





دانشگاه کردستان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

عنوان:

تهیه نانوذرات مس به روش انباشت الکتروشیمیایی در مایعات یونی و
بکارگیری آنها در ساخت حسگرها

پژوهشگر:

بهزاد قوامی

استاد راهنما:

دکتر عبدالله سلیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه

مهر ماه ۱۳۹۱

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات،

ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع

این پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه کردستان است.

*** تعهد نامه ***

اینجانب بهزاد قوامی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه دانشگاه کردستان، دانشکده علوم پایه گروه شیمی تعهد می نمایم که محتوای این پایان نامه نتیجه تلاش و تحقیقات خود بوده و از جایی کپی برداری نشده و به پایان رسانیدن آن نتیجه تلاش و مطالعات مستمر اینجانب و راهنمایی و مشاوره اساتید بوده است.

با تقدیم احترام

بهزاد قوامی

۱۳۹۱/۷/۲۳



دانشگاه کردستان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه

عنوان:

تهیه نانوذرات مس به روش انباشت الکتروشیمیایی در مایعات یونی و بکارگیری آنها در ساخت حسگرها

پژوهشگر:

بهزاد قوامی

در تاریخ ۱۳۹۱/۷/۲۳ توسط کمیته تخصصی و هیات داوران زیر مورد بررسی قرار گرفت و با نمره ۱۹.۱۰ و درجه عالی..... به تصویب رسید.

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	هیات داوران
	استاد	دکتر عبدالله سلیمی	۱- استاد راهنما
	استادیار	دکتر رئوف قوامی	۲- استاد مشاور
	دانشیار	دکتر غلامرضا خیاطیان	۳- استاد داور داخلی
	استادیار	دکتر سلیمان بهار	۴- استاد داور داخلی

مهر و امضاء معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشکده



مهر و امضاء گروه شیمی



تقدیم بہ:

ہمسرم

بہ پاس صبر و مہربانی و فرشتہ زندگیم

آرژین

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونان شد و به
همیشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان
ساخت.

از استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر سلیمی و کلیه دوستان عزیز به خاطر زحمات بی دریغشان نهایت
سپاس و قدردانی را دارم.

چکیده

در این کار نانوکامپوزیت جدیدی شامل نانورقه‌های گرافن و نانوذرات مس که در مایع یونی ۱-بوتیل-۳-متیل ایمیدازولیوم هگزا فلوئوروفسفات تهیه شده، روی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای، به روش انباشت الکتروشیمیایی قرار می‌گیرد. خصوصیات الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح‌شده با استفاده از تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای و ولتامتری پالس تفاضلی درون محلول‌های آبی با pH های متفاوت مورد بررسی قرار گرفت. الکتروود اصلاح‌شده بر پایه GC/GNs/CuNPs فعالیت الکتروکاتالیزوری خوبی برای احیای پریدات و اکسایش هیدرازین و هیدروکسیل‌آمین از خود نشان می‌دهد و جداسازی همزمان هیدرازین و هیدروکسیل‌آمین در pH=7 با روش ولتامتری پالس تفاضلی به‌خوبی توسط این الکتروود اصلاح‌شده انجام پذیرفت. از این الکتروود برای اندازه‌گیری مقادیر میکرومولار پریدات به روش آمپرومتري و مقادیر میکرومولار هیدرازین و هیدروکسیل‌آمین به روش ولتامتری پالس تفاضلی استفاده شده است. روش تهیه آسان، حساسیت بالا، گستره غلظتی خطی خوب، حد تشخیص پایین، زمان پاسخ‌دهی سریع و پایداری بالا از مزایای این الکتروود اصلاح‌شده به‌شمار می‌آید.

واژه‌های کلیدی: نانورقه‌های گرافن، نانوذرات مس، مایع یونی، حسگر، پریدات، هیدرازین، هیدروکسیل‌آمین

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فصل اول: مروری بر الکترودهای اصلاح شده شیمیایی، مایعات یونی، نانوساختارهای مس و

