بسمه تعالی

پایان نامه:

جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی تجزیه

موضوع:

تهیه الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با پلی(8-هیدروکسی کینولین)دارای ذرات پلاتین و بررسی قابلیت الکتروکاتالیزی آن در اکسایش متانول و احیای هیدروژن

استاد راهنما:

دکتر جهانبخش رئوف

استاد مشاور:

دکتر رضا اوجانی

نگارش:

صالحه اصغری اسفدن

اسفند 1388

چکیده:

فیلم نازکی از پلی (8- هیدروکسی کینولین) با روش ولتامتری چرخه ای بر سطح الکترود کربن شیشه ای تثبیت شد و به این ترتیب الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) ((8-HQ) MGCE) ساخته شد. یون های مس (II) با کمپلکس شدن با واحدهای پلی (8- هیدروکسی کینولین) جذب ماتریکس پلیمری شدند. با اعمال پتانسیل یون های مس (II) به مس فلزی احیا شده و نانوذرات مس در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) تثبیت شدند. با جابجایی گالوانی نانوذرات پلاتین با نانوذرات مس، الکترود اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین/مس (Pt/Cu-(8-HQ) MGCE) ساخته شد. برای تخمین مقدار مس تثبیت شده در سطح الکترود، از ولتامتری عریان سازی نانوذرات مس در محلول آبی شامل تیوسیانات پتاسیم 0/1 M و بافر بریتون-رابینسون (B-R Buffer) با PH = 2 استفاده شد و از جریان دماغه الکترواکسایش پلاتین در محلول سولفوریک اسید 0/1 M برای تخمین مقدار پلاتین تثبیت شده در سطح الکترود استفاده شد

الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین/مس می تواند به عنوان یک بستر مناسب جهت الکتروکاتالیز فرایند آزادسازی هیدروژن مورد استفاده قرار گیرد. تاثیر پارامترهای مختلف مثل ضخامت فیلم پلیمری، زمان جابجایی گالوانی، سرعت روبش پتانسیل و ... بر الکتروکاتالیز فرایند آزادسازی هیدروژن مورد بررسی قرار گرفت.

در بخش دوم کار، فیلم نازکی از پلی (8- هیدروکسی کینولین) به روش ولتامتری چرخه ای بر روی الکترود کربن شیشه ای پوشانده شده با نانولوله های کربنی چند دیواره تثبیت شد و به این ترتیب الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی و پلی (8- هیدروکسی کینولین) (MWNTS/P (8-Hq)/GC) تهیه شد. با 15 بار روبش پتانسیل در محدوده 0/3+ تا 0/7– ولت نسبت به SCE و در سرعت روبش $50mV\ s^{-1}$ در محلولی شامل

سدیم کلرید 0/1 M و پلاتینیم تتراکلرید 5 mM ، فلز پلاتین در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله های کربنی و پلی (8- هیدروکسی کینولین) ترسیب شد. از مطالعات ولتامتری چرخه ای و کرونوآمپرومتری محلول سولفوریک اسید 0/2 و متانول 0/1 M در سطح الکترود اصلاح شده واجد فلز پلاتین برای بررسی فعالیت الکتروکاتالیزوری و پایداری الکترود اصلاح شده در فرایند اکسایش متانول استفاده شد. در مقایسه با الکترود های، کربن شیشه ای واجد پلاتین، کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی واجد فلز پلاتین و کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد فلز پلاتین، الکترود مذکور عملکرد الکتروکاتالیزوری بهتر و پایداری بیشتری دارد. پارامترهای موثر در فرایند اکسایش متانول از جمله مقدار پلاتین ترسیب شده و ضخامت فیلم پلیمری و ... بررسی شده و نتایج بدست آمده مورد بحث قرار گرفت.

فهرست مطالب

عنوان صفحه

فهرست شکل ها..... ث
فهرست جداول..... خ
فهرست علائم و اختصارات..... خ
چکیده فارسی..... د
چکیده انگلیسی..... 78
فصل اول: مقدمه..... 1
فصل دوم: مبانی تئوری
2-1- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی..... 6
2-2- معرف های اصلاح کننده..... 6
2-2-1- فیلم های پلیمری..... 6
2-3-1- الکتروکاتالیز..... 7
2-3- کاربرد الکترودهای اصلاح شده ی شیمیایی..... 7
2-4- الکترودهای اصلاح شده ی پلیمری..... 8
2-4-1-1- پوشش با چرخش..... 8
2-4-1- روش های تثبیت فیلم پلیمری بر سطح الکترود..... 8
2-4-1-2- پوشش با تبخیر قطره..... 9
2-4-1-4- تر سیب الکتروشیمیایی..... 9
2-4-1-3- پوشش با فروسازی..... 9
2-4-1- 5- پلیمریزاسیون با تخلیه در پلاسمای فرکانس رادیویی..... 10
2-4-1-7- پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی..... 10
2-4-1-6- پلیمریزاسیون در خلاء..... 11
2-5-1- الکتروکاتالیز در سطح الکترودهای پلیمری واجد فلزات پلیمری پخش شده در آنها..... 11
2-5- بررسی فرایند الکتروکاتالیز در سطح الکترودهای اصلاح شده با پلیمر..... 11
2-6- نانو فناوری..... 12
2-7- نانوذرات فلزی..... 12
2-7-1- روش های تهیه نانوذرات فلزی..... 14
2-7-2- خواص کاتالیزوری نانوذرات..... 14
2- 7-3- نانولوله های کربنی..... 15
2-8- پیل سوختی..... 17
2-8-1- تاریخچه پیل سوختی..... 17

