



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری
دانشگاه تربیت معلم آذربایجان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد
رشته شیمی تجزیه

نانوالکتروکاتالیست‌های مبتنی بر پلیمرهای هادی: کاربرد در اکسایش الکل‌های آلیفاتیک

استاد راهنما:
دکتر حبیب رزمی

استاد مشاور:
دکتر حسین عبدالمحمدزاده

پژوهشگر:
پریسا حمیدی

شهریور ماه ۸۸
تبریز / ایران

تقديم به

پدر و مادر عزیزم که تمام دوران تحصیلم را مدیون
تشویق و فداکاری آنها هستم.

تشکر و قدردانی

با استعانت از خداوند متعال ، اکنون که این پایان-نامه به اتمام رسیده است، بر خود لازم می‌دانم از کلیه اساتیدی که اینجانب را برای انجام این پژوهش یاری رساندند، به خصوص اساتید گرامی ، جناب آقای دکتر رزمی که استاد راهنمای بنده بودند، جناب آقای دکتر عبدالحمیدزاده که مشاوره این پایان‌نامه را بر عهده داشتند و جناب آقای دکتر اسدپور که زحمت داوری این پایان‌نامه را تقبل کردند کمال تشکر را داشته باشم. همچنین از اساتید محترم جناب آقای دکتر حبیبی و جناب آقای دکتر بهار که از محضرشان در طول دوره کارشناسی ارشد استفاده نموده‌ام نیز تشکر می‌کنم. از دوستان عزیزم در آزمایشگاه تحقیقاتی الکتروشمی ، آقایان حبیبی، حیدری ، پژهان ، خانم تقویمی و مخصوصاً آقای محمدرضایی به خاطر کمک‌ها و راهنمایی‌هایشان سپاسگزارم. در پایان برای تمام عزیزان موفقیت ، سربلندی وسعدت در تمام مراحل زندگی را از خداوند متعال خواهانم.

پریسا حمیدی

شهریور ۸۸

تبریز -

ایران

فصل اول

پیش زمینه پژوهش

- ۱-۱- مقدمه..... ۲
- ۲-۱- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی..... ۴
- ۳-۱- روش های تهیه الکترودهای اصلاح شده شیمیایی..... ۵
- ۱-۳-۱- تک لایه ها..... ۵
- ۱-۳-۱- جذب سطحی برگشت ناپذیر..... ۵
- ۲-۳-۱- اتصال کووالانسی..... ۶
- ۲-۳-۱- پوشاندن سطح الکتروود با پلیمر..... ۶
- ۳-۳-۱- فیلم های معدنی..... ۷
- ۴-۳-۱- افزودن اصلاحگر شیمیایی به بافت الکتروود..... ۷
- ۴-۱- الکترودهای اصلاح شده الکتروکاتالیزی..... ۷
- ۵-۱- اهداف اصلاح الکتروودها..... ۹
- ۱-۵-۱- پیش تغلیظ آنالیت..... ۹
- ۲-۵-۱- نفوذپذیری..... ۹
- ۳-۵-۱- تبدیلات شیمیایی..... ۹
- ۴-۵-۱- الکتروکاتالیز..... ۱۰
- ۵-۵-۱- تعادلات یونی..... ۱۱
- ۶-۵-۱- رهاسازی کنترل شده..... ۱۱
- ۶-۱- پلیمرهای هادی..... ۱۱
- ۱-۶-۱- اصلاح سطوح الکتروودی با پلیمرهای هادی بدون وارد کردن ذرات الکتروکاتالیست..... ۱۳

- ۶۱-۲- اصلاح سطوح الکترودی با پلیمرهای هادی بارگذاری شده با ذرات الکتروکاتالیست
فلزی..... ۱۴
- ۶۱-۳- سنتز پلیمرهای هادی در سطح الکترودها..... ۱۴
- ۷-۱- روش‌های بارگذاری پلاتین و فلزات هم گروه آن..... ۱۵
- ۷-۱-۱- بارگذاری (ترسیب) پلاتین به روش الکتروشیمیایی..... ۱۶
- ۷-۲- بارگذاری پلاتین به روش شیمیایی..... ۱۶
- ۸-۱- در پوشش قرار دادن سل - ژل گونه‌های واکنش‌پذیر..... ۱۷
- ۸-۱-۱- شیمی سل - ژل..... ۱۸
- ۸-۲- عوامل تأثیرگذار در فرایند سل - ژل..... ۲۰
- ۸-۳- مکانیسم کاتالیز اسیدی..... ۲۰
- ۸-۴- مکانیسم کاتالیز بازی..... ۲۱
- ۸-۵- کاربردهای سل - ژل..... ۲۲
- ۹-۱- الکترودهای کربنی..... ۲۳
- ۹-۱-۱- الکترودهای کربن - سرامیک..... ۲۳
- ۹-۲- خصوصیات الکترودهای کربن - سرامیک..... ۲۴
- ۹-۳- کاربردهای الکترودهای کربن - سرامیک..... ۲۴
- ۱۰-۱- الکل‌های آلیفاتیک و کاربرد آنها در پیل‌های سوختی..... ۲۴
- ۱۰-۱-۱- تاریخچه پیل‌های سوختی..... ۲۵
- ۱۰-۲- مزایای پیل‌های سوختی نسبت به سایر مبدل‌ها..... ۲۶
- ۱۰-۳- ساختار کل پیل‌های سوختی..... ۲۶
- ۱۰-۴- سوخت‌های به کار برده شده در پیل‌های سوختی..... ۲۶
- ۱۰-۴-۱- هیدروژن به عنوان سوخت..... ۲۷
- ۱۰-۴-۲- هیدرازین به عنوان سوخت..... ۲۸
- ۱۰-۴-۳- پیل سوختی متانولی..... ۲۹

