

اشهد ان لا اله الا الله محمد بن عبد الله

١٣٤٠



اصلاح سطح الکترودهای جامد با نانو لوله های کربن و کاربرد
ان در اندازه گیری برخی از ترکیبات آلی

امیر زارع قره قشلاق

دانشکده علوم

گروه شیمی

زمستان ۱۳۸۷

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

استاد راهنما:

دکتر خلیل فرهادی

دکتر رضا سبزی

کتابخانه مرکزی علمی ارباب
شعبه مدارک

۱۳۸۸۴۸

۱۳۸۸/۲/۱۸

مورد پذیرش هیات محترم

پایان نامہ : امیر ذارع جہ تاریخ : ۱۲/۱۲/۸۷ شماره :

داوران با رتبه ۵۰ و نمبرہ ۱۱۱ قرار گرفت .

سجده ۱۲

امیر ذارع

۱- استاد راہنما و رئیس ہیئت داوران : دکتر حسین مہدی - دکتر رضا راسی شیری

۲- استاد مشاور :

۳- داور خارجی : دکتر نسیم ابرار

۴- داور داخلی : دکتر پسر صمد

۵- نمایندہ تحصیلات تکمیلی : دکتر سعد راسی

تقدیر و تشکر

سپاس خدای را که تحصیل و کسب معرفت را به من اعطا نمود. اکنون که توانستم از پایان نامه کارشناسی ارشد

دفا نمایم سزاوار است از تمامی عزیزانی که مرا در این راه یاری کرده اند سپاسگزاری نمایم. نخست از خانواده

عزیزم که همواره یار و پشتیبان من بوده اند صمیمانه تشکر و قدردانی می کنم. از استاد گرامیم جناب آقای دکتر

فرهادی و دکتر سبزی که با راهنماییهای دلسوزانه شان مرا در پیشبرد این پروژه یاری نمودند صمیمانه تشکر می

کنم، امیدوارم که در تمامی مراحل زندگیشان موفق و سربلند باشند.

از اساتید محترم داوران جناب آقایان دکتر ناصر صمدی و دکتر مرتضی بهرام که با قبول زحمت داوری این پایان نامه

را به عهده گرفتند قدردانی می کنم. از نماینده محترم تحصیلات تکمیلی جناب آقای دکتر سعید استاد باشی کمال

تشکر را دارم.

از اساتید محترم آقایان دکتر فرج زاده، دکتر حق گوئی، دکتر خلفی، دکتر زینی زاده و دکتر برادرانی صمیمانه

تشکر میکنم.

از همکاران پژوهشکده فناوری زیستی، آقایان مشکی، عزیزی و مرادی که قبول زحمت نموده اند تشکر می کنم.

از تمامی همکاران دانشگاه ارومیه بخصوص همکاران دانشکده علوم که در ادامه تحصیل و انجام کارهای پایان نامه

همواره پشتیبان من بوده اند صمیمانه تشکر می کنم.

از دوستان و همکلاسی های عزیزم، آقایان: خلیلی، رضاپور، مبهوتی، مجرد، احمدزاده، خیری، مولایی، حاتمی،

دلنواز، پورستار، افغان، ریاضی، احمدی، رشیدی، قویدل، ارکاک، حبیبی مهر، و خانمها: مینایی، پیری، طهماسبی،

محمد نژاد تشکر می کنم.

و در پایان از تمامی دوستان و همکاران عزیزم که مرا در انجام و پیشبرد کارهای این پایان نامه یاری نموده اند و

نامشان از قلم افتاده است نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

امیر زارع قره قشلاق

زمستان ۸۷

- ۱-۱- الکترودهای اصلاح شده..... ۱
- ۲-۱- خصوصیات لازم برای یک اصلاح گر مناسب..... ۲
- ۳-۱- مزایای الکترودهای اصلاح شده شیمیایی..... ۲
- ۴-۱- عواملی که باعث می شود الکترودهای اصلاح شده شیمیایی برای اهداف الکتروشیمیایی به کار روند..... ۳
- ۵-۱- فعال سازی سطح الکتروود..... ۵
- ۱-۵-۱- تعریف ۵
- ۲-۵-۱- روش های فعال سازی سطح ۶
- ۶-۱- سطح الکتروود و اصلاح کننده ۷
- ۷-۱- الکترودهای کربنی..... ۸
- ۱-۷-۱- انواع مصنوعی و جدیدتری از کربن که در شیمی تجزیه مورد استفاده قرار می گیرند ۸
- ۸-۱- الکترودهای اصلاح شده با هگزاآسیانوفرات فلزات واسطه..... ۱۱
- ۹-۱- فروسن..... ۱۲
- ۱۰-۱- نانو لوله های کربن..... ۱۳
- ۱-۱۰-۱- ساختار..... ۱۳
- ۲-۱۰-۱- تاریخچه نانو لوله های کربن ۱۵
- ۳-۱۰-۱- سنتز نانو لوله های کربن ۱۶
- ۴-۱۰-۱- کاربرد نانو لوله های کربن..... ۱۷
- ۵-۱۰-۱- آماده کردن الکترودهای اصلاح شده با نانو لوله های کربن..... ۱۹

- ۶-۱۰-۱- الکترو شیمی نانو لوله های کربن..... ۲۰
- ۷-۱۰-۱- الکتروکاتالیز نانو لوله های کربن..... ۲۰
- ۸-۱۰-۱- عامل دار کردن نانو لوله های کربن..... ۲۱
- ۱۱-۱ اسکوربیک اسید یا ویتامین C ۲۲
- ۱۲-۱ دوپامین..... ۲۲
- ۱۳-۱ اوریک اسید..... ۲۳
- ۱۴-۱- هدف از انجام تحقیقات حاضر ۲۴

فصل دوم:

بخش تجربی

- ۱-۲- مواد و دستگاهها ۲۵
- ۱-۱-۲- وسایل و تجهیزات آزمایشگاهی..... ۲۵
- ۲-۱-۲- الکترودها ۲۵
- ۳-۱-۲- مواد شیمیایی ۲۶
- ۲-۲- ساخت الکتروود اصلاح شده با نانو لوله های کربن و نانو ذرات کادمیم هگزا سیانوفرات ۲۶
- ۱-۲-۲- خالص سازی نانو لوله های کربن چند جداره و تک جداره..... ۲۷
- ۲-۲-۲- عامل دار کردن نانو لوله کربن چند جداره ۲۷
- ۳-۲-۲- تهیه محلول کیتوسان..... ۲۷
- ۴-۲-۲- روش تهیه نانو ذرات کادمیم هگزا سیانوفرات ۲۷
- ۵-۲-۲- تهیه الکتروود اصلاح شده با استفاده از نانو ذرات کادمیم هگزا سیانوفرات و نانو لوله های کربن چند

جداره ۲۸

۳-۲- تهیه الکتروود اصلاح شده با استفاده نانو لوله کربن تک جداره و ترکیب فروسن کربوکسیلیک اسید.. ۲۹

فصل سوم :

نتایج و بحث

۳-۱- تهیه الکتروود اصلاح شده GC/CdHCF/MWCNT و بررسی و مطالعه رفتار الکتروشیمیایی و

الکتروکاتالیستی آن ۳۱

۳-۱-۱ مطالعه و بررسی نتایج مربوط به تصاویر SEM رسوب کادمیم هگزاسیانو فرات (Cd/HCF)

.....(۳۱

۳-۱-۲ مطالعه نتایج حاصل از FT-IR ۳۴

۳-۱-۳ بررسی نقش نانو لوله های کربن در سرعت انتقال الکترون ۳۴

۳-۱-۴ بررسی رفتار الکتروود اصلاح شده GC/CdHCF/MWCNT در الکترولیتهای

متفاوت..... ۳۶

۳-۱-۵ بررسی اثر غلظت الکترولیت روی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده

GC/CdHCF/MWCNT..... ۳۷

۳-۱-۶ تاثیر pH در رفتار الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده GC/Cd HCF/MWCNT..... ۳۸

۳-۱-۷ رفتار الکتروود اصلاح شده GC/CdHCF/MWCNT در سرعتهای روبش متفاوت..... ۳۹

۳-۱-۸ مطالعه سینتیکی واکنشهای انتقال الکترون برای الکتروود اصلاح شده GC/CdHCF/MWCNT... ۴۲

