

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



پایان نامه دوره دکتری در رشته شیمی تجزیه گرایش الکتروشیمی

موضوع:

الکترودهای اصلاح شده بر پایه مواد پلیمری و زئولیتی و کاربرد آنها
برای الکتروکاتالیز برخی فرایندهای ردوکس مهم نظیر اکسایش متانل
و احیای هیدروژن پراکسید

استاد راهنما:

دکتر رضا اوجانی

استاد مشاور:

دکتر جهانبخش رئوف

نام دانشجو:

شهلا فتحی

بهمن ماه ۱۳۸۸

چکیده:

در این کار تحقیقاتی، دو نوع از الکترودهای اصلاح شده پلیمری و الکترودهای اصلاح شده ژئولیتی مورد مطالعه قرار گرفته و از آنها برای اهداف الکتروکاتالیزی استفاده شد. در ابتدا با استفاده از الکترودهای خمیر کربن واجد منومر ارتو-آمینوفنل به روش ولتامتری چرخه ای، الکترودی واجد پلی(ارتو-آمینوفنل) تهیه گردید. با شناور نمودن این الکترودها در محلولی از نیکل نترات، یونهای نیکل (II) بر اساس برهمکنش کئوردینانسی با گروههای آمین موجود در پلیمر، در ساختار پلیمر توزیع شدند. در ادامه ضمن بررسی رفتار الکتروشیمیایی این الکترودها پلیمری واجد نیکل در محیط بازی، از آن برای الکتروکاتالیز فرایند اکسایش چند کربوهیدرات و همچنین متانل استفاده گردید.

در بخش بعدی، الکتروپلیمریزاسیون در سطح الکترودهای خمیر کربن ساده و در محلول اسیدی واجد منومر و سدیم دودسیل سولفات (SDS) به عنوان یک سورفاکتانت آنیونی انجام شد. حضور SDS در محلول نه تنها موجب تسریع فرایند الکتروپلیمریزاسیون می شود، بلکه پلیمر تهیه شده در حضور SDS دارای ویژگیهای جالب توجهی نظیر هدایت الکتریکی و سطح مؤثر بیشتر نسبت به پلیمر تهیه شده در شرایط برابر اما در غیاب SDS می باشد. در ادامه از پلیمر تهیه شده در حضور SDS برای وارد کردن یونهای نیکل (II) در پیکره پلیمری و اهداف الکتروکاتالیزی استفاده گردید. نتایج حاکی از برتری چشمگیر پلیمر تهیه شده در حضور SDS نسبت به پلیمر تهیه شده در غیاب SDS برای الکتروکاتالیز فرایند اکسایش متانل و کربوهیدراتها میباشد.

همچنین یونهای نیکل (II) از طریق مبادله کاتیون، وارد ساختار ژئولیت NaY گردید و ژئولیت NiY حاصل برای تهیه الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده بکار رفت. در ادامه ضمن بررسی رفتار الکترودها اصلاح شده با ژئولیت واجد نیکل (II)، از آن برای الکتروکاتالیز فرایند اکسایش متانل در محیط بازی استفاده شد. سپس ترکیب میان حفره MCM-41 سنتز شد و سطح داخلی حفرات آن با استفاده از روشهای شیمیایی موجود در مقالات آمین دار گردید. همچنین از طیف بینی پراش اشعه X، XRD، برای تأیید ساختار این ترکیب استفاده شد. الکترودهای خمیر کربن واجد MCM-41 آمین دار در محیط اسیدی توانایی زیادی در پیش تغلیظ آنیونهای نظیر فری سیانید را دارد

که علت آن برهمکنشهای الکترواستاتیک با گروههای آمینی پروتونه شده می باشد. پس از مطالعه عوامل مؤثر بر مقدار فری سیانید پیش تغلیظ شده، از الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با MCM-41 آمین دار برای اندازه گیری ولتامتری فری سیانید در محلول آبی استفاده گردید. در پایان ضمن بررسی رفتار الکتروشیمیایی فری سیانید دوپه شده در داخل MCM-41 آمین دار، قابلیت این الکتروود در الکتروکاتالیز فرایند احیای هیدروژن پراکسید مطالعه شد.

واژه های کلیدی:

