



پایان نامه دوره کارشناسی ارشد در رشته شیمی گرایش شیمی تجزیه

موضوع:

ساخت الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با پلی (۲- آمینوبای فنیل)
واجد نیکل و سدیم دودسیل سولفات و بررسی قابلیت
الکتروکاتالیزی آن برای اکسایش متانول و فرمالدهید

استاد راهنما:

دکتر رضا اوجانی

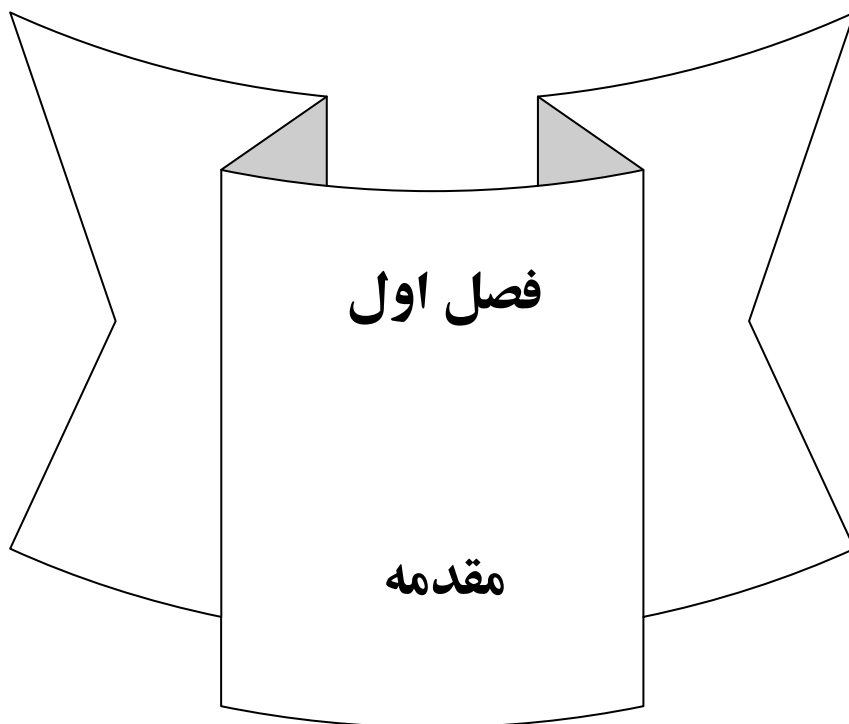
استاد مشاور:

دکتر جهانبخش رئوف

نام دانشجو:

آمنه قربانی

بهمن ۱۳۹۰



مقدمه

بحران انرژی یکی از مسائل مورد توجه جامعه امروز است. سوخت های فسیلی که تاکنون مورد نیاز بشر بوده اند، رو به اتمام است و از طرفی این سوخت ها، آلوده کننده محیط زیست بوده و راندمان پایینی دارند. از این رو بشر به دنبال پیدا کردن سوختی مناسب و ارزان به عنوان جایگزین سوخت های فسیلی است. همین امر دانشمندان را بر آن داشته است تا پیل های سوختی را به عنوان یک جایگزین مورد توجه قرار دهند. پیل سوختی دستگاهی است که می تواند انرژی شیمیایی را به طور مستقیم به انرژی الکتریکی تبدیل کند، بررسی ها نشان داده که الکتروشیمی برگزیده ترین روش برای تبدیل انرژی شیمیایی به الکتریکی است و پیل سوختی مهم ترین ابزار الکتروشیمیایی برای رسیدن به این خواسته است.

از سوی دیگر، واکنش های الکترودی بسیاری از مواد مهم از جمله سوخت های مربوط به پیل های سوختی در سطح الکتروود برهنه، به پتانسیل هایی بسیار بالاتر از پتانسیل فرمال خود نیاز دارند تا بتوانند با سرعت بالای مورد انتظار انجام شوند. تسریع چنین واکنش های الکترودی که از نظر سینتیکی کند هستند، به وسیله واسطه گرهای انتقال بار و طی فرایندی به نام الکتروکاتالیز انجام می شود که زوج ردوکس تثبیت شده در سطح الکتروود به عنوان حد واسطه، در واکنش الکترودی بین الکتروود و گونه آزمایشی مورد نظر دخالت کرده و مبادله الکترون را تسریع می کند.

الکتروکاتالیز با روشهای مختلفی انجام می شود و یکی از این روشها استفاده از الکترودهای اصلاح شده شیمیایی می باشد [۱]. در اثر پوشاندن سنجیده سطح یک الکتروود تمیز با لایه نازکی از یک ماده انتخابی و تسهیل کننده انتقال بار، الکتروود اصلاح شده شیمیایی به وجود می آید که بدین ترتیب ماهیت الکتروود عوض شده و پس از آن الکتروود خواص شیمیایی، نوری و سایر ویژگیهای معرف تثبیت شده را ظاهر می سازد [۲]. با استفاده از الکترودهای اصلاح شده که در آن ماده اصلاح گر سرعت تبادل الکترون بین سطح الکتروود و گونه موجود در محلول را تسریع می کند، می توان انجام این گونه واکنش ها را کاتالیز نمود [۳،۴].