- ۱-۱۰-۴-۳-۱- مزایای پیل سوختی متانولی..... ۳۰
- ۱-۱۰-۴-۳-۲- معایب پیل سوختی متانولی..... ۳۰
- ۱-۱۰-۴-۳-۳- بررسی فرایند اکسیداسیون متانول..... ۳۱
- ۱-۱۰-۴-۳-۴- اهمیت الکتروکاتالیست در پیل سوختی متانولی..... ۳۳
- ۱-۱۰-۴-۴- پیل سوختی اتانولی..... ۳۵
- ۱-۱۰-۴-۵- پروپانول به عنوان سوخت..... ۳۷
- ۱-۱۱- آسکوربیک اسید و اهمیت اندازه‌گیری آن..... ۳۷
- ۱-۱۲- دوپامین و اهمیت اندازه‌گیری آن..... ۳۹
- ۱-۱۳- اهداف پروژه حاضر..... ۴۱

فصل دوم

مواد و روش‌ها

- ۱-۲- مواد شیمیایی..... ۴۳
- ۲-۲- وسایل و تجهیزات..... ۴۳
- ۳-۲- الکترودها..... ۴۴
- ۲-۴- روش تهیه الکتروود کربن - سرامیک..... ۴۴
- ۲-۵- تهیه الکترودهای اصلاح شده..... ۴۵
- ۲-۵-۱- تهیه الکتروود کربن - سرامیک اصلاح شده با فیلم پلی‌آنیلین بارگذاری شده با نانوذرات پلاتین..... ۴۵
- ۲-۵-۲- تهیه الکتروود کربن - سرامیک اصلاح شده با فیلم پلی‌آنیلین به روش کرونوآمپرومتری..... ۴۵
- ۲-۶- الکترولیت‌ها..... ۴۶

فصل سوم نتایج و بحث

- ۳-۱-۱- الکترواکسیداسیون متانول و اتانول در سطح الکتروکربن- سرامیک اصلاح شده با فیلم پلی‌آنیلین بارگذاری شده با نانوذرات الکتروکاتالیست پلاتین..... ۴۸
- ۳-۱-۱- الکتروستتر پلیمر..... ۴۸
- ۳-۱-۲- الکترواکسیداسیون متانول بر روی الکتروکاتالیست CC/PANI/Pt..... ۵۶
- ۳-۱-۲-۱- پارامترهای تأثیرگذار در اکسیداسیون متانول در سطح الکتروکاتالیست CC/PANI/Pt..... ۶۰
- ۳-۱-۲-۱-۱- تأثیر مقدار پلاتین بارگذاری شده در فیلم پلیمری..... ۶۰
- ۳-۱-۲-۱-۲- تأثیر ضخامت فیلم پلیمری..... ۶۱
- ۳-۱-۲-۱-۳- تأثیر غلظت منورها..... ۶۱
- ۳-۱-۲-۱-۴- تأثیر غلظت متانول..... ۶۲
- ۳-۱-۲-۱-۵- تأثیر پتانسیل حد آندی..... ۶۳
- ۳-۱-۲-۱-۶- تأثیر سرعت روبش پتانسیل..... ۶۴
- ۳-۱-۲-۱-۷- تأثیر دمای محیط..... ۶۶
- به روش ۳-۲-۱-۲- بررسی اکسایش متانول در سطح الکتروکاتالیست CC/PANI/Pt
- کرونوآمپرومتری..... ۶۷
- ۳-۲-۱-۳- مقایسه جریان حاصل از اکسایش متانول در سطح الکتروکاتالیست مختلف..... ۶۷
- ۳-۱-۳- الکترواکسیداسیون اتانول در سطح الکتروکاتالیست CC/PANI/Pt..... ۶۸
- ۳-۱-۳-۱- پارامترهای دخیل در اکسیداسیون اتانول در سطح الکتروکاتالیست CC/PANI/Pt..... ۶۹
- ۳-۱-۳-۱-۱- تأثیر مقدار پلاتین بارگذاری شده در فیلم پلیمری..... ۶۹
- ۳-۱-۳-۱-۲- تأثیر ضخامت فیلم پلیمری..... ۷۰
- ۳-۱-۳-۱-۳- تأثیر غلظت اتانول..... ۷۱
- ۳-۱-۳-۱-۴- تأثیر پتانسیل حد آندی..... ۷۱