- گرافن ۱
- ۱-۱- مقدمه ۱
- ۲-۱- اهداف استفاده از الکترودهای اصلاح شده ۲
- ۳-۱- لزوم اصلاح سطح الکترودها ۲
- ۴-۱- خصوصیات لازم برای یک اصلاح کننده مناسب ۳
- ۵-۱- کاربرد الکترودهای اصلاح شده ۳
- ۶-۱- انواع اصلاح کننده ها ۳
- ۶-۱-۱- وظایف نانوذرات ۴
- ۶-۱-۱-۱- تثبیت زیست مولکول ها ۵
- ۶-۱-۱-۲- کاتالیز واکنش های الکتروشیمیایی ۵
- ۶-۱-۱-۳- افزایش فرایند انتقال الکترون ۶
- ۶-۱-۱-۴- نشان دار کردن زیست مولکول ها ۶
- ۷-۱- مایعات یونی ۷
- ۷-۱-۱- مایعات یونی آبگریز ۸
- ۷-۱-۲- مایعات یونی آبدوست ۸
- ۷-۱-۳- خصوصیات شیمیایی و فیزیکی مایعات یونی ۹
- ۷-۱-۴- کاربردهای مایعات یونی ۱۰
- ۷-۱-۴-۱- کاتالیز هتروژن و هموزن ۱۰
- ۷-۱-۴-۲- حسگرها ۱۰
- ۷-۱-۴-۳- تهیه نانوذرات ۱۰
- ۷-۱-۳-۴-۱- روش سونو شیمیایی ۱۱
- ۷-۱-۳-۴-۲- روش سل-ژل ۱۱
- ۷-۱-۳-۴-۳- روش گرمائی ۱۱
- ۷-۱-۳-۴-۴- روش گرمائی با امواج میکرو ۱۲
- ۷-۱-۳-۴-۵- روش امولسیون یا میکروامولسیون ۱۲
- ۷-۱-۳-۴-۶- روش نانوریخته گری ۱۳
- ۷-۱-۳-۴-۷- روش الکتروانباشت ۱۴
- ۸-۱- کاربرد گرافن در ساخت حسگرها و زیست حسگرها ۱۴
- ۸-۱-۱- سنتز گرافن ۱۵

۱۶.....	۱-۸-۲- سنتز گرافن و احیای آن به روش شیمیایی
۱۹.....	۱-۸-۳- خواص الکتروشیمیایی گرافن
۲۰.....	۱-۸-۴- عامل دار کردن سطح گرافن اکسید
۲۲.....	۱-۸-۵- کاربرد در ساخت حسگرها و زیست حسگرهای الکتروشیمیایی
۲۲.....	۱-۸-۵-۱- حسگرهای الکتروشیمیایی
۲۲.....	۱-۸-۵-۲- زیست حسگرهای الکتروشیمیایی
۲۳.....	۱-۸-۵-۳- کاربرد گرافن پوشش داده شده با نانوذرات در اندازه گیری های الکتروشیمیایی
۲۴.....	۱-۹-۹- نانوذرات مس و روش های سنتز
۲۷.....	۱-۹-۱- سنتز نانوذرات مس در مایع یونی
۲۸.....	۱-۹-۱-۱- مطالعه الکتروشیمیایی مس در مایع یونی بازی ۱- اتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم
۳۱.....	تترافلئوروبورات
۳۱.....	۱-۹-۱-۲- الکتروانباشت مس در مایع یونی پایدار در هوا و آب در دماهای مختلف
۳۱.....	۱-۹-۱-۳- کاهش الکتریکی پودر کوپرو کلرید در فاز جامد، به نانو ذرات مس در مایع یونی
۳۳.....	۱- بوتیل-۳- متیل ایمیدازولیوم هگزافلئوروفسفات با استفاده از میکروالکتروود حفره
	فصل دوم: ساخت حسگر الکتروشیمیایی پریدات بر اساس کربن شیشه ای اصلاح شده با نانوکامپوزیت ذرات مس/گرافن
۳۹.....	۱-۲- مقدمه
۴۱.....	۲-۲- بخش تجربی
۴۱.....	۲-۲-۱- مواد و معرف های مورد نیاز
۴۲.....	۲-۲-۲- دستگاه های مورد نیاز
۴۲.....	۲-۲-۳- سنتز نانو ورقه های گرافن
۴۳.....	۲-۲-۴- تهیه محلول مایع یونی با نمک مس (II) کلرید
۴۳.....	۲-۲-۵- روش تهیه الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانورقه های گرافن
۴۴.....	۲-۲-۶- روش تهیه الکتروود شیشه ای اصلاح شده با نانورقه های گرافن و نانوذرات مس
۴۵.....	۲-۲-۷- بررسی پایداری الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu
۴۶.....	۲-۲-۸- بررسی الکتروشیمیایی نانورقه های اکسید گرافن احیاء شده و نانوذرات مس تشکیل شده در سطح الکتروود کربن شیشه ای
۴۷.....	۲-۲-۹- بررسی خواص الکتروشیمیایی نانوذرات مس تشکیل شده در سطح الکتروود کربن شیشه ای در سرعت روبش های مختلف
۴۸.....	۲-۲-۱۰- محاسبه ضریب انتقال بار (α) و ثابت سرعت انتقال الکترون (k_s) برای فیلم نانوذرات مس تثبیت شده در سطح الکتروود GC/GNS