ساخت الکترودهای اصلاح شده شیمیایی به تثبیت معرف های شیمیایی (حد واسط انتقال الکترون) بر سطح الکتروود نیاز دارد. از اینرو، برای تهیه الکترودهای اصلاح شده از روش های مختلفی نظیر ایجاد پیوند کووالانسی، جذب سطحی شیمیایی و یا تثبیت فیلم پلیمری بر سطح الکتروود استفاده می شود. فیلم های پلیمری نیز با روش های مختلفی نظیر پوشش با فرساز^۱ [۵،۶]، پوشش با چرخش^۲ [۷]، تبخیر قطره^۳ [۸،۹]، ترسیب الکتروشیمیایی^۴ [۱۰]، پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی^۵، پلیمریزاسیون با تخلیه در پلاسمای فرکانس رادیویی^۶، و پلیمریزاسیون در خلأ^۷ [۱۱-۱۴] بر سطح الکترودهای مختلف تثبیت می شوند. پلیمرهای الکتروفعال نظیر پلی آنیلین [۱۵،۱۶]، پلی پیروول [۱]، پلی تیوفن [۱] و غیره را معمولاً از طریق الکتروپلیمریزاسیون بر سطوح بسترهای مختلف الکتروودی تثبیت می کنند تا بدین ترتیب الکترودهای اصلاح شده پلیمری تهیه گردد. در این راستا، ماهیت بستر الکتروودی مورد استفاده برای تهیه الکترودهای اصلاح شده پلیمری، ویژگی ها، خواص و رفتار الکتروشیمیایی لایه پلیمری تهیه شده را تحت تاثیر قرار می دهد. امروزه، خمیر کربن به علت ویژگی های منحصر به فرد از جمله: سادگی تهیه، قیمت ارزان، قابلیت تجدید سطح الکتروود، منطقه پتانسیل های وسیع آندی، نفوذپذیری و تخلخل سطح الکتروود، به عنوان بستر مناسب برای تهیه الکتروشیمیایی و تثبیت پلیمرها مورد توجه قرار گرفته است [۱۷].

الکترودهای اصلاح شده پلیمری در زمینه های متعددی نظیر تبدیل و ذخیره انرژی، باتری های قابل شارژ، انواع حسگرهای شیمیایی و الکتروشیمیایی، محافظت از خوردگی، ابزارهای الکترونوری، الکترونیک مولکولی^۷، ابزارهای الکتروکرومیک^۸، پیش تغلیظ گونه های شیمیایی، الکتروکاتالیز فرآیندهای الکتروودی،

^۱ Dip coating

^۲ Spin coating

^۳ Droplet evaporation

^۴ Electrodeposition

^۵ Electropolymerization

^۶ Radio- frequency plasma discharge

^۷ Molecular electronic

^۸ Electrochromic devices

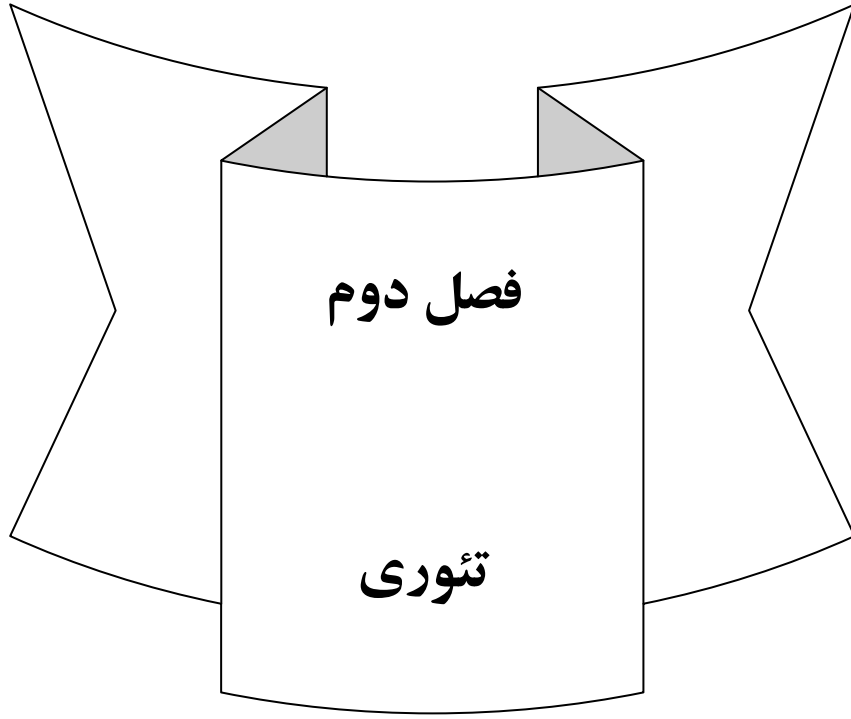
اندازه گیری های الکتروشیمیایی و تحقیقات بنیادی در زمینه پدیده های مؤثر بر فرآیندهای الکتروشیمیایی کاربرد داشته است [۲۱-۱۸].

الکترودهای پلیمری اصلاح شده می توانند با کاهش سطح انرژی فعال سازی به عنوان حد واسط عمل کرده و واکنش های مبادله الکترون را کاتالیز کنند. اما گاهی اوقات پلیمر به تنهایی قادر به الکتروکاتالیز برخی فرآیندهای الکتروشیمیایی کند نیست. بنابراین در این حالت، می توان با وارد کردن ذرات فلزات واسطه به درون لایه پلیمری تثبیت شده بر سطوح الکترودها، الکترودهای اصلاح شده با لایه پلیمری واجد ذرات پخش شده فلزی نظیر نیکل، مس و پلاتین را تهیه کرد و برای کاتالیز فرآیندهای الکترودی کند، به کار برد.