۳-۱-۹ محاسبه پوشش سطحی الکتروود اصلاح شده GC/CdHCF/MWCNT ۴۳

۳-۱-۱۰ بررسی پایداری الکتروود اصلاح شده GC/CdHCF/MWCNT..... ۴۴

۳-۱-۱۱ بررسی رفتار الکتروود اصلاح شده GC/CdHCF/MWCNT در حضور آسکوربیک اسید با

- استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه ای..... ۴۵
- ۱۲-۱-۳- مطالعه اکسیداسیون اسکورییک روی الکتروداصلاح شده GC/CdHCF/MWCNT توسط تکنیک آمپرومتری هیدروپینامیک..... ۴۸
- ۱۳-۱-۳- کرونوآمپرومتری اسکورییک اسید..... ۵۰
- ۱۴-۱-۳- مطالعه اکسیداسیون الکتروکاتالیستی دوپامین بر روی الکتروداصلاح شده GC/CdHCF/MWCNT توسط تکنیک ولتامتری چرخه ای..... ۵۳
- ۱۵-۱-۳- مطالعه رفتار الکتروداصلاح شده GC/CdHCF/MWCNT در حضور دوپامین توسط تکنیک آمپرومتری هیدروپینامیک..... ۵۶
- ۱۶-۱-۳- کرونوآمپرومتری الکتروداصلاح شده GC/CdHCF/MWCNT در حضور دوپامین ۵۸
- ۲-۳- الکتروداصلاح کربن شیشه ای اصلاح شده با نانو لوله کربن تک جداره و فروسن کربوکسیلیک اس..... ۶۰
- ۱-۲-۳- بررسی رفتار الکتروداصلاح شده GC/SWCNT/FC-COOH در الکترولیت های متفاوت..... ۶۱
- ۲-۲-۳- بررسی اثر غلظت الکترولیت روی رفتار الکتروشیمیایی الکتروداصلاح شده GC/SWCNT/FC-COOH ۶۱
- ۳-۲-۳- تاثیر pH بر روی رفتار الکتروشیمیایی الکتروداصلاح شده GC/SWCNT/FC-COOH ۶۲
- ۴-۲-۳- بررسی فعالیت الکتروشیمیایی الکترودهای کربن شیشه ای اصلاح شده و اصلاح نشده ۶۳
- ۵-۲-۳- رفتار الکتروداصلاح شده GC/SWCNT/FC-COOH در سرعت های روبش متفاوت..... ۶۴
- ۶-۲-۳- مطالعه سینتیکی واکنش های انتقال الکترون برای الکترون اصلاح شده ۶۶
- ۷-۲-۳- محاسبه پوشش سطحی الکتروداصلاح شده GC/SWCNT/FC-COOH ۶۷
- ۸-۲-۳- بررسی پایداری الکتروداصلاح شده..... ۶۸
- ۹-۲-۳- بررسی رفتار الکتروداصلاح شده GC/SWCNT /FC-COOH در حضور اوریک..... ۶۹
- ۱۰-۲-۳- کرونوآمپرومتری اوریک اسید..... ۷۰
- ۱۱-۲-۳- اندازه گیری اوریک اسید در نمونه ادرار..... ۷۳

فصل چهارم

۷۵.....	نتیجه گیری.....
۷۶.....	مراجع.....

فهرست جداول و اشکال

صفحه

۱۲.....	جدول (۱-۱).....
۱۳.....	شکل (۱-۱).....
۱۳.....	شکل (۲-۱).....
۱۴.....	شکل (۳-۱).....
۱۶.....	شکل (۴-۱).....
۱۶.....	شکل (۵-۱).....
۱۷.....	جدول (۲-۱).....
۲۲.....	شکل (۱-۱).....
۲۲.....	شکل (۹-۱).....
۲۳.....	شکل (۱۰-۱).....
۳۲.....	شکل (۱-۳).....
۳۳.....	شکل (۲-۳).....
۳۳.....	شکل (۳-۳).....
۳۴.....	شکل (۴-۳).....
۳۵.....	شکل (۵-۳).....
۳۶.....	شکل (۶-۳).....
۳۷.....	شکل (۷-۳).....
۳۸.....	شکل (۸-۳).....
۳۹.....	شکل (۹-۳).....
۴۰.....	شکل (۱۰-۳).....
۴۱.....	شکل (۱۱-۳).....
۴۱.....	شکل (۱۲-۳).....
۴۳.....	شکل (۱۳-۳).....