الکتروود اصلاح شده، پلی(ارتو-آمینوفنل)، یونهای نیکل (II)، الکتروکاتالیز، سدیم دودسیل سولفات، ژئولیت Y، MCM-41، هیدروژن پراکسید، فری سیانید.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
۱.....	فصل اول: مقدمه
۶.....	فصل دوم: مروری بر منابع علمی
۷.....	۱-۲- الکترودهای اصلاح شده.....
۹.....	۲-۲- روشهای تثبیت پلیمر بر سطح الکتروود.....
۱۰.....	۳-۲- کاربرد الکترودهای اصلاح شده پلیمری.....
۱۰.....	۴-۲- الکتروکاتالیز با استفاده از الکترودهای اصلاح شده پلیمری.....
۱۱.....	۱-۴-۲- الکتروکاتالیز در سطح الکترودهای پلیمری عامل دار نشده.....
۱۲.....	۱-۱-۴-۲- الکتروکاتالیز فرایند ردوکس مواد آلی.....
۱۲.....	۲-۱-۴-۲- الکتروکاتالیز فرایند ردوکس یونهای معدنی.....
۱۳.....	۲-۴-۲- الکتروکاتالیز در سطح الکترودهای پلیمری عامل دار شده.....
۱۳.....	۱-۲-۴-۲- الکتروکاتالیز بر سطح پلیمر های اصلاح شده با فلزات پخش شده.....
۱۴.....	۲-۲-۴-۲- الکتروکاتالیز توسط پلیمر دوپه شده با هترو پلی آنیونها.....
۱۵.....	۳-۲-۴-۲- الکتروکاتالیز توسط پلیمر دوپه شده با کمپلکس های فلزی مختلف.....
۱۶.....	۵-۲- الکتروپلیمریزاسیون ارتو-آمینو فنل.....
۱۹.....	۶-۲- مواد متخلخل.....
۱۹.....	۱-۶-۲- زئولیت.....
۲۱.....	۱-۱-۶-۲- الکترودهای اصلاح شده با زئولیت.....
۲۴.....	۲-۶-۲- سیلیکای میان حفره.....
۲۵.....	۱-۲-۶-۲- مکانیسم سنتز ترکیبات میان حفره سیلیکاتی.....

۲۶-۲-۶-۲-ویژگی ها و کاربردهای ترکیبات میان حفره سیلیکاتی.....	۲۷
فصل سوم: بخش تجربی.....	۳۰
۱-۳- مواد شیمیایی.....	۳۱
۲-۳- وسایل و تجهیزات.....	۳۲
۳-۳- محلولها و بافرهای مورد استفاده برای تثبیت pH.....	۳۳
۴-۳- الکترودها.....	۳۳
۵-۳- تهیه زئولیت NaY.....	۳۵
۶-۳- تهیه NiY از زئولیت NaY.....	۳۵
۷-۳- تهیه MCM-۴۱ و MCM-۴۱(m).....	۳۵
فصل چهارم: تهیه الکترو د خمیر کربن اصلاح شده با پلی (ارتو-آمینو فنل) واجد نیکل (Ni/POAP/MCPE) و	
بررسی رفتار الکتروشیمیایی آن.....	۳۷
۱-۴- کلیات.....	۳۸
۲-۴- تهیه پلی (ارتو-آمینو فنل) در سطح OAP-MCPE.....	۳۸
۳-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی POAP-MCPE.....	۳۸
۴-۴- تهیه و بررسی رفتار الکتروشیمیایی Ni/POAP/MCPE.....	۴۰
۵-۴- مطالعه اثر افزایش زمان پیش تغلیظ بر رفتار الکتروشیمیایی Ni/POAP/MCPE.....	۴۳
۶-۴- بررسی ساختار سطحی الکترودهای اصلاح شده توسط SEM.....	۴۵
۷-۴- نتیجه گیری.....	۴۶
فصل پنجم: الکتروکاتالیز فرایند اکسایش کربوهیدراتها و متانل در سطح Ni/POAP/MCPE.....	۴۷
۱-۵- کلیات.....	۴۸
۲-۵- الکتروکاتالیز فرایند اکسایش گلوکز و سایر کربوهیدراتها.....	۴۸

۵-۳- بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل بر فرایند الکتروکاتالیز گلوکز.....	۵۰
۵-۴- مطالعه فرایند الکتروکاتالیز گلوکز در سطح Ni/POAP/MCPE با استفاده از روش کروئوآمپرومتری با پله پتانسیل دوگانه.....	۵۲
۵-۵- بهره برداری تجزیه ای از فرایند الکتروکاتالیز.....	۵۴
۵-۵-۱- اندازه گیری گلوکز در نمونه حقیقی به کمک روش پیشنهادی.....	۵۸
۵-۶- الکتروکاتالیز فرایند اکسایش متانل در سطح Ni/POAP/MCPE.....	۵۹
۵-۷- مطالعه کروئوآمپرومتری فرایند الکتروکاتالیز متانل و محاسبه ثابت سرعت کاتالیزی.....	۶۳
۵-۸- نتیجه گیری.....	۶۴
فصل ششم: تهیه الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با POAP واجد SDS و نیکل (Ni/SDS-POAP/CPE) و بررسی رفتار الکتروشیمیایی آن	
۶-۱- کلیات.....	۶۵
۶-۲- بررسی الکتروپلیمریزاسیون OAP در حضور SDS.....	۶۶
۶-۳- تأثیر غلظت SDS بر سرعت الکتروپلیمریزاسیون.....	۶۷
۶-۴- مطالعه رفتار الکتروشیمیایی SDS-POAP/CPE.....	۶۸
۶-۵- تهیه و بررسی رفتار الکتروشیمیایی Ni/SDS-POAP/CPE.....	۷۲
۶-۶- نتیجه گیری.....	۷۳
فصل هفتم: الکتروکاتالیز فرایند اکسایش متانل، اتیلن گلیکول و کربوهیدراتها در سطح Ni/SDS-POAP/CPE	
۷-۱- کلیات.....	۷۴
۷-۲- الکتروکاتالیز اکسایش متانل در سطح Ni/SDS-POAP/CPE.....	۷۵
۷-۲-۱- اثر ضخامت پلیمر.....	۷۶