- ۲-۲-۱۱- محاسبه غلظت سطحی نانوذرات مس موجود در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانورقه‌های گرافن.....۴۹
- ۲-۲-۱۲- تأثیر pH بر پتانسیل پیک نانوذرات مس تثبیت شده روی کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانورقه‌های گرافن۵۰
- ۲-۲-۱۳- بررسی خواص الکتروکاتالیتیکی الکتروود GC/GNS/Cu برای احیا پری‌دات.....۵۱
- ۲-۲-۱۴- بررسی تأثیر pH محلول بر روی کاهش الکتروکاتالیزی پری‌دات.....۵۲
- ۲-۲-۱۵- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu در غلظت‌های مختلف پری‌دات۵۲
- ۲-۲-۱۶- بررسی کنترل انتشاری بودن کاهش الکتروکاتالیزی پری‌دات۵۳
- ۲-۲-۱۷- محاسبه ثابت انتقال بار (α) برای پری‌دات.....۵۳
- ۲-۲-۱۸- محاسبه ثابت سرعت کاتالیزوری برای پری‌دات۵۴
- ۲-۲-۱۹- تعیین حساسیت و حد تشخیص الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu برای اندازه‌گیری پری‌دات۵۵
- ۲-۲-۲۰- تعیین محدوده خطی برای پاسخ الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu نسبت به غلظت پری‌دات۵۷
- ۲-۲-۲۱- بررسی پایداری پاسخ الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu برای اندازه‌گیری پری‌دات۵۷
- ۲-۳- نتیجه‌گیری۵۹
- فصل سوم: الکتروانباشت نانوذرات مس بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانورقه‌های گرافن و کاربرد آن برای جداسازی همزمان هیدرازین و هیدروکسیل آمین**
- ۳-۱- مقدمه.....۶۰
- ۳-۲- بخش تجربی۶۳
- ۳-۲-۱- مواد و معرف‌های مورد نیاز.....۶۳
- ۳-۲-۲- دستگاه‌های مورد نیاز۶۳
- ۳-۲-۳- بررسی تأثیر pH محلول بر روی اکسایش الکتروکاتالیزی هیدرازین و هیدروکسیل آمین.....۶۴
- ۳-۲-۴- بررسی خواص الکتروکاتالیتیکی الکتروود GC/GNS/Cu برای اکسایش هیدرازین و هیدروکسیل آمین۶۵
- ۳-۲-۵- تعیین و جداسازی همزمان هیدرازین و هیدروکسیل آمین با الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu به کمک تکنیک دیفرانسیل پالس۶۷
- ۳-۲-۶- تعیین حساسیت و حد تشخیص الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu برای اندازه‌گیری هیدرازین و هیدروکسیل آمین۶۹

۳-۲-۷- تعیین محدوده خطی برای پاسخ الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu نسبت به غلظت

