

الکتروسیپارش زینکون: سازوکار، رفتار الکتروشیمیایی و بهینه‌سازی

مریم حسینی علی‌آبادی*

استادیار پژوهشکده حفاظت صنعتی، پژوهشگاه صنعت نفت، تهران، ایران

دریافت: شهریور ۱۳۹۸، بازنگری: بهمن ۱۳۹۸، پذیرش: بهمن ۱۳۹۸

چکیده: زینکون یک ماده تهیه شده است که برای شناسایی و اندازه‌گیری فلزهایی مانند مس و روی نیز به کار گرفته می‌شود. در این پژوهش، الکتروسیپارش زینکون بر گرافیت با آمپر-ولت‌سنجی چرخه‌ای انجام شد. نتایج آمپر-ولت‌سنجی چرخه‌ای حاکی از شروع فرایند اکسایش با اکسیدشدن هیدروژن فنلی و ادامه آن با هیدروژن آمینی و حذف کربن دی‌اکسید از ساختار زینکون در پتانسیل‌های مثبت‌تر است. مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی تهیه‌شده از سطح، پیش و پس از سیپارش، تشکیل سیپار بر سطح را تأیید می‌کند. بررسی عملکرد الکتروپیش و پس از الکتروسیپارش نشان‌دهنده افزایش سطح مؤثر الکتروپیش تا دو برابر است. کاهش پتانسیل مازاد و افزایش شدت جریان پیک فرایند اکسایش مخلوط آهن، نشان‌دهنده بهبود عملکرد سیپار رسانا تشکیل‌شده در مقایسه با گرافیت است. برای بهینه‌سازی شرایط الکتروسیپارش عامل‌های تعداد چرخه، سرعت روبش، و غلظت تکپار بهینه شد. اعداد بهینه برای تعداد چرخه، سرعت روبش و غلظت تکپار به ترتیب با ۱۰، ۲۵ mV/s و ۰.۲ mmol/l بودند.

واژه‌های کلیدی: الکتروسیپارش، زینکون، سازوکار، رفتار الکتروشیمیایی، بهینه‌سازی

مقدمه

الکترون π - مزدوج شده دارند که باعث بروز ویژگی الکترونیکی غیررایج مانند رسانایی الکتریکی، انتقال‌های نوری با انرژی کم، پتانسیل یونش پایین و الکترون‌خواهی بالا، شده است [۳]. برای داشتن چنین ویژگی الکتریکی باید تعداد زیادی اوربیتال‌های مولکولی سیپار هم‌پوشانی کند تا اجازه تشکیل تابع موج مولکولی دلوکالیزه شده را بدهد. از سوی دیگر، اوربیتال‌های مولکولی باید به صورت جزئی پر شده باشند تا انتقال الکترون‌ها درون شبکه به راحتی انجام شود [۴]. روش‌های متفاوتی برای تهیه سیپارهای رسانا وجود دارد.

الکتروسیپارش یا تهیه الکتروشیمیایی سیپارها به فرایندی گفته می‌شود که طی آن تهیه سیپار با حدواسط‌های فعال ناشی از برقکافت آغاز می‌شود [۱]. سیپارهای رسانا که به آن‌ها فلزهای تهیه شده گفته می‌شود، سیپارهای مزدوج شده‌ای با ویژگی الکترونیکی (مغناطیس، رسانایی و نوری) شبیه به فلزها هستند، ولی ویژگی رایج سیپارهای آلی را دارند و در یک گروه مشابه گروه‌بندی می‌شوند. بررسی سیپارهای آلی رسانا و کاربردهایشان از اواخر دهه ۷۰ میلادی شروع شد [۲]. سیپارهای رسانا ساختار

هستند. تکپارها با ساختار شیمیایی مشابه پتانسیل انتقال الکترون متفاوتی دارند. به این ترتیب، گزینشی بودن واکنش آغازین فرایند اکسایش - کاهش امکان پذیر است [۶]. از سوی دیگر، امکان کنترل پتانسیل انتخابی به مفهوم یک امتیاز برای به دست آوردن یک ترکیب هم‌سیپاری ویژه است [۷]. با تغییر برنامه جریان یا برنامه سیپارش (جریان مستقیم یا متناوب و مانند آن‌ها) سرعت واکنش‌های ابتدایی می‌تواند کنترل شود. بدین مفهوم که، می‌توان هم جرم مولکولی و هم توزیع جرم را کنترل کرد. برای مثال، با داشتن یک چگالی جریان کنترل شده به طور رایج در گستره ۰/۱ تا ۵۰ میلی‌آمپر بر سانتی‌متر مربع مقدار رشد مراکز فعال و در نتیجه سرعت سیپارش کنترل می‌شود. برای مثال، یک چگالی جریان نامناسب می‌تواند خیلی زیاد، باعث افزایش مقاومت و پتانسیل الکتروود شود. بنابراین، موجب بروز واکنش‌های جانبی تولید گاز، تشکیل ضخیم و غیرهمگن و وقوع سیپارش در محلول می‌شود. جنس الکتروود مصرفی به طور معمول بر جذب تکپار، دوره‌های القایی، سازوکار و سینتیک تهیه و چسبندگی و کیفیت فیلم سیپاری تأثیر می‌گذارد. حلال مصرفی باید ثابت دی‌الکتریک بالایی داشته باشد ($\epsilon > 30$)، از نظر الکتروشیمیایی پایدار بوده و در برابر مراکز فعال و انتهای زنجیره‌ها بی‌اثر باشد. حلال باید تکپار الکتروولیت را به خوبی و سیپار را به صورت جزئی حل کند. همچنین، نباید سمی، فرار و قابل اشتعال باشد. الکتروولیت، به طور معمول با گستره غلظتی ۰/۱ تا ۰/۰۱ مول بر لیتر، باید به خوبی در حلال انتخابی حل و تفکیک شود و در زمان‌های متفاوت واکنش بی‌اثر باقی‌ماند. بیشتر اوقات الکتروولیت بی‌اثر نیست بلکه به عنوان یک جز در جفت آغازگر واکنش اکسایش - کاهش ظاهر می‌شود و یا توانایی بارگذاری در سیپار را دارد و ویژگی چسبندگی را بهبود می‌دهد [۶ و ۷].

بررسی رفتار الکتروشیمیایی تکپارها حین فرایند الکتروسیپارش و نتیجه‌گیری سازوکار این فرایند موضوع مقالات متفاوتی بوده است [۸ تا ۲۰]. پژوهشگران با روش‌های متفاوت الکتروشیمیایی مانند آمپر-ولتسنجی چرخه‌ای، سازوکار انتقال الکترون و روند سیپارش را نتیجه‌گیری می‌کنند [۱۸ و ۱۹، ۲۰].

هرچند، روشی که بیشتر استفاده می‌شود، روش جفت اکسیدکننده است. در این روش، اکسایش تکپارها منجر به تشکیل رادیکال کاتیون و سپس جفت شدن آن‌ها منجر به تشکیل دی‌کاتیون شده و تکرار این فرایند منجر به تولید سیپار می‌شود. روش الکتروشیمیایی، به دلیل سادگی و تکرارپذیری آن، خیلی زود روش مطبوع برای تهیه سیپارهای رسانا شد. مزیت سیپارش الکتروشیمیایی این است که واکنش‌ها در دمای محیط قابل انجام هستند. با تغییر پتانسیل یا جریان با زمان می‌توان ضخامت فیلم سیپاری تشکیل یافته را کنترل کرد [۳]. سیپارهایی که به روش الکتروشیمیایی تولید می‌شوند، دامنه کاربری متفاوتی دارند که شامل محافظت از خوردگی فلزات دستگاه‌های الکتروکرومیک، مبدل‌ها و ذخیره‌سازهای انرژی می‌شود. ویژگی سیپار به دست آمده بسته به طبیعت ماده اولیه، ترکیب الکتروولیت و شرایط الکتروشیمیایی تهیه آن‌ها، بسیار متفاوت باشد. بنابراین، درک عمیق‌تر از الکتروسیپارش اهمیت ویژه‌ای در پیشرفت طراحی و فناوری پوشش‌های سیپاری عملکردی دارد [۵].

ساده‌ترین سامانه الکتروشیمیایی که فرایند سیