



دانشگاه ارومیه

دانشکده علوم، گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد رشته ی شیمی تجزیه

موضوع:

اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی گلوکز، متانول و اتانول در سطح الکتروود مس اصلاح شده در محیط های قلیایی

اساتید راهنما:

پروفسور خلیل فرهادی، دکتر صمدی

اساتید داور:

پروفسور رضا امامعلی سبزی، دکتر مرتضی بهرام

تنظیم و نگارش:

سعید دلیری

اسفند ۹۳

حق چاپ و تکثیر مطالب این پایان نامه برای دانشگاه ارومیه محفوظ است

رسالة الرجل من الرجل

پایان نامه کارشناسی ارشد آقای / خانم: سعید کریمی به تاریخ ۹۳، ۱۳، ۵
شماره ۲۸۳-۲ با رتبه بسیار خوب و نمره ۱۸،۹۹ (به حروف همه روزنامه) مورد پذیرش هیات محترم داوران قرار گرفت.


مهدي موصوي

۱- استاد راهنما و رئیس هیات داوران: دکتر مهدي موصوي
از رتبه ممتاز نمره ۲۰



۲- استاد مشاور: دکتر



۳- داور خارجی: دکتر رضا رهنما



۴- داور داخلی: دکتر توکلی



۵- معاون تحصیلات تکمیلی: دکتر کریم اکبری دیلمقانی

۹۳، ۱۳، ۵

سپاس گذاری

برخود لازم میدانم که یاری یارانم را ارج نهم و تشکرگزار را بهبرانم باشم:

استاد راهنمای بزرگوارم جناب آقای پروفور خلیل فرادی که مصداق کامل کلمه ی استاد برای من بودند و لذت دانستن را در دو نم بنا نهادند.

از کلمه های بی دینج استاد راهنمای دومم جناب آقای دکتر ناصر صدی که این پایان نامه را دیدیون بخاری و راهنمایی بی دینج ایشان هتم، کمال تقدیر و تشکر را دارم.

از استاید ارجمند دکتر رضا امامعلی سبزی و دکتر مرتضی بهرام به پاس قبول زحمت داور ی و مطالعه ی متن پایان نامه و ارائه ی پیشنهادات ارزشمندشان کمال تقدیر و تشکر را

دارم.

از تمام دوستان و هم آزمده شگای های عزیزم که در طول دوران تحصیلی یاور من بوده اند کمال تقدیر و تشکر را دارم.

پاس برای خداوندی است که در عمق رازهای پنهان هر جریانی حضور دارد،

گرچه بر دیده‌ی بیچ دیده‌وری نمی‌بینند، اما تمامی پدیده‌های جهان درخش آساستی اش را گواه اند.

تقدیم به:

پدر بزرگوارم و مادر مهربانم

که وجودم جز هدیه‌ی وجودشان نیست و امید بودم

و برادر عزیزم

که وجودش شادی بخش و صفتش مایه‌ی آرامش من هست.

فهرست مطالب

فصل اول

- ۱-۱ الکتروود اصلاح شده ۳
- ۱-۱-۱ الزوم اصلاح سطح الکتروود ۴
- ۱-۱-۲ روش های موجود برای انتقال الکترون ۴
- ۱-۱-۳ مزایای الکتروود اصلاح شده شیمیایی ۵
- ۱-۱-۴ خصوصیات لازم برای یک اصلاح کننده مناسب ۵
- ۱-۱-۵ معایب الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی ۵
- ۱-۱-۶ کاربرد الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی ۶
- ۱-۱-۷ سطح الکتروود و معرف های اصلاح کننده ۶
- ۱-۱-۸ معرف های اصلاح کننده ۶
- ۱-۱-۹ روش های تثبیت اصلاح کننده بر روی الکتروود ۷
- ۱-۲-۱ فعال سازی سطح الکتروود ۷
- ۱-۲-۲ روش های فعال کردن سطح الکتروود ۸
- ۱-۳-۱ الکتروودهای کار ۹
- ۱-۳-۲ الکتروود مس ۹
- ۱-۳-۳ ترکیبات محافظ خوردگی مس ۱۰
- ۱-۳-۳-۱ استفاده از الکتروود مس به عنوان سطح اکسیداسیون و احیای ترکیبات ۱۳