هیدرازین و هیدروکسیل آمین ۷۱

۳-۳- نتیجه گیری ۷۴

منابع ۷۵

فهرست شکل‌ها

عنوان.....صفحه

- ۱-۱- نحوه ایجاد حسگر ایمنی الکتروشیمیایی برای پوشش ایمنوگلوبین بر روی نانوذرات طلا نشاندار.....۷
- ۱-۲- تعدادی از کاتیون‌ها و آنیون‌ها در ساختار مایعات یونی.....۸
- ۱-۳- مدل برهمکنش الکترونی π - π پیشنهاد شده در تشکیل ذرات متخلخل SiO_2 که در آن از [BMim][BF₄] به عنوان قالب استفاده شده است. بر طبق این مدل، آنیون‌های [BF₄] با گروه‌های سیلانول برهمکنش داشته و در طول دیواره‌های حفره آرایش پیدا می‌کنند و کاتیون‌های [BMIM] نیز به نحوی جهت‌گیری می‌نمایند که تشکیل برهمکنش‌های الکترونی π - π بین حلقه‌های آروماتیک میسر گردد.....۱۳
- ۱-۴- انواع مختلف کربن با آرایش الکترونی sp^2 . (A) فولرن، (B) نانولوله‌های کربنی تک‌دیواره، (C) گرافن، (D) گرافیت.....۱۴
- ۱-۵- (a) اکسیداسیون گرافیت به گرافن اکسید و احیای آن به گرافن. (b) مکانیسم باز شدن حلقه اپوکسی توسط هیدرازین.....۱۷
- ۱-۶- (a) تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از گرافن اکسیدهای احیا شده تجمع‌یافته. (b) صفحه کوچک دارای ضخامت کران بالا در حدود ۲ nm.....۱۸
- ۱-۷- طرح‌واره‌ای از احیای گرافن اکسید به گرافن به روش فوتوکاتالیتیکی.....۱۸
- ۱-۸- بکارگیری GNPها در حسگرهای الکتروشیمیایی. (A) (a) و (b) تصاویر TEM از GNPها در بزرگنمایی‌های متفاوت؛ (c) تصویر TEM با درجه تفکیک بالای GNPها که نمایانگر نانوپولکی با ساختار چاقو-لبه یا مخروطی با صفحه‌های گرافیتی باز است؛ (d) طیف EDAX که نشان دهنده ترکیب شیمیایی فیلم‌های GNP است. (B) (a) و (b) ولتامتری چرخه‌ای الکترودهای GNPها و کربن شیشه‌ای به ترتیب در محلول ۵۰ mM بافر PBS با pH برابر ۷ شامل ۱ mM آسکوربیک اسید، ۰/۱ mM دوپامین و ۰/۱ mM اوریک اسید.....۲۰
- ۱-۹- طرحی شماتیک از گرافن اکسید که در معرض ایزوسیانات قرار گرفته و این ایزوسیانات‌ها با گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل سطح ورقه‌های گرافن اکسید واکنش می‌دهند.....۲۱
- ۱-۱۰- القای ارتباط الکتریکی پروتئین‌ها توسط گرافن. پروتئین‌های هم سوار شده بر روی GO در سطح الکتروود GC. (جهت سادگی، از نمایش گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار موجود در سطح GO صرف‌نظر شده است).....۲۳
- ۱-۱۱- الگوی پراکندگی اشعه X نانو ذرات مس.....۲۶
- ۱-۱۲- طیف جذبی UV-vis نانوذرات مس سنتز شده به روش الکتروشیمیایی.....۲۶
- ۱-۱۳- توزیع اندازه نانوذرات مس سنتز شده با روش انباشت الکتروشیمیایی.....۲۶