عنوان صفحه

2-8-2- انواع پیل سوختی 18
2-8-3- مزایا 19
2-8-4- معایب 19
2-8-5- سوخت در پیل های سوختی 19
2-8-5-1- پیل سوختی هیدروژن 20
2-8-5-2- پیل سوختی متانول مستقیم 21
فصل سوم: بخش تجربی
3-1- مواد شیمیایی مورد نیاز 25
3-2- وسایل و تجهیزات 26
3-3- الکترود های مورد استفاده 27
3-4- تهیه الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) 27
3-5- تهیه الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین)
حاوی نانوذرات پلاتین/ مس 29
3-6- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین)
واجد نانوذرات مس و نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس در محلول آبی 30
3-7- بررسی مراحل مختلف تهیه الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین)
واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس بوسیله تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی روبشی 32
3-8- تهیه محلول بافر بریتون-رابینسون 34
فصل چهارم: بررسی الکتروکاتالیز فرایند آزادسازی هیدروژن در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8-هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس.
4-1- تعیین ضخامت بهینه ی فیلم پلی (8-هیدروکسی کینولین)تثبیت شده
بر سطح الکترود کربن شیشه ای 36
4-2- تعیین زمان بهینه ی پیش تغلیظ یون های مس (II) در سطح الکترود کربن شیشه ای
اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) 38
4-3- تعیین زمان بهینه جابجایی گالوانی نانوذرات پلاتین با نانوذرات مس
موجود در سطح الکترود اصلاح شده 40
4-4- بررسی الکتروکاتالیز فرایند آزادسازی هیدروژن در سطح الکترود کربن شیشه ای
اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس 42
4-5- اثر غلظت سولفوریک اسید بر الکتروکاتالیز فرایند آزادسازی هیدروژن در سطح الکترود کربن شیشه ای
اصلاح شده با پلی (8-هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین/مس 44
4-6- اثر سرعت روبش پتانسیل بر الکتروکاتالیز فرایند آزادسازی هیدروژن
در سطح الکترود اصلاح شده پلیمری واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین/مس 45
4-7- محاسبه مقدار مس و پلاتین تثبیت شده در سطح الکترود کربن شیشه ای
اصلاح شده با پلی (8-هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس 47

عنوان صفحه

4-8- بررسی پارامتر های سنیتیکی فرایند آزادسازی هیدروژن در سطح الکترود
اصلاح شده پلیمری واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس.....48
4-8-1- تاثیر زمان جابجایی گالوانی نانوذرات پلاتین با نانوذرات مس بر پارامترهای
سنیتیکی فرایند آزادسازی هیدروژن.....49
4-8-2- تاثیر ضخامت فیلم پلیمری تثبیت شده در سطح الکترود کربن شیشه ای،
بر پارامترهای سنیتیکی فرایند آزادسازی هیدروژن 51
4-9- نتیجه گیری 52
فصل پنجم: تهیه و بررسی اثر الکتروکاتالیزوری الکترود اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره و پلی (8-هیدروکسی کینولین) واجد فلز پلاتین در اکسایش الکتروشیمیایی متانول
5-1- آماده سازی نانولوله های کربنی.....54
5-3- تهیه الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره
و پلی (8- هیدروکسی کینولین) و بررسی رفتار الکتروشیمیایی آن به روش ولتامتری چرخه ای 54
5-2- تهیه الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره 54
5-4- تهیه الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی و پلی (8- هیدروکسی کینولین)
واجد فلز پلاتین و بررسی رفتار الکتروشیمیایی آن به روش ولتامتری چرخه ای.....55
5-5- بررسی الکتروکاتالیز اکسایش متانول در سطح الکترود کربن شیشه ای
اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره و پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد فلز پلاتین.....58
5-6- تعیین ضخامت بهینه فیلم پلی (8- هیدروکسی کینولین)تثبیت شده
بر سطح الکترود اصلاح شده.61
5-7- بررسی اثر مقدار پلاتین تر سیب شده در الکتروکاتالیز اکسایش متانول.....62
5-8- اثر سرعت روبش پتانسیل بر فرایند الکتروکاتالیز اکسایش متانول در سطح الکترود کربن شیشه ای
اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره و پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد فلز پلاتین.....63
5-9- بررسی اثر غلظت متانول بر فرایند الکتروکاتالیز اکسایش متانول در سطح الکترود کربن شیشه ای
اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره و پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد فلز پلاتین.....65
5-10- بررسی فرایند الکتروکاتالیز اکسایش متانول در سطح الکترودهای کربن شیشه ای
اصلاح شده واجد فلز پلاتین به روش کرنوآمپرومتری.....66
5-11- نتیجه گیری 67
6-1- نتیجه گیری نهایی.....68
6-2- پیشنهادات کارهای آینده.....70
منابع.....72