چنانکه می دانیم متانول از متداولترین سوخت های مورد استفاده در پیل های سوختی در سالهای اخیر بوده است. زیرا ترکیبی ساده با قیمت مناسب و در دسترس است که نسبت به هیدروژن مشکلات کمتری از لحاظ ذخیره سازی و حمل و نقل و ایمنی دارد. برتری متانول به عنوان سوخت در این است که شش الکترون در اکسایش کامل آن مبادله می گردد و دانسیته جریان بالایی را به وجود می آورد، ولی از نظر سینتیک اکسایش الکتروشیمیایی، فعالیت کمتری نسبت به هیدروژن دارد [۲۲]. همچنین فرمالدهید به عنوان یک حدواسط در اکسایش متانول، حائز اهمیت است. به منظور افزایش سرعت واکنش اکسایش این سوخت ها از الکتروکاتالیست های گرانبها نظیر طلا و پلاتین استفاده می شود که معایبی نظیر مسمومیت و افت کارایی در اثر جذب محصولات اکسایش را دارند [۲۳]، همچنین نمکهای فلزات پلاتین و طلا گران قیمت میباشند. از اینرو، با توجه به اهمیت فوق العاده بکارگیری متانول و فرمالدهید به عنوان سوخت در پیلهای سوختی، به کاتالیست های جدید با کارایی بالا و ارزان قیمت جهت الکترواکسایش این دو ماده نیاز می باشد. بنابراین الکترودهای اصلاح شده مختلفی برای الکتروکاتالیز اکسایش متانول و فرمالدهید مورد استفاده قرار گرفته است [۲۴].

در کار تحقیقاتی حاضر، نظر به اهمیت الکتروکاتالیز اکسایش متانول و فرمالدهید و فواید الکتروود خمیر کربن و لایه های پلیمری هادی، الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با پلی (۲- آمینو بای فنیل) واجد

نیکل (II) و سدیم دودسیل سولفات در شرایط مناسب تهیه شد و رفتار الکتروشیمیایی این الکترودها با استفاده از روش های ولتامتری چرخه ای و کرنوآمپرومتری با پله پتانسیل دوگانه مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه، قابلیت الکتروکاتالیزی این الکترودها در فرآیند اکسایش الکتروشیمیایی متانول و فرمالدهید به روش های ولتامتری چرخه ای و کرنوآمپرومتری با پله پتانسیل دوگانه بررسی شد. نتایج این تحقیقات، توانمندی این الکترودها اصلاح شده را در الکتروکاتالیز فرآیند اکسایش این دو ترکیب نشان می دهد.



۲-۱- الکتروکاتالیز

اغلب واکنش های ردوکس در سطح یک الکتروود برهنه دارای سینتیک انتقال الکترون کندی هستند، بنابراین فقط در پتانسیل های بالاتر از پتانسیل ترمودینامیکی خود، با سرعتی قابل ملاحظه انجام می شوند. این واکنش ها به وسیله واسطه گر انتقال الکترون مناسب که در سطح الکتروود تثبیت می شود، کاتالیز می شوند [۳،۴]. کارایی واسطه گر، در تسهیل انتقال بار بین گونه آزمایشی مورد نظر و سطح الکتروود است. بنابراین انتقال الکترون به جای اینکه به طور مستقیم بین الکتروود و گونه آزمایشی انجام شود، بین الکتروود و واسطه گر انجام می شود. در نتیجه فرآیند الکتروودی مورد نظر در پتانسیلی نزدیکتر به پتانسیل ترمودینامیکی انجام می گیرد، یعنی استفاده از کاتالیزور در سطح الکتروود، موجب کاهش پتانسیل اضافی و افزایش چگالی جریان می گردد. بطور کلی فرآیندهای الکتروکاتالیز از نظر یکسان بودن یا نبودن فازهای واسطه گر (کاتالیزکننده) و واکنشگر (سوبسترا) کاتالیزشونده به دو دسته زیر تقسیم می شوند.

الکتروکاتالیز همگن: در این حالت، واکنش بین واکنشگر و کاتالیست در توده محلول صورت می گیرد [۲۵]. الکتروکاتالیز ناهمگن: به فرآیند الکتروکاتالیزی که در آن کاتالیست در سطح و یا پیکره الکتروود تثبیت می شود، ولی واکنشگر در توده محلول قرار دارد و در نتیجه واکنش ردوکس شیمیایی بین کاتالیست و واکنشگر در سطح الکتروود رخ می دهد، الکتروکاتالیز ناهمگن گفته می شود [۲۶]. مزیت این نوع الکتروکاتالیز به الکتروکاتالیز همگن در این است که در حالت ناهمگن، محلول آزمایشی به کاتالیست ردوکس آلوده نمی شود [۲۷]. از آنجایی که الکتروکاتالیز واکنش های الکتروشیمیایی کند، یکی از کاربردهای مهم الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی می باشد و الکتروکاتالیز اکسایش متانول و فرمالدهید در سطح الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با پلی (۲- آمینو بای فنیل) در این کار تحقیقاتی نیز، از نوع الکتروکاتالیز ناهمگن در سطح الکتروود اصلاح شده می باشد، مطالب مختصری راجع به این نوع الکتروودها بیان می شود.

۲-۲- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی

الکترودها در اغلب روش های الکتروشیمیایی، با پدیده های نامطلوبی همراه هستند که این امر قابلیت کاربرد آنها را برای مقاصد سنتزی و تجزیه ای کاهش می دهد. از میان این پدیده ها می توان به آلوده شدن سطح الکترودها به موجب رسوب گذاری ناخواسته در اثر فرآیند جذب سطحی [۲۸]، سرعت کند واکنش الکتروشیمیایی برخی از نمونه ها که اعمال یک ولتاژ اضافی را در جهت انجام واکنش الکترودی طلب می کند [۲۹-۳۱]، اشاره کرد. امروزه، اغلب این پدیده ها یا پدیده های دیگر که به نحوی قابلیت کاربرد الکترودها را برای مقاصد تجزیه ای یا سنتزی کاهش می دهند، به سادگی به وسیله تغییر شیمیایی سطح الکترودها و اصلاح آنها قابل کنترل هستند. در واقع الکترودهای اصلاح شده شیمیایی، نگرش جدیدی به سیستم های الکترودی است.

هر الکترودی که ساختار ملکولی سطح آن بتواند به گونه ای تغییر کند که موجب بهبود پاسخ های الکتروشیمیایی تجزیه ای گردد را می توان جزء الکترودهای اصلاح شده دانست. این نوع الکترودها در اثر جایگزینی انتخابی یک گونه خاص در سطح الکترودهای معمولی با هدف استفاده از ویژگی های ترکیب تثبیت شده، شکل می گیرند [۲]. در اثر پوشاندن گزینشی مواد مناسب، می توان به خواص مطلوبی نظیر توانایی الکتروکاتالیزی، عاری بودن از اثرات جذب سطحی، خواص ویژه نوری و انتخابگری در اندازه گیری گونه های شیمیایی مورد نظر، دست یافت [۲]. ترکیبات تثبیت شده بر سطح الکترودها معمولاً از میان موادی با خواص مبادله کنندگی سریع الکترون در لایه خارجی، کاتالیز کنندگی جهت تسریع فرآیندهای مبادله الکترون وابسته به گونه مورد نظر، کمپلکس کنندگی برای گزینش و جمع آوری آثار ملکول ها و یا یونها از محلول مورد اندازه گیری، مهار خوردگی، دارا بودن مراکز کایرال و غیره، انتخاب می کنند [۳۲]. در طول فرآیند اصلاح سازی سطح الکترودها جهت تهیه الکترودهای اصلاح شده به طور شیمیایی، یک ترکیب شیمیایی یا یک فیلم پلیمری، به طریق ویژه ای بر روی سطح الکترودها قرار داده می شود و پس از آن، الکترودها حاصل، خواص الکتروشیمیایی لایه گرفته بر سطح الکترودها را به خود می گیرد [۲]. همچنین جهت اصلاح سطح الکترودها می توان از ترکیبات شیمیایی آلی، معدنی و آلی-فلزی مختلفی استفاده نمود

[۳۳-۳۸]. به منظور تهیه الکترودهای اصلاح شده از روش های مختلفی استفاده می شود. یکی از این روش ها تثبیت فیلم پلیمری می باشد که این فیلم پلیمری می تواند به روش های مختلفی از جمله پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی بر سطوح الکترودها تثبیت شود. در ادامه مختصری به الکترودهای اصلاح شده پلیمری پرداخته می شود.

۲-۳- الکترودهای اصلاح شده با فیلم پلیمری

امروزه، بکارگیری الکترودهای اصلاح شده با فیلم های پلیمری متداولترند، زیرا تثبیت پلیمر ها بر سطح الکترودها در مقایسه با تک لایه های تثبیت شده در اثر پیوند کووالانسی از نظر فناوری راحت تر است. به علاوه، این نوع الکترودها دارای مکان های الکتروشیمیایی بیشتری نسبت به تک لایه ها بوده و همین امر امکان مطالعات الکتروشیمیایی آنها را راحت تر می سازد [۱]. همچنین در بعضی از شرایط میتوان خواص الکتروکاتالیزی آنها را نیز بهبود بخشید. از پلیمرهای الکتروفعال و غیر الکتروفعال می توان به عنوان محیط های مناسب برای پیش تغلیظ یا عبور انتخابی گونه های شیمیایی مورد نظر استفاده نمود [۳۹]. بطور کلی فیلم های پلیمری در مقایسه با تک لایه ها پایدارند. به هنگام استفاده از پلیمرهای هادی، تشخیص ملکولی یا فعالیت الکتروکاتالیزی آنها از طریق وارد ساختن دوپه کننده های عامل دار (مانند عوامل کمپلکس کننده یا یک واسطه گر انتقال الکترون)، امکان پذیر است. بنابراین پلیمرهای هادی می توانند همانند حد فاصل ملکولی کارآمد بین گونه های مورد شناسایی و انتقال دهنده های الکترونی عمل کنند [۴۰]. خاصیت منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی پلیمرهای هادی و به ویژه تغییر شدید و قابل کنترل هدایت الکتریکی آنها و مبادله سریع یون های دوپه کننده، کاربردهای الکتروشیمیایی گوناگونی را برای آنها رقم می زند که از آن جمله می توان: باتری ها، پیل های سوختی، حفاظت از خوردگی و یا حسگرهای شیمیایی را نام برد [۴۱]. مورد اخیر، شامل تشخیص آمپرومتری یون های غیر الکتروفعال در محلول های جاری، حسگر گازی حالت جامد، تله اندازی، اتصال و تثبیت اجزای زیستی، بررسی مستقیم بر همکنش های زیستی، کنترل الکتروشیمیایی نفوذ پذیری غشا، آرایه حسگرهای مبتنی بر فیلم های چند گانه، شناسایی جدید یون ها به

روش پتانسیل سنجی، پیش تغلیظ و برهنه سازی آثار فلزات و رها سازی کنترل شده مواد شیمیایی، است [۴۲].

رشد فیلم های پلیمری در سطح الکتروود می تواند منجر به ایجاد فیلم های هادی و یا غیر هادی شود. این گونه فیلم ها، غالباً بعنوان لایه هایی با نفوذ پذیری انتخابی و یا محافظت کننده بکار می روند و یا از آنها برای تله اندازی فیزیکی مولکول های زیستی استفاده می شود [۴۳]. اصولاً فیلم های پلیمری را می توان با استفاده از یک محلول واجد پلیمر یا منومر، بر سطح الکتروودها تثبیت کرد. روش هایی نظیر قالب گیری، پوشش با چرخش سریع، تبخیر قطره و ترسیب الکتروشیمیایی به هنگام استفاده از محلول پلیمر، بکار می روند. در حالیکه پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی، پلیمریزاسیون با تخلیه پلاسمای فرکانس رادیویی و پلیمریزاسیون درخلاء، روش های مبتنی بر بکارگیری محلول های واجد منومر می باشند [۴۴].

۲-۳-۱- انواع لایه های پلیمری

نظر به اهمیت الکتروودهای اصلاح شده با لایه های پلیمری، مختصری راجع به انواع آنها بحث می شود [۴۵].

