





دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

گرافن اصلاح شده: سنتز، شناسایی و کاربردهای آن در حسگرهای
الکتروشیمیایی، پایه الکتروکاتالیست‌های پیل سوختی متابولی مستقیم و پایه
الکتروکاتالیست‌های واکنش آزادسازی هیدروژن

رساله دکتری شیمی تجزیه

مهدی جعفری اصل

استاد راهنما

پروفسور علی اصغر انصافی



دانشگاه صنعتی اصفهان

دانشکده شیمی

پایان نامه دکتری رشته شیمی تجزیه آقای مهدی جعفری اصل

تحت عنوان

گرافن اصلاح شده: سنتز، شناسایی و کاربردهای آن در حسگرهای الکتروشیمیایی، پایه الکتروکاتالیست‌های پل سوختی متانولی مستقیم و، پایه الکتروکاتالیست‌های واکنش‌های آزادسازی هیدروژن

در تاریخ ۱۳۹۳/۶/۲۹ توسط کمیته تخصصی زیر مورد بررسی و تصویب نهایی قرار گرفت.

پروفسور علی اصغر انصافی

۱- استاد راهنما

پروفسور بهزاد رضابی

۲- استاد مشاور

پروفسور محمد سراجی

۳- استاد داور

پروفسور سید حسن قاضی عسکر

۴- استاد داور

دکتر اسماعیل شمس سولاری

۵- استاد داور

دکتر علی رضا نجفی

سرپرست تحصیلات تکمیلی

پاس و تایش به دگاه آن یگانه بی هستا، اول الالوین و آخر الالخرين، رب العالمين که زیباست و خالق و محب زیبایی، خدایی که جهان و جهانیان را زیبا آفرید و انسان را سر درستی زیبایان قرار داد. پاس بیکران، اوراکه، سیمان بخشید و به طریق علم و دانش رسمونمان کرد و به همشینی رحوان علم و دانش مفتخرا نمود.
اور ارابه خاطر به آنچه به من ارزانی داشته عاجزانه می تایم و بجهه شکر بجامی آورم.

به بدانی این پژوهش برخود لازم میدانم تصمیمات ترین تعابیر تقدیر و پاسخ را به استوارترین تکیه گاهم "ستان پر مریدم"، به سبزترین نگاه نزدیم "چشان سبز بادم" که هرچه آموختم دلکتب عشق ایشان آموختم و هرچه بکوشم قطره ای از دیایی بی کران مربا نیشان را پاس توانم بکویم، هچنین از همسر می پاس مستهای بی در ش و سرمای امیده نخواشم که درین سر در ترین روزگاران، نیاوری را تحظی می کند، بنایم.

رم ترین و پر خلوص ترین سپاس و قدردانی خود را از استاد ارجمند پروفور انصافی که جرص نوش دیایی بی کران علم و فرهنگی ایشان بودم و نه تنها از سخاط علمی بلکه در سایی بزرگ نزدیک از ایشان آموختم کمال مشکر و قدردانی را داشته و امیدوارم بهواره یافت شادردی ایشان را داشت باشم. هچنین از راهنمایی ها و همکاری های صمیمانه استاد مشاور این رساله پروفور رضایی بسیار مشکرم.

از استادید و اور محترم دفاعیه تر، دکتر اساعیل شمس سولاری، پروفور یید حسن قاضی عکبر، پروفور محمد سراجی که زحمت مطالعه این رساله را کشیده و در اصلاح آن گام های فراوان نموده اند پاسکنذاری می کنم.

از کلید دوستانم و دانشگاه صنعتی اصفهان آقایان حسین مرادمند، حسین علی^۱، مهدی مجتاری، نوید زندی، احمد رضا^۲ ای ور، اساعیل یدری و گلبه ای که نوی مرامور لطف و عنایت خود قرار دادند و ذکر نام آنساد این مجال نبی کند، نهایت پاسکنذاری را دارم.

مهدی جهری اصل

کلیه حقوق مادی مترقب بر نتایج مطالعات،
ابتكارات و نوآوریهای ناشی از تحقیق موضوع
این پایان نامه متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان
است.

تّقدیم به او که جهان در انتظار آمدنش نظاره سرخنطه هاست.

حاصل آموخته‌ایم را تقدیم می‌کنم به آنان که مهرآسمانی شان آرام بخش آلام زینی ام است به همفران مهران نذیرم:

همسر مهربانم

بهدلی که باوازه‌ی نیسب و مرور تلاش آشنایی دارد و مراد راه رسیدن به اهداف عالی یاری می‌رساند.

د ترم النا

که ودن مشده ام را در مرد و مشید کردم.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
	فصل اول مقدمه و تئوری
۲	۱-۱- تعریف نانو فناوری
۳	۲-۱- فناوری نانو
۳	۳-۱- نانومواد
۳	۳-۱-۱- خواص نانومواد
۵	۳-۱-۲- دسته بندی نانومواد
۵	۴-۱- نانوذرات
۵	۴-۱-۱- رسوبدهی فاز بخار
۵	۴-۱-۲- رسوبدهی از فاز مایع
۶	۴-۱-۳- روشاهای فاز جامد
۶	۵-۱- کاربردهای نانوذرات
۶	۶-۱- دوهیدروکسید لایه‌ای
۶	۶-۱-۱- تعریف دوهیدروکسید لایه‌ای
۷	۶-۱-۲- تاریخچه و ساختار پایه دوهیدروکسید لایه‌ای
۷	۶-۱-۳- تعویض آنیونی
۸	۶-۱-۴- روشاهای تهیه دوهیدروکسید لایه‌ای
۸	۶-۱-۵- کاربردهای دوهیدروکسید لایه‌ای
۹	۷-۱- سیلیکون متخلخل
۹	۸-۱- ترکیبات مختلف کربن