- ۱۴-۱- تصویر TEM نانوذرات مس سنتز شده با روش انباشت الکتروشیمیایی ۲۷
- ۱۵-۱- ولتاموگرام‌های $19/58 \text{ mM Cu(II)}$ در مایع یون بازی EMI-Cl-BF_4 در اتمسفر گاز نیتروژن در دمای 30°C : (a) الکتروود Gc (b) الکتروود W (c) الکتروود Pt، سرعت روبش 50 mV.s^{-1} ۳۰
- ۱۶-۱- ولتاموگرام‌های $19/58 \text{ mM Cu(II)}$ در مایع یون بازی EMI-Cl-BF_4 در هوای اتاق در دمای 30°C : (a) الکتروود Gc (b) الکتروود Pt، سرعت روبش 50 m.V.s^{-1} ۳۰
- ۱۷-۱- تصاویر SEM الکتروانباشت‌های مس روی الکتروود تنگستن در مایع یونی EMI.Cl.BF_4 دارای غلظت $19/58 \text{ mM Cu(I)}$ در اتمسفر گاز بی‌اثر آرگون: (a) $E_d = -1/2 \text{ V}$ ؛ (b) $E_d = -1/3 \text{ V}$ و غلظت $19/94 \text{ mM Cu(I)}$ در مایع یونی EMI.Cl.BF_4 در هوای اتاق (c) $E_d = -1/15 \text{ V}$ ؛ (d) $E_d = -1/35 \text{ V}$ ۳۱
- ۱۸-۱- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مایع یونی $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$ دارای 60 mmol/L Cu(I) روی الکتروود طلا در دماهای متفاوت. سرعت روبش 10 mV/s ۳۲
- ۱۹-۱- (a) تصویر SEM نانوبلورهای مس بدست آمده به‌طریق پتانسیواستای روی الکتروود طلا در مایع یونی $[\text{BMP}]\text{Tf}_2\text{N}$ دارای 60 mmol/L Cu(I) در پتانسیل ثابت (vs. Pt) $0/25 \text{ V}$ - برای ۲ ساعت در دمای اتاق. (b) نمودار EDAX مربوط به ناحیه نشان داده شده در تصویر SEM. (c) تصویر SEM لایه مس انباشت شده در پتانسیل ثابت (vs. Pt) $0/12 \text{ V}$ - برای ۲ ساعت در دمای 10°C ۳۳
- ۲۰-۱- ولتاموگرام‌های ثبت شده روی الکتروود صفحه‌ای پلاتین (قطر $100 \mu\text{m}$) تحت شرایط اتاق (a) در مخلوط $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ و $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ ($1/20 \text{ V/V}$) و سرعت روبش 50 mV/s ، (b) بعد از افزایش مقدار زیادی CuCl و راکد ماندن برای ۲ ساعت (c) بعد از ۳۰ دقیقه هم زدن (خط چین: سیکل اول، خط پیوسته: سیکل پنجم) ۳۵
- ۲۱-۱- (a) تصویر SEM ذرات CuCl جامد در میکروالکتروود حفره‌ای طلا. (b) تصویر SEM و نمودار EDX نانوذرات مس سنتز شده بر روی میکروالکتروود طلا با بستر مولیبدن در پتانسیل ثابت $1/2 \text{ V (vs. Ag/Ag}^+)$. (c) تصویر TEM و نمودار XRD نانوذرات مس سنتز شده بر روی میکروالکتروود طلا با بستر نیکل در پتانسیل ثابت $1/5 \text{ V (vs. Ag/Ag}^+)$ ۳۵
- ۲۲-۱- تصاویر SEM نانوذرات مس سنتز شده از پودر جامد CuCl بر روی میکروالکتروود حفره‌ای نقره در مایع یونی $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ در پتانسیل‌های (a) $0/9 \text{ V}$ ، (b) $1/2 \text{ V}$ ، (c) $1/5 \text{ V}$ و (d) $1/8 \text{ V}$ بر حسب Ag/Ag^+ ۳۶
- ۲۳-۱- تصاویر SEM ذرات مس سنتز شده با الکتروانباشت از CuCl جامد روی میکروالکتروود حفره‌ای نقره در محلول آبی $0/1 \text{ mol/L KClO}_4$ ، در پتانسیل‌های ثابت (a) $0/3 \text{ V}$ ، (b) $0/4 \text{ V}$ و (c) $0/5 \text{ V}$ بر حسب Ag/Ag^+ ۳۸
- ۲-۱- تصویر SEM نانورقه‌های گرافن گرفته شده از دو نما، (A) نمای جلو (B) نمای عرضی ۴۳