۲-۳-۱-۱- پلیمرهای الکتروفعال (پلیمرهای ردوکس)

این پلیمرها واجد گروه های قابل اکسایش- کاهش یا حالت های الکترونی نامستقر هستند. به طوری که هر کدام از محل ها با تبدیل شدن از فرم احیایی به اکسیدی، یا بالعکس می توانند به طور همگن بار را بین مکان های مجاور مبادله نمایند. به این ترتیب، فیلم پلیمری می تواند به عنوان واسطه گر، بار را بین الکتروود و گونه های موجود در داخل محلول مبادله نماید [۴۴]. پیروول استخلاف شده با پورفیرین [۴۶] و ارتوکینون [۴۷] نمونه ای از این دسته اند.

۲-۳-۱-۲- پلیمرهای کوئوردینه کننده

این پلیمرها واجد گروه هایی هستند که قابلیت کوئوردینه کردن یونهای فلزی را دارند و با کمک این پلیمرها می توان یونهای فلزی را در ساختار پلیمر وارد نمود. پلی (۴- وینیل پیریدین) نمونه ای از این دسته است [۴۴].

۲-۳-۱-۳- پلیمرهای تعویض یون

این پلیمرها الکتروفعال بوده و این توانایی را دارند که تعدادی از یونهای مخالف، جبران کننده بار خود را با گونه های یونی دارای رفتار اکسایش- کاهش که در محلول وجود دارند، مبادله کنند. این تبادل از طریق اتصال الکترواستاتیکی^۱ صورت می گیرد که از قواعد کلی تبادل یون پیروی می کند. از این توانایی پلیمرها برای پیش تغلیظ و اندازه گیری گزینشی استفاده می شود. فعالیت ردوکس پلیمرهای تعویض یون از پلیمرهای ردوکس با محل های تثبیت شده، کمی پایدارتر است و انتقال الکترون در آنها به وسیله نفوذ فیزیکی یونهای الکتروفعال صورت می گیرد. نافیون، پلی استایرن و پلی (۴- وینیل پیریدین) نمونه هایی از این دسته اند [۴۴].

۲-۳-۱-۴- پلیمرهای هادی الکترونی

این دسته از پلیمرهای آلی به دلیل داشتن الکترون های π ، شامل ویژگی های الکترونی خاصی نظیر: هدایت الکتریکی بالا، پایین بودن انرژی انتقالات نوری، پایین بودن پتانسیل یونش و الکترون دوستی بالا می باشند و همچنین در اثر دوپه کردن، رسانایی الکتریکی نزدیک به فلزات از خود نشان می دهند به طوری که آنها را فلزات سنتزی هم می نامند [۴۸،۴۹]. این نوع پلیمرها کاربردهای فراوانی در شیمی تجزیه و تهیه انواع حسگرها دارند که توسط محققان متعددی به صورت مقالات مروری گزارش شده است [۴۸،۴۹]. پلیمرهای هادی امکان اصلاح سطح الکترودهای متداول را به جهت ایجاد ویژگی های مورد نظر و جدید

۱-Electrostatic binding

فراهم کرده اند و نیز از آنها در الکتروکاتالیز، ساخت غشاهای جداسازی و کروماتوگرافی استفاده شده است [۵۰]. همچنین این نوع پلیمرها به علت سادگی در تهیه به روش پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی بر روی سطوح الکترودها، از رشد و توسعه چشمگیری برخوردار شده اند [۵۱].

۲-۴- سنتز پلیمرهای هادی

سنتز این پلیمرها به روش های متنوعی مانند روش های شیمیایی و روش های الکتروشیمیایی انجام می شود. اما سنتز الکتروشیمیایی به دلیل سادگی و تکرارپذیری، یک روش عمومی جهت تشکیل پلیمرهای هادی الکتريکی می باشد. این روش معمولاً شامل اکسایش منومرها به شکل کاتیون-رادیکال می باشد که به دنبال آن، جفت شدن این کاتیون-رادیکال ها انجام می شود که تکرار این عمل منجر به تشکیل پلیمر می شود. همچنین از امتیازهای دیگر پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی این است که در دمای اتاق قابل انجام است و ضخامت فیلم با تغییر میزان پتانسیل یا جریان اعمالی قابل کنترل می باشد. رفتار فیلم های پلیمری حاصل می تواند با شرایط پلیمریزاسیون یعنی نوع الکترولیت حامل، حلال، غلظت منومر، پتانسیل یا جریان اعمال شده و مدت زمان اعمال پتانسیل یا جریان، کنترل شود [۵۲].

در روش الکتروشیمیایی، از یک سل شامل الکتروود کار، الکتروود کمکی و الکتروود مرجع استفاده می شود که معمولاً جنس آند به کار رفته، طلا، نیکل، پلاتین، کروم، تیتانیوم و صفحه طلای پوشیده شده با اکسید ایندیم-قلع می باشد [۵۲]. مواد نیم هادی نظیر: سیلیکون n-دوپه شده، گالیم-آرسنید و کادمیوم-سولفید جهت تهیه پلیمر نیز استفاده می گردد [۵۶]. پلی تیوفن، پلی (۱-نفتیل آمین)، پلی آنیلین، پلی کاربازول و دیگر پلیمرها توسط این روش سنتز شده اند [۵۲].

۲-۴-۱- بررسی الکتروشیمیایی پلیمرهای هادی

به علت وجود ساختار سیستم مزدوجی بالای پیوندهای π در پلیمرهای هادی، این نوع پلیمرها در حلال های متداول غیرقابل حل می باشند. از اینرو از روش های معمول که جهت بررسی پلیمرها استفاده

می شود، نمی توان برای بررسی پلیمرهای هادی بهره گرفت. بر این اساس، روش های مطالعه پلیمرهای هادی معمولاً شامل فنون بررسی سطح می باشد و بررسی های الکتروشیمیایی به ویژه، ولتامتری چرخه ای^۱ از اهمیت خاصی برخوردارند [۵۲].