۱۰	۱-۸-۱- گرافن.....
۱۱	۲-۸-۱- تاریخچه‌ی کشف گرافن.....
۱۳	۳-۸-۱- روش‌های سنتز گرافن.....
۱۴	۴-۸-۱- خصوصیات گرافن.....
۱۴	۵-۸-۱- تعیین خصوصیات گرافن.....
۱۴	۶-۸-۱- کاربردهای گرافن.....
۱۵	۹-۱- حسگرهای الکتروشیمیایی.....
۱۵	۱-۹-۱- اهمیت اندازه‌گیری گونه‌های زیستی
۱۶	۲-۹-۱- حسگرهای آب اکسیژنه و گلوکز
۱۷	۳-۹-۱- مطالعات اخیر در زمینه‌ی اندازه‌گیری گلوکز با استفاده از الکترودهای اصلاح شده.....
۱۷	۴-۹-۱- مطالعات اخیر در زمینه‌ی اندازه‌گیری آب اکسیژنه با استفاده از الکترودهای اصلاح شده.....
۲۰	۱۰-۱- مقدمه‌ای بر پل سوختی
۲۰	۱-۱۰-۱- پل سوختی چیست؟
۲۲	۲-۱۰-۱- انواع پل‌های سوختی
۲۳	۲-۱۰-۱- الف. پل سوختی متابولی
۲۵	۲-۱۰-۱- ب. پل سوختی قلیابی
۲۷	۲-۱۰-۱- ج. پل سوختی پلیمری
۲۸	۱۱-۱- مقدمه‌ای بر تولید گاز هیدروژن
۲۹	۱۲-۱- تولید هیدروژن به صورت غیربهسازی
۲۹	۱-۱۲-۱- هیدروژن از زیست مواد
۳۰	۲-۱۲-۱- هیدروژن از آب

۳۰	۱۲-۱-الف - شکافتگی ترموشیمیایی آب.....
۳۰	۱۲-۱-ب - فتوالکترولیز
۳۱	۱۲-۱-ج - الکترولیز
۳۳	۱۳-۱ - اهداف این رساله.....

فصل دوم بخش تجربی

۳۴	۱-۲ - دستگاههای مورد استفاده
۳۸	۳-۲ - سنتر گرافن اکسید
۳۹	۴-۲ - حسگرهای الکتروشیمیایی
۳۹	۴-۴-۱ - سنتر هیرید کیتوسان-نانولوله های کربنی یا کیتوسان-گرافیت و تثیت نانوذرات مس
۳۹	۴-۴-۲ - سنتر نانو ذرات کالت اکسید روی بستر گرافن
۳۹	۴-۴-۳ - استاندارد کردن آب اکسیژنه
۳۹	۴-۴-۳-الف - طریقه‌ی استاندار کردن پرمنگنات.....
۴۰	۴-۴-۳-ب - تیتر کردن آب اکسیژنه با پرمنگنات.....
۴۰	۴-۴-۴ - روش ثبت ولتاوم گرامهای چرخه‌ای با الکترودهای اصلاح شده در محلول‌های گلوکز یا آب اکسیژنه
۴۰	۴-۴-۵ - ثبت هیدرودینامیک کرنوآمپرو گرامها با استفاده از الکترودهای اصلاح شده و اصلاح نشده
۴۰	۴-۴-۶ - روش رسم منحنی تنظیم آباکسیژنه و گلوکز
۴۰	۴-۴-۷ - روش بررسی مزاحمت سایر گونه‌ها در اندازه‌گیری گلوکز و آباکسیژنه
۴۱	۴-۴-۹ - روش اندازه‌گیری گلوکز در نمونه‌ی پلاسمای خون و آب اکسیژنه در نمونه شیر
۴۱	۵-۲-پیل سوختی
۴۱	۵-۲-۱ - عاملدار کردن گرافن اکسید.....
۴۱	۵-۲-۲ - تثیت نانوذرات پلاتین روی گرافن اکسید و گرافن اکسید عاملدار.....

۴۲	۳-۵-۲-کاهش شیمیایی اکسید گرافن ۴۲
۴۲	۴-۵-۲-تثیت نانوذرات Cu_2O روی سطح گرافن اکسید احیا شده و اکسید گرافن عاملدار احیا شده ۴۳
۴۳	۴-۵-۲-جایگزینی خودبهخودی نانوذرات پالادیم با نانوذرات مس (I) ۴۳
۴۳	۴-۵-۲-تعیین مقدار پالادیم جایگزین شده با نانوذرات مس اکسید ۴۳
۴۳	۷-۵-۲-سنتر نانوذرات Pt-Pd و Pt بروی پودر سیلیکون متخلخل: ۴۴
۴۴	۸-۵-۲-فرایند رسوب الکتروشیمیایی گرافن اکسید روی سطح الکترود کار ۴۴
۴۴	۹-۵-۲-روش ثبت ولتاوموگرامهای چرخه‌ای با الکترودهای اصلاح شده در محلول‌های متانول و فرمیک اسید ۴۴
۴۴	۱۰-۵-۲-مطالعات طیف‌سنجدی مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی برآکسایش الکتروشیمیایی متانول ۴۴
۴۴	۱۱-۵-۲-روش ثبت ولتاوموگرامهای چرخه‌ای به منظور تعیین سطح ویژه پلاتین و پالادیم ۴۵
۴۵	۱۲-۵-۲-روش ثبت ولتاوموگرامهای چرخه‌ای به منظور تعیین پایداری الکتروکاتالیست ۴۵
۴۵	۶-۲-واکنش آزادسازی هیدروژن ۴۵
۴۵	۱-۶-۲-سنتر نانوذرات Pt-Ru، Pt-Rh ، Pt-Pd و Pt بروی پودر سیلیکون متخلخل ۴۵
۴۵	۲-۶-۲-سنتر روتینیم اکسید روی سطح گرافن اکسید ۴۵
۴۵	۳-۶-۲-سنتر هیربد دوهیدروکسید لایه‌ای گرافن ۴۶
۴۶	۴-۶-۲-سنتر هیربد دوهیدروکسید لایه‌ای - نانو کامپوزیت روتینیم اکسید/ گرافن اکسید ۴۶
۴۶	۵-۶-۲-بررسی واکنش آزادسازی هیدروژن ۴۶
۴۶	۶-۶-۲-بررسی پایداری الکتروکاتالیست در محیط اسیدی ۴۶
۴۶	۷-۶-۲-مطالعات مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی انجام شده برای واکنش آزادسازی هیدروژن ۴۶
۴۷	فصل سوم نتایج و بحث ۱-۳-سنتر گرافن اکسید ۴۷
۴۷	۱-۳-آنالیز و بررسی گرافن اکسید ۴۷