- ۱-۴ الکتروکاتالیز واکنش های الکتروشیمیایی ۱۴
- ۱-۵ پیل سوختی ۱۴
- ۱-۵-۱ تاریخچه ی پیل های سوختی ۱۵
- ۱-۵-۲ نحوه ی کارکرد پیل های سوختی ۱۶
- ۱-۵-۳ انواع پیل های سوختی ۱۷
- ۱-۶ حسگر گلوکز ۱۹
- ۱-۷ مطالعه سطوح (مورفولوژی) ۲۰
- ۱-۷-۱ میکروسکوپ الکترونی پوششی (SEM) ۲۰
- ۱-۷-۲ پراکندگی انرژی پرتو X (EDX) ۲۱
- ۱-۷-۳ اسپکتروسکوپی مادون قرمز (IR) ۲۲
- ۱-۸ تکنیک های الکتروشیمی ۲۲
- ۱-۹ آشنایی با ترکیبات مطالعه شده در پایان نامه ۲۲
- ۱-۹-۱ گلوکز ۲۲
- ۱-۹-۲ متانول ۲۴
- ۱-۹-۳ اتانول ۲۵
- ۱-۱۰ اهداف کار پژوهشی حاضر ۲۷

فصل دوم

- ۲-۱ تجهیزات آزمایشگاهی و دستگاه های مورد استفاده ۲۸

- ۲-۲ الکترودهای مورد استفاده ۳۰
- ۲-۳ مواد شیمیایی مورد استفاده ۳۰
- ۲-۴ آماده سازی الکترودها ۳۰
- ۲-۴-۱ تمییز کردن سطح الکتروود مس ۳۰
- ۲-۴-۲ تهیهی الکتروود مس اصلاح شده با زیرکونیل کلرید ۳۱
- ۲-۴-۳ تهیهی الکتروود مس اصلاح شده با زیرکونیل کلرید/پلی آنیلین ۳۱
- ۲-۴-۴ تهیهی الکتروود مس اصلاح شده با سدیم تنگستات ۳۱

فصل سوم

۳-۱ فعالیت الکتروکاتالیتیکی الکتروود مس اصلاح شده با زیرکونیل کلرید برای اکسیداسیون متانول، اتانول و

۳۲

گلوکز در محیط های قلیایی

- ۳-۱-۱ تهیهی الکتروود مس اصلاح شده با زیرکونیل کلرید (Cu-ZC) ۳۲
- ۳-۱-۲ مطالعه اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی گلوکز در سطح الکتروود Cu-ZC ۳۵
- ۳-۱-۳ مطالعه اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی متانول در سطح الکتروود Cu-ZC ۴۴
- ۳-۱-۴ مطالعه اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی اتانول در سطح الکتروود Cu-ZC ۵۱
- ۳-۱-۵ تهیه و بررسی الکتروود مس اصلاح شده با زیرکونیل کلرید/پلی آنیلین ۵۷

۳-۲ مطالعه فعالیت الکتروکاتالیتیکی الکتروود مس اصلاح شده با سدیم تنگستات برای اکسیداسیون اتانول در

۵۹

محیط های قلیایی

- ۳-۲-۱ تهیهی الکتروود مس اصلاح شده با سدیم تنگستات (Cu-ST) ۵۹

۶۱..... ۳-۲-۲ مطالعه اکسیداسیون الکتروکاتالیتیکی اتانول در سطح الکترود Cu-ST

۶۷..... ۳-۳ نتیجه گیری

فهرست اشکال

شکل ۱-۱: برخی از ترکیبات محافظ خوردگی مس ۱۳

شکل ۲-۱: پیل سوختی ساخته شده توسط فیزیکدان آلمانی در سال ۱۸۳۹ ۱۵

شکل ۳-۱: نحوه‌ی کارکرد پیل سوختی ۱۷

شکل ۴-۱: ساختار گلوکز ۲۳

شکل ۵-۱: ساختار متانول ۲۵

شکل ۶-۱: ساختار اتانول ۲۶

شکل ۱-۲: دستگاه اتولب مدل ۳۰-PGSTAT ۲۹

شکل ۱-۳: ولتاموگرام چرخه‌ای ۵ روبش متوالی الکترود مسی شناور در محلول ۰/۰۵ مولار زیرکونیل کلرید، با سرعت

رویش ۳۳

شکل ۲-۳: ولتاموگرام چرخه‌ای ۵ روبش متوالی الکترود مسی اصلاح شده با زیرکونیل کلرید مرحله قبل شناور در محلول

۰,۲ مولار NaOH، با سرعت روبش $0,03 \text{ Vs}^{-1}$ ۳۴

شکل ۳-۳: تصاویر SEM مربوط به الکترود مس (A) و الکترود Cu-ZC (B) ۳۴

شکل ۴-۳: آنالیز EDX مربوط به الکترود Cu-ZC ۳۵

شکل ۵-۳: ولتاموگرام چرخه‌ای الکترود مس در محلول ۰/۱۵ مولار NaOH در سرعت روبش $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ ۳۶

شکل ۶-۳: ولتاموگرام چرخه‌ای الکترود مس (a) و الکترود Cu-ZC (b) در حضور گلوکز ۰,۰۵ مولار و محلول

۰/۲ NaOH در سرعت روبش $0,1 \text{ Vs}^{-1}$ ۳۷

شکل ۷-۳: تشکیل کمپلکس گلوکز با سطح مس ۳۸

- شکل ۳-۸: اکسید شدن گلوکز توسط Cu^{II} ۳۹
- شکل ۳-۹: اکسید شدن گلوکز توسط کاتالیزور Cu^{III} ۳۹
- شکل ۳-۱۰: کرومواپروگرام دو پله‌ای الکتروُد Cu-ZC در محلول NaOH با غلظت $0/2$ مولار و گلوکز $0/05$ مولار با پتانسیل اولیه $0/9$ ولت و نیز با پتانسیل $0/4$ ولت ۴۰
- شکل ۳-۱۱: ولتاموگرام های چرخه‌ای الکتروُد Cu-ZC در محلول $0/2$ مولار NaOH و $0/05$ مولار گلوکز در سرعت‌های روبش (درونی‌ترین ولتا گرام تا بیرونی‌ترین ولتا گرام) $0/5, 0/2, 0/1, 0/05, 0/04, 0/03, 0/02, 0/015, 0/01$ ۴۱
- شکل ۳-۱۲: نمودار جریان پیک اکسیداسیون گلوکز برحسب مجذور سرعت روبش پتانسیل بر روی الکتروُد Cu-ZC در محلول $0/2$ مولار NaOH و $0/05$ مولار گلوکز ۴۲
- شکل ۳-۱۳: نمودار جریان نرمالیزه برحسب سرعت روبش، اکسیداسیون گلوکز بر روی الکتروُد Cu-ZC در محلول $0/2$ مولار NaOH و $0/05$ مولار گلوکز ۴۲
- شکل ۳-۱۴: نمودارهای جریان پیک آندی به‌عنوان تابعی غلظت گلوکز در اکسیداسیون گلوکز بر روی الکتروُد Cu-ZC در سرعت روبش $0/1 \text{ Vs}^{-1}$ ۴۴
- شکل ۳-۱۵: ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروُد مس (A) در غیاب (a) و در حضور (b) متانول $0/2$ مولار و محلول NaOH $0/2$ مولار و الکتروُد Cu-ZC (B) در غیاب (a) و در حضور (b) متانول $0/2$ مولار در سرعت روبش $0/05 \text{ Vs}^{-1}$ ۴۵
- شکل ۳-۱۶: کرومواپروگرام دو پله‌ای الکتروُد Cu-ZC در محلول NaOH با غلظت $0/2$ مولار و متانول $0/2$ مولار با پتانسیل اولیه $0/9$ ولت و نیز با پتانسیل $0/4$ ولت ۴۸
- شکل ۳-۱۷: ولتاموگرام های چرخه‌ای الکتروُد Cu-ZC در محلول $0/2$ مولار NaOH و $0/2$ مولار متانول در سرعت‌های روبش (درونی‌ترین ولتاموگرام تا بیرونی‌ترین ولتاموگرام) $0/2, 0/1, 0/05, 0/04, 0/02, 0/01, 0/005, 0/001$ ۴۹
- شکل ۳-۱۸: نمودار جریان پیک اکسیداسیون متانول برحسب مجذور سرعت روبش پتانسیل بر روی الکتروُد Cu-ZC در محلول $0/2$ مولار NaOH و $0/2$ مولار متانول ۵۰
- شکل ۳-۱۹: نمودار جریان نرمالیزه برحسب سرعت روبش، اکسیداسیون متانول بر روی الکتروُد Cu-ZC در محلول $0/2$ مولار NaOH و $0/2$ مولار متانول ۵۰

- شکل ۳-۲۰: نمودار جریان پیک آندی به‌عنوان تابعی غلظت متانول در اکسیداسیون متانول بر روی الکترود Cu-ZC، در سرعت روبش 0.03 Vs^{-1} ۵۱
- شکل ۳-۲۱: ولتاموگرام چرخه‌ای الکترود مس (A) در غیاب (a) و در حضور (b) اتانول ۰/۲ مولار و محلول NaOH ۰/۲ مولار و الکترود Cu-ZC (B) در غیاب (a) و در حضور (b) اتانول ۰/۲ مولار در سرعت روبش 0.03 Vs^{-1} ۵۲
- شکل ۳-۲۲: کروئوآمپروگرام دو پله‌ای الکترود Cu-ZC در محلول NaOH با غلظت ۰/۲ مولار و اتانول ۰/۲ مولار با پتانسیل اولیه ۰/۸ ولت و نیز با پتانسیل نهایی ۰/۴ ولت ۵۴
- شکل ۳-۲۳: ولتاموگرام های چرخه‌ای الکترود Cu-ZC در محلول ۰/۲ مولار NaOH و ۰/۱ مولار اتانول در سرعت‌های روبش (درونی‌ترین و ولتاموگرام تا بیرونی‌ترین و ولتاموگرام) 0.1 Vs^{-1} , 0.075 , 0.05 , 0.03 , 0.025 , 0.02 , 0.015 , 0.01 , 0.005 ۵۵
- شکل ۳-۲۴: نمودار جریان پیک اکسیداسیون اتانول برحسب مجذور سرعت روبش پتانسیل بر روی الکترود Cu-ZC در محلول ۰/۲ مولار NaOH و ۰/۲ مولار اتانول ۵۶
- شکل ۳-۲۵: نمودار جریان نرمالیزه برحسب سرعت روبش، اکسیداسیون اتانول بر روی الکترود Cu-ZC در محلول ۰/۲ مولار NaOH و ۰/۲ مولار اتانول ۵۶
- شکل ۳-۲۶: نمودار جریان پیک آندی به‌عنوان تابعی غلظت اتانول در اکسیداسیون اتانول بر روی الکترود Cu-ZC، در سرعت روبش 0.03 Vs^{-1} ۵۷
- شکل ۳-۲۷: ولتاموگرام چرخه‌ای ۱۰ روبش متوالی الکترود مسی شناور در محلول ۰/۰۵ مولار زیرکونیل کلرید و محلول ۰/۱ مولار مونومر آنیلین، با سرعت روبش 0.02 mVs^{-1} (خط تو پر)، ولتاموگرام چرخه‌ای الکترود مسی شناور در محلول ۰/۰۵ مولار زیرکونیل کلرید، با سرعت روبش 0.03 mVs^{-1} (خط نقطه چین) ۵۸
- شکل ۳-۲۸: طیف FTIR مربوط به پودر لایه‌ی پلی آنیلین تشکیل شده بر سطح مس در KBr ۵۹
- شکل ۳-۲۹: ولتاموگرام چرخه‌ای ۲۰ روبش متوالی الکترود مسی شناور در محلول ۰/۰۵ مولار سدیم تنگستات با الکترولیت NaOH ۰/۲ مولار، با سرعت روبش 0.03 mVs^{-1} ، ۹ روبش ابتدایی (A) و ۱۱ روبش بعدی (B) ۶۰
- شکل ۳-۳۰: تصاویر SEM مربوط به الکترود مس (A) و الکترود Cu-ST (B) ۶۱

شکل ۳-۳۱: ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروکاتود Cu-ST در غیاب (a) و در حضور (b) اتانول ۰/۲ مولار و محلول NaOH

۰/۲ مولار در سرعت روبش 0.03 Vs^{-1} ۶۲

شکل ۳-۳۲: کروئوآمپروگرام دو پله‌ای الکتروکاتود Cu-ST در محلول NaOH با غلظت ۰/۲ مولار و اتانول ۰/۲ مولار با

پتانسیل اولیه 0.075 ولت و نیز با پتانسیل نهائی 0.04 ولت ۶۴

شکل ۳-۳۳: ولتاموگرام های چرخه‌ای الکتروکاتود Cu-ST در محلول ۰/۲ مولار NaOH و ۰/۲ مولار اتانول در سرعت‌های

رویش (درونی‌ترین ولتاموگرام تا بیرونی‌ترین ولتاموگرام) $0.04, 0.03, 0.025, 0.015, 0.01, 0.005 \text{ Vs}^{-1}$ ۶۵

شکل ۳-۳۴: نمودار جریان پیک اکسیداسیون اتانول برحسب مجذور سرعت روبش پتانسیل بر روی الکتروکاتود Cu-ST در

محلول ۰/۲ مولار NaOH و ۰/۲ مولار اتانول ۶۵

شکل ۳-۳۵: نمودار جریان نرمالیزه برحسب سرعت روبش، اکسیداسیون متانول بر روی الکتروکاتود Cu-ST در محلول ۰/۲

مولار NaOH و ۰/۲ مولار اتانول ۶۶

شکل ۳-۳۶: نمودار جریان پیک آندی به‌عنوان تابعی غلظت اتانول در اکسیداسیون متانول بر روی الکتروکاتود Cu-ST، در

سرعت روبش 0.03 Vs^{-1} ۶۷

فهرست جداول

جدول ۱-۱: انواع پیل هاس سوختی و برخی از مشخصه‌های آنها ۱۸

جدول ۲-۱: برخی از مشخصه‌های گلوگز ۲۳

جدول ۳-۱: برخی از مشخصه‌های متانول ۲۵

جدول ۴-۱: برخی از مشخصه‌های اتانول ۲۶

جدول ۱-۲: مواد شیمیایی مورداستفاده در پایان‌نامه ۳۰

چکیده:

در کار تحقیقاتی حاضر، دو نوع الکتروود اصلاح شده ساخته شد اولین الکتروود مربوط به اصلاح الکتروود مس با استفاده از زیرکونیل کلرید بود. برای شناسایی ساختار نشانده شده بر سطح الکتروود مس طیف‌های SEM و EDX از سطح الکتروود اصلاح شده تهیه گردید. سپس اکسیداسیون گلوکز، متانول و اتانول روی این الکتروود مطالعه گردید. به عبارتی مکانیسم اکسیداسیون هریک، رفتار اکسیداسیون هریک از آنالیت‌ها در سرعت‌های روبش مختلف و نیز رابطه مقدار هر یک از آنالیت‌ها با جریان‌های آندی حاصل از هرکدام مورد بررسی قرار گرفت. چون امکان ترسیب لایه‌ی پلیمری بر روی الکتروودهای فلزی به دلیل خاصیت محافظت‌کنندگی حائز اهمیت بود امکان ترسیب پلی آنیلین بر روی این الکتروود اصلاحی مورد مطالعه قرار گرفت. دومین الکتروود اصلاح شده که ساخته شد مربوط به اصلاح الکتروود مس با استفاده از سدیم تنگستات بود. از ساختار نشانده شده بر سطح این الکتروود مس اصلاح شده طیف SEM تهیه گردید. سپس بر روی این الکتروود اکسیداسیون اتانول مطالعه گردید. به عبارتی همانند الکتروود اول مکانیسم اکسیداسیون اتانول، رفتار اکسیداسیون اتانول در سرعت‌های روبش مختلف و نیز رابطه مقدار اتانول با جریان‌های آندی حاصل از اتانول مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصله نشان داد که الکتروودهای پیشنهادی می‌توانند نقش مؤثری در الکتروکاتالیز اکسیداسیون الکل‌ها و گلوکز داشته باشند.

کلمات کلیدی: الکتروودهای اصلاح شده، مس، خوردگی، پیل سوختی، حسگر، زیرکونیل کلرید، سدیم تنگستات، گلوکز، متانول،

اتانول

فصل اول:

مقدمه و مروری بر کارهای پیشین

۱-۱ الکتروود اصلاح شده

با مروری بر الکتروشیمی مشخص می‌شود که تا سال ۱۹۶۰ الکتروودهای قابل دسترس برای الکتروشیمی دان‌ها به موادی مانند جیوه، مس، نقره، پلاتین و کربن محدود می‌شد. مفهوم الکتروود اصلاح شده شیمیایی^۱ در اوایل دهه ۱۹۶۰ پدید آمد [۱, ۲]. به‌طور کلی الکتروود اصلاح شده به الکتروودی گفته می‌شود که یک ترکیب شیمیایی خاصی به منظور انجام آسان یک فرآیند بر سطح آن قرار داده شده باشد. این ترکیب می‌تواند به‌طور مستقیم یا به‌عنوان واسطه در امر مبادله و انتقال الکترون به کار رود. در الکتروشیمی تجزیه‌ای یکی از پارامترهای مهم جنس الکتروود است، بطوری که ممکن است خصوصیات الکتروشیمیایی یک ترکیب الکتروود فعال در سطح الکتروودهای مختلف خواص متنوعی از یک ترکیب را نشان دهد. اصولاً با یک تغییر و نوآوری دقیق در سطح الکتروود توسط یک معرف مناسب می‌توان هدفهای بسیار جالب تجزیه‌ای، نظیر افزایش حساسیت، بالا بودن درجه گزینش پذیری، الکتروکاتالیز یک واکنش شیمیایی، سنتز ترکیبات و... را دنبال کرد [۳, ۴].

تحقیقات در الکتروشیمی نشان می‌دهد که الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی نسبت به الکتروودهای اصلاح نشده دارای مزایایی می‌باشند؛ بنابراین این امر نسبت به توسعه کاربردهای الکتروشیمیایی کمک می‌کند [۵]. روش‌های الکتروشیمیایی به‌طور سنتی در تجزیه نمونه‌ها و سنتزهای آلی و معدنی به دلیل ارزان بودن، سهولت استفاده و قابلیت اطمینان بکار می‌روند.