- ۷۲.....تأثیر سرعت رویش پتانسیل.....۵-۱-۳-۱-۳
- ۷۳.....تأثیر دمای محیط.....۶-۱-۳-۱-۳
- ۷۴.....بررسی اکسایش اتانول در سطح الکتروود CC/PANI/Pt به روش کروئوآمپرومتری.....۲-۳-۱-۳
-مقایسه کروئوآمپروگرام اکسایش اتانول و متانول در سطح الکتروود
۱-۲-۳-۱-۳
- ۷۵..... CC/PANI/Pt.....
- ۷۶.....مقایسه جریان حاصل از اکسایش اتانول در سطح الکترودهای مختلف.....۳-۳-۱-۳
- ۷۶..... بررسی اکسایش الکتروکاتالیزی آسکوربیک اسید در سطح الکتروود اصلاح شده CC/PANI.....۲-۳
- ۷۶..... مطالعات ولتامتری چرخه‌ای.....۱-۲-۳
- ۷۶..... اکسیداسیون الکتروکاتالیزی آسکوربیک اسید در سطح الکتروود CC/PANI.....۱-۱-۲-۳
- ۷۸..... تأثیر pH بر روی فرایند اکسایش الکتروکاتالیتیکی آسکوربیک اسید.....۲-۱-۲-۳
- ۷۹..... تأثیر غلظت آسکوربیک اسید بر ارتفاع دماغه آندی ولتاموگرام چرخه‌ای.....۳-۱-۲-۳
- تأثیر سرعت رویش پتانسیل بر ارتفاع دماغه آندی ولتاموگرام چرخه‌ای اکسایش
۴-۱-۲-۳
- ۸۰..... آسکوربیک اسید.....
- تأثیر سرعت رویش پتانسیل بر پتانسیل دماغه آندی ولتاموگرام چرخه‌ای اکسایش
۵-۱-۲-۳
- ۸۲..... آسکوربیک اسید.....
- بررسی‌های مبتنی بر کروئوآمپرومتری.....۲-۲-۳ ۸۴
- بررسی پایداری الکتروود اصلاح شده CC/PANI نسبت به الکتروکاتالیز
۱-۲-۲-۳
- ۸۸..... آسکوربیک.....
- تأثیر مزاحم‌های الکترواکتیو بر روی پاسخ الکتروود اصلاح شده CC/PANI.....۲-۲-۲-۳
- ۸۹..... نسبت به الکتروکاتالیز آسکوربیک اسید.....
- اندازه‌گیری همزمان دوپامین و آسکوربیک اسید در حضور مازاد اوریک
۳-۳
- ۹۰..... اسید.....

- ۳-۳-۱- اکسیداسیون الکتروکاتالیستی دوپامین در سطح الکتروود CC/PANI ۹۰
- ۳-۳-۲- تعیین حد تشخیص به کمک کروئوآمپرومتری در پتانسیل ثابت ۹۲
- ۳-۴- بررسی پایداری الکتروود CC/PANI ۹۴
- ۳-۵- نتیجه گیری ۹۶
- ۳-۶- پیشنهادات ۹۷
- منابع ۹۸

چکیده

در بخش اول کار پژوهشی حاضر، پلیمر پلی آنیلین به روش پتانسیو استاتیک در سطح الکتروود کربن - سرامیک سنتز شده و سپس نانو ذرات پلاتین به روش پتانسیو استاتیک در درون فیلم پلیمری بارگذاری شده است. سپس الکتروود اصلاح شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد بررسی قرار گرفته است. در مرحله بعد اکسیداسیون متانول و اتانول در سطح الکتروود کربن - سرامیک اصلاح شده با پلی آنیلین بارگذاری شده با نانو ذرات پلاتین با استفاده از ولتامتری چرخه ای مورد مطالعه قرار گرفته و تاثیر عوامل مختلف از جمله ضخامت فیلم پلیمری، مقدار پلاتین بارگذاری شده، غلظت منومر آنیلین، غلظت متانول و اتانول، پتانسیل انتهایی روبش، سرعت روبش پتانسیل و دمای محیط بر جریان حاصل از اکسیداسیون متانول و اتانول بررسی شده است. سپس اکسایش این الکل ها به روش کروم آمپرومتری مطالعه شده است