۴۷.....	۱-۱-۳-الف. بررسی آنالیز عنصری گرافن اکسید
۴۸.....	۱-۱-۳-ب. بررسی آنالیز تفرق انرژی اشعه ایکس
۴۸.....	۱-۱-۳-ج. بررسی آنالیز طیف سنجی مادون قرمز و رامان.....
۴۹.....	۱-۱-۳-د. بررسی ریخت‌شناسی
۵۰	۲-۳-حسگرهای الکتروشیمیایی
۵۰	۱-۲-۳-سترن نانوذرات مس ثبت شده روی بستر گرافیت/کیتوسان اصلاح شده به منظور اندازه‌گیری الکتروشیمیایی گلوکز و آب‌اکسیژنه
۵۱	۲-۲-۳-آنالیز و بررسی نانوهیریدهای Cu@M-Chit-CNT و Cu@M-Chit-G
۵۲	۲-۲-۳-الف. بررسی آنالیز عنصری بسترهای هیریدی
۵۲	۲-۲-۳-ب. بررسی نتایج آنالیز BET بسترهای هیریدی و نانوهیریدهای Cu@M-Chit-CNT و Cu@M-Chit-G
۵۳	۲-۲-۴-ج. آنالیز طیف سنجی فتوالکترون پرتو ایکس
۵۴	۲-۲-۳-د. تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری
۵۵	۲-۲-۳-بررسی رفتار الکتروشیمیایی نانوهیریدهای Cu@M-Chit-CNT و Cu@M-Chit-G
۵۶	۲-۲-۳-الف. بررسی اثر pH بر رفتار الکترود اصلاح شده
۵۸	۲-۲-۳-ب. بررسی اثر سرعت پیمایش پتانسیل
۵۹	۲-۲-۳-بررسی اثر الکتروکاتالیستی الکترود اصلاح شده بر واکنش اکسایش گلوکز و احیای آب اکسیژنه
۶۱	۲-۲-۳-الف. بهینه سازی pH برای اندازه‌گیری گلوکز و آب اکسیژنه
۶۲	۲-۲-۳-ب. بهینه سازی اعمالی به روش آمپرومتری برای اندازه‌گیری گلوکز و آب اکسیژنه
۶۲	۲-۲-۳-ج. بهینه سازی نوع بستر به برای تشییت نانوذرات مس برای اندازه‌گیری گلوکز و آب اکسیژنه
۶۴	۲-۲-۳-۵-رسم منحنی تنظیم آب اکسیژنه و گلوکز
۶۷	۲-۲-۳-بررسی اثر مزاحمت سایر گونه‌ها در اندازه‌گیری آب اکسیژنه و گلوکز
۶۹	۲-۲-۳-۷-بررسی تکرارپذیری و حد تشخیص الکترود اصلاح شده در اندازه‌گیری آب اکسیژنه و گلوکز

۷۰	۸-۲-۳- کاربرد تجزیه‌ای الکترود اصلاح شده در بافت‌های پیچیده‌تر
۷۱	۹-۲-۳- نتیجه‌گیری
۷۲	۱۰-۲-۳- سنتر نانو کامپوزیت کبالت اکسید ثبیت شده روی گرافن اکسید
۷۲	۱۱-۲-۳- آنالیز و بررسی نانو کامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{EGO}$
۷۳	۱۱-۲-۳-الف. آنالیز طیف XRD نانو کامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{EGO}$
۷۳	۱۱-۲-۳-ب. آنالیز طیف FT-IR نانو کامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{EGO}$
۷۵	۱۱-۲-۳-ج. آنالیز تصویر SEM نانو کامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{EGO}$
۷۵	۱۲-۲-۳- مطالعات اولیه‌ی الکتروشیمیایی نانو کامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{EGO}$
۷۷	۱۲-۲-۳-الف. بررسی اثر pH بر رفتار الکترود اصلاح شده
۷۸	۱۲-۲-۳-ب. بررسی اثر سرعت پیماش پتانسیل بر رفتار الکترود اصلاح شده
۷۹	۱۲-۲-۳- بررسی اثر الکتروکاتالیستی الکترود اصلاح شده در واکنش اکسایش آب اکسیژنه
۸۰	۱۳-۲-۳- مطالعات ستیکی
۸۱	۱۴-۲-۳- بهینه سازی شرایط برای اندازه‌گیری آب اکسیژنه به روش آمپرومتری
۸۲	۱۵-۲-۳- مشخصات تجزیه‌ای سیستم بهینه شده برای اندازه‌گیری آب اکسیژنه
۸۴	۱۶-۲-۳- پایداری و تکرارپذیری حسگر آب اکسیژنه
۸۵	۱۷-۲-۳- بررسی اثر مزاحمت‌ها
۸۶	۱۸-۲-۳- نتیجه‌گیری
۸۶	۳-۳- پیل سوختی
۸۷	۱-۳-۳- سنتر و شناسایی گرافن اکسید عاملدار
۸۷	۳-۳-۳-الف. بررسی آنالیز طیف سنجی فتوالکترون پرتو ایکس و طیف FT-IR گرافن اکسید عاملدار
۸۹	۳-۳-۳-ب. بررسی الکتروشیمیایی گرافن اکسید عاملدار

۹۰	- سنتز و شناسایی نانوذرات پلاتین تثیت شده روی گرافن اکسید و گرافن اکسید عاملدار	۲-۳-۳
۹۰	-الف. بررسی پراش پرتو ایکس نانوذرات پلاتین تثیت شده روی گرافن اکسید و گرافن اکسید عاملدار	۲-۳-۳
۹۲	-ب. ریخت‌شناصی و توزیع حجم نانوذرات پلاتین تثیت شده روی گرافن اکسید و گرافن اکسید عاملدار	۲-۳-۳
۹۳	-ج. بررسی الکتروشیمیایی نانوذرات پلاتین تثیت شده روی گرافن اکسید و گرافن اکسید عاملدار	۲-۳-۳
۹۴	-مساحت فعال الکتروشیمیایی نانوکاتالیست پلاتین	۳-۳-۳
۹۵	-اکسایش الکتروشیمیایی مтанول	۳-۳-۳
۹۶	-بررسی پایداری نانوکاتالیست‌های Pt@S-C ₆ H ₄ -rGO و Pt@rGO	۳-۳-۳
۹۸	- مطالعات طیف‌سنجدی مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی انجام شده در اکسایش مтанول	۳-۳-۳
۹۹	- کاهش الکتروکاتالیستی اکسیژن بر روی نانوکاتالیست‌های پلاتین	۳-۳-۳
۱۰۰	-اکسایش الکتروشیمیایی فرمیک اسید	۳-۳-۳
۱۰۱	- سنتز و شناسایی نانوذرات مس (I) تثیت شده روی گرافن اکسید و گرافن اکسید عاملدار	۳-۳-۳
۱۰۱	-۱۰. تجزیه و تحلیل ساختار و ریخت‌شناصی	۳-۳-۳
۱۰۱	-الف. آنالیز پراش پرتو ایکس	۳-۳-۳
۱۰۳	-۱۱- ساخت نانوکاتالیست تک لایه به روش الکتروشیمیایی	۳-۳-۳
۱۰۶	-۱۲- تعیین سطح فعال الکتروشیمیایی نانوکاتالیست‌های PdCu ₂ O	۳-۳-۳
۱۰۷	-۱۳- اکسایش الکتروکاتالیستی فرمیک اسید	۳-۳-۳
۱۰۹	-۱۴- بررسی پایداری نانوکاتالیست‌های PdCu ₂ O@ rGO و PdCu ₂ O@SC ₆ H ₄ -rGO	۳-۳-۳
۱۰۹	-۱۵- نتیجه‌گیری	۳-۳-۳
۱۱۰	-۱۶- اکسایش الکتروشیمیایی مтанول با استفاده از نانو ساختارهای سیلیکونی	۳-۳-۳
۱۱۱	-۱۷- سنتز نانوذرات Pt-Pd و Pd بر روی پودر سیلیکون متخلخل:	۳-۳-۳
۱۱۳	-۱۸- شناسایی نانوذرات Pd، Pd و Pt-Pd تثیت شده روی پودر سیلیکون متخلخل:	۳-۳-۳

۱۱۳.....	الف. آنالیز تفرق انرژی پرتو ایکس نانوساختارهای سیلیکونی	۱۸-۳-۳
۱۱۴.....	ب. آنالیز پراش پرتو ایکس نانوساختارهای سیلیکونی	۱۸-۳-۳
۱۱۴.....	ج. تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوساختارهای سیلیکونی	۱۸-۳-۳
۱۱۵.....	د. آنالیز طیف‌سنجه فتوالکترون پرتو ایکس نانوساختارهای سیلیکونی	۱۸-۳-۳
۱۱۵.....	۱۹-۳-۳ - احیا الکتروشیمیایی گرافن اکسید روی الکترود صفحه‌ی چاپی کربن و بررسی ویژگی‌های آن	
۱۱۹.....	۲۰-۳-۳ - خصوصیات الکتروشیمیایی نانوساختارهای $Pt-Pd@PSiF$, $Pt@PSiF$, $Pd@PSiF$	
۱۲۰.....	۲۰-۳-۳ - تعیین سطح فعال الکتروشیمیایی نانوساختارهای سیلیکونی	
۱۲۱.....	۲۱-۳-۳ - اکسایش الکتروشیمیایی مтанول	
۱۲۲.....	۲۳-۳-۳ - بررسی پایداری نانوساختارهای سیلیکونی در فرایند الکترواکسایش مтанول	
۱۲۳.....	۲۴-۳-۳ - مطالعات طیف‌سنجه مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی	
۱۲۵.....	۲۵-۳-۳ - نتیجه گیری	
۱۲۶.....	۴-۳ - واکنش آزاد سازی هیدروژن	
۱۲۷.....	۱-۴-۳ - سنتز و شناسایی نانوساختارهای Pt , $Pt-Ru$, $Pt-Pd$ و $Pt-Rh$ روی پودر سیلیکون متخلخل	
۱۲۷.....	۱-۴-۳ - الف. آنالیز تفرق انرژی پرتو ایکس نانوساختارهای سیلیکونی	
۱۲۹.....	۱-۴-۳ - ب. آنالیز پراش پرتو ایکس نانوساختارهای سیلیکونی	
۱۲۹.....	۱-۴-۳ - ج. آنالیز تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوساختارهای سیلیکونی	
۱۳۰.....	۲-۴-۳ - رسوب الکتروشیمیایی گرافن اکسید روی الکترود کربن شیشه‌ای و ویژگی‌های آن	
۱۳۲.....	۳-۴-۳ - خصوصیات الکتروشیمیایی نانوساختارهای سیلیکونی	
۱۳۲.....	۴-۴-۳ - فعالیت الکتروکاتالیستی نانوساختارهای سیلیکونی در واکنش آزاد سازی هیدروژن	
۱۳۴.....	۴-۴-۳ - ضریب ناهمواری سطح	
۱۳۶.....	۶-۴-۳ - مطالعات سینتیکی	