- ۷-۳- الکتروکاتالیز اکسایش اتیلن گلیکول و مقایسه آن با متانل..... ۷۷
- ۷-۴- مطالعه کرونوآمپرومتری فرایند الکتروکاتالیز متانل و اتیلن گلیکول و محاسبه ثابت سرعت کاتالیزی..... ۷۹
- ۷-۵- پایداری Ni/SDS-POAP/CPE..... ۸۰
- ۷-۶- الکتروکاتالیز اکسایش کربو هیدراتها در سطح Ni/SDS-POAP/CPE..... ۸۱
- ۷-۶-۱- بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل بر فرایند الکتروکاتالیز اکسایش کربو هیدراتها در سطح Ni/SDS-POAP/CPE..... ۸۶
- ۷-۶-۲- مطالعه کرونوآمپرومتری فرایند الکتروکاتالیز اکسایش کربو هیدراتها در سطح Ni/SDS-POAP/CPE و محاسبه ثابت سرعت کاتالیزی..... ۸۷
- ۷-۷- نتیجه گیری..... ۸۹
- فصل هشتم: تهیه و بررسی رفتار الکترو شیمیایی الکتروکاتالیز اکسایش کربن اصلاح شده با زئولیت Y، واجد یون نیکل و کاربرد آن برای الکتروکاتالیز فرایند اکسایش متانل..... ۹۰**
- ۸-۱- کلیات..... ۹۱
- ۸-۲- بررسی طیف FTIR و الگوی XRD زئولیت Y..... ۹۱
- ۸-۳- تهیه الکترودهای NiY/CPE و Ni-NiY/CPE و بررسی رفتار الکتروشیمیایی آنها..... ۹۲
- ۸-۴- بررسی الکتروکاتالیز فرایند اکسایش متانل در سطح الکترودهای مختلف..... ۹۴
- ۸-۴-۱- بررسی الکتروکاتالیز فرایند اکسایش متانل در سطح NiY/CPE و Ni-NiY/CPE..... ۹۴
- ۸-۴-۲- بررسی الکتروکاتالیز فرایند اکسایش متانل در سطح Ni/CPE و Ni-NaY/CPE..... ۹۶
- ۸-۵- بررسی تأثیر نسبت پودر گرافیت : NiY در Ni-NiY/CPE بر جریان الکتروکاتالیزی..... ۹۷
- ۸-۶- بررسی اثر غلظت متانل..... ۹۸
- ۸-۷- مطالعه کرونوآمپرومتری فرایند الکتروکاتالیز اکسایش متانل در سطح Ni-NiY/CPE و محاسبه ثابت سرعت کاتالیزی..... ۹۹
- ۸-۸- مطالعه پایداری Ni-NiY/CPE..... ۱۰۱

۹-۸- نتیجه گیری	۱۰۲
فصل نهم: بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با MCM-۴۱ آمین دار واجد فری سیانید و کاربرد آن برای الکتروکاتالیز فرایند احیای هیدروژن پراکسید.....	۱۰۳
۹-۱- کلیات	۱۰۴
۹-۲- بررسی الگوی XRD MCM-۴۱ و MCM-۴۱ آمین دار	۱۰۴
۹-۳- مقایسه میزان پیش تغلیظ فری سیانید پتاسیم توسط الکترودهای مختلف	۱۰۶
۹-۴- بهره برداری تجزیه ای از فرایند پیش تغلیظ فری سیانید	۱۰۸
۹-۵- بررسی رفتار الکتروشیمیایی خمیر کربن اصلاح شده با MCM-۴۱(m) واجد فری سیانید (FCN/MCM-۴۱(m)/CPE) ...	۱۱۱
۹-۵-۱- بررسی اثر pH	۱۱۱
۹-۵-۲- بررسی اثر سرعت روبش پتانسیل	۱۱۲
۹-۶- الکتروکاتالیز فرایند احیای هیدروژن پراکسید در سطح FCN/MCM-۴۱(m)/CPE	۱۱۳
۹-۶-۱- بررسی اثر pH بر فرایند الکتروکاتالیز	۱۱۵
۹-۶-۲- بررسی اثر غلظت هیدروژن پراکسید	۱۱۵
۹-۷- اندازه گیری هیدروژن پراکسید در نمونه حقیقی به کمک روش پیشنهادی.....	۱۱۹
۹-۷-۱- روش استاندارد برای اندازه گیری H ₂ O ₂ در نمونه اکسیدان.....	۱۱۹
۹-۷-۲- اندازه گیری H ₂ O ₂ در نمونه اکسیدان در سطح FCN/MCM-۴۱(m)/CPE	۱۱۹
۹-۷-۳- مقایسه آماری نتایج روش پیشنهادی و روش استاندارد.....	۱۲۰
۹-۸- پایداری الکتروود اصلاح شده	۱۲۱
۹-۹- نتیجه گیری	۱۲۱
فصل دهم: نتیجه گیری نهایی	۱۲۴

۱۲۸.....	پیشنهادات
۱۲۹.....	منابع
۱۳۶.....	مقالات چاپ شده در مجلات علمی
۱۳۷.....	مقالات ارائه شده در سمینارهای داخلی و بین المللی
۱۳۸.....	چکیده انگلیسی