٤٤	شکل (١٤-٣)
٤٥	شکل (١٥-٣)
٤٦	شکل (١٦-٣)
٤٦	جدول (١-٣)
٤٧	شکل (١٧-٣)
٤٨	شکل (١٨-٣)
٤٩	شکل (١٩-٣)
٤٩	شکل (٢٠-٣)
٥١	شکل (٢١-٣)
٥١	شکل (٢٢-٣)
٥٢	شکل (٢٣-٣)
٥٣	شکل (٢٤-٣)
٥٤	شکل (٢٥-٣)
٥٤	جدول (٢-٣)
٥٥	شکل (٢٦-٣)
٥٦	شکل (٢٧-٣)
٥٧	شکل (٢٨-٣)
٥٧	شکل (٢٩-٣)
٥٩	شکل (٣٠-٣)
٥٩	شکل (٣١-٣)
٦٠	شکل (٣٢-٣)
٦١	شکل (٣٣-٣)
٦٢	شکل (٣٤-٣)
٦٣	شکل (٣٥-٣)
٦٤	شکل (٣٦-٣)
٦٥	شکل (٣٧-٣)
٦٥	شکل (٣٨-٣)
٦٦	شکل (٣٩-٣)
٦٧	شکل (٤٠-٣)
٦٨	شکل (٤١-٣)
٦٩	شکل (٤٢-٣)

٧٠.....	شکل (٤٣-٣)
٧١.....	شکل (٤٤-٣)
٧٢.....	شکل (٤٥-٣)
٧٢.....	شکل (٤٦-٣)
٧٣.....	شکل (٤٧-٣)
٧٤.....	شکل (٤٨-٣)

فصل اول

مقدمه

۱-۱ - الکترودهای اصلاح شده

به طور کلی الکترودهای اصلاح شده به الکترودی گفته می شود که در آن یک ترکیب شیمیایی خاصی به منظور

انجام یک فرایند الکتروشیمیایی در سطح یک الکتروده به کار گرفته شود و این ترکیب می تواند به طور مستقیم یا

به عنوان واسطه در امر مبادله الکترون به کار رود.

و یا الکترودی هادی یا نیمه هادی با پایداری مکانیکی و شیمیایی بالاست که سطح آن به صورت تک مولکولی، چند

مولکولی، یونی یا پلیمری با یک یا چند نوع اصلاح گر پوشیده شده و این اصلاح سطح الکتروده باعث ایجاد تغییراتی

شیمیایی یا الکتروشیمیایی در سطح الکتروده می شود [۱-۳].

هدف از اصلاح سطح الکتروده کم کردن پتانسیل مازاد سیستم یعنی کم کردن انرژی حین انتقال الکترون بین گونه

الکترون دهنده و الکترون گیرنده (که تابع نوع واکنش الکترودی و توپوگرافی سطح الکتروده است)، افزایش تکرار

پذیری و کاهش آلودگی سطح الکتروده است [۴].

لازمه انجام یک فرایند الکتروشیمیایی نزدیک بودن انرژی و فاصله مکانی جزء الکترون دهنده با جزء الکترون

گیرنده می باشد تا این انتقال الکترونی بتواند با حداقل انرژی مورد نیاز انجام گیرد حال هر چقدر فاصله مکانی این دو

جزء با یکدیگر بیشتر باشد میزان انرژی لازم برای این انتقال بیشتر خواهد بود. این انرژی همان پتانسیل مازاد سیستم

است که تابع نوع واکنش الکترودی، هندسه و توپوگرافی سطح الکتروده است.