- ۲-۲- کروئوآمپروگرام به دست آمده روی GC/GNSs در الکترولیت مایع یونی با غلظت 0.16 M CuCl_2 در پتانسیل 0.75 V ۴۴
- ۳-۲- ولتاموگرامهای به دست آمده در مایع یونی $[\text{BMIM}]\text{PF}_6$ با غلظت 0.16 M CuCl_2 و سرعت روبش 100 mV/s ، (a) چرخه سوم قبل از اعمال پتانسیل ثابت برای الکتروانباشت، (b) چرخه سوم بعد از اعمال پتانسیل ثابت..... ۴۵
- ۴-۲- ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده GC/GNS/Cu در بافر فسفات با $\text{pH}=1$ و سرعت روبش پتانسیل 100 mV/s (a) چرخه اول، (b) چرخه 100 ۴۵
- ۵-۲- ولتاموگرامهای چرخه‌ای مربوط به الکتروود GC اصلاح نشده (a) و اصلاح شده با نانورقه‌های گرافن (b) نانورقه‌های گرافن و نانوذرات مس (c) در محلول بافر فسفات با $\text{pH}=1$ و سرعت روبش 50 mV/s ۴۶
- ۶-۲- (A) ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود GC/GNS/Cu در سرعت روبش‌های 10 ، 20 ، 30 ، 40 ، 50 ، 60 ، 70 ، 80 ، 90 و 100 میلی‌ولت بر ثانیه (a تا j) در محلول بافر فسفات 0.1 M با $\text{pH}=1$ (B) نمودار جریان آندی و کاتدی الکتروود اصلاح شده بر حسب سرعت روبش (V) مربوط به زوج ردوکس $\text{Cu}/\text{Cu(I)}$ (C) نمودار جریان آندی و کاتدی الکتروود اصلاح شده بر حسب جذر سرعت روبش ($V^{1/2}$) مربوط به زوج ردوکس $\text{Cu}/\text{Cu(I)}$ ۴۷
- ۷-۲- نمودار تغییرات پتانسیل پیک‌های کاتدی و آندی الکتروود اصلاح شده بر حسب لگاریتم سرعت روبش پتانسیل..... ۴۹
- ۸-۲- ولتاموگرامهای الکتروود GC/GNS/Cu در بافر فسفات 0.1 M در سرعت روبش 100 mV/s در $\text{pH}=1$ تا $\text{pH}=12$ ۵۰
- ۹-۲- ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده (a)، اصلاح شده با نانورقه‌های گرافن (b)، اصلاح شده با نانوذرات مس (c) اصلاح شده با نانورقه‌های گرافن و نانوذرات مس (d) در حضور 0.5 mM پریدات در بافر فسفات 0.1 M با $\text{pH}=1$ در سرعت روبش 20 mV/s ۵۱
- ۱۰-۲- ولتاموگرامهای الکتروود GC/GNS/Cu در محلول 0.1 M بافر فسفات در pHهای (a) 1 ، (b) 5 ، (c) 7 ، (d) 9 و (e) 12 در حضور 0.25 mM پریدات و در سرعت روبش 20 mV/s (در حاشیه شکل نمودار جریان کاتالیتیکی بر حسب pH نشان داده شده است)..... ۵۲
- ۱۱-۲- ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu در محلول 0.1 M بافر فسفات در $\text{pH}=1$ در سرعت روبش 20 mV/s در غلظت‌های (به ترتیب از بالا به پایین) 0 ، 0.25 ، 0.5 ، 1 ، 1.25 ، 1.5 ، 1.75 ، 2 و 2.25 میلی‌مولار پریدات (نمودار درونی جریان کاتالیتیکی بر حسب غلظت پریدات است)..... ۵۳
- ۱۲-۲- (A) ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu در بافر فسفات 0.1 M با $\text{pH}=1$ در حضور 2.25 mM پریدات در سرعت‌های روبش (به ترتیب از بالا به پایین) 10 ، 20 ، 30 ، 40 ،

۵۰، ۶۰، ۷۰، ۸۰، ۹۰ و ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه. (B) نمودار جریان پیک کاتدی برحسب جذر سرعت روبش پتانسیل. (C) نمودار لگاریتم جریان برحسب پتانسیل برای سرعت روبش ۲۰ mV/s (نمودار تافل).....۵۴

۲-۱۳- منحنی کاری برای به دست آوردن ضرایب a و b.....۵۵

۲-۱۴- آمپروگرام هیدرودینامیک الکتروود GC/GNS/Cu به ازای هر بار تزریق ۱۰۰ μl از محلول پریدات ۰/۱ mM به ۱۰ ml محلول ۰/۱ M بافر فسفات با pH=۱ در پتانسیل ثابت ۰/۰۸ V- در سرعت چرخش ۱۰۰۰ دور در دقیقه. (در نمودار درونی جریان بر حسب غلظت پریدات رسم شده است).....۵۶

۲-۱۵- آمپروگرام الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu به ازای هر بار تزریق ۱۰۰ μM پریدات ۱ mM به بافر فسفات ۰/۱ M با pH=۱ در پتانسیل ثابت ۰/۰۸ V- در سرعت چرخش ۱۰۰۰ دور در دقیقه. (نمودار حاشیه‌ای مربوط به جریان بر حسب غلظت پریدات را نشان می‌دهد).....۵۷

۲-۱۶- آمپروگرام الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu در پتانسیل ۰/۰۸ V- در غلظت ۰/۳ mM پریدات در بافر فسفات ۰/۱ M با pH=۱ در سرعت چرخش ۱۰۰۰ دور در دقیقه (t ~ ۱۸ min).....۵۸

۳-۱- ولتاموگرام‌های الکتروود GC/GNS/Cu در محلول ۰/۱ M بافر فسفات در pHهای مختلف در حضور ۰/۲۵ mM (A) هیدرازین و (B) هیدروکسیل آمین در سرعت روبش ۲۰ mV/s.....۶۴