جدیدترین توسعه‌ها در الکتروشیمی تجزیه‌ای، شامل پیشرفت در طراحی حسگر، اصلاح شیمیایی و عامل دار کردن الکتروودها برای افزایش حساسیت و گزینش پذیری می‌باشد [۶-۱۰].

روش‌های الکتروشیمیایی با استفاده از الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی به‌طور گسترده‌ای برای تشخیص حساس و با گزینش پذیری بالای مقادیر بسیار کم از ترکیبات مهم بیولوژیک به‌ویژه برای ویتامین‌ها مانند اسید اسکوربیک به کار می‌روند. الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی می‌توانند فرآیند الکتروود را به میزان قابل توجهی در پتانسیل‌های کمتر، از طریق واکنش انتخابی انتقال الکترون با یک آنالیت هدف کاتالیز کنند [۷].

^۱ Chemically modified electrode

۱-۱-۱ لزوم اصلاح سطح الکتروود

لازمه انجام یک فرایند الکتروشیمیایی نزدیک بودن میزان انرژی و فاصله واکنش گونه الکترون دهنده با گونه الکترون گیرنده است تا انتقال الکترون بتواند با حداقل انرژی ممکن انجام شود. هر چه فاصله مکانی این دو گونه زیادتر شود، میزان انرژی برای انتقال الکترون نیز زیادتر می شود که این انرژی لازم همان پتانسیل مازاد سیستم است که تابع نوع واکنش الکتروودی، شکل و اندازه سطح الکتروود است [۱۱].

۲-۱-۱ روش های موجود برای انتقال الکترون

بر اساس نظریه های موجود دو روش برای انتقال الکترون وجود دارد:

- انتقال الکترون با مکانیسم خارجی
- انتقال الکترون از طریق تونل زنی

در مکانیسم اول به واسطه تماس لایه خارجی دو ترکیب الکتروفعال با یکدیگر، انتقال الکترون انجام می شود و در مکانیسم دوم انتقال الکترون به صورت پرش الکترون از گونه الکترون دهنده به گونه الکترون گیرنده صورت می گیرد و احتمال انتقال الکترون برابر است با:

$$P_t = \exp(-\gamma px/h)$$

که در آن P_t احتمال انتقال الکترون، $P=hk$ و x فاصله دو گونه از یکدیگر، h ثابت پلانک و k ثابت بولتزمن است. همان طور که ملاحظه می شود، میزان احتمال انتقال الکترون از این طریق تابع فاصله است. با نگاه دقیق و میکروسکوپی به سطح الکتروود مشاهده می شود که حتی در صاف ترین سطوح ناهمواری هایی وجود دارد که این پستی بلندی ها در مقیاس مولکولی به صورت بسیار ناهمواری قابل مشاهده است؛ بنابراین میزان انرژی لازم برای انتقال الکترون به مولکول ها برحسب سطح مورد استفاده خواهد بود. هر چه فاصله کمتر باشد، میزان انرژی لازم برای انتقال الکترون برحسب سطح مورد استفاده متفاوت خواهد بود. نقش یک اصلاح کننده در حقیقت کاهش این سطح انرژی برای مولکول ها و یون های موجود در محلول است. به همین دلیل است که یک اصلاح کننده می تواند پتانسیل مازاد واکنش های شیمیایی را کاهش دهد [۱۱].

۳-۱-۱ مزایای الکتروود اصلاح شده شیمیایی

- کم کردن پتانسیل مازاد واکنش‌ها
- تسریع سینتیک کند واکنش‌ها
- جلوگیری از آلوده شدن سطح الکتروودها
- اندازه‌گیری همزمان دو یا چند ترکیب در حضور یکدیگر
- افزایش گزینش پذیری
- افزایش حساسیت [۱۲]

۴-۱-۱ خصوصیات لازم برای یک اصلاح‌کننده مناسب

- پایداری مکانیکی، شیمیایی و حرارتی در شرایط آزمایش
- دارا بودن پتانسیل ردوکس نزدیک به پتانسیل ردوکس آنالیت موردنظر
- واکنش‌های برگشت‌پذیر و سینتیک انتقال الکترون بسیار سریع
- سادگی و ارزانی

خصوصیات الکتروودهای اصلاح‌شده شیمیایی به ویژگی و شکل‌گیری اصلاح‌گرها در سطح الکتروود بستگی دارد. یک مزیت عمده الکتروودهای اصلاح‌شده شیمیایی توانایی آن‌ها در کاتالیزگری اکسیداسیون بعضی گونه‌هایی که در الکتروودهای اصلاح‌نشده پتانسیل بالایی نشان می‌دهند، بدین‌وسیله حساسیت و گزینش پذیری آن‌ها افزایش می‌یابد [۱۳].