در بخش دیگر این کار، خاصیت الکترو کاتالیزی الکتروود کربن - سرامیک اصلاح شده با فیلم پلی - آنیلین نسبت به اکسایش آسکوربیک اسید مورد بررسی قرار گرفته است. ثابت سرعت واکنش (K) و ضریب انتقال (α) برای واکنش الکترو کاتالیزی آسکوربیک اسید در محلول محاسبه شده است. در نهایت از الکتروود کربن - سرامیک اصلاح شده با فیلم نازک پلی آنیلین برای اندازه گیری همزمان آسکوربیک اسید و دوپامین در حضور مازاد اوریک اسید استفاده شده است. همچنین پایداری الکتروود اصلاح شده در شرایط محیطی بررسی شده است.

فصل اول :

پیش زمینه پژوهش

۱-۱- مقدمه

در چند سال اخیر، توجه زیادی به نانوفناوری به عنوان یک مجموعه از دانش و تکنولوژی که امکان کار کردن در مقیاس مولکولی را فراهم می‌کند، معطوف گشته است و سرمایه‌گذاری‌های بسیار زیادی در سراسر جهان در زمینه تحقیقات بنیادی و کاربردی در آن صورت گرفته است. نانوتکنولوژی نمودی از یک علم بین رشته‌ای است که اصول شیمی و فیزیک مولکولی را با اصول طراحی مکانیکی، تجزیه و تحلیل ساختاری، علوم کامپیوتر و مهندسی الکترونیک در هم آمیخته و در صورت توسعه دارای توانایی‌های فوق‌العاده‌ای می‌باشد. نانوتکنولوژی به ما اجازه خواهد داد که هر اتم را به شکلی اصولی در جای مناسب قرار دهیم، هر ساختار مورد نظر مطابق با قوانین فیزیکی و شیمیایی را در مقیاس اتمی تعریف کرده و بسازیم و در نهایت هزینه ساخت و مواد اولیه و انرژی را کاهش دهیم. عرصه علوم و فناوری نانو بسیار وسیع بوده و هنوز تقریباً در همه رشته‌ها و زمینه‌های مربوطه در حال اکتشاف می‌باشد. علت عمده توجه زیاد به نانومواد خواص بسیار جالب آنها می‌باشد و در نظر گرفتن این واقعیت که رفتار مواد معمولاً وقتی دارای ساختار نانو هستند بسیار متفاوت است. در حقیقت اندازه بسیار کوچک ذرات موجب می‌شود که ماده حاصله چگالتر و دارای خواص مکانیکی بهتری باشد. به علاوه، ذرات ریزتر دارای سطح فعال بیشتری بوده و در نتیجه فعالیت بیشتری از خود نشان می‌دهند. از زمینه‌های مهم کاربردهای نانوفناوری، اکسیدهای فلزی و نانوذرات فلزی در الکترونیک، اپتوالکترونیک، مغناطیس، انرژی، داروسازی، پزشکی و شیمی (نانوکاتالیست‌ها، پوشش‌های بر پایه نانوکامپوزیت‌ها و ...) می‌باشند.

عصر حاضر، عصر انرژی است و یکی از مهمترین دغدغه‌های فکری بشر امروزی، راههای تولید انرژی از منابع زمینی است و نانومواد راهکارهای بسیار زیادی در حل معضلات مربوط به انرژی ارائه می‌دهند. در زمینه کاربرد نانومواد در بخش انرژی مباحثی مانند تولید انرژی (پیل‌های سوختی، پیل‌های خورشیدی، و باتری‌های قابل شارژ)، انتقال نیرو (کابل‌های ابررسانی منعطف)، صرفه‌جویی در مصرف انرژی (عایق‌های سبکتر در شیشه‌های دو جداره) و بالا بردن کارایی انرژی تولید شده (با استفاده از کاتالیست‌های در مقیاس نانومتری) مطرح هستند [۱].