روش های الکتروشیمیایی علاوه بر اینکه روش های جالبی برای سنتز پلیمرهای هادی می باشند، وسیله مناسبی برای بررسی آنها نیز هستند. ولتامتری چرخه ای [۵۳] یک روش ساده و با ارزش برای مطالعه پلیمرهای هادی است. با استفاده از این روش می توان اطلاعات کیفی و کمی به دست آورد. همچنین از این روش برای مطالعه اولیه ترکیباتی که برای اولین بار سنتز شده اند، نیز استفاده می گردد. ولتامتری چرخه ای نشان می دهد که فرآیند اکسایش- کاهش در چه پتانسیلی انجام می شود، پلیمر در چه محدوده ای از پتانسیل پایدارتر است و برگشت پذیری فرآیند الکترودی چه میزان می باشد [۵۳]. ولتاموگرام چرخه ای پلیمرهای هادی می تواند پیچیده باشد که این پدیده نشان دهنده وابستگی رفتار الکتروشیمیایی پلیمر به ماهیت آنیون دوپه کننده است [۵۴]. چرخه تبدیل پلیمرهای خنثی به پلیمرهای دوپه شده را می توان بارها در محلول های غیر آلی تکرار نمود، بدون اینکه تغییری در شکل ولتاموگرام چرخه ای آن حاصل شود [۵۵]. از ولتامتری چرخه ای می توان برای نشان دادن توانایی فیلم پلیمری جهت ذخیره بار و پاسخگویی به پتانسیل اعمالی نیز استفاده کرد. برابری سطح زیر منحنی دماغه های اکسیدی و احیایی در هر چرخه، نشان دهنده برابری بار مبادله شده در فرآیندهای اکسایش و کاهش و در نتیجه نشانگر میزان برگشت پذیری فرآیند الکتروشیمیایی و بازده فرآیند ردوکس می باشد. با این حال، وجود جریان های خازنی زیاد در سرعت روبش های پتانسیل بالا، تعیین مقدار اکسایش (دوپه شدن) را تقریباً ناممکن می سازد [۵۶]. ولی مطالعات تجزیه عنصری و طیف سنجی فوتوالکترون اشعه X می تواند نشان دهنده وقوع تغییرات جزئی در ترکیب فیلم، در طی فرآیند روبش پتانسیل باشد، به گونه ای که مقداری از آنیون دوپه کننده اولیه با مقداری از اکسیژن که می تواند به عنوان دوپه کننده اصلی عمل کند، جایگزین می شود [۵۷،۵۸].

۲-۴-۲- بررسی فرآیند الکتروکاتالیز در سطح الکترودهای اصلاح شده با پلیمرهای هادی

یکی از جالب ترین خواص پلیمرهای هادی، توانایی آنها در کاتالیز نمودن تعدادی از واکنش های الکترودی کند است. لایه نازکی از پلیمر هادی که بر سطح یک الکتروود قرار گرفته، می تواند سینتیک فرآیند الکترودی تعدادی از گونه های محلول را بهبود بخشد. در طی انجام فرآیند الکتروکاتالیز گونه های محلول در سطح الکترودهای اصلاح شده با پلیمرهای هادی، حداقل باید سه فرآیند در واکنش مبادله الکترون مورد توجه قرار گیرد [۴۴]. اولین فرآیند، نفوذ گونه های محلول به منطقه انجام واکنش الکترودی است. این پدیده زمانی که فرآیند الکتروکاتالیز در سطح فیلم پلیمری اتفاق می افتد، پیچیده تر از حالتی است که فقط یک فرآیند الکترودی ساده وجود داشته باشد. از اینرو، نفوذ گونه ها در درون فیلم پلیمری و همچنین بر همکنش های الکترواستاتیکی ممکن بین این گونه ها و فیلم پلیمری باید در نظر گرفته شود.

فرآیند دوم، انتقال الکترون ناهمگن بین الکتروود و لایه پلیمر هادی و انتقال الکترون در درون فیلم است. به طور متداول، این فرآیند همراه با جابجایی یک آنیون جبران کننده بار در درون فیلم، اتفاق می افتد و سرعت این فرآیند به وسیله عوامل مختلفی تعیین می شود. به نظر می رسد که از این میان، هدایت الکتريکی لایه پلیمری و سرعت مبادله الکترون بین زنجیر یا شبکه پلیمر و جابجایی آنیون در درون فیلم پلیمری از اهمیت بیشتری برخوردار باشد. در نهایت یک واکنش شیمیایی (ناهمگن) بین گونه های محلول و پلیمر هادی انجام می گیرد. در نتیجه این فرآیندهای پیچیده، توصیف رفتار سینتیکی و ولتامتری آنها مشکل می باشد. سومین فرآیند، اینکه بعد از نفوذ گونه های محلول به منطقه انجام واکنش، انتقال الکترون در فیلم پلیمری با تبدیل شدن پلیمر از حالت اکسیدی به احیایی و یا بالعکس صورت می گیرد [۴۴].

یکی دیگر از موارد قابل توجه از دیدگاه تئوری و عملی، محل انجام فرآیند الکتروکاتالیز می باشد. اگر سرعت انتقال جرم و سرعت واکنش الکتروشیمیایی سریعتر از انتقال الکترون در پلیمر باشد، با این فرض که نفوذپذیری لایه پلیمری هادی متخلخل باید به اندازه ای باشد که مانع تحرک گونه ها و یون های محلول نگردد، فرآیند الکتروکاتالیز در حد واسط سطح بیرونی الکتروود و سطح درونی لایه پلیمری انجام می شود [۴۴]. اما اگر سرعت فرآیند انتقال بار در درون لایه پلیمر هادی، سریعتر از سرعت انتقال گونه های واکنش

دهنده و تبدیل الکتروشیمیایی آنها باشد، فرآیند الکتروکاتالیزی به احتمال زیاد در حد واسط بیرونی پلیمر و محلول انجام می شود و در نهایت اگر تمام فرآیندهای فوق با سرعت برابر انجام شوند، فرآیند الکتروکاتالیز در پیکره لایه پلیمر هادی انجام می شود [۴۴].