۱۳۹	۷-۴-۳- بررسی مکانیسم واکنش آزاد سازی هیدروژن روی نانو ساختارهای سیلیکونی
۱۴۱	۸-۴-۳- مطالعات طیف سنجی مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی انجام شده در واکنش آزادسازی هیدروژن
۱۴۲	۹-۴-۳- بررسی پایداری الکترود اصلاح شده با Pt-Pd@PSiF, Pt@PSiF
۱۴۳	۱۰-۴-۳- واکنش آزادسازی هیدروژن روی هیرید Ni/Al@RuO ₂ -EGO LDH
۱۴۳	۱۱-۴-۳- شناسایی نانوهیرید Ni/Al@RuO ₂ -EGO LDH و نانو کامپوزیت RuO ₂ -EGO
۱۴۴	۱۱-۴-۳- الف. آنالیز طیف سنجی مادون قرمز
۱۴۵	۱۱-۴-۳- ب. آنالیز پراش پرتو ایکس
۱۴۶	۱۱-۴-۳- ج. تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی عبوری
۱۴۷	۱۱-۴-۳- د. تخمین سطح ویژه
۱۴۸	۱۲-۴-۳- خصوصیات الکتروشیمیایی Ni/Al@RuO ₂ -EGO-LDH و RuO ₂ -EGO
۱۴۹	۱۳-۴-۳- بررسی واکنش آزادسازی هیدروژن بر روی الکترودهای اصلاح شده با Ni/Al@rGO-LDH
۱۵۱	۱۴-۴-۳- بررسی واکنش آزادسازی هیدروژن نانو کامپوزیت RuO ₂ -EGO و نانوهیرید Ni/Al@ RuO ₂ -EGO
۱۵۱	۱۴۹LDH
۱۵۲	۱۵-۴-۳- بررسی تغییر سرعت پیمایش پتانسیل روی واکنش آزادسازی هیدروژن الکترودهای اصلاح شده با نانوهیرید
۱۵۳	۱۶-۴-۳- بررسی سینتیک و مکانیسم آزاد سازی هیدروژن روی الکترود اصلاح شده با نانو کامپوزیت RuO ₂ -EGO و نانوهیرید Ni/Al@ RuO ₂ -EGO LDH
۱۵۵	۱۷-۴-۳- مطالعات طیف سنجی مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی انجام شده برای واکنش آزادسازی هیدروژن الکترو اصلاح شده Ni/Al@ RuO ₂ -EGO LDH و هیرید RuO ₂ -EGO
۱۵۷	۱۸-۴-۳- بررسی پایداری Ni/Al@RuO ₂ -EGOLDH و هیرید RuO ₂ -EGO برای واکنش آزادسازی هیدروژن
۱۵۸	۱۹-۴-۳- نتیجه گیری

فهرست اشکال

عنوان	صفحه
شكل ۱-۱: ساختار پایه دوهیدروکسید لایه‌ای	۷
شكل ۱-۲: برش دادن دیواره‌ی نانولوله‌ای کربنی در راستای طول نانولوله	۱۰
شكل ۱-۳: ساختار اتمی صفحه گرافن	۱۲
شكل ۱-۴: (الف) سوسپانسیون ساخته شده به وسیله‌ی برودی و (ب) تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از تکه‌ی خیلی نازکی از گرافن اکسید کاهاش یافته در سال ۱۹۶۲	۱۲
شكل ۱-۵: پیل سوختی متانولی	۲۵
شكل ۱-۶: پیل سوختی قلیابی	۲۶
شكل ۱-۷: پیل سوختی پلیمری	۲۸
شكل ۱-۸: پردازش سوخت از سوخت‌های گازی، جامد و مایع برای تولید هیدروژن	۲۹
شكل ۱-۹: دیاگرام انرژی برای پیلهای فتوالکتریکی نیمه‌هادی نوع n	۳۱
شكل ۱-۱۰: (A) طیف FT-IR و (B) طیف رaman گرافن اکسید	۴۹
شكل ۲-۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی رو بشی (A) گرافیت اکسید و (B) گرافن اکسید	۴۹
شكل ۳-۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری گرافن اکسید	۵۰
شكل ۴-۳: شماتیک سنتز هیرید نانولوله کربنی چند دیواره با کیتوسان اصلاح شده و تثیت نانوذرات مس	۵۱
شكل ۳-۵: طیف XPS (C) Cu@N-Chit-CNT (B) Cu@Chit-CNT (A) مربوط به نانوهیریدهای	۵۴
شكل ۳-۶: تصاویر TEM مربوط به نانوهیریدهای (C) Cu@S-Chit-CNT (F) Cu@N-Chit-G (E) Cu@Chit-G (D) Cu@S-Chit-CNT	۵۴
شكل ۳-۷: تصاویر TEM مربوط به نانوهیریدهای (C) Cu@S-Chit-CNT (B) Cu@N-Chit-CNT (A) مربوط به نانوهیریدهای	۵۴
شكل ۳-۸: (A) ولتاوگرامهای چرخه‌ای (b) Cu@N-Chit-G (a) Cu@Chit-G و (c) Cu@S-Chit-G	۷۰
ولتاوگرامهای چرخه‌ای (a) Cu@N-Chit-G (b) Cu@N-Chit-CNT در محلول فسفات با pH=۵/۰ (C) منحنی	۷۰

نایکوئیست الکترود اصلاح شده با (a) Cu@Chit-G، (b) Cu@N-Chit-G، (c) Cu@S-Chit-G و (d) منحنی نایکوئیست الکترود اصلاح شده با (b) Cu@N-Ch-CNT (a) Cu@N-Chit-G در محلول فسفات با pH=5/0 ۵۵

شکل ۳-۸: ولتاوموگرام‌های چرخه‌ای Cu@N-Chit-G بر حسب pH در محدوده ۱۰/۰-۲/۰ ۵۷

شکل ۳-۹: تغییرات پتانسیل پیک بر حسب pH محدوده ۱۰/۰-۵/0 ۵۸

شکل ۳-۱۰: (A) ولتاوموگرام‌های چرخه‌ای Cu@N-Chit-G در بافر فسفات ۱/۰ مولار با pH=5/0 در سرعت‌های پیمایش پتانسیل ۱۰، ۲۰، ۳۰، ۵۰، ۷۵، ۱۰۰، ۱۲۵، ۱۵۰، ۱۷۵، ۲۰۰ میلی‌ولت بر ثانیه. (B) منحنی تغییرات جریان اکسایش/کاهش Cu@N-Chit-G بر حسب جذر سرعت پیمایش ۵۹