فهرست شکلها

عنوان	صفحه
شکل ۲-۱- ساختار الف) ۲- آمینو فنوکسازین ۳-ان (APZ) و ب) واحدهای فنوکسازین	۱۷.....
شکل ۲-۲- مکانیسم اکسایش الکتروشیمیایی ارتو-آمینوفنل در محلول اسیدی	۱۸.....
شکل ۲-۳- ساختارهای حلقه باز احتمالی برای پلی (ارتو-آمینوفنل)	۱۸.....
شکل ۲-۴- فرایند ردوکس پلی (ارتو-آمینوفنل)	۱۹.....
شکل ۲-۵- نمایش ساختار دو بعدی و سه بعدی ژئولیت ها	۲۰.....
شکل ۲-۶- ساختار برخی ژئولیت های متداول	۲۱.....
شکل ۲-۷- ساختار سه فاز اصلی سیلیکای میان حفره: الف) لایه ای، ب) مکعبی و ج) شش ضلعی	۲۴.....
شکل ۲-۸- توالی فازها در سیستم دوتایی آب- سورفاکتانت	۲۵.....
شکل ۲-۹- گونه های سیلیکاتی که توسط ^{29}Si NMR در محلول آبی قلیایی شناخته شدند	۲۶.....
شکل ۲-۱۰- نمایش شماتیک مکانیسم LCT از دو مسیر	۲۷.....
شکل ۴-۱- ولتاموگرامهای چرخه ای متوالی الکتروکود OAP-MCPE در محلول HClO_4 ۰/۵ M	۳۹.....
شکل ۴-۲- ولتاموگرام چرخه ای POAP-MCPE، (a) بلافاصله، (b) بعد از ۱/۵ ساعت در محلول HClO_4 ۰/۵ M و (c) در محلول NaOH ۰/۱ M	۳۹.....
شکل ۴-۳- ولتاموگرامهای چرخه ای متوالی الکتروکود Ni/POAP/MCPE در محلول NaOH ۰/۱ M	۴۱.....
شکل ۴-۴- ولتاموگرامهای چرخه ای Ni/POAP/MCPE در محلول NaOH ۰/۱ M با سرعتهای روبش پتانسیل مختلف	۴۲.....
شکل ۴-۵- نمودار تغییرات E_p بر حسب $\log v$ ، استخراج شده از ولتاموگرامهای چرخه ای نموده شده در شکل ۴-۵	۴۳.....
شکل ۴-۶- ولتاموگرامهای چرخه ای متوالی Ni/POAP/MCPE در محلول NaOH ۰/۱ M	۴۳.....
شکل ۴-۷- ولتاموگرامهای چرخه ای Ni/POAP/MCPE در محلول NaOH ۰/۱ M با سرعتهای روبش پتانسیل مختلف	۴۵.....
شکل ۴-۸- تصویر SEM با بزرگنمایی ۱۰۰۰ برابر از الکترودهای الف) POAP/MCPE و ب) Ni/POAP/MCPE	۴۶.....

- شکل ۵-۱- پاسخ الکتروشیمیایی POAP/MCPE در محلول 0.1 M NaOH (a) در غیاب گلوکز و (b) در حضور 0.4 mM گلوکز ۴۹
- شکل ۵-۲- پاسخ الکتروشیمیایی Ni/POAP/MCPE در (a) غیاب کربوهیدرات و (b) در حضور 0.4 mM از (الف) مالتوز، (ب) لاکتوز و (ج) ساکارز ۵۰
- شکل ۵-۳- ولتاموگرامهای چرخه ای Ni/POAP/MCPE در حضور 0.5 mM گلوکز در محلول 0.1 M NaOH با سرعتهای روبش پتانسیل مختلف ۵۱
- شکل ۵-۴- کرونوآمپرومتری با پله پتانسیل دو گانه برای Ni/POAP/MCPE در غیاب و حضور گلوکز ۵۳
- شکل ۵-۵- ولتاموگرامهای چرخه ای Ni/POAP/MCPE در محلول 0.1 M NaOH واجد گلوکز با غلظتهای مختلف ۵۵
- شکل ۵-۶- (الف) پاسخ آمپرومتری هیدرودینامیک Ni/POAP/MCPE با افزایش متوالی حجم های $10\text{ }\mu\text{L}$ از محلول 5 mM گلوکز به 10 ml محلول 0.1 M NaOH ۵۶
- شکل ۵-۷- ولتاموگرامهای چرخه ای Ni/POAP/MCPE در 0.1 M NaOH واجد سرم قندی با افزایش استانداردهای مختلف ۵۸
- شکل ۵-۸- پاسخ الکتروشیمیایی (الف) Ni/POAP/MCPE و (ب) POAP/MCPE (a) در غیاب و (b) در حضور متانل ۵۹
- شکل ۵-۹- ولتاموگرامهای چرخه ای Ni/POAP/MCPE در محلول 0.1 M NaOH واجد متانل با غلظتهای مختلف ۶۱
- شکل ۵-۱۰- نمایش طرح گونه مکانیسم الکتروکاتالیز اکسایش متانل در سطح Ni/POAP/MCPE ۶۱
- شکل ۵-۱۱- ولتاموگرامهای چرخه ای Ni/POAP/MCPE در حضور 0.45 M متانل در محلول 0.1 M NaOH با سرعتهای روبش پتانسیل مختلف ۶۲
- شکل ۵-۱۲- کرونوآمپرومتری با پله پتانسیل دو گانه برای Ni/POAP/MCPE در غیاب و حضور متانل ۶۳
- شکل ۶-۱- ولتاموگرامهای چرخه ای متوالی الکتروکاتالیز کربن ساده در محلول 5 mM OAP و 0.5 M HClO_4 (الف) در حضور 5 mM SDS و (ب) در غیاب SDS ۶۷