فهرست شکل ها

عنوان صفحه

شکل2-1- شکل گیری نانولوله ها از صفحات گرافیت 16
شکل2-2- انواع مختلف نانولوله های کربنی.....16
شکل 3-1- (الف) دستگاه پتانسیو استات / گالوانواستات (BHP -2063)
از شرکت بهپژوه ایران، (ب): دستگاه پتانسیواستا / گالوانو استا اتولب، (ج) سل آزمایشگاهی،
(د) دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدلphilips XL30 ..... ۲۶
شکل 3-2- ولتامو گرام های چرخه ای الکتروپلیمریزاسیون 8-هیدروکسی کینولین
در محلول متانولی حاوی سود 0/3 M و 8-هیدروکسی کینولین 0/05 Mدر سرعت روبش
$Mv\ s^{-1}$ 20 /0 و تعداد روبش 10..... 28
شکل 3-3- ولتامو گرام چرخه ای محلول فروسیانید 5/0 Mm در 0/1 M KClدر سطح a)
الکترود کربن شیشه ای برهنه، b) الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با
پلی (8- هیدروکسی کینولین) در سرعت روبش $50/0Mv\ s^{-1}$ 29
شکل 3-4- ولتاموگرام پالس تفاضلی آندی محلول 0/1 M KSCN در بافر بریتون-رابینسون (B-R)
با PH = 0/2 در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین)
قبل (a) و بعد (b) از نشاندن نانوذرات مس (سرعت روبش $10/0\ Mv\ s^{-1}$ و دامنه پالس 50/0 mv). 29
شکل 3-5- ولتاموگرام چرخه ای سولفوریک اسید 0/02 M
در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین)
واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس در سرعت روبش $50/0\ Mv\ s^{-1}$.....31
شکل 3-6- تصاویر SEM از (a): الکترود کربن شیشه ای برهنه، (b): الکترود کربن شیشه ای
اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین)، (c) الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با
پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات مس و (d) الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده
با پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس.....33
شکل 4-1- (الف) ولتاموگرام های چرخه ای محلول سولفوریک اسید 0/1 M در سطح
الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی
پلاتین / مس با ضخامت های مختلف فیلم پلیمری (تعداد روبش های پتانسیلی متوالی مختلف
به کار رفته در تشکیل فیلم پلیمری) : a) صفر روبش، b) پنج روبش، c) ده روبش، d) سی روبش و
e) پنجاه روبش. نمودار وابستگی(ب) دانسیته جریان فرایند آزادسازی هیدروژن و
(ج) پتانسیل شروع فرایند آزادسازی هیدروژن بر حسب تعداد روبش های پتانسیلی متوالی بکار
رفته در تشکیل فیلم پلیمری 37

عنوان صفحه

شکل 4-2- (الف) ولتاموگرام های چرخه ای سولفوریک اسید 0/1 M در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس تهیه شده در زمان های مختلف پیش تغلیظ یون های مس (II). (ب) نمودار وابستگی دانسیته جریان فرایند آزادسازی هیدروژن در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شد ه با پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس بر حسب زمان پیش تغلیظ یون های مس (II) 39
شکل 4-3- (الف) ولتاموگرام های چرخه ای محلول سولفوریک اسید 0/1 M در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس تهیه شده در زمان های مختلف شناورسازی الکترود اصلاح شده پلیمری واجد نانوذرات مس در محلول حاوی پلاتینیم تتراکلرید 0/02 M و پرکلریک اسید 0/1 M. (ب) نمودار وابستگی دانسیته جریان فرایند آزادسازی هیدروژن در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس بر حسب زمان شناور سازی در محلول حاوی پلاتین تتراکلرید 0/02 M و پرکلریک اسید 1/ M 41
شکل 4-4- ولتاموگرام های چرخه ای محلول سولفوریک اسید 0/1 M در سطح الکترودهای: (a) کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی(8- هیدروکسی کینولین)، (b) کربن شیشه ای برهنه، (c) کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی(8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات مس و (d) کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی(8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس و (e) الکترود پلاتین 43
شکل 4-5- وابستگی پتانسیل دماغه کاهش الکتروشیمیایی H^+ به H_2 (الف) و دانسیته جریان فرایند آزادسازی هیدروژن (ب) در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس بر حسب غلظت سولفوریک اسید 45
شکل 4-6- وابستگی دانسیته جریان (الف) و پتانسیل دماغه (ب) فرایند آزادسازی هیدروژن بر حسب سرعت روبش پتانسیل در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس 46
شکل 4-7- نمودارهای تافل برای فرایند آزادسازی هیدروژن در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8-هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات پلاتین / مس تهیه شده در زمان های مختلف جابجایی گالوانی و الکترود پلاتین 49
شکل 5-1- ولتامو گرام های چرخه ای محلول متانولی حاوی سود 0/3 M و 8-هیدروکسی کینولین 0/05 M در سرعت روبش $20\ mV\ s^{-1}$ و تعداد روبش متوالی 10 در سطح الکترودهای: (الف) کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی و(ب)کربن شیشه ای برهنه 55