۵-۱-۱ معایب الکتروودهای اصلاح‌شده شیمیایی

همچنین الکتروودهای اصلاح‌شده دارای معایبی هستند که در ادامه به دو مورد اشاره می‌گردد:

- انحلال ماده نگهدارنده در حلالهای آلی
- طولانی بودن زمان تهیه آن [۱۲]

۶-۱-۱ کاربرد الکترودهای اصلاح شده شیمیایی

الکترودهای اصلاح شده شیمیایی کاربرد وسیعی در زمینه های مختلف علمی و صنعتی، باتری ها، سنتزهای الکتروشیمیایی، حسگرهای الکتروشیمیایی، ابزارهای الکترونیک و... پیدا کرده است. برخی از این کاربردها عبارت اند از: پیش تغلیظ، تغییر شکل شیمیایی، الکتروکاتالیز، نفوذپذیری، تعادلات یونی، تغییر جرم [۱۶-۱۴].

۷-۱-۱ سطح الکتروود و معرف های اصلاح کننده

امروزه با به کارگیری انواع مختلف اصلاح کننده ها، تعداد الکترودهای به کاررفته برای مطالعات سینتیکی و اندازه گیری های کمی، به صورت وسیعی افزایش یافته است. قرار دادن یک حد واسط انتقال الکترون در سطح الکتروودها از روش های مرسوم ساخت الکترودهای اصلاح شده است. متخصصین الکتروشیمیایی دریافته اند که با قرار دادن هدف های شیمیایی در سطح الکتروود، الکتروود می تواند خواص معرف های متصل شده را به خود بگیرد و برای مقاصد خاصی به کار رود.

محققین به این نتیجه رسیده اند که اگر معرف مناسبی انتخاب شود، خواص مطلوبی مانند کنترل سرعت و گزینش پذیری واکنش های الکتروشیمیایی، رهایی از پدیده جذب، اثرات پوششی و ایجاد خصوصیات نوری ویژه در محصول واکنش های شیمیایی حاصل می شود [۱۷].

۸-۱-۱ معرف های اصلاح کننده

از ترکیبات شیمیایی آلی و معدنی می توان جهت اصلاح الکتروودها استفاده کرد. در اغلب موارد این ترکیبات الکتروفعال می باشند اما الکتروفعال بودن، شرط لازم برای انتخاب یک معرف اصلاح کننده نبوده و در مواردی می توان از ترکیبات غیر الکتروفعال به عنوان اصلاح کننده بهره گرفت. در این حالت آنالیت بر اساس نفوذ انتخابی می تواند خود را به سطح الکتروود رسانده و در مبادله الکترون در سطح الکتروود شرکت نماید.

اصلاح سطوح الکتروودها با ترکیبات شیمیایی به منظور کنترل ماهیت شیمیایی سطح الکتروود و القای خصوصیات مطلوب به آن است. قرار دادن یک حد واسط انتقال الکترون در سطح الکتروود، از روش های مرسوم ساخت الکترودهای اصلاح شده است، چون

ایجاد الکترودهای اصلاح شده شیمیایی نیاز به تثبیت معرف‌های شیمیایی (حد واسط انتقال الکترون) بر روی الکترودها دارند، از این رو به ذکر راه‌هایی که به وسیله آن‌ها معرف‌های شیمیایی بر روی سطح الکتروود تثبیت می‌گردند، پرداخته می‌شود [۲۴-۱۸].

۹-۱-۱ روش‌های تثبیت اصلاح‌کننده بر روی الکتروود

چون ایجاد الکترودهای اصلاح شده شیمیایی نیاز به تثبیت معرف‌های شیمیایی (حد واسط انتقال الکترون) بر روی الکترودها دارد، از این رو به ذکر راه‌هایی که در قالب آن‌ها، معرف‌های شیمیایی بر روی سطح الکتروود تثبیت می‌گردند، پرداخته می‌شود. پیوند مابین سطح الکتروود و اصلاح‌کننده به چند طریق امکان‌پذیر است که شامل اتصال کووالانسی^۱، برهمکنش الکترواستاتیک^۲، پیوند هیدروژنی^۳، برهمکنش‌های آب‌گریز^۴ است [۴].

