of Quality and Emitted Gases from Shiraz Landfill" *The 6th National and 1st International Conference of Applications of Chemistry in Advanced Technologies*, Isfahan, Iran, December 2016.
- [16] W. He, J. Wang, C. Yang, J. Zhang, *Electrochimica Acta*, **51**, 2006, 1967.

سدیم و هیدروکسید آهن (III) ایجاد می‌شوند. در شکل ۳، تست‌های زتاسایزر دیده شد که در زمان سنتز $1/5$ h ذرات دارای دو گستره توزیع، یک گستره توزیع بین صفر تا 80 nm و یک گستره توزیع بین $0/6$ تا 2 μm هستند. در شکل ۵، تصویر SEM از ذرات سنتز شده در مدت زمان $1/5$ h دیده شد که ذرات دو دسته بودند. دسته‌ای از این ذرات به صورت چند وجهی و ریز و دسته‌ای دیگر به صورت دانه‌هایی کشیده بودند. در واقع این ذرات کشیده همان لایه‌های اکسیدی جدا شده از سطح در طول فرآیند سنتز هستند. با وارد شدن این ذرات به محیط آبی به شدت قلیایی دو اتفاق می‌افتد. قسمتی از این ذرات به صورت هیدروکسید آهن (III) نامحلول درآمده و به صورت پایدار باقی می‌مانند و قسمت دیگر تشکیل ذرات درشت فرات سدیم را می‌دهند. در آنالیز EDS از ذرات در مدت زمان سنتز $1/5$ h دیده شد که هر چقدر اندازه ذرات کشیده‌تر و بزرگتر شد (شکل ۵) خلوص کاهش یافت (جدول ۲). بنابراین زمانی که ذرات از $0/6$ μm بزرگتر باشند به صورت هیدروکسید آهن (III) نامحلول باقی می‌مانند و زمانی که از این مقدار کوچکتر باشند تشکیل ذرات بزرگ فرات سدیم را می‌دهند. این مساله با افزایش زمان سنتز از $1/5$ h به 6 h بیشتر مشهود است. لایه‌های اکسیدی جدا شده از سطح شامل ترکیبات مختلفی مانند مگنتیت، هماتیت، هیدروکسید آهن (III) و هیدروکسید آهن (II) بودند. در مدت زمان‌های طولانی‌تر سنتز، لایه‌های اکسیدی معمولاً شامل هیدروکسید آهن (III) و هماتیت هستند [۲۲]. بنابراین علاوه بر تجزیه فرات سدیم به مگنتیت و هماتیت، عامل دیگر وجود این ترکیبات، لایه‌های اکسیدی جدا شده از سطح بودند. اما آنچه مسلم است اندازه آنها بزرگتر از مگنتیت و هماتیت ایجاد شد در اثر تجزیه فرات سدیم است.

۴- نتیجه گیری

فرآیند سنتز فرات سدیم به روش الکتروشیمیایی اتفاق می‌افتد. این امر سبب تغییر اندازه ذرات تولید شده و به وجود

- [25] A. El-Maghraoui, A. Zerouale, M. Ijjaali, M. Sajieddine, *Advances in Materials Physics and Chemistry*, **3**, 2013, 83.
- [26] W. He, J. Wang, H. Shao, J. Zhang, C. Cao, *Electrochemistry Communications*, **7**, 2005, 607.
- [27] C. Jisheng, C. Kunhua, Google Patents, CN102560520 B (2014).
- [28] M. Alsheyab, J.Q. Jiang, C. Stanford, *Journal of Environmental Management*, **90**, 2009, 1350.
- [29] X. Yu, S. Licht, *Journal of Applied Electrochemistry*, **38**, 2008, 731.
- [30] K. Bouzek, I. Rousar, *Journal of Applied Electrochemistry*, **26**, 1996, 919.
- [31] S. Franger, P. Berthet, J. Berthon, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **8**, 2004, 218.
- [32] S. Licht, R. Tel-Vered, L. Halperin, *Electrochemistry Communications*, **4**, 2002, 933.
- [17] M. De-Koninck, D. Belanger, *Electrochimica acta*, **48**, 2003, 1435.
- [18] J.R. Lopez, D.C.P. Fong, P.F.M. Herrera, S.P. Sicairos, I.C. Ayala, J.R. Del-Castillo, *ECS Transactions*, **15**, 2008, 403.
- [19] K. Bouzek, M.J. Schmidt, A.A. Wragg, *Electrochemistry communications*, **1**, 1999, 370.
- [20] M. De-Koninck, T. Brousse, D. Belanger, *Electrochimica Acta*, **48**, 2003, 1425.
- [21] S. Barisci, F. Ulu, H. Sarkka, A. Dimoglo, M. Sillanpaa, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **9**, 2014, 3099.
- [22] Z. Macova, K. Bouzek, J. Hives, V.K. Sharma, R.J. Terryn, J.C. Baum, *Electrochimica acta*, **54**, 2009, 2673.
- [23] W. He, H. Shao, Q. Chen, J. Wang, J. Zhang, *Acta Physico-Chimica Sinica*, **23**, 2007, 1525.
- [24] V. Lescuras-Darrou, F. Lapique, G. Valentin, *Journal of applied electrochemistry*, **32**, 2002, 57.