۳-۲- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده (a)، اصلاح شده با نانورقه‌های گرافن (b)، اصلاح شده با نانوذرات مس (c)، اصلاح شده با نانورقه‌های گرافن و نانوذرات مس (d) در حضور ۰/۵ mM هیدرازین در بافر فسفات ۰/۱ M با pH=۷ در سرعت روبش ۲۰ mV/s.....۶۶

۳-۳- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح نشده (a)، اصلاح شده با نانورقه‌های گرافن (b)، اصلاح شده با نانوذرات مس (c) و اصلاح شده با نانورقه‌های گرافن و نانوذرات مس (d)، در حضور ۰/۵ mM هیدروکسیل آمین در بافر فسفات ۰/۱ M با pH=۷ در سرعت روبش ۲۰ mV/s.....۶۶

۳-۴- (A) ولتاموگرام‌های دیفرانسیل پالس الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu مربوط به ۰/۳ mM هیدرازین (a) و ۰/۳ mM هیدروکسیل آمین (b) در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با pH=۷. (B) ولتاموگرام دیفرانسیل پالس الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu مربوط به مخلوط ۱/۲ mM هیدرازین و هیدروکسیل آمین در محلول بافر فسفات ۰/۱ M با pH=۷.....۶۸

۳-۵- ولتاموگرام‌های دیفرانسیل پالس برای الکتروده‌های اصلاح نشده GC (a)، اصلاح شده با نانورقه‌های گرافن GC/GNS (b)، اصلاح شده با نانوذرات مس GC/Cu (c) و اصلاح شده با نانورقه‌های گرافن و نانوذرات مس GC/GNS/Cu (d) در محلول ۰/۱ M بافر فسفات با pH=۷ و در حضور مخلوط ۱ mM هیدرازین و هیدروکسیل آمین.....۶۸

۳-۶- (A) ولتاموگرام‌های دیفرانسیل پالس روی الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu در محلول ۰/۱ M بافر فسفات با pH=۷، در حضور غلظت ثابت ۰/۱۲۵ mM هیدروکسیل آمین و غلظت‌های متفاوت هیدرازین (a-g)، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰ و ۱۷۵ میکرومولار (نمودار حاشیه‌ای مربوط به جریان کاتالیتیکی برحسب غلظت هیدرازین است). (B) ولتاموگرام‌های دیفرانسیل پالس روی الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu در حضور غلظت ثابت ۰/۱۲۵ mM هیدرازین و غلظت‌های متفاوت هیدروکسیل آمین (a-h)، ۲۵، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰، ۱۷۵ و ۲۰۰ میکرومولار (نمودار حاشیه‌ای مربوط به جریان کاتالیتیکی برحسب غلظت هیدروکسیل آمین است)..... ۷۰

۳-۷- (A) ولتاموگرام‌های دیفرانسیل پالس روی الکتروود اصلاح شده GC/GNS/Cu در محلول ۰/۱ M بافر فسفات با pH=۷، در حضور غلظت‌های مخلوط هیدرازین (از ۰/۱ mM تا ۰/۹ mM) و هیدروکسیل آمین (از ۰/۱ mM تا ۰/۹ mM). (B) نمودار جریان برحسب غلظت هیدرازین (C) نمودار جریان برحسب غلظت هیدروکسیل آمین..... ۷۲

فهرست جدول‌ها

عنوان.....صفحه

- ۱-۱- تعدادی از نانوذرات و نقش‌های آن‌ها.....۴
- ۱-۲- پارامترهای تجزیه‌ای برای چندین الکتروود به کار رفته برای اندازه‌گیری پریدات۵۸
- ۱-۳- پارامترهای تجزیه‌ای برای چندین روش به کار رفته برای اندازه‌گیری هیدرازین۷۲
- ۲-۳- پارامترهای تجزیه‌ای برای چندین روش به کار رفته برای اندازه‌گیری هیدروکسیل آمین.....۷۳