امروزه توسعه و بکارگیری نانوذرات در افزایش راندمان عملکرد پیل‌های سوختی که به عنوان ابزارهای الکتروشیمیایی قدرتمند برای تبدیل مستقیم انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی مطرح شده‌اند، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۲]. پیل‌های سوختی برخلاف سوخت‌های فسیلی که انواع آلاینده‌های بحرانی را به اتمسفر زمین منتشر می‌کنند و باعث نازک شدن لایه اوزون و بروز اثرات گلخانه‌ای و از بین رفتن بسیاری از گونه‌های گیاهی و جانوری شده‌اند، منابع انرژی عاری از آلودگی هستند. از طرف دیگر با توجه به بحران انرژی و نیاز مبرمی که به جایگزینی منابع انرژی فسیلی و غیرفسیلی احساس می‌شود، منابع جدید تولید انرژی و مخصوصاً پیل‌های سوختی مورد توجه و توسعه قرار گرفته‌اند. به طور مثال در کشور آلمان به وزارتخانه‌های فعال در حوزه هیدروژن و پیل‌های سوختی طی سال‌های ۲۰۰۹-۲۰۰۶ بودجه اضافی معادل ۲۰۰ میلیون یورو اختصاص داده شده است. گردآوری اطلاعات از طریق محتوا و بودجه عمومی تحقیق و توسعه حاصل از برنامه‌های ملی و منطقه‌ای در زمینه پیل سوختی آشکار می‌کند که تقریباً تمام کشورها، پروژه‌های تحقیق و توسعه مربوط به پیل سوختی خود را تحت یک برنامه پژوهشی عمومی انرژی یکپارچه کرده‌اند.

۲-۱- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی^۱

تا قبل از اواسط دهه ۱۹۷۰، الکتروشیمی تنها به استفاده از موادی چون کربن، طلا، جیوه و پلاتین برای تهیه الکتروود محدود شده بود. اما این الکتروودها دارای پتانسیل مازاد فعال سازی نسبتاً بزرگی برای اکسیداسیون و احیای ترکیبات بیولوژیکی بودند و به همین علت نتایج حاصل از فرایندهای الکتروودی بر روی آنها رضایت بخش نبوده و شیمیدانان را بر آن داشت تا راه حلی برای رفع این مشکل بیابند [۳،۴].

الکترودهای اصلاح شده شیمیایی نگرش جدیدی به سیستم‌های الکتروودی است. و در سال‌های اخیر بسیار مورد توجه متخصصین الکتروشیمی بوده است. الکتروود اصلاح شده شیمیایی از یک ماده رسانا یا نیمرسانا ساخته شده که با فیلمی از اصلاحگر شیمیایی به صورت تک لایه، چند لایه، یونی یا پلیمری پوشانده شده است. از آنجا که تثبیت عامل اصلاح کننده در سطح یا توده بافت الکتروود، خواص فیزیکی - شیمیایی اصلاح گر را به سطح منتقل می کند، می توان با اصلاح الکتروود به کنترل بیشتری بر طبیعت شیمیایی و واکنش پذیری آن در مقایسه با الکترودهای معمولی دست یافت [۵].

تثبیت عامل اصلاح گر را می توان به روش های مختلف از جمله واکنش های شیمیایی، جذب سطحی، تشکیل کامپوزیت یا پوشش پلیمری انجام داد. به کارگیری اصلاح گر به دو دلیل انجام می شود:

- ۱- کسب اطلاعات پایه ای در مورد مکانیسم انتقال الکترون در سطح الکتروودها
- ۲- تغییر و القای برخی ویژگی های الکتروشیمیایی در سطح الکتروود که الکتروود اصلاح نشده فاقد آنهاست.

از جمله مزایای اصلاح الکتروودها می توان به تسهیل واکنش های انتقال الکترون، بهبود حساسیت، گزینش پذیری و پایداری الکتروودها اشاره نمود. از کاربردهای الکترودهای اصلاح شده شیمیایی می توان توسعه سیستم های الکتروکاتالیزوری با حساسیت و گزینش پذیری بالا، الکتروسنتز مواد آلی و شناسایی ترکیبات مختلف، بازداري انجام یک واکنش نظیر خوردگی، اعمال

گزینش‌پذیری نسبت به انجام فرایندی خاص، ابزارهای میکروالکترونیک و تبدیل انرژی را نام برد [۶-۹].

۳-۱- روش‌های تهیه الکترودهای اصلاح شده شیمیایی

روش‌های متفاوتی برای اصلاح الکترودها وجود دارد که به برخی از آنها اشاره می‌شود:

۱-۳-۱- تک لایه‌ها^۱

تک‌لایه‌ها می‌توانند به روش جذب سطحی برگشت‌ناپذیر یا اتصال کووالانسی یا به شکل تک لایه‌های خود سامان یافته^۲ در سطح الکتروود تشکیل شوند [۱۰].