بر اساس تئوریهای موجود دو روش برای انتقال الکترون وجود دارد:

۱- انتقال الکترون با مکانیسم کره خارجی (Outer sphere)

۲- انتقال الکترون از طریق تونل زنی (Tunelling)

که در اولی به واسطه ی تماس لایه خارجی دو ترکیب الکتروفعال باهمدیگر انتقال الکترون انجام می گیرد و در دومی

عمل انتقال بصورت پرش الکترون از گونه الکترون دهنده به گونه ی الکترون گیرنده صورت می گیرد و احتمال این

انتقال برابر است با

$$P_T = EXP(-2\rho \times l/h)$$

که در آن P_T احتمال انتقال $(p = \hbar k)$ ، X فاصله دو موضع از یکدیگر و \hbar ثابت پلانک و k ثابت بولتزمن است. همان طور که ملاحظه می شود میزان احتمال انتقال الکترون از این طریق تابع فاصله می باشد و با نگاهی دقیق و میکروسکوپی به سطح الکتروود مشاهده می شود که حتی در صاف ترین سطوح نیز ناهمواریهایی وجود دارد که این پستی بلندیها در اشل مولکولی و اتمی سطح بسیار ناهمواری است. بنابراین میزان انرژی لازم برای انتقال الکترون برای مولکول ها بر حسب سطح مورد استفاده برای انتقال الکترون های مختلف متفاوت خواهد بود و هر چقدر این فاصله کمتر باشد میزان انرژی لازم برای انتقال الکترون به همان نسبت کمتر خواهد بود. نقش یک اصلاح کننده ی سطح در حقیقت کاهش و برابر سازی این فواصل برای تمام مولکولها و یون های موجود در محلول است. به همین دلیل است که یک اصلاح کننده می تواند پتانسیل مازاد واکنش های الکتروشیمیایی را کاهش دهد [6].

۱-۲- خصوصیات لازم برای یک اصلاح گر مناسب

یک اصلاح گر مناسب باید دارای خصوصیات زیر باشد:

- پایداری مکانیکی، شیمیایی و حرارتی در شرایط آزمایش.
- دارابودن پتانسیل ردوکس نزدیک به پتانسیل ردوکس آنالیت مورد نظر.
- واکنش های آن برگشت پذیر و سنتیک انتقال الکترون آن بسیار سریع باشد.
- ساده و ارزان باشند [7].

۱-۳- مزایای الکترودهای اصلاح شده شیمیایی [8]

- ۱- کم کردن پتانسیل مازاد واکنش ها
- ۲- تسریع سنتیک کند واکنش ها

۳- جلوگیری از آلوده شدن سطح الکترودها

۴- اندازه گیری همزمان دو یا چند ترکیب در حضور هم

۵- افزایش گزینش پذیری

۶- افزایش حساسیت

۱- ۴- عواملی که باعث می شود الکترودهای اصلاح شده شیمیایی برای اهداف الکتروشیمیایی به کار

روند

الف - پیش تغلیظ

ب - تغییر شکل شیمیایی

ج - الکتروکاتالیز

د - نفوذپذیری

ه - تعادلات یونی

ر - تغییر جرم

الف - پیش تغلیظ: برای محلول های رقیق که در آنها مقدار آنالیت یا معرف بسیار اندک است بکار می رود، پیش

تغلیظ یک ماده در محلول با الکترودی که با یک پذیرنده مناسب اصلاح شده انجام می شود [۹-۱۴].

مشابه گیرنده های موجود در سطح سلول، الکترودهای اصلاح شده شیمیایی، ترکیبات محدود به سطح الکترودها هستند

که به صورت انتخابی با آنالیت های هدف یا واکنش گرها بر هم کنش می کنند. به خاطر بر هم کنش انتخابی بین آنالیت

و معرف انباشته شده می توانند به عنوان یک مرحله جداسازی به کار روند. بنابراین انتخاب گری را بهبود می بخشد.

مکانیسم های پیش تغلیظ شامل:

- جذب شیمیایی (تک لایه) گونه اصلاح کننده با سطح الکترودها برای مثال، جذب بوسیله سیستم های دارای الکترون

π در الکترودهای پلاتین یا کربن [۱۵-۱۹].