عنوان صفحه

شکل 5-2- ولتامو گرام های چرخه ای سولفوریک اسید 0/2 M در سطح الکترود های
(الف)کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی و پلی (8- هیدروکسی کینولین)
واجد فلز پلاتین، (ب)کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی واجد فلز پلاتین، (ج)
کربن شیشه ای واجد فلز پلاتین و (د) کربن شیشه ای اصلاح شده با
پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد فلز پلاتین، در سرعت روبش $50/0\ mV\ s^{-1}$.....56
شکل 5-3- ولتاموگرام های چرخه ای محلول سولفور یک اسید 0/2 M در سطح الکترود کربن شیشه ای
برهنه (a)در غیاب و (b) در حضور 0/1 M متانول و در سطح الکترود کربن شیشه ای
اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره و پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد فلز پلاتین
(c)در غیاب و (d) در حضور 0/1 M متانول با سرعت روبش، $50\ mV\ s^{-1}$.....59
شکل 5-4- ولتامو گرام های چرخه ای محلول سولفوریک اسید 0/2 M
دارای متانول 0/1 M در سطح الکترود های: (الف) کربن شیشه ای اصلاح شده
با نانولوله های کربنی چند دیواره و پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد فلز پلاتین،
(ب) کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره واجد فلز پلاتین،
(ج) کربن شیشه ای واجد فلز پلاتین و (د) کربن شیشه ای اصلاح شده با
پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد فلز پلاتین، در سرعت روبش $50/0\ mV\ s^{-1}$.....60
شکل 5-5- (الف) ولتامو گرام های چرخه ای محلول سولفوریک اسید 0/2 M
و متانول 0/1 M در سطح الکترود های کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی
و پلی (8- هیدروکسی کینولین) با ضخامت های مختلف واجد فلز پلاتین. (ب) نمودار وابستگی
جریان دماغه اکسایش متانول در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی
و پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد فلز پلاتین بر حسب تعداد چرخه های متوالی
تهیه لایه پلیمری به روش ولتامتری چرخه ای.....61
شکل 5-6- (الف) ولتامو گرام های چرخه ای محلول سولفوریک اسید 0/2 M و متانول 1/ M
در سطح الکترود های کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره
و پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد مقادیر مختلف فلز پلاتین در سرعت
روبش $50\ mV\ s^{-1}$. (ب) نمودار وابستگی جریان دماغه اکسایش متانول در سطح این الکترود اصلاح شده
بر حسب تعداد چرخه های متوالی پتانسیلی جهت ترسیب پلاتین در سطح الکترود اصلاح شده.....62
شکل 5-7- (الف) ولتامو گرام های چرخه ای محلول سولفوریک اسید 2/ M
و متانول 0/1 M در سطح الکترود های کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره
و پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد فلز پلاتین در سرعت های روبش مختلف
(ب)نمودار تغییرات جریان اکسایش بدست آمده از ولتاموگرام های شکل الف
بر حسب سرعت روبش پتانسیل(υ) و جذر سرعت روبش پتانسیل (ج).....64

عنوان صفحه

شکل5-8- (الف) ولتاموگرام های چرخه ای محلول سولفوریک اسید 0/2 M
در غلظت های مختلف متانول در سطح الکترود های کربن شیشه ای
اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره و پلی (8- هیدروکسی کینولین)
واجد فلز پلاتین در سرعت روبش $50\ mV\ s^{-1}$. (ب) نمودار وابستگی جریان دماغه اکسایش متانول
در سطح این الکترود اصلاح شده به غلظت متانول..... ۶۵
شکل 5-9- کرونوامپروگرام های الکترودهای (a) کربن شیشه ای اصلاح شده با
نانولوله های کربنی چند دیواره و پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد فلز پلاتین،
(b) کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی چند دیواره واجد فلز پلاتین،
(c) کربن شیشه ای واجد فلز پلاتین و(d) کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین
واجد فلز پلاتین در محلولی شامل سولفوریک اسید 0/2 M و متانول0/1 M ، با اعمال
پله پتانسیل آندی 0/6 ولت نسبت به SCE به مدت 10 دقیقه.. .66