۱-۳-۱-۱- جذب سطحی برگشت‌ناپذیر^۳

برخی از ترکیبات شیمیایی موجود در محلول‌ها، از نظر ترمودینامیکی در سطح بعضی از الکترودها پایدار بوده و به همین دلیل به طور خود به خود جذب سطحی الکتروود می‌شوند. در این روش معمولاً یک تک لایه مولکولی منظم و متراکم در سطح الکتروود تشکیل می‌شود. البته این تک لایه باید الکترواکتیو باشد تا امکان انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در سطح الکتروود وجود داشته باشد. برای نمونه، جذب گونه‌های حاوی گوگرد روی سطح جیوه، طلا و فلزات دیگر از طریق برهم‌کنش‌های قوی فلز - گوگرد، روش مناسبی برای اصلاح سطح الکتروود می‌باشد. یکی از روش‌هایی که اغلب به کار می‌رود، تشکیل تک لایه‌های خود سامان یافته روی سطح طلا با فرو بردن الکتروود طلا در محلول اتانولی تیول (R-SH) است.

هنگامی که الکتروود جیوه در تماس با محلول حاوی مقادیر بسیار کم (کمتر از میکرومولار) از سیستین^۴ یا پروتئین حاوی گوگرد (مانند آلبومین سرم گاوی) قرار می‌گیرد، یک تک لایه روی سطح جیوه تشکیل می‌شود.

1- Monolayers

2 - Self-Assembled Mondolayer (SAM)

3 - Irreversible Adsorption

4 - Cystine

جذب سطحی قوی برخی یون‌ها (مثلاً هالیدها، تیوسیانات و سیانید) و بسیاری از ترکیبات آلی (مخصوصاً گونه‌های حاوی حلقه‌های آروماتیک، پیوندهای دوگانه و زنجیره‌های هیدروکربنی طولی) از محلول آبی روی سطوح فلزی یا کربنی رخ می‌دهد.

سورفکتانت‌های^۱ (مواد فعال در سطح) حاوی گروه تیول به راحتی روی سطح طلا جذب می‌شوند. با استفاده از گروه‌های عاملی گوناگون در انتهای زنجیره آلکیلی سورفکتانت، می‌توان سطوح شیمیایی با عملکردهای متفاوت ایجاد کرد [۱۰].

۱-۳-۲- اتصال کووالانسی

از واکنش‌های شیمیایی برای تشکیل پیوند کووالانسی بین مولکول مورد نظر و گروه‌های عاملی ویژه موجود در سطح الکتروود استفاده می‌شود. با تشکیل پیوند کووالانسی اتصال قویتری ایجاد می‌شود. در این روش بیشتر از ارگانوسیلان‌ها استفاده می‌شود. تاکنون این روش برای اتصال تعداد زیادی از عوامل اصلاح‌گر به سطح الکترودهایی نظیر Au , Pt , TiO_2 , RuO_2 , SnO_2 و سایر الکترودها به کار رفته است. مثالی از این روش تشکیل گروه عاملی $\text{C}=\text{O}$ در سطح الکترودهای کربن شیشه‌ای^۲ است. از ترکیبات استفاده شده در سطح الکترودها می‌توان به ترکیبات آمینو ($-\text{NH}_2$)، آریل دی آزونیم ($\text{Ph}-\text{N}_2^+$) و آریل استات اشاره کرد [۱۰].

۱-۳-۲- پوشاندن سطح الکتروود با پلیمر

برای تهیه الکترودهای اصلاح شده می‌توان به راحتی سطح الکتروود را با یک پلیمر پوشش داد، که در این صورت جایگاه‌های الکترواکتیو بیشتری نسبت به تک لایه‌ها ایجاد می‌شود. اغلب پلیمرها از طریق جذب سطحی و با توجه به حلالیت پایین آنها در محلول الکتروولیت به سطح الکتروود متصل می‌شوند. برای پوشاندن سطح الکتروود با پلیمر روش‌های مختلفی وجود دارد. ساده‌ترین روش فرو بردن الکتروود در محلول پلیمر یا قرار دادن یک قطره از محلول پلیمر روی

1- Surfactant

2- Glassy Carbon Electrode (GCE)

سطح الکتروود و سپس تبخیر حلال است. روش دیگر پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی محلول منومر است [۱۰]. از پلیمرهای مورد استفاده می‌توان به پلیمرهای نفیون [۱۱]، پلی‌پیرول [۱۲]، پلی‌آنیلین [۱۳]، پلی‌تیوفن [۱۴]، پلی (وینیل فروسن) [۱۵] و پلیمرهای بیولوژیکی مانند آنزیم‌ها و پروتئین‌ها اشاره کرد [۱۶].

۱-۳-۳- فیلم‌های معدنی^۱

انواع متفاوت مواد معدنی نظیر اکسیدهای فلزی [۱۷]، خاک رس [۱۸] و زئولیت‌ها [۱۹] می‌توانند روی سطح الکتروود نشانده شوند. چنین فیلم‌هایی به دلیل داشتن ساختارهای مناسب (مثلاً دارا بودن حفرات و فواصل بین لایه‌ای منحصر به فرد)، جالب توجه‌اند. این فیلم‌ها از نظر حرارتی و شیمیایی بسیار پایدارند و معمولاً ارزان قیمت بوده و به راحتی در دسترس هستند.