- شکل ۶-۲- مقدار جریان دماغه آندی ایجاد شده در پتانسیل 350mV در نهمین چرخه الکتروپلیمریزاسیون بر حسب لگاریتم غلظت SDS..... ۶۸
- شکل ۶-۳- ولتاموگرام چرخه ای SDS-POAP/CPE، (a) بلافاصله، (b) بعد از ۱ ساعت در محلول $40/5\text{ M HClO}_4$ ۶۹
- شکل ۶-۴- ولتاموگرام های چرخه ای (a) CPE، (b) POAP/CPE و (c) SDS-POAP/CPE در محلول 5 mM فروسیانید پتاسیم و $0/1\text{ M KCl}$ ۷۰
- شکل ۶-۵- نمودارهای کنترل به دست آمده از کرونوآمپروگرامهای اکسایش فروسیانید در محلول و $0/1\text{ M KCl}$ در سطح (a) POAP/CPE و (b) SDS-POAP/CPE..... ۷۱
- شکل ۶-۶- پاسخ الکتروشیمیایی (a) SDS-POAP/CPE و (b) Ni/SDS-POAP/CPE در محلول $0/1\text{ M NaOH}$ ۷۲
- شکل ۷-۱- ولتاموگرامهای چرخه ای (الف) Ni/POAP/CPE و (ب) Ni/SDS-POAP/CPE تهیه شده با 40 چرخه الکتروپلیمریزاسیون (a) در غیاب متانل و (b) در حضور $0/1\text{ M}$ متانل..... ۷۵
- شکل ۷-۲- مقایسه مقدار جریان اکسایش متانل در سطح الکترودهای مختلف..... ۷۶
- شکل ۷-۳- نمودار درصد کاهش جریان دماغه اکسایش متانل بعد از 20 چرخه متوالی در سطح Ni/SDS-POAP/CPE..... ۷۷
- شکل ۷-۴- ولتاموگرامهای چرخه ای Ni/SDS-POAP/CPE در محلول $0/1\text{ M NaOH}$. واجد اتیلن گلیکول با غلظتهای مختلف..... ۷۸
- شکل ۷-۵- کرونوآمپرومتری با پله پتانسیل دو گانه برای Ni/SDS-POAP/CPE در غیاب و حضور متانل..... ۸۰
- شکل ۷-۶- کرونوآمپروگرام با مدت زمان طولانی در سطح Ni/SDS-POAP/CPE در محلول $0/1\text{ M}$ متانل..... ۸۱
- شکل ۷-۷- ولتاموگرامهای چرخه ای (الف) Ni/SDS-POAP/CPE و (ب) Ni/POAP/CPE تهیه شده با 20 چرخه الکتروپلیمریزاسیون (a) در غیاب و (b) در حضور 2 mM گلوکز..... ۸۲
- شکل ۷-۸- ولتاموگرامهای چرخه ای Ni/SDS-POAP/CPE در محلول $0/1\text{ M NaOH}$. واجد گلوکز با غلظتهای مختلف..... ۸۳
- شکل ۷-۹- نمودار تغییرات اختلاف شدت جریان دماغه آندی در غیاب و حضور گلوکز بر حسب غلظت گلوکز در سطح (a) Ni/POAP/CPE و (b) Ni/SDS-POAP/CPE..... ۸۴