فهرست جداول

عنوان صفحه

جدول1-1- برخی ویژگی های فیزیکی و شیمیایی نانوذارت.....13
جدول 3-1- مشخصات مواد شیمیایی استفاده شده در کار تحقیقاتی
جدول 4-1- پارامترهای سنیتیکی فرایند آزادسازی هیدروژن در سطح الکترود کربن شیشه ای
اصلاح شده با پلی (8-هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس
با زمان های جابجایی گالوانی مختلف و الکترود پلاتین،.....50
جدول 4-2- پارامترهای سنیتیکی فرایند آزادسازی هیدروژن در سطح الکترود
اصلاح شده پلیمری واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین / مس تهیه شده با
تعداد روبش های پتانسیلی متوالی مختلف،.....51
جدول 5-1- مقدار پلاتین تر سیب شده در سطح الکترودهای اصلاح شده مختلف،.....58

فهرست علایم و اختصارات

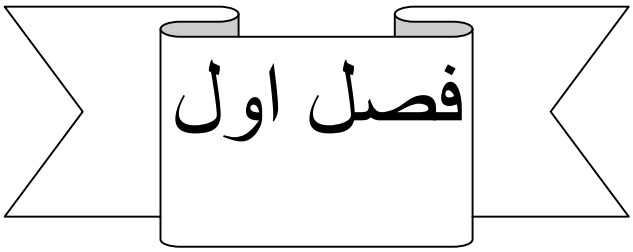
مولار..... **M**
میلی مولار..... **m M**
نانومتر..... **Nm**

چکیده:

فیلم نازکی از پلی (8- هیدروکسی کینولین) با روش ولتامتری چرخه ای بر سطح الکترود کربن شیشه ای تثبیت شد و به این ترتیب الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) ((8-HQ) MGCE) ساخته شد. یون های مس (II) با کمپلکس شدن با واحدهای پلی (8- هیدروکسی کینولین) جذب ماتریکس پلیمری شدند. با اعمال پتانسیل یون های مس (II) به مس فلزی احیا شده و نانوذرات مس در سطح الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) تثبیت شدند. با جابجایی گالوانی نانوذرات پلاتین با نانوذرات مس، الکترود اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین/مس (Pt/Cu-(8-HQ) MGCE) ساخته شد. برای تخمین مقدار مس تثبیت شده در سطح الکترود، از ولتامتری عریان سازی نانوذرات مس در محلول آبی شامل تیوسیانات پتاسیم 0/1 M و بافر بریتون-رابینسون (B-R Buffer) با pH = 2 استفاده شد و از جریان دماغه الکترواکسایش پلاتین در محلول سولفوریک اسید 0/1 M برای تخمین مقدار پلاتین تثبیت شده در سطح الکترود استفاده شد.

الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین/مس می تواند به عنوان یک بستر مناسب جهت الکتروکاتالیز فرایند آزادسازی هیدروژن مورد استفاده قرار گیرد.

در بخش دوم کار تحقیقاتی، فیلم نازکی از پلی (8- هیدروکسی کینولین) به روش ولتامتری چرخه ای بر روی الکترود کربن شیشه ای پوشانده شده با نانولوله های کربنی چند دیواره تثبیت شد و به این ترتیب الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی و پلی (8- هیدروکسی کینولین) (MWNTs/P (8-Hq)/GC) تهیه شد. با 15 بار روبش پتانسیل در محدوده 0/3+ تا 0/7– ولت نسبت به SCE و در سرعت روبش $50mV\ s^{-1}$ در محلولی شامل سدیم کلرید 0/1 M و پلاتینیم تتراکلرید 5 mM ، فلز پلاتین در سطح الکترود اصلاح شده با نانولوله های کربنی و پلی (8- هیدروکسی کینولین) ترسیب شد. از مطالعات ولتامتری چرخه ای و کرونوآمپرومتری محلول سولفوریک اسید 0/2 M و متانول 0/1 M در سطح الکترود اصلاح شده واجد فلز پلاتین برای بررسی فعالیت الکتروکاتالیزوری و پایداری الکترود اصلاح شده در فرایند اکسایش متانول استفاده شد. در مقایسه با الکترود های، کربن شیشه ای واجد پلاتین، کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی واجد فلز پلاتین و کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد فلز پلاتین، الکترود مذکور عملکرد الکتروکاتالیزوری بهتر و پایداری بیشتری دارد.



مقدمه

مقدمه

در سال های اخیر، رشد الکتروشیمی تجزیه ای به عنوان شاخه ای از شیمی تجزیه چشمگیر بوده است. با نگاهی گذرا به تاریخچه ی الکتروشیمی تجزیه ای ملاحظه می شود که تا نیمه اول سال 1970 میلادی فهرست الکترودهای قابل دسترس برای الکتروشیمیدان ها به مواردی مثل طلا [1]، پلاتین [2]، نیکل [3] و کربن شیشه ای [4] محدود می شد، در حالی که امروزه با بکار گیری انواع مختلف اصلاحگرها و در نتیجه تهیه الکترودهای اصلاح شده ی شیمیایی، تعداد الکترودهای مورد استفاده برای مقاصد مختلف تجزیه ای افزایش چشمگیری یافته است[5].