۲-۱ فعال سازی سطح الکتروود

به روش‌هایی که طی پیش تیمارهای مختلف فعالیت سطح الکتروود را افزایش می‌دهند، فعال‌سازی سطح الکتروود گفته می‌شود. با انجام این روش‌ها، سینتیک انتقال الکترون در سطح الکتروود (سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی) افزایش می‌یابد. چهار عامل میزان سینتیک انتقال الکترون سیستم‌های الکتروشیمیایی را تحت تأثیر قرار می‌دهند.

۱- ریزساختار کربن: مطالعات بر روی سیستم‌های الکترونی نشان می‌دهد که بعد گرافیت بیشتر از سطح پایه آن در فرایندهای انتقال الکترون ایفای نقش می‌کند و از آنجاکه الکترودها دارای نسبت‌های متفاوتی از لبه به پایه می‌باشند، سرعت انتقال الکترون یک ترکیب در سطح الکترودهای مختلف با یکدیگر متفاوت خواهد بود.

۲- ناهمواری‌های سطح: افزایش ناهمواری‌های سطح الکتروود موجب افزایش نواحی فعال دخیل در انتقال الکترون و به تناسب آن موجب افزایش سینتیک انتقال بار سیستم می‌شود، اما افزایش بیش‌ازحد آن نیز موجب کاهش تکرارپذیری می‌گردد. چراکه تکرارپذیری پاسخ الکترون به میزان توزیع فواصل بین مراکز مبادله‌کننده الکترون نسبت به یک حالت متوسط مربوط است.

^۱ Covalent Attachment

^۲ Electro static Interaction

^۳ Hydrogen Bonding

^۴ Hydrophobic Interaction

۳- میزان تمیزی سطح: وجود هرگونه آلودگی در سطح الکتروود موجب افزایش مقاومت انتقال الکترون شده و سرعت واکنش را کاهش می‌دهد. به همین دلیل قبل از استفاده از الکتروود سطح آن را تمیز می‌کنند که این تمیز کردن می‌تواند به صورت فیزیکی (جلا دادن) و یا شیمیایی (مثلاً شستشو با حلال) باشد.

۴- گروه‌های عاملی: وجود گروه‌های اکسیژن‌دار در سطح، موجب افزایش میزان جذب گونه‌های الکتروفعال شده و سینتیک انتقال بار را افزایش می‌دهد. در عمل می‌توان با تغییر یک یا چند عامل از عوامل بالا که موجب پهن شدن پیک مربوط به پتانسیل اکسیداسیون و احیاء ترکیبات می‌شوند، سرعت انتقال الکترون را افزایش داد [۲۵-۳۰].

۱-۲-۱ روش های فعال کردن سطح الکتروود

۱- جلا دادن: ساده‌ترین راه فعال‌سازی سطح جلا دادن است که در آن سطح الکتروود را با استفاده از یک سری مواد ساینده مانند آلومین یا پودر الماس تمیز می‌کنند. نتیجه این کار حذف آلودگی‌ها از سطح الکتروود است؛ که در اثر جلائی مناسب یک سطح صاف و آینه‌ای حاصل می‌شود. این کار موجب افزایش تکرارپذیری الکتروود در طی واکنش‌های اکسایش کاهش می‌شود.

۲- فعال‌سازی حرارتی: در این روش برای زدودن آلودگی‌های موجود در سطح الکتروود، از حرارت غیرمستقیم در یک محیط حاوی گاز بی‌اثر، استفاده می‌شود؛ که در این عمل ترکیبات الکتروفعال موجود در سطح الکتروود، اعم از ترکیبات آلی، چربی و غیره با استفاده از حرارت اعمال‌شده تبخیر یا تخریب حرارتی می‌شوند و به‌منظور اجتناب از اکسیداسیون تخریبی سطح، عمل فعال‌سازی در محیط بی‌اثر و یا خلأ انجام می‌گیرد.

۳- فعال‌سازی لیزری: مطالعات مک کریری و همکارانش در فعال‌سازی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای با لیزر وجود خراش‌هایی در سطح الکتروود را اثبات کرد و تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از سطح آن بیانگر کاهش نسبت از ۶۱٪ به ۱۱٪ است که مربوط به از بین رفتن گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار، در اثر تابش پرتو لیزر است. آنچه در فعال‌سازی سطح اهمیت دارد، تنظیم فرکانس و قدرت امواج بر روی مقادیری است که بتواند بعد از برهمکنش با آلودگی‌های سطح موجب تخریب یا کنده شدن این مواد از سطح گردد، به‌طوری‌که استفاده از لامپ‌های لیزری با قدرت کم، تأثیر چندانی برافزایش فعالیت سطح نخواهد داشت.