شکل ۳-۱۱: (A) ولتاوموگرام‌های چرخه‌ای Cu@Chit-CNT در محلول ۰/۰۵ مولار سود (a) ۰/۲۰ میلی‌مولار (b) ۰/۴ میلی‌مولار (c) گلوکز (B) ولتاوموگرام‌های چرخه‌ای Cu@N-Chit-CNT در محلول ۱/۰ مولار فسفات با pH=۷/۰ (a) ۰/۵ میلی‌مولار (b) ۱/۰ میلی‌مولار (c) آب اکسیژنه با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه (C) هیدرودینامیک کرونوآمپروگرام در محلول ۰/۰۵ مولار سود در محدوده غلظتی ۴۰/۰ تا ۴۰۰/۰ میکرومولار گلوکز روی الکترودهای اصلاح نشده (a) اصلاح شده با CNT Chit- (b) و اصلاح شده با Cu@Chit-CNT (D) هیدرودینامیک کرونوآمپروگرام در محلول ۱/۰ مولار فسفات در pH=۷/۰ در محدوده غلظتی ۱۰/۰ تا ۱۰ میلی‌مولار آب اکسیژنه روی الکترودهای اصلاح نشده (a) اصلاح شده با N-Chit-CNT (b) و اصلاح شده با Cu@N-Chit-CNT (c) ۶۰

شکل ۳-۱۲: (A) بررسی اثر pH بر احیای آب اکسیژنه (نسبت جریان احیا ولتاومتری چرخه‌ای در حضور و عدم حضور آب اکسیژنه) (B) بررسی اثر غلظت سدیم هیدروکسید بر اکسایش گلوکز (میانگین ۱۰ تزریق ۴۰/۰ میکرومولار) ۶۱

شکل ۳-۱۳: (A) هیدرودینامیک کرونوآمپر محلول ۱/۰ مولار فسفات در pH=۷/۰ در محدوده غلظتی ۱۰/۰ تا ۱۰ میلی‌مولار آب اکسیژنه (B) هیدرودینامیک کرونوآمپروگرام در محلول ۰/۰۵ مولار سود در محدوده غلظتی ۴۰/۰ تا ۴۰۰/۰ میکرومولار گلوکز روی الکترودهای اصلاح شده با نانوهیریدهای Cu@N-Chit- (b) Cu@Chit-CNT (a) ۶۳

شکل ۳-۱۴: (A) هیدرودینامیک کرونوآمپروگرام گلوکز روی Cu@N-Chit-CNT/GCE در شرایط بهینه و در محدوده غلظتی ۱/۰ تا ۱۰۰۰/۰ میکرومولار. (B) هیدرودینامیک کرونوآمپروگرام آب اکسیژنه روی Cu@Chit-CNT/GCE در شرایط بهینه و در محدوده غلظتی ۰/۵ تا ۱۰۰۰ میکرومولار. (C) منحنی تنظیم گلوکز به روش هیدرودینامیک آمپرومتری در ناحیه غلظتی ۱/۰ تا ۱۰۰۰/۰ میکرومولار. (D) منحنی تنظیم آب اکسیژنه به روش هیدرودینامیک آمپرومتری در ناحیه غلظتی ۰/۵ تا ۱۰۰۰/۰ میکرومولار در شرایط بهینه ۶۴

شکل ۳-۱۵: (A) هیدرودینامیک کرونوآمپروگرام ۵۰/۰ میکرومولار آب اکسیژنه روی Cu@N-Chit-CNT/GCE در شرایط بهینه و مزاحمت گونه‌های گلوکز، اوریک اسید، آسکوربیک اسید و دوپامین با غلظت ۰/۵، ۰/۱۰، ۰/۱۵ میکرومولار. (B) هیدرودینامیک کرونوآمپروگرام ۰/۰۵ میکرومولار گلوکز روی Cu@Chit- ۰/۰۲۵، ۰/۰۲۰ میکرومولار ۶۵

CNT/GCE در شرایط بهینه و اثر مزاحمت گونه‌های اوریک اسید، آسکوربیک اسید و دوپامین با غلظت ۰/۳۰، ۰/۶۰ و ۰/۹۰ میلی‌مolar..... ۶۹

شکل ۱۶-۳: الگوی XRD مربوط به نانو کامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{EGO}$ ۷۴

شکل ۱۷-۳: طیف FT-IR مربوط به نانو کامپوزیت $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{EGO}$ ۷۴

شکل ۱۸-۳: تصاویر SEM مربوط به (A) گرافن اکسید (B) کالت اکسید تثیت شده روی بستر گرافن اکسید ۷۵

شکل ۱۹-۳: (A) ولتاژ گرام‌های چرخه‌ای (B) مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی الکترود اصلاح نشده (a)، اصلاح شده با نافیون (b)، اصلاح شده با $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{EGO}$ (c) و اصلاح شده با $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{EGO}$ و نافیون (d) در ردیاب آهن ۵/۰ میلی‌مolar و الکتروولیت حامل ۱۰/۰ مولار پتانسیم نیترات ۷۶

شکل ۲۰-۳: ولتاژ گرام چرخه‌ای الکترود کربن شیشه اصلاح شده با $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{EGO}/\text{Nafion}$ در محلول ۱/۰ مولار فسفات pH = ۱۲/۰ ۷۷

شکل ۲۱-۳: ولتاژ گرام‌های چرخه‌ای الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{EGO}/\text{Nafion}$ در محدوده pH ۴/۰ تا ۱۲/۰ در محلول فسفات (داخل شکل) تغییرات پتانسیل پیک اکسایش-کاهش کالت اکسید بر حسب pH ۷۷