الکترود های اصلاح شده ی شیمیایی در اثر پوشاندن سنجیده ی سطح یک الکترود با لایه نازکی از یک ماده انتخابی و تسهیل کننده ی انتقال بار به منظور تغییر و تعدیل بعضی از ویژگی های آن الکترود بدست می آیند بدین ترتیب ماهیت الکترود عوض شده و خواص شیمیایی، الکتروشیمیایی، نوری و سایر ویژگی های ماده تثبیت شده ظاهر می گردد. این چنین تعویض هدفمند سطوح الکترودی می تواند بسیاری از مشکلات الکتروشیمی تجزیه ای را از بین برده و زمینه ای جدید برای کاربرد های تجزیه ای و وسایل حسی را فراهم سازد [6].

از نظر تاریخی، کار در زمینه الکترودهای اصلاح شده ی شیمیایی از سال 1974 با اتصال کووالانسی مشتقاتی از سیلیسیم به مواد مختلف توسط گروه موری[1] آغاز شد [7]. از آن پس، مواد گوناگونی شامل گروه های ردوکس، لیگاند، حد واسط های مبادله کننده ی الکترون و ترکیبات دارای مراکز کایرال، بصورت های مختلف بر سطوح الکترودها تثبیت شدند [6-10]. برای تهیه ی الکترود های اصلاح شده از روش های مختلفی از جمله ایجاد پیوند کووالانسی[2][11]، جذب سطحی شیمیایی[3] [12]، پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی جهت تثبیت فیلم پلیمری[4][13]، تثبیت آنزیم[14،15]، تشکیل تک لایه خود انباشته[5] [16،17]، ساخت چند سازه ها[6] [18،19]،

۱- *Murray*
۲ - *Covalent bonding*
۳- *Chemisorption*
٤ - *Polymer film coating*
٥- *Self-assembled monolayer*
6- *Compisites*

تثبیت نانوذرات [20،21] و غیره استفاده می شود. فیلم های پلیمری با روش های مختلفی نظیر فروسازی [22،23] ، پوشش با چرخش سریع [24]، تبخیر قطره [25،26]، تر سیب الکتروشیمیایی [27]، پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی، پلیمریزاسیون با تخلیه در فرکانس رادیویی و پلیمریزاسیون در خلاء [28-31] بر سطوح الکترودها تثبیت می شوند. سه روش پتانسیواستاتیک[1]، پتانسیودینامیک [2] و گالوانواستاتیک[3] برای الکتروپلیمریزاسیون منومرهای مختلف و در نتیجه ایجاد و تثبیت فیلم پلیمری بر سطوح الکترودها وجود دارد که در این میان، روش ولتامتری چرخه ای به دلیل قابلیت های بسیار تقریبا همیشه به عنوان یک روش انتخابی برای سیستم هایی که برای اولین بار مطالعه می شوند، به کار می رود. الکترودهای اصلاح شده ی پلیمری در زمینه های مختلفی از جمله، محافظت در برابر خوردگی، باتری های قابل شارژ، انواع حسگرهای شیمیایی و الکتروشیمیایی، ابزارهای الکترونوری، پیش تغلیظ گونه های شیمیایی، الکتروکاتالیز فرایندهای الکترودی با رفتار سینیتیکی کند و اندازه گیری های الکتروشیمیایی کاربرد دارند [32-35].

ماهیت بستر الکترودی مورد استفاده برای ساخت الکترودهای اصلاح شده پلیمری نیز ویژگی ها و رفتار الکتروشیمیایی فیلم پلیمری تهیه شده را تحت تاثیر قرار می دهد که در این راستا، معمولا از بستر های فلزی نظیر، طلا، پلاتین، اکسیدهای فلزی و یا بسترهای کربنی مثل کربن شیشه ای، نانوسیم های کربنی[4] و نانولوله های کربنی[5] استفاده می شود[36]. نانولوله های کربنی دسته ای از نانومواد هستند که بطور گسترده ای از آنها برای ساخت الکترودهای اصلاح شده استفاده می گردد [37،38]. نانولوله های کربنی باعث پخش یکنواخت تر کاتالیزورها در سطح الکترود می شوند و همچنین سرعت انتقال الکترون را در واکنش های الکتروشیمیایی افزایش می دهند [39،40].