از اینرو، فرآیندهای الکتروکاتالیزی که در سطح الکترودهای واجد پوششی از پلیمرهای هادی انجام می شوند، زمینه تحقیقاتی با رشد بسیار وسیعی را در اختیار قرار می دهد که امروزه منجر به ایجاد کاربردهای جالب توجهی در زمینه الکتروشیمی تجزیه ای شده است [۱]. در این راستا، ماهیت بستر الکترودهای واجد پوششی از پلیمرهای هادی نیز مهم می باشد. امروزه، خمیر کربن با ویژگی های منحصر به فرد به عنوان بستری مناسب برای تثبیت پلیمر های هادی به منظور الکتروکاتالیز فرآیندهای کند مورد توجه است.

۲-۵- روش های تثبیت پلیمر بر سطح الکتروده

تثبیت فیلم های پلیمری بر سطح الکتروده با استفاده از یک محلول واجد پلیمر یا منومر انجام می شود. روش هایی نظیر قالب گیری^۱، پوشش با فرساز^۲، پوشش با چرخش^۳، تبخیر قطره^۴، ترسیب الکتروشیمیایی و اتصال کووالانسی از طریق گروههای عاملی، معمولاً در زمان استفاده از محلول واجد پلیمر به کار می روند. در حالیکه روش های دیگر نظیر، پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی^۵، پلیمریزاسیون حرارتی^۶، پلیمریزاسیون با تخلیه در پلاسمای فرکانس رادیویی^۷، پلیمریزاسیون در خلاء، پلیمریزاسیون با استفاده از پلاسما و پلیمریزاسیون فوتوشیمیایی، مبتنی بر بکارگیری محلول واجد منومر می باشند [۴۴].

^۱ Casting

^۲ Dip coating

^۳ Spin coating

^۴ Droplet evaporation

^۵ Electropolymerization

^۶ Thermal polymerization

^۷ Radio- frequency plasma discharge

۲-۵-۱- پوشش با فرسوزی

در این روش الکتروود در محلول رقیقی از پلیمر در یک حلال آلی فرار چند بار فرو برده می شود، که پس از تبخیر حلال، لایه پلیمری بر سطح الکتروود جذب سطحی شده و تثبیت می گردد [۵۹]. پلیمر ممکن است واجد محل های ردوکس بوده و یا اینکه این مکان ها پس از تشکیل کمپلکس های فلزی [۵] یا ایجاد پیوندهای آمیدی به وجود آیند [۶].

۲-۵-۲- پوشش با تبخیر قطره

در این روش چند میکرولیتر از محلول رقیق یک پلیمر [۶۰،۸] یا کوپلیمر [۶۱،۶۲] را بر سطح الکتروودی با مساحت نسبتاً کوچک قرار می دهند و سپس حلال را تبخیر می کنند. لایه های پلیمری تهیه شده به این روش، ناهموار هستند، مگر اینکه فرآیند تبخیر خیلی آهسته صورت گیرد [۶۰]. مقدار پوشش پلیمر نیز از غلظت محلول پلیمر اصلی و حجم قطره متأثر می شود.

۲-۵-۳- پوشش با چرخش

برای ایجاد پوشش پلیمری با این روش، پلیمر مورد نظر در حلال مخصوصی حل می شود و محلول پلیمر با غلظت معینی وارد دستگاه تابنده می شود و سپس توسط این دستگاه، بر سطح الکتروود پاشیده می شود و در اثر تبخیر حلال، لایه نازکی از پلیمر بر سطح الکتروود تثبیت می شود [۶۳،۶۴].

۲-۵-۴- ترسیب الکتروشیمیایی

در این روش، انحلال پذیری پلیمر به حالت یونی آن بستگی دارد که با اکسایش یا کاهش می تواند تغییر کند. زمانی که پلیمر به حالت نامحلول خود اکسید یا احیا شود، پلیمر بر سطح الکتروود تثبیت می شود. رسوبگیری لایه های پلی (وینیل فروسن) از محلول آن در دی کلرو متان نمونه ای از این فرآیند است [۶۵،۱۰].

۲-۵-۵- پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی

در این روش الکتروود را در محلولی از منومر شناور می کنند و به روش های مختلف شامل: پتانسیواستاتیک^۱، پتانسیودینامیک^۲ و گالوانواستاتیک^۳، منومر اکسید یا احیا می شود. حد واسط های فعال تشکیل شده در سطح الکتروود در اثر الکتروپلیمریزه شدن، فیلم پلیمری را در سطح الکتروود ایجاد می کنند [۶۶].

۲-۵-۶- پلیمریزاسیون با تخلیه در پلاسمای فرکانس رادیویی

در این روش، تشکیل لایه های پلیمری با قرار دادن بخارات منومر در معرض میدان تخلیه پلاسمای فرکانس رادیویی انجام می شود. انرژی تخلیه فرکانس رادیویی ممکن است به منومر آسیب شیمیایی وارد کند و در نتیجه باعث ایجاد گروه های عاملی ناشناخته شود [۶۷].

۲-۵-۷- پلیمریزاسیون در خلاء

در این روش، ابتدا منومر به طور یکنواخت بر روی شیشه پوشیده شده با اکسید قلع- ایندیم^۴ در خلاء و تحت فشار قرار می گیرد. سپس با اعمال پتانسیل ثابت به الکتروود اکسید قلع- ایندیم، پلیمریزاسیون اتفاق می افتد [۵۱].