۱-۳-۴- افزودن اصلاحگر شیمیایی به بافت الکتروود

در این روش، اصلاحگر شیمیایی در بافت الکتروود مخلوط می‌شود [۱۰]. برای مثال، الکتروود خمیر کربن^۲ یکی از بافت‌های مناسب برای تهیه الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی است که با مخلوط کردن ساده گرافیت / خمیرنگهدارنده وحد واسط ردوکس (اصلاحگر) تهیه می‌شود [۲۲-۲۰]. از سیستم‌های خمیر کربن حاوی آنزیم در ساخت زیست حسگرها استفاده می‌شود. الکتروودهای اصلاح شده با زئولیت [۲۳] و خاک رس [۲۴] را نیز با این روش می‌توان تهیه کرد.

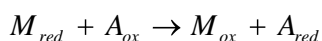
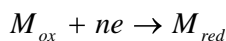
۱-۴- الکتروودهای اصلاح شده الکتروکاتالیزی

غالباً واکنش‌های ردوکس مورد نظر در یک الکتروود برهنه دارای سینتیک انتقال الکترونی کندی است و بنابراین، فقط در پتانسیل‌های بالاتر از پتانسیل ردوکس ترمودینامیکی، با یک سرعت قابل توجه انجام می‌گیرند. این واکنش‌ها، با اتصال یک واسطه‌گر انتقال الکترون مناسب به سطح الکتروود می‌توانند کاتالیز شوند. واکنش‌های الکتروکاتالیزی نقش اساسی را در الکتروشیمی ایفا می‌کنند و

1 - Inorganic Films

2 - Carbon Paste Electrode (CPE)

دارای نقش حیاتی در کاربردهای وابسته به انرژی و شناسایی مواد می‌باشند. اطلاعات مربوط به سینتیک در محلول همگن برای انتخاب کاتالیزور متصل به سطح، مورد استفاده قرار می‌گیرد. عملکرد واسطه در تسهیل انتقال بار بین آنالیت و الکتروود است. در بیشتر موارد، روند فعالیت حد واسطه (برای مثال یک فرایند احیا) می‌تواند به صورت زیر توصیف شود.



که در آن، M نماینده واسطه‌گر و A آنالیت می‌باشد. بنابراین انتقال الکترون بین الکتروود و واسطه‌گر، و نه مستقیماً بین الکتروود و آنالیت، انجام می‌گیرد و شکل فعال کاتالیست مجدداً به طور الکتروشیمیایی تولید می‌شود. نتایج کلی این انتقال الکترونی شامل کاهش پتانسیل اضافی به پتانسیل فرمال واسطه‌گر و افزایش در چگالی جریان است. کارایی فرایندهای الکتروکاتالیزوری به فاصله واقعی موجود بین محل ردوکس واسطه‌گر پیوند خورده و سطح بستگی دارد. (چون سرعت انتقال الکترون با افزایش فاصله تونل زنی الکترونی، به طور نمایی کاهش می‌یابد). تعدادی از مسائل تجزیه‌ای که در آنها، حساسیت و برگزیدگی با استفاده از الکترودهای اصلاح شده الکتروکاتالیزی بهبود یافته‌اند، عبارتند از زیست حسگر دی‌هیدرونیکوئین‌آمیدآدنین‌دی‌نوکلئوتید (NADH) در یک الکتروود پوشیده شده با آبی ملدولابلا، تشخیص آمپرومتری تیول‌ها در کروماتوگرافی مایع با استفاده از الکترودهای پوشیده شده با کبالت فتالوسیانین، تشخیص آزاد شدن نیتریک اکسیداز یک سلول تنها به کمک یک ریز پردازشگر مبتنی بر نیکل (II) - پورفیدین الکتروپلمریزه، اندازه‌گیری‌های تزریق در جریان کربوهیدراتها در آشکارگرهای خمیرکربن حاوی روتیم دی‌اکسید و تشخیص هیدروژن پراکسید در پتانسیل‌های پایین به کمک الکترودهای اصلاح شده با آبی پروس [۲۵]. در ضمن، سطوح الکتروکاتالیزی به طور گسترده در پیل‌های سوختی مولد انرژی، بویژه برای کاتالیز اکسایش متانول یا احیای اکسیژن به کار رفته‌اند [۳۰-۲۶].