- شکل ۷-۱۰- پاسخ الکتروشیمیایی Ni/SDS-POAP/CPE در (a) غیاب کربوهیدرات و (b) در حضور ۲ mM از (الف) مالتوز، (ب) لاکتوز و (ج) ساکارز ۸۴
- شکل ۷-۱۱- ولتاموگرامهای چرخه ای Ni/SDS-POAP/CPE در حضور ۲ mM گلوکز در محلول ۰/۱ M NaOH با سرعتهای روبش پتانسیل مختلف ۸۶
- شکل ۷-۱۲- (الف) کرونوآمپرومتری با پله پتانسیل دو گانه برای Ni/SDS-POAP/CPE در (a) غیاب و حضور گلوکز ۸۸
- شکل ۸-۱- طیف مادون قرمز زئولیت NaY ۹۱
- شکل ۸-۲- الگوی XRD زئولیت NaY ۹۲
- شکل ۸-۳- ولتاموگرامهای چرخه ای NiY/CPE در محلول ۰/۱ M NaOH در چرخه های مختلف ۹۳
- شکل ۸-۴- ولتاموگرامهای چرخه ای Ni-NiY/CPE در محلول ۰/۱ M NaOH در چرخه های مختلف ۹۴
- شکل ۸-۵- ولتاموگرامهای چرخه ای (الف) NiY/CPE و (ب) Ni-NiY/CPE تهیه شده با نسبت ۱:۶ از گرافیت: زئولیت NiY (a) در غیاب متانل و (b) در حضور ۰/۱ M متانل ۹۵
- شکل ۸-۶- ولتاموگرامهای چرخه ای (الف) Ni/CPE و (ب) Ni-NaY/CPE تهیه شده با نسبت ۱:۶ از گرافیت: زئولیت NaY (a) در غیاب متانل و (b) در حضور ۰/۱ M متانل ۹۶
- شکل ۸-۷- نمایش طرح گونه مکانیسم الکتروکاتالیز اکسایش متانل در سطح Ni-NiY/CPE ۹۷
- شکل ۸-۸- ولتاموگرامهای چرخه ای Ni-NiY/CPE تهیه شده با نسبت ۱:۳ از گرافیت: زئولیت NiY (a) در غیاب متانل و (b) در حضور ۰/۱ M متانل ۹۸
- شکل ۸-۹- (الف) ولتاموگرامهای چرخه ای Ni-NiY/CPE در محلول ۰/۱ M NaOH. واجد متانل با غلظتهای مختلف ۹۹
- شکل ۸-۱۰- (الف) کرونوآمپرومتری با پله پتانسیل دو گانه برای Ni-NiY/CPE در (a) غیاب و حضور متانل ۱۰۰
- شکل ۸-۱۱- (الف) ولتاموگرامهای چرخه ای متوالی Ni-NiY/CPE در حضور ۰/۱ M متانل در محلول ۰/۱ M NaOH ۱۰۱
- شکل ۹-۱- نمایش طرح گونه ساختار MCM-۴۱ (m) و MCM-۴۱ (a) ۱۰۵
- شکل ۹-۲- الگوهای XRD: MCM-۴۱ (a) و MCM-۴۱ (b) ۱۰۵

- شکل ۳-۹- ولتاموگرامهای چرخه ای فری سیانید پیش تغلیظ شده به مدت یک ساعت روی CPE (a)، MCM-۴۱/CPE (b) و MCM-۴۱(m)/CPE (c)..... ۱۰۶
- شکل ۴-۹- ولتاموگرامهای پالس تفاضلی MCM-۴۱(m)/CPE بعد از ۱۵ دقیقه پیش تغلیظ مدار باز در محلول $10 \mu\text{M}$ فری سیانید بدون مرحله پروتوناسیون و (b) با انجام پروتوناسیون..... ۱۰۷
- شکل ۵-۹- تغییرات پاسخ ولتامتری پالس تفاضلی بدست آمده در سطح MCM-۴۱(m)/CPE برای آنالیز محلول $10 \mu\text{M}$ فری سیانید پتاسیم بر حسب زمانهای متفاوت پروتوناسیون..... ۱۰۸
- شکل ۶-۹- تغییرات پاسخ ولتامتری پالس تفاضلی بدست آمده در سطح MCM-۴۱(m)/CPE برای آنالیز محلول $10 \mu\text{M}$ فری سیانید پتاسیم بر حسب زمانهای متفاوت پیش تغلیظ..... ۱۰۹
- شکل ۷-۹- تغییرات پاسخ ولتامتری پالس تفاضلی بدست آمده در سطح MCM-۴۱(m)/CPE برای آنالیز محلول $10 \mu\text{M}$ فری سیانید پتاسیم بر حسب سرعتهای روبش پتانسیل متفاوت..... ۱۱۰
- شکل ۸-۹- ولتاموگرامهای پالس تفاضلی MCM-۴۱(m)/CPE در محلول 1 M HCl پس از ۱۵ دقیقه پیش تغلیظ در محلول فری سیانید با غلظتهای مختلف..... ۱۱۱
- شکل ۹-۹- ولتاموگرامهای چرخه ای FCN/MCM-۴۱(m)/CPE در pH های مختلف..... ۱۱۲
- شکل ۱۰-۹- ولتاموگرامهای چرخه ای FCN/MCM-۴۱(m)/CPE در محلول 1 M HCl با سرعتهای روبش پتانسیل مختلف..... ۱۱۳
- شکل ۱۱-۹- پاسخ الکتروشیمیایی MCM-۴۱(m)/CPE در محلول 1 M HCl (a) در غیاب H_2O_2 و (b) در حضور $30 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ ۱۱۴
- شکل ۱۲-۹- ولتاموگرامهای چرخه ای FCN/MCM-۴۱(m)/CPE در حضور $30 \text{ mM H}_2\text{O}_2$ در pH های مختلف..... ۱۱۵
- شکل ۱۳-۹- ولتاموگرامهای چرخه ای FCN/MCM-۴۱(m)/CPE در محلول 1 M HCl واجد H_2O_2 با غلظتهای مختلف..... ۱۱۶
- شکل ۱۴-۹- پاسخ آمپرومتری FCN/MCM-۴۱(m)/CPE با افزایش متوالی حجم های $20 \mu\text{L}$ از محلول $0.04 \text{ M H}_2\text{O}_2$ به 10 ml محلول 0.1 M HCl ۱۱۷
- شکل ۱۵-۹- نمودار تغییرات شدت جریان الکتروکاتالیزی بر حسب غلظت H_2O_2 ۱۱۸