۲-۶- الکتروود خمیر کربن

معمولاً از موادی که پایداری شیمیایی و فیزیکی قابل قبولی دارند، بعنوان الکتروود یعنی بستری برای انتقال الکترون استفاده می گردد. برای مثال از فلزاتی نظیر طلا، پلاتین، نافلزاتی مانند کربن و یا یک نیمه

^۱Potentiostat

^۲Potentiodynamic

^۳Galvanostat

^۴Indium-tin oxide

رسانا بعنوان بستر بهره گرفته می شود [۶۸]. از جمله الکترودهایی که به طور وسیع در تهیه الکترودهای اصلاح شده بکار گرفته شده است، الکترودهای خمیر کربن می باشد. کوشش های اولیه در ساخت الکترودهای خمیر کربن به منظور تهیه یک الکترودهای قطره ای کربن برای افزایش دامنه پتانسیل اکسایش انجام پذیرفت، ولی مشخص گردید که کربن قطره ای هیچگونه کاربرد عملی ندارد. از آن پس بررسی ها متوجه امکان بکارگیری الکترودهای خمیر کربن مانند سایر الکترودهای جامد در الکتروشیمی تجزیه ای گردیده است [۶۹].

معرفی اولین الکترودهای خمیر کربن را به آدامز^۱ نسبت می دهند [۷۰]. این الکترودها از نظر ساختمانی شامل یک لوله تفلونی، شیشه ای یا کوارتزی با قطرهای متفاوت و نگهدارنده های الکترودی مخصوص می باشد که درون آن پلاتین، مس یا گرافیت جهت اتصال الکتریکی، قرار گرفته و یک سمت این لوله از خمیر کربن پر می شود. الکترودهای خمیر کربن از مخلوط پودر گرافیت با انواع ترکیبات آلی غیر محلول در آب (مایعات خمیر کننده) تهیه می شوند. دامنه وسیعی از مایعات خمیر کننده وجود دارند، اما در عمل به دلیل وجود محدودیت هایی نظیر فراریت کم، خلوص بالا و اقتصادی بودن، تعداد آنها محدود می گردد که شامل نوجول^۲ (روغن معدنی) [۷۱،۷۲]، روغن پارافین [۷۰-۷۳]، روغن سیلیکون [۷۱،۷۲] و برموفتالین [۶۶] می باشند. البته از نوجول بیشتر استفاده می شود، زیرا تعدادی از محققین نشان داده اند که این ترکیب دارای بسیاری از ویژگی های مورد نیاز برای حصول شرایط بهینه جهت رفتار الکتروشیمیایی ترکیبات می باشد [۷۲،۷۴].

الکترودهای خمیر کربن همانند الکترودهای جامد، می تواند برای مطالعه فرآیندهای الکترودی نیز استفاده شود [۷۵،۷۶]. اخیراً به دلیل اینکه می توان با وارد نمودن مستقیم یک گونه شیمیایی یا بیولوژیکی مناسب به درون پیکره خمیر کربن، به راحتی آن را به منظور استفاده در فنون تجزیه ای اصلاح نمود و همچنین به علت داشتن خواص بی نظیری از قبیل جریان باقیمانده کم، دامنه پتانسیل آندی مطلوب [۶۹]، راحتی تجدید سطح الکترودها و ارزانی قیمت مورد توجه الکتروشیمیادانها قرار گرفته است [۷۶].

^۱ Adams

^۲ Nujol

۲-۶-۱- الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده شیمیایی

برای اصلاح شیمیایی الکترودهای خمیر کربن علاوه بر سه روش پیوند کووالانسی، جذب سطحی و پوشش فیزیکی گونه اصلاحگر بر سطح الکترودها، می توان گونه اصلاحگر را که شامل ترکیبات آلی، معدنی و آلی-فلزی مختلف می باشد، به درون توده خمیر کربن وارد نمود. یعنی با مخلوط نمودن پودر گرافیت، اصلاحگر و حلال و سائیدن مخلوط تا تبخیر شدن حلال، مخلوط همگنی از پودر گرافیت، روغن و اصلاحگر به دست آورد [۷۷]. استفاده از ترکیباتی نظیر خاک رس [۷۸]، جلبک [۷۹] و بافت های گیاهی [۸۰] نیز به عنوان اصلاحگر در اصلاح خمیر کربن گزارش گردید. همچنین از خمیر کربن حاوی آنزیم هم به عنوان زیست حسگر استفاده شد [۸۱].

اخیراً نیز گزارش هایی مبنی بر اصلاح الکترودهای خمیر کربن با منومرهای مناسب به منظور تهیه پلیمر در سطح این الکترودها با اهداف متفاوت از جمله پیش تغلیظ فلزات، ارائه گردید [۸۲، ۸۳]. در مجموع، الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده دارای مزایایی نظیر: سطح قابل تجدید، کنترل ساده غلظت اصلاحگر، تکرارپذیری خوب، تهیه آسان، جریان زمینه کم و قیمت ارزان، می باشد. در عین حال یکی از مشکلات بزرگ الکترودهای خمیر کربن، تمایل به حل شدن در محلول های حاوی مقدار قابل توجه از حلال آلی می باشد.

۲-۷- سورفاکتانت

سورفاکتانت^۱ ها ترکیبات آلی هستند که شامل دو گروه آب گریز^۲ (در قسمت دم) و آبدوست^۳ (در قسمت سر) هستند، بنابراین، در حلال های آلی و آب حل می شوند. به علت حضور یا عدم حضور بار الکتریکی در قسمت آبدوستی آنها به سورفاکتانت های غیر یونی و یونی تقسیم بندی می شوند [۸۵، ۸۰].

^۱ Surfactant

^۲ Hydrophob

^۳ Hydrophil