- پیوند کوالانسی (تک لایه یا چند لایه) با ترکیبی که در سطح الکتروود انباشته شده است [۲۰ و ۲۱].

به طور مثال با ارگانوسیلان دار کردن، آمیددار کردن، اتر دار کردن یا استردار کردن که اینجا تجمع آنالیت با فعالیت عامل اصلاح کننده هدایت می شود.

- برهمکنش های الکترواستاتیکی یک آنالیت آنیونی با معرف با گروه هایی که از طریق پدیده تعویض یون انباشته شده اند [۲۲].

ب - تغییر شکل شیمیایی: یک آنالیت غیر فعال با معرف تجمع یافته مناسب در الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی واکنش داده و محصولی الکترواکتیو می دهد که برای اندازه گیری الکتروشیمیایی بکار میرود. اینجا گزینش پذیری، انتخابگری و حساسیت الکتروود اصلاح شده شیمیایی به گروه های عاملی معین، بهبود می یابد. مثلا الکتروودهای پلاتین که با جذب یک لایه الکیل آمین اصلاح شده اند برای اندازه گیری فروسن کربوکسالدئید به کار می رود [۲۳].

ج - الکتروکاتالیز: الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی در اهداف الکتروکاتالیز، سیگنال های آشکار سازی شده را تقویت می کنند که شامل تسریع انتقال الکترون آنالیت هدف (که در پتانسیل مشابه در الکتروود معمولی کنداست) با یک حد واسط تجمع یافته یعنی کاتالیت است [۲۳ - ۲۸].

الکتروود های اصلاح شده شیمیایی مختلفی که برای الکتروکاتالیز ساخته شده اند:

- حدواسط های تجمع یافته در یک فیلم تک لایه.

- فیلمهای چند لایه [۲۹]

د - نفوذ پذیری: اختلاف انتقال در گونه های مختلف از طریق یک پوشش غشایی است که دسترسی آنالیت و استخلافات مزاحم را به سطح الکتروود کنترل میکند. به این ترتیب که الکتروود پوشیده شده با غشای نفوذ پذیر، به آنالیت هدف اجازه عبور داده در حالیکه به استخلاف مزاحم اجازه عبور نداده و به سطح الکتروود نمی رسند، به این ترتیب گزینش پذیری الکتروود بهبود می یابد.

ه - تعادلات یونی: در این مورد الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی با فیلمهای (غشا های) تعویض گر یونی انتخابگر

، به عنوان الکترودهای یون گزین نا متقارن استفاده می شوند ، که الکترولیت شامل یون انا لیت ، یک طرف غشاء و الکتروود جامد طرف دیگر غشاء است. این الکترودهای اصلاح شده شیمیایی به عنوان حسگرهای پتانسیومتری استفاده می شوند.

ر- تغییر جرم : هم پیش تغلیظ و هم آزاد شدن انالیت یا معرف باعث تغییر جرم می شود . این تغییرات جرم می تواند سیگنال اشکار سازی مفیدی باشند [۱۰۵] .

۱-۵-۰- فعال سازی سطح الکتروود

۱-۵-۱- تعریف

به روش هایی که در طی پیش تیمارهای مختلف (Pretreatments) فعالیت سطحی الکتروود را افزایش دهند فعال سازی سطح گفته می شود. تا به امروز بیشترین کارها در فعال سازی سطح بر روی الکترودهای کربنی انجام گرفته است. با انجام این روش ها سنتیک انتقال الکترون در سطح الکتروود (سرعت واکنش های الکتروشیمیایی) افزایش می یابد.

چهار عامل میزان سنتیک انتقال الکترون سیستم های الکتروشیمیایی را تحت تاثیر قرار می دهند.