۱-۵- اهداف اصلاح الکترودها

اصلاح سطوح الکترودی به دلایل زیر صورت می‌گیرد:

۱-۵-۱- پیش تغلیظ آنالیت

پیش تغلیظ (تجمع) آنالیت در داخل توده بافت یا روی سطح الکتروود از طریق فرایندهای توزیع، تعویض یونی، تشکیل کمپلکس، جذب سطحی یا تشکیل پیوند کووالانسی صورت می‌گیرد. به عنوان مثال در الکترودهای خمیر کربن پیش تغلیظ گزینشی را می‌توان از طریق افزایش هدفمند عوامل اصلاحگر مانند اسیدهای آلی [۳۱]، سیلیکات‌های منگنز [۳۲]، زئولیت‌ها [۳۳] و ارگانوسم‌ها [۳۴] القا کرد.

۱-۵-۲- نفوذپذیری^۱

نفوذپذیری، انتقال مجزا از طریق پوشش غشایی را توصیف می‌کند. الکتروود پوشیده شده با غشاء نفوذپذیر، اجازه رسیدن آنالیت به سطح الکتروود را می‌دهد، در حالیکه گونه‌های مزاحم از سطح الکتروود دفع می‌شوند. به این ترتیب، حضور غشاء گزینش‌پذیری الکتروود را افزایش می‌دهد. مکانیسم‌های انتقال نفوذی براساس تفاوت در خصوصیات نظیر بار، اندازه، شکل، قطبیت یا کایرالیته آنالیت و ترکیبات مزاحم می‌باشد. استفاده از این غشاها به چندین منظور انجام می‌شود که از جمله می‌توان، جلوگیری از دستیابی سوبسترا به جایگاه فعال آنزیم‌ها، جدا کردن الکتروود از مزاحمت‌ها و جلوگیری از آلوده شدن سطح الکتروود توسط ماکرومولکول‌ها را ذکر کرد [۳۵].

۱-۵-۳- تبدیلات شیمیایی

آنالیت غیرفعال الکتروشیمیایی می‌تواند با واکنشگر مناسب تثبیت شده در الکتروود اصلاح شده شیمیایی واکنش دهد تا یک محصول الکترواکتیو مناسب برای اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی تولید شود با این روش، گزینش‌پذیری و حساسیت الکتروود نسبت به گروه‌های عاملی معین بهبود می‌یابد. شرط لازم برای اندازه‌گیری آنالیت با چنین روشی این است که پتانسیل پیک ولتامتری

چرخه‌ای محصول الکترواکتیو حاصل به میزان کافی با پتانسیل‌های بیک واکنشگرهای تثبیت شده اختلاف داشته باشد [۳۶،۳۷].

۱-۵-۴ الکتروکاتالیز

الکتروکاتالیز در الکترودهای اصلاح شده به منظور تقویت سیگنال به کار برده می‌شود. الکتروکاتالیز تسریع انتقال الکترون در الکترودهای اصلاح شده نسبت به الکترودهای برهنه است. کاهش اثرات اضافه ولتاژ، هدف اصلی در توسعه و طراحی حسگرهای شیمیایی و زیست حسگرهاست. اغلب ترکیبات مهم کلینیکی سیتیک انتقال الکترون برگشت‌ناپذیر و کندی را در سطح الکترودهای نشان می‌دهند. تبادل کند الکترون‌ها بین گونه‌های هدف و سطح الکترودها می‌تواند با مشارکت حد واسطه‌های ردوکس (الکتروکاتالیزورها) تسریع کرد. حد واسطه‌های ردوکس، ترکیبات الکترواکتیوی هستند که الکترون‌ها را بین سطح الکترودها و آنالیت منتقل می‌کنند. تسریع واکنش‌های کند به کمک حد واسطه‌های انتقال بار امکان اندازه‌گیری آنالیت‌ها را در پتانسیل‌های کمتر فراهم می‌کند [۳۸]. با استفاده از پتانسیل‌های پایین، قدرت آشکارسازی و گزینش‌پذیری به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. همچنین، آلودگی الکترودها که ممکن است در روش تبدیل الکتروشیمیایی مستقیم آنالیت در پتانسیل‌های بالا در سطح الکترودهای برهنه رخ دهد، کاهش می‌یابد.

برای عمل الکتروکاتالیز شرایط زیر لازم است:

- ۱- پتانسیل فرمال آنالیت و زوج اکسایش - کاهش حد واسطه، از نظر ترمودینامیکی نزدیک به هم باشند.
- ۲- تعادل زوج اکسایش - کاهش کاتالیزور تا حد ممکن برگشت‌پذیر باشد، یعنی ثابت سرعت استاندارد برای این زوج بزرگ باشد.
- ۳- الکترودهای اصلاح شده با کاتالیزور الکتروشیمیایی مورد نظر، پایداری، تکرارپذیری و طول عمر مناسب داشته باشد.