شکل ۲۲-۳: ولتاژ گرام‌های چرخه‌ای الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{EGO}/\text{Nafion}$ در محلول ۱/۰ مولار محلول فسفات در pH = ۱۲/۰ در محدوده سرعت‌های پیماش ۱۰ تا ۱۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه و (داخل شکل) تغییرات جریان پیک اکسایش و کاهش اکسید کالت تا ۱۵۰ میلی‌ولت بر حسب سرعت پیماش ۷۸

شکل ۲۳-۳: ولتاژ گرام چرخه‌ای الکترودهای اصلاح شده با $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{EGO}/\text{Nafion}$ (a و b) الکترودهای کربن شیشه اصلاح نشده (c و d) در بافر فسفات با pH = ۷/۰ در عدم حضور آب اکسیژنه (a و c) و حضور محلول ۱/۰ میلی‌مolar آب اکسیژنه (b و d) ۷۹

شکل ۲۴-۳: هیدرودینامیک ولتاژ گرام پیماش خطی محلول ۱/۰ میلی‌مolar آب اکسیژنه روی سطح الکترود اصلاح شده با $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{EGO}/\text{Nafion}$ در سرعت‌های چرخش در محدوده ۲۵۰۰-۰ دور بر دقیقه. داخل شکل (A) نمودار کوتچی-لویچ و داخل شکل (B) نمودار لویچ ۸۰

شکل ۲۵-۳: تغییرات حساسیت اندازه گیری آب اکسیژنه روی الکترود اصلاح شده با $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{EGO}/\text{Nafion}$ با محلول در محدوده ۴/۰ الی ۱۲/۰ ۸۱

شکل ۲۶-۳: (A ، B) پاسخ جریان- زمان مشاهده شده روی الکترود اصلاح شده با $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{EGO}/\text{Nafion-GCE}$ در محلول ۱/۰ مولار بافر فسفات در شرایط بهینه (pH = ۷/۰ و Eapp = +۰/۷۶V) با افزایش متواالی غلظت‌های آب اکسیژنه داخل نمودار (A) منحنی تنظیم آب اکسیژنه به روش آمپرومتری در ناحیه غلظتی ۲۰/۰ تا ۵۰۰۰/۰ میکرومولا و داخل شکل (B) منحنی تنظیم آب اکسیژنه به روش آمپرومتری در ناحیه غلظتی ۱/۰ تا ۱۰۰/۰ میکرومولا در شرایط بهینه ۸۲

شکل ۲۷-۳: (A) پاسخ جریان - زمان (محلول ۱۰۰/۰ میکرومولار آب اکسیژن) به مدت ۱ ساعت روی سطح الکترود اصلاح شده با (B) $\text{Co}_3\text{O}_4 @ \text{EGO}/\text{Nafion}$ (a) هیدرودینامیک آمپروگرام ۱۰ تزریق پی در پی ۲۰/۰ میکرومولار آب اکسیژن (b) هیدرودینامیک آمپروگرام ۱۰ تزریق ۲۰/۰ میکرومولار آب اکسیژن بعد از ۲ هفته روی الکترود اصلاح شده با $\text{Co}_3\text{O}_4 / \text{EGO}/\text{Nafion}$ در محلول ۱/۰ مولار بافر فسفات در شرایط بهینه ($E_{app} = +0.76\text{V}$, $pH = 7.0$).^{۸۴}

شکل ۲۸-۳: نتایج مربوط به طیف های XPS (A) ۴-آمینو تیوفنول/گرافن اکسید، (B) طیف XPS مربوط به عنصر گوگرد (C) طیف XPS مربوط به عنصر نیتروژن (1s).^{۸۸}

شکل ۲۹-۳: طیف های FT-IR مربوط به (a) گرافن اکسید و (b) ۴-آمینو تیوفنول/گرافن اکسید.^{۸۹}

شکل ۳۰-۳: ولتاژ گرام های چرخه ای (a) ۴-آمینو تیوفنول/گرافن اکسید و (b) گرافن اکسید ثبیت شده روی الکترود کربن شیشه در حضور ردیاب آهن (۰/۵ میلی مولار) در محلول ۱/۰ مولار پتانسیم نیترات.^{۹۰}

شکل ۳۱-۳: شماتیک عامل دار کردن گرافن اکسید و ثبیت نانوذرات پلاتین.^{۹۱}

شکل ۳۲-۳: الگوهای پراش پرتو ایکس مربوط به (a) $\text{Pt}@\text{S-C}_6\text{H}_4-\text{rGO}$ و (b) $\text{Pt}@\text{rGO}$ ^{۹۱}

شکل ۳۳-۳: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (A) $\text{Pt}@\text{rGO}$ (B) $\text{Pt}@\text{S-C}_6\text{H}_4-\text{rGO}$ و نتایج حاصل از میکروسکوپ نیروی اتمی (C) $\text{Pt}@\text{S-C}_6\text{H}_4-\text{rGO}$ و (D) $\text{Pt}@\text{rGO}$.^{۹۲}

شکل ۳۴-۳: (A) ولتاژ گرام چرخه ای و (B) مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی (a) $\text{Pt}@\text{S-C}_6\text{H}_4-\text{rGO}$ و (b) $\text{Pt}@\text{rGO}$ ثبیت شده بر روی الکترود کربن شیشه در حضور ردیاب $[K_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]]$ در محلول ۱/۰ مولار پتانسیم نیترات.^{۹۳}

شکل ۳۵-۳: ولتاژ گرام چرخه ای (a) $\text{Pt}@\text{rGO}$ و (b) $\text{Pt}@\text{S-C}_6\text{H}_4-\text{rGO}$ ، ثبیت شده بر روی الکترود کربن شیشه در محلول ۰/۵ مولار سولفوریک اسید با سرعت پیمایش ۲۵ میلی ولت بر ثانیه.^{۹۴}