فصل اول

مروری بر الکترودهای اصلاح شده شیمیایی، مایعات یونی، نانوساختارهای مس و گرافن

۱-۱- مقدمه

به طور کلی الکترودهای اصلاح شده به الکترودی گفته می شود که در آن یک ترکیب شیمیایی خاصی به منظور انجام و یا عدم انجام یک فرایند الکتروشیمیایی در سطح یک الکترودها به کار گرفته شود و این ترکیب می تواند به طور مستقیم و یا به عنوان واسطه^۱ در امر انتقال الکترون به کار رود. الکترودها برای انجام واکنش های انتقال الکترون و به عنوان حسگرهای مبتنی بر سنجش پتانسیل و جریان کاربردهای فراوانی در مطالعات الکتروشیمی پیدا کرده اند و به دلیل اینکه بستری مناسب برای انجام واکنش های مبادله الکترون می باشند توجه زیادی را به خود معطوف نموده اند. به دلیل اینکه برای انجام واکنش های انتقال الکترون در سطح الکترودهای معمولی پتانسیل مازاد زیادی لازم است بنابراین برای رفع این مشکل و سرعت بخشیدن به فرایندهای انتقال الکترون کند و انجام واکنشها در پتانسیل های مورد نظر الکترودها را اصلاح می نمایند.

الکترودهای اصلاح شده^۲ (CMES) نتیجه اصلاح هدفمند سطوح هادی می باشد که در نتیجه آن می توان واکنش های به خصوصی را در سطح الکترودها انجام داد که در روی الکترودهای معمولی انجام این واکنش ها عملی نخواهد بود. الکترودهای اصلاح شده برای بسیاری از فرایندهای الکتروشیمیایی از قبیل تسریع فرایندهای انتقال الکترون هتروژن و افزایش میزان فعالیت شیمیایی سطح الکترودها، انتخابی نمودن فرایندهای الکتروشیمیایی و کاهش پتانسیل مازاد این فرایندها استفاده می شود. به طور

^۱ Mediator

^۲ Chemical Modified Electrodes

کلی الکترودهای اصلاح شده از یک ماده رسانا یا نیمه‌رسانا ساخته شده‌اند که در آن یک ترکیب شیمیایی خاص مثل فیلم پلیمری یا یونی به صورت یک فیلم نازک از طریق پیوند کووالانسی یا یونی بر روی سطح الکتروود قرار گرفته و باعث ایجاد خصوصیات شیمیایی و الکتروشیمیایی ویژه‌ای برای تسریع فرایند انتقال الکترون در سطح الکتروود می‌شوند و می‌تواند به صورت مستقیم یا غیرمستقیم باعث تسریع فرایند انتقال الکترون و افزایش کارایی سیستم شود. یکی از مهمترین خواص الکترودهای اصلاح شده خاصیت الکتروکاتالیتیکی آن‌هاست که این اثر معمولاً باعث کاهش پتانسیل مازاد، افزایش سرعت واکنش و افزایش انتخابگری سیستم می‌شود [۱].

۱-۲- اهداف استفاده از الکترودهای اصلاح شده

- ۱- تسهیل یک واکنش الکتروشیمیایی (کم کردن پتانسیل مازاد سیستم در حین مبادله الکترون بین گونه الکترون‌دهنده و الکترون‌گیرنده)
- ۲- بازداري یک فرایند الکتروشیمیایی مثل خوردگی فلزات
- ۳- انجام برخی از واکنش‌های غیرممکن در حلال مورد نظر
- ۴- افزایش گزینش پذیری
- ۵- اندازه‌گیری همزمان چندین ترکیب شیمیایی در حضور هم
- ۶- افزایش حساسیت
- ۷- انتخاب‌پذیری و کاهش آلودگی سطح الکتروود

۱-۳- لزوم اصلاح سطح الکتروودها

لازمه انجام یک فرایند الکتروشیمیایی نزدیک بودن میزان انرژی و فاصله مراکز فعال جزء الکترون دهنده با جزء الکترون‌گیرنده می‌باشد تا انتقال الکترون بتواند با حداقل انرژی ممکن انجام شود هر چه فاصله مکانی این دو جزء زیادتر شود میزان انرژی برای انتقال الکترون نیز زیادتر می‌شود. که این انرژی لازم همان پتانسیل مازاد^۱ سیستم است که تابع نوع واکنش الکتروودی، شکل و توپوگرافی^۲ سطح الکتروود است.

با نگاهی دقیق و میکروسکوپی به سطح الکتروود مشاهده می‌شود که حتی در صاف‌ترین سطوح نیز ناهمواری‌هایی وجود دارد که این پستی و بلندی‌ها در مقیاس مولکولی، سطح بسیار ناهمواری است بنابراین میزان انرژی لازم برای انتقال الکترون برای مولکول‌ها برحسب سطح مورد استفاده متفاوت

¹Over voltage

²Topography