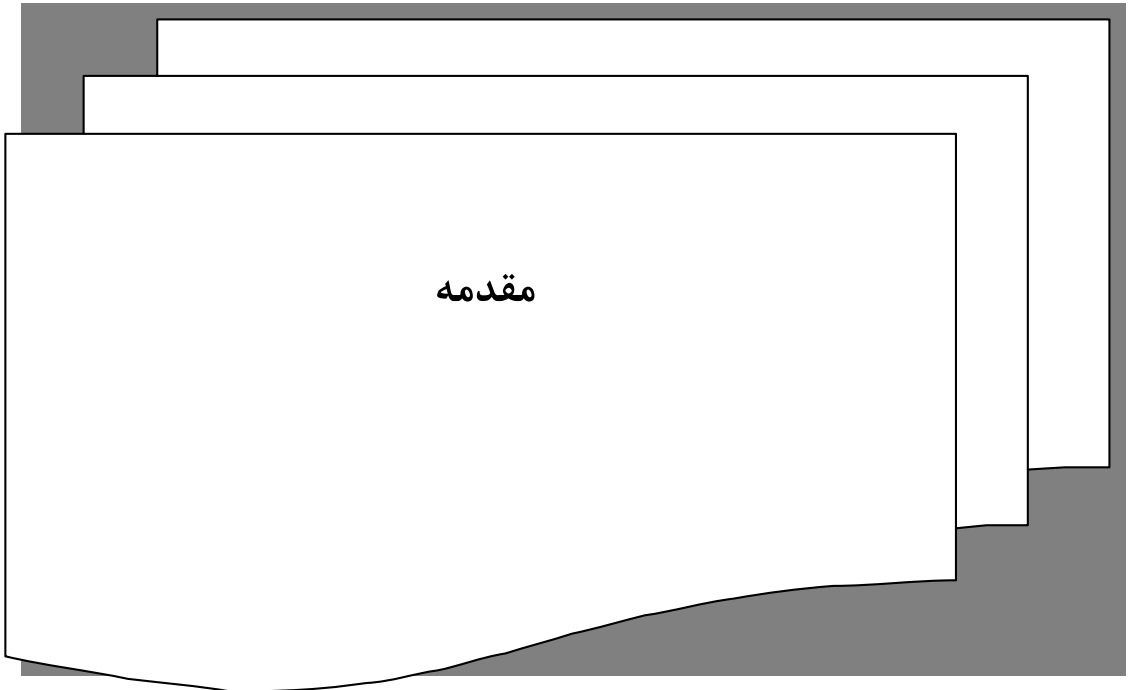
شکل ۹-۱۶- ولتاموگرامهای چرخه ای FCN/MCM-۴۱(m)/CPE در محلول ۱ M HCl واجد اکسیدان با افزایش استانداردهای

مختلف.....۱۲۰

فهرست جدولها

صفحه	عنوان
۲۱.....	جدول ۱-۲- خواص فیزیکی و شیمیایی ژئولیت های متداول
۲۳.....	جدول ۲-۲- روشهای تهیه الکترودهای اصلاح شده با ژئولیت
۳۱.....	جدول ۱-۳- مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده
۵۷.....	جدول ۱-۵- پارامترهای سینتیکی و تجزیه ای برای الکتروکاتالیز اکسایش کربوهیدراتها در سطح Ni/POAP/MCPE
۵۷.....	جدول ۲-۵- مقایسه برخی الکترودهای اصلاح شده برای اکسایش الکتروکاتالیزی کربوهیدراتها
۵۹.....	جدول ۳-۵- نتایج مربوط به اندازه گیری گلوکز در نمونه سرم قندی
۸۵.....	جدول ۱-۷- پارامترهای سینتیکی و تجزیه ای برای الکتروکاتالیز اکسایش کربوهیدراتها در سطح Ni/SDS-POAP/CPE
۸۵.....	جدول ۲-۷- پارامترهای تجزیه ای برای الکتروکاتالیز اکسایش کربوهیدراتها در سطح Ni/ POAP/CPE
۸۵.....	جدول ۳-۷- پارامترهای تجزیه ای حاصل از روش آمپرومتری هیدروکینامیک برای الکتروکاتالیز اکسایش کربوهیدراتها
۱۱۸.....	جدول ۱-۹- مقایسه برخی الکترودهای اصلاح شده برای احیای الکتروکاتالیزی H_2O_2
۱۲۱.....	جدول ۲-۹- نتایج مربوط به اندازه گیری H_2O_2 در نمونه اکسیدان

فصل اول:



مقدمه

همانطوریکه برخی واکنشهای شیمیایی کند هستند و برای انجام به کاتالیزور نیاز دارند، بسیاری از واکنشهای الکتروشیمیایی نیز از سینتیک مبادله الکترون کندی برخوردارند که میتوان با استفاده از یک واسطه گر انتقال الکترون و طی فرایندی به نام الکتروکاتالیز، آنها را تسریع نمود. فرایند الکتروکاتالیز را میتوان به دو صورت همگن و غیر همگن انجام داد که در نوع همگن ترکیب واسطه گر به محلول اضافه میشود [۴-۱]، در حالیکه در نوع غیر همگن که از الکترودهای اصلاح شده استفاده میگردد، واسطه گر به طرق مختلف در سطح الکتروود تثبیت می گردد [۵-۱۰].