شکل ۳۶-۳: ولتاژ گرام چرخه ای (a) $\text{Pt}@\text{rGO}$ و (b) $\text{Pt}@\text{S-C}_6\text{H}_4-\text{rGO}$ ، ثبیت شده بر روی الکترود کربن شیشه در محلول ۰/۵ مولار سولفوریک اسید (B) و در محلول ۵/۰ مولار سولفوریک اسید حاوی متانول یک مولار.^{۹۶}

شکل ۳۷-۳: ولتاژ گرام های چرخه ای پی درپی مربوط به پایداری نانو کاتالیست (A) $\text{Pt}@\text{rGO}$ و (B) $\text{Pt}@\text{S-C}_6\text{H}_4-\text{rGO}$ ثبیت شده روی سطح کربن شیشه در محلول ۵/۰ مولار سولفوریک اسید حاوی ۱/۰ مولار متانول با سرعت پیمایش پتانسیل ۵۰ میلی ولت بر ثانیه پیمایش های شماره ۲، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰ و ۲۰۰.^{۹۷}

شکل ۳۸-۳: منحنی نایکوییست حاصل از مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی فرایند اکسایش متانول روی سطح نانو کاتالیست های (A) $\text{Pt}@\text{rGO}$ و (B) $\text{Pt}@\text{SC}_6\text{H}_4-\text{rGO}$ ثبیت شده روی سطح الکترود کربن شیشه در پتانسیل های مختلف (-۳۰۰ تا -۹۰۰ میلی ولت نسبت به الکترود مرجع (Ag/AgCl)).^{۹۹}

شکل ۳۹-۳: ولتاژ گرام های چرخه ای نانو کاتالیست های (a) $\text{Pt}@\text{rGO}$ و (b) $\text{Pt}@\text{SC}_6\text{H}_4-\text{rGO}$ در محلول سولفوریک اسید ۵/۰ مولار اکسیژن زدایی شده (a و b) و اشباع از اکسیژن (c و d) با سرعت پیمایش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه...^{۱۰۰}

شکل ۳-۴۰: تصاویر SEM و TEM نانوذرات مس (I) تثیت شده روی (A) گرافن اکسید عامل دار احیا شده و (B) گرافن اکسید..... ۱۰۲

شکل ۳-۴۱: الگوهای پراش پرتو ایکس (a) و Cu₂O@rGO (b) و Cu₂O@SC₆H₄-rGO (c)..... ۱۰۳

شکل ۳-۴۲: (A) ولتاوگرامهای چرخه‌ای نانو کامپوزیت‌های Cu₂O@rGO (a) و Pd@rGO (b) و (B) ولتاوگرامهای چرخه‌ای نانو کاتالیست‌های PdCu₂O@SC₆H₄-rGO (a) و PdCu₂O@rGO (b) در محلول سولفوریک اسید ۱۰٪ مولار با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... ۱۰۵

شکل ۳-۴۳: شماتیک (A) عامل دار کردن گرافن اکسید و مرحله احیا آن، (B) تثیت نانوذرات مس اکسید روی گرافن اکسید عامل دار احیا شده و (C) فرایند جابه‌جایی خودبه خودی پالادیم با مس..... ۱۰۵

شکل ۳-۴۴: ولتاوگرامهای چرخه‌ای پیمایش پی‌درپی اول (a) و دوم (b) با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه روی سطح نانو کاتالیست‌های PdCu₂O@rGO (A) و PdCu₂O@SC₆H₄-rGO (B) تثیت شده روی سطح الکترود کربن شیشه در محلول ۱۰٪ مولار سولفوریک اسید اشباع شده با کربن منوکسید..... ۱۰۷

شکل ۳-۴۵: ولتاوگرامهای چرخه‌ای اکسایش فرمیک اسید روی نانو کاتالیست‌های PdCu₂O@rGO (a) و PdCu₂O@SC₆H₄-rGO (b) تثیت شده روی سطح الکترود کربن شیشه در محلول ۱۰٪ مولار سولفوریک اسید حاوی ۵٪ مولار فرمیک اسید با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... ۱۰۸

شکل ۳-۴۶: ولتاوگرامهای چرخه‌ای پی‌در پی اکسایش الکتروشیمیایی فرمیک اسید (۵٪ مولار) در محلول ۱٪ مولار سولفوریک اسید روی نانو کاتالیست PdCu₂O@rGO (B) و PdCu₂O@SC₆H₄-rGO (A) تثیت شده روی سطح الکترود کربن شیشه با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه..... ۱۱۰

شکل ۳-۴۷: (A) شماتیک فرایند متخلخل کردن پودر سیلیکون (B) شماتیک ستز نانوذرات پالادیم، پلاتین و پلاتین-پالادیم روی پودر سیلیکون متخلخل..... ۱۱۲

شکل ۳-۴۸: الگوهای پراش پرتو ایکس نانوساختارهای (a) Pt-Pd@PSiF، (b) Pt@PSiF و (c) Pd@PSiF..... ۱۱۴

شکل ۳-۴۹: تصاویر میکروسکوپی عبوری نانوساختارهای (A) Pt-Pd@PSiF، (B) Pt@PSiF و (C) Pd@PSiF..... ۱۱۵

شکل ۳-۵۰: الگوهای XPS نانوساختارهای (A) Pt-Pd@PSiF، (B) Pt@PSiF و (C) Pd@PSiF عناصر سیلیکون (a)، پلاتین (b و d)، پالادیم (c و e)..... ۱۱۶

شکل ۳-۵۱: (A) ولتاوگرامهای چرخه‌ای الکترود صفحه‌ی چاپی کربن اصلاح شده با اکسید گرافن در محدوده پتانسیل ۰٪ + تا ۱/۶۰٪ - ولت با سرعت پیمایش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه در بافر کربنات، (B) ولتاوگرامهای چرخه‌ای و (C) مقاومت ظاهری الکتروشیمیایی (a) SPCE(b) و (c) T-SPCE در حضور ردیاب [Fe(CN)₆] در محلول ۱٪ مولار پتاسیم نیترات..... ۱۱۷