۱- *Potentiostat*
۲ - *Potentiodynamic*
۳- *Galvanostat*
٤-*Carbon nanocoils*
٥- *Carbon nanotube*

الکتروکاتالیز فرایند های کند یکی از کاربردهای مهم الکترودهای اصلاح شده پلیمری است، بطوری که پلیمر الکتروفعال تثبیت شده در سطح الکترود می تواند به عنوان حدواسط در واکنش بین الکترود و گونه شیمیایی محلول دخالت کند و واکنش مبادله الکترون گونه شیمیایی مورد نظر را تسریع کند[41،42]. گاهی اوقات از پلیمرهای غیر الکتروفعال نیز برای پوشاندن سطح الکترود استفاده می شود، در این حالت، فیلم پلیمری می تواند به عنوان یک بستر مناسب جهت تثبیت ذرات فلزی نظیر نیکل، مس، پلاتین، ذرات دوتایی مثل پلاتین/مس و غیره بر سطح الکترود عمل کند. به علت این که فیلم پلیمری تثبیت شده، مکان های فعال بیشتری در سطح الکترود ایجاد می کند در نتیجه موجب علامت های تجزیه ای بزرگتر می شود.

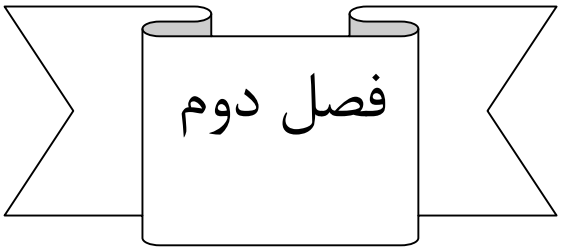
یک روش جدید برای تثبیت فلزات بر سطح الکترود، واکنش جابجایی گالوانی[1] است[43-45]. این واکنش، یک روش ساده و موثر برای تهیه و تثبیت ذرات فلزات نجیب نظیر، طلا، پلاتین و پالادیم فراهم می سازد. در این روش، ابتدا سطح الکترود با ذرات فلزات اکسید شونده نظیر، مس، نیکل، نقره و غیره پوشانده می گردد و سپس الکترود حاصله را در محلولی حاوی یونهای یک فلز نجیب مثل طلا، پلاتین و پالادیم شناور می سازند. با توجه به این که پتانسیل کاهش فلزات نجیب از پتانسیل کاهش مس، نقره، نیکل و غیره بیشتر است، یون های فلزات نجیب طی یک واکنش خودبخودی احیا شده و در سطح الکترود تثبیت می شوند و به این ترتیب الکترودهای اصلاح شده با ذرات فلزات اکسید شونده و نجیب تهیه می شود.

از طرف دیگر، پیل های سوختی (ابزارهایی که انرژی شیمیایی سوخت ها را به انرژی الکتریکی تبدیل می کنند) یکی از زمینه های تحقیقاتی جدید می باشد که توجه متخصصین زیادی را به خود جلب کرده است[46،47]. در پیل های سوختی از هیدروژن و برخی الکل های سبک نظیر، متانول، اتانول و غیره به عنوان سوخت استفاده می شود که فرایند آزادسازی هیدروژن که در طی آن ملکول های هیدروژن، H_2، تولید می شود، و فرایند اکسایش متانول کاربردهای بسیار زیادی در پیل های سوختی دارند اما یکی از مشکلات اساسی آنها این است که احیای یون

[1]- *Galvanic replacement*

های هیدروژن و اکسایش متانول در سطح الکترودهای معمولی به دلیل پتانسیل اضافی آنها خیلی مشکل است. برای حل این مشکل از الکترودهای اصلاح شده شیمیایی برای الکتروکاتالیز کاهش یون های هیدروژن و اکسایش متانول استفاده شده است.

در این کار تحقیقاتی، ابتدا به ساخت الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد نانوذرات دو فلزی پلاتین/مس پرداخته و پس از مطالعه رفتار الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده و بهینه کردن الکترود، قابلیت الکتروکاتالیزوری آن را در فرایند آزادسازی هیدروژن بررسی کردیم. سپس به ساخت الکترود کربن شیشه ای اصلاح شده با نانولوله های کربنی و پلی (8- هیدروکسی کینولین) واجد پلاتین پرداخته و پس از بررسی رفتار الکتروشیمیایی آن در مراحل مختلف ساخت و بهینه کردن آن، از این الکترود برای الکتروکاتالیز فرایند اکسایش متانول استفاده گردید.



تئوری

2-1- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی[1]

الکترود اصلاح شده الکترودی است که ساختار سطح آن به گونه ای تغییر مـی کنـد کـه باعـث بهبـود در پاسخ های ولتامتری و آمپرومتری آن می گردد [48]. تهیه این الکترود ها به منظـور دسـتیابی بـه اهـداف خاصـی صورت می گیرد که در این راستا، گونه های شیمیایی مختلفی به عنوان اصلاح گر[2] یا حد واسط[3] بر بستر الکتـرودی به روش های مختلف تثبیت می شوند و ویژگی های گونه تثبیت شده بر سطوح الکترودها ظاهر می گردد که در زیر به معرفی اصلاح گرها می پردازیم.