کربوهیدراتها ترکیبات مهمی هستند که اندازه گیری آنها در نمونه های دارویی، بیولوژیکی و صنعتی نظر محققین زیادی را بخود جلب کرده و روشهای مختلفی برای اندازه گیری آنها ارائه شده است. از زمانی که کلارک^۱ و لیونز^۲ اولین الکتروود آنزیمی را در سال ۱۹۶۲ میلادی برای اندازه گیری الکتروشیمیایی گلوکز ارائه دادند [۱۱]، تلاشهای زیادی در جهت گسترش حسگرهای آمپرومتری گلوکز انجام شد. اما عیب اساسی الکترودهای آنزیمی، عدم پایداری آنزیم است. برای مثال گلوکز اکسیداز فعالیت خود را در pH پائین تر از ۲/۰۰ و بالاتر از ۸/۰۰ و همچنین دمای بالاتر از ۴۰ °C از دست می دهد [۱۲]. همچنین روشهای تهیه الکترودهای آنزیمی پیچیده و تکرار ناپذیر است و نسل اول حسگرهای آنزیمی گلوکز دارای مشکل وابستگی به وجود اکسیژن می باشند [۱۳]. بنابراین تلاشهای زیادی برای تهیه الکترودهای اصلاح شده غیر آنزیمی برای الکتروکاتالیز فرایند اکسایش گلوکز و کربوهیدراتها انجام شده است [۱۴-۱۷].

از طرف دیگر، متانل از ترکیباتی است که بطور گسترده بعنوان سوخت، در پیل های سوختی به کار می رود. مزیت پیل های سوختی نسبت به سایر منابع تأمین انرژی این است که مستقیماً انرژی شیمیایی را به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند. در پیل های سوختی متانلی، از جریان الکتریکی تولید شده در اثر اکسایش متانل استفاده می شود. اگرچه پلاتین بطور ذاتی توانایی زیادی به عنوان یک الکتروکاتالیست برای اکسایش متانل دارد، اما معایبی نظیر مسمومیت و افت کارایی پلاتین در اثر جذب محصولات اکسایش متانل

۱ - Clark

۲ - Lyons

و همچنین گرانی نمک های پلاتین، باعث گسترش تحقیقات به سمت الکتروکاتالیست های غیر پلاتینی یا آلیاژی از پلاتین (جهت کاهش مسمومیت الکتروود) شده است [۲۱-۱۸].

ذرات فلزی پخش شده در بسترهای پلیمری، الکتروکاتالیست های بسیار مؤثری برای بسیاری از واکنش های الکتروودی هستند [۲۲-۲۳]. الکتروودهای اصلاح شده با میکروذرات فلزی ترسیب شده در پیکره پلیمری برای اهداف الکتروکاتالیزی متعددی استفاده شده اند [۲۴-۲۶]. مطالعات نشان می دهند که تهیه الکتروودهای اصلاح شده پلیمری آسان بوده، برای مدت زمان طولانی پایدارند و معمولاً حد تشخیص و محدوده خطی خوبی را بدست می دهند. از بین فلزات پخش شده در پلیمر، زوج ردوکس Ni(II)/Ni(III) توجه زیادی را در سالهای اخیر به خود جلب کرده است. زوج ردوکس نیکل هیدروکسید/ نیکل اکسی هیدروکسید که در محیط بازی ایجاد می شود، قادر است فرایند اکسایش ترکیبات زیادی اعم از کربوهیدراتها، آمینواسیدها، هیدرازین، هیدروژن پراکسید و ترکیبات آلی مانند فرمالدئید و الکلها را الکتروکاتالیز نماید [۲۷-۳۴]. در مقایسه با نیکل پخش شده در ساختار پلیمر، به کار بردن الکتروود فلزی نیکل دارای این عیب بزرگ است که اکسیژن موجود در محلول در سطح آن جذب شده و مانع از انجام واکنش می شود [۳۵]. همچنین در مقایسه با فلزات گران قیمتی نظیر پلاتین و روتنیم که برای اکسایش متانل بسیار به کار می روند، نمک های نیکل بسیار ارزان قیمت هستند.

مزایای ذکر شده برای الکتروودهای پلیمری و مزایای نیکل پخش شده در پیکره پلیمر، موجب شد تا در این کار تحقیقاتی از پلی(ارتو-آمینو فنل) به عنوان بستر پلیمری برای تثبیت و پخش ذرات نیکل در آن و در نهایت اهداف الکتروکاتالیزی استفاده شود. در این راستا، از الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با پلی(ارتو-آمینو فنل) برای تثبیت یونهای نیکل (II) استفاده شد که یونهای نیکل در محیط قلیایی به نیکل هیدروکسید تبدیل شده و یک زوج دماغه مربوط به اکسایش نیکل هیدروکسید به نیکل اکسی هیدروکسید و احیای نیکل اکسی هیدروکسید به نیکل هیدروکسید در ولتامتری چرخه ای از خود نشان میدهد. از این رفتار الکتروشیمیایی مربوط به نیکل برای اکسایش الکتروکاتالیزی کربوهیدراتها و متانل استفاده شد.