الف- ریزساختار کربن (Carbon Microstructure): مطالعات بر روی سیستمهای الکترونی نشان می دهد که لبه ی گرافیت (Graphite Edge) بیشتر از سطح پایه ی آن (Graphite Basal plane) در فرایندهای انتقال الکترون نقش دارد و از آنجا که الکترودها دارای نسبت های متفاوتی از لبه بر پایه سطح می باشد سرعت انتقال الکترون در آنها متفاوت خواهد بود. به عبارت دیگر سرعت انتقال الکترون یک ترکیب در سطح الکترودهای مختلف با همدیگر متفاوت خواهد بود [۳۰]

ب- ناهمواری سطح (Surface raugness): افزایش ناهمواری سطح الکتروود موجب افزایش نواحی فعال دخیل در انتقال الکترون و به تناسب آن موجب افزایش سنتیک انتقال بار سیستم می شود اما افزایش بیش از حد آن نیز معمولاً موجب کاهش تکرار پذیری می شود. چرا که تکرار پذیری پاسخ الکترون به میزان توزیع فواصل ما بین مراکز مبادله

کننده ی الکترون نسبت به یک حالت متوسط مربوط است.

ج- میزان تمیزی سطح (**Surface cleanliness**): وجود هر گونه آلودگی در سطح الکتروود موجب افزایش مقاومت انتقال الکترون شده و سرعت واکنش را کم می کند به همین دلیل قبل از استفاده از الکتروود سطح آنرا تمیز می کنند که این تمیز کردن می تواند به صورت فیزیکی (پولیش دادن) و یا شیمیایی (مثلا شستشو با حلال) باشد.

د- وجود گروه های عاملی (**Functional groups**): وجود گروه های اکسیژن دار در سطح موجب افزایش میزان جذب گونه های الکترو فعال شده و سنتیک انتقال بار سیستم را افزایش می دهد.

در عمل می توان با تغییر یک یا چند عامل از عوامل بالا که موجب پهن شدن پیک مربوط به پتانسیل اکسیداسیون- احیایی ترکیبات می شوند سرعت انتقال الکترون را افزایش داد.

۱-۵-۲- روش های فعال سازی سطح

الف- پولیش دادن (**Polishing activation**): ساده ترین راه فعال سازی سطح است که در آن سطح الکتروود را با استفاده از یک سری مواد سایا مانند آلومینا یا پودر الماس (با دانه بندی ۰,۰۵-۵ میکرومتر) تمیز می کنند. نتیجه این کار حذف آلودگی ها از سطح است که در اثر پولیش مناسب یک سطح صاف و آینه ای حاصل می شود. این کار موجب افزایش تکرار پذیری الکتروود در طی واکنش های اکسایش کاهش می گردد [۳۱].

ب- فعال سازی حرارتی (**Thermal activation**): در این روش برای زدودن آلودگی های موجود در سطح الکتروود از حرارت غیر مستقیم در یک محیط حاوی گاز بی اثر استفاده می شود که در این عمل ترکیبات الکترو فعال موجود در سطح الکتروود اعم از ترکیبات آلی و چربی و غیر با استفاده از حرارت اعمال شده تبخیر یا تخریب حرارتی می شوند و به منظور اجتناب از اکسیداسیون تخریبی سطح عمل فعال سازی در محیط بی اثر و یا خلا ($10^{-2} \times P$ torr) انجام میگردد [۳۲،۳۳].

ج- فعال سازی لیزری: مطالعات مک کریری و همکارانش در فعال سازی سطح الکتروود شیشه ی کربن با لیزر نشان دهنده وجود خراشهایی در سطح الکتروود است و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح آن بیانگر

کاهش در نسبت Q/C از ۶۲٪ به ۴۲٪ است که مربوط به از بین رفتن گروه های عاملی اکسیژن دار در اثر تابش پرتو لیزر است. آنچه که در این نوع فعال سازی سطح اهمیت دارد تنظیم فرکانس و قدرت امواج بر روی مقادیری است که بتواند بعد از بر هم کنش با آلودگی های سطح موجب تخریب و یا کنده شدن این مواد از سطح گردد و استفاده از لامپ های لیزر با قدرت کم تاثیر چندانی بر افزایش فعالیت سطح نخواهد داشت [۳۴].

د-فعال سازی با امواج صوتی و رادیویی: (RF and Ultra sound): مطالعات کامپتون و همکارانش در دانشگاه آکسفورد بر روی تاثیر امواج صوتی و رادیویی (Sono electrochemistry) نشان دهنده ی تاثیر این امواج بر افزایش سرعت انتقال الکترون در سیستم های برگشت پذیر می باشد. این امواج با تامین انرژی مازاد سیستم ردوکس و یا زدودن آلودگی های سطح موجب افزایش سرعت واکنش می شوند [۳۵، ۳۶، ۳۷]. ویا در برخی از واکنش ها مانند اندازه گیری برخی از فلزات باعث کاهش یا حذف مزاحمت می شوند [۳۸].

ه-فعال سازی با حلال: برسپها نشان می دهد بعضی از حلال ها مانند پیریدین و ایزوپروپیل الکل می توانند با پاک کردن سطح از آلودگی ها موجب افزایش سطح انتقال الکترون شوند. علت افزایش سرعت انتقال الکترون و کاهش میزان ΔE_p را می توان به کاهش مقاومت اهمی سطح الکتروود و در دسترس قرار گرفتن لبه های کربنی دخیل در انتقال الکترون نسبت داد [۳۹ و ۴۰].

۱-۶- سطح الکتروود و اصلاح کننده

پیوند ما بین سطح الکتروود و اصلاح کننده به چند طریق امکان پذیر است [۴۱]:

الف- اتصال کووالان (Covalent attachment).

ب- بر هم کنشهای الکترواستاتیکی (Electrostatic interactions).

ج- پیوند هیدروژنی (Hydrogen bonding).

د- بر هم کنش های هیدروفوب (Hydrophobic interactions).

ه- نیرو های واندرولس (Vander Waals Forces).

و- گیر انداختن فیزیکی (Physical Entrapment)

۷-۱- الکترودهای کربنی

یکی از فراوانترین عناصر موجود در طبیعت کربن است که قابلیت تشکیل ترکیبات زنجیری و حلقوی را دارد کربن به شکل (بی شکل) دارای وزن مخصوص $1,88 \text{ g/cm}^3$ ، کربن متبلور سیاه (گرافیت) $2,05 \text{ g/cm}^3$ و کربن متبلور شفاف (الماس) دارای وزن مخصوص $3,51 \text{ g/cm}^3$ می باشد. کربن بی شکل در هیچ حلالی محلول نیست ذوب نمی شود و در 3500°C تصعید می گردد در دماهای متعارف غیر فعال بوده و در بعضی از فلزات مانند آهن حل شده تولید آلیاژ می کند. انواع مختلفی از آن در دسترس قرار دارند مانند زغال فعال، زغال چوب گرافیت و دوده.

۱-۷-۱- انواع مصنوعی و جدیدتری از کربن که در شیمی تجزیه مورد استفاده قرار می گیرند

الف- الیاف کربنی: از پیرولیز ترکیبات کربنی مانند ابریشم مصنوعی و یا پلی آکریلونیتریل (PAN) در دمای 1000°C - 3000°C سانتی گراد در یک محیط بی اثر تهیه می شود الیاف بدست آمده دارای استحکام کششی $2413 - 3102 \text{ Mpa}$ و مدول $193000 - 517000 \text{ Mpa}$ و استحکام برشی $90 - 117 \text{ Mpa}$ بوده و قطر متوسط رشته های تابیده آن حدود $0,008$ میلی متر می باشد [۴۵].

ب- گرافیت فشرده: پودر گرافیتی است که بعد از اختلاط با چسب تحت فشار و در دمای 2720°C فرم داده شده است. در آزمایشگاه از میله های نازک آن (در ابعاد میلیمتر و در صنایع تصفیه مس به طریق الکتروشیمیایی از صفحاتی به ابعاد $2m$ استفاده می گردد. این الکترودها قابلیت تحمل جریانهایی تا حدود 1028 A/cm^2 را دارند. اخیراً محققین کشورمان از میله های گرافیتی مغز مداد (**Pencil lead**) در الکتروکاتالیز و اندازه گیری برخی ترکیبات آلی استفاده کرده اند [۴۶ و ۴۷].

ج- الماس هادی: الماس با داشتن هدایت گرمایی بسیار بالا (تقریباً پنج برابر مس) پایداری مکانیکی، حرارتی و شیمیایی بسیار زیاد، آنرا برای انجام واکنش های الکتروشیمیایی مناسب است اما متأسفانه هدایت الکتریکی آن بسیار