2-2- معرف های اصلاح کننده

امروزه بسیاری از ترکیبات شیمیایی آلی، معدنی و آلی فلزی الکتروفعال و غیر الکتروفعـال مختلـف جهـت اصلاح سطوح الکترودها استفاده می شوند. ماهیت شیمیایی ماده متصل شـونده و میـزان تمایـل آن بـه الکتـرود در ایجاد اتصال بین معرف اصلاح کننده و سطح الکترود عامل مهمی است[49]. یکی از روش های مهم و متداول جهت اصلاح سطوح الکترودها، ساخت و تثبیت فیلم پلیمری و در نتیجه تهیه الکترودهای اصلاح شده پلیمـری مـی باشـد که به توضیح آن می پردازیم.

2-2-1- فیلم های پلیمری

پلیمر های الکتروفعال به علت داشتن خواص منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی، مبادله سریع یـون هـای دوپه کننده و قابلیت کنترل هدایت الکتریکی، کاربردهای الکتروشیمیایی گوناگونی دارند که از آن جمله می توان به کاربرد آن ها در ساخت باتری ها، پیل های سوختی، حفاظت از خوردگی و حـسگرهای الکتروشـیمیایی اشـاره کـرد

---

[1] - *Chemically modified electrode*
[2] - *Modifiers*
[3] - *Mediators*

[50-52] موارد استفاده از پلیمرهای هادی در حسگرهای الکترو شیمیایی شامل، تشخیص آمپرومتری یون های غیر الکتروفعال در محلول های جاری، ساخت حسگر گازی حالت جامد، بکار گیری در تله اندازی، اتصال و تثبیت اجزای زیستی، بررسی مستقیم بر هم کنش های زیستی، کنترل الکتروشیمیایی نفوذ پذیری غشاء، تهیه آرایه حسگرهای مبتنی بر فیلم های چندگانه، پیش تغلیظ و برهنه سازی آثار فلزات و رهاسازی کنترل شده مواد شیمیایی می باشند[55-53].

از پلیمرهای غیر الکتروفعال نیز برای اصلاح سطوح الکترودها استفاده می گردد که در این موارد معمولا فیلم های پلیمری به عنوان لایه هایی با نفوذ پذیری انتخابی و یا محافظت کننده به کار می روند و یا از آنها برای تله اندازی فیزیکی ملکول های زیستی استفاده می شود[56،48].

2-3- کاربرد الکترودهای اصلاح شده ی شیمیایی

الکترودهای اصلاح شده ی شیمیایی در زمینه های مختلفی از جمله سنتز پلیمرهای فعال الکتروشیمیایی، مطالعات اساسی الکتروکاتالیز سینیتیک انتقال الکترون، نفوذ در غشاء و الکتروکرمیک مورد توجه قرار گرفته اند. در الکتروشیمی تجزیه ای از این الکترودها برای مقاصدی نظیر الکتروکاتالیز[1]، پیش تغلیظ[2]، ساخت ریز الکترودها[3] و رهاسازی الکتریکی[4] استفاده می شود[60-57]. در این قسمت به اختصار به مقوله الکتروکاتالیز می پردازیم.

۱- *Electrocatalysis*
۲- *Preconcentration*
۳- *Micro-electrodes*
٤- *Electroreleasing*

2-3-1- الکتروکاتالیز

اغلب واکنش های ردوکس مورد نظر در سطح الکترود برهنه به کندی و در پتانسیل های بالاتر از پتانسیل ترمودینامیکی خود انجام می شوند. این چنین واکنش هایی می توانند توسط واسطه گر انتقال الکترون موجود در سطوح الکترود ها کاتالیز شوند. یعنی واسطه گر، انتقال بار بین الکترود و گونه آزمایشی مورد نظر را تسریع و تسهیل می کند. از این رو انتقال الکترون بجای این که بطور مستقیم بین الکترود و گونه آزمایشی انجام شود، بین الکترود و واسطه گر انجام می شود در نتیجه فرایند الکترودی مورد نظر در پتانسیلی نزدیکتر به پتانسیل ترمودینامیکی انجام می گیرد یعنی استفاده از کاتالیزور در سطح الکترود موجب کاهش پتانسیل اضافی و افزایش در چگالی جریان می گردد.

2-4- الکترودهای اصلاح شده ی پلیمری

به علت اهمیت الکترودهای اصلاح شده با لایه های پلیمری، در ادامه مباحثی را در ارتباط با این نوع الکترودهای اصلاح شده مطرح می کنیم.

2-4-1- روش های تثبیت فیلم پلیمری بر سطح الکترود

به منظور تثبیت فیلم های پلیمری از قبل تهیه شده بر سطوح الکترودها می توان از محلول های واجد پلیمر استفاده کرد که از روش های پوشش با فرو سازی[1]، تبخیر قطره[2]، پوشش با چرخش[3] و تر سیب الکتروشیمیایی استفاده می شود و یا این که می توان از محلول های واجد منومر استفاده کرد و همزمان با تهیه پلیمر، آن را بر سطح الکترود مورد نطر تثبیت کرد و الکترود اصلاح شده پلیمری را ساخت که از روش های

۱- *Dip coating*
۲- *Droplet evaporation*
۳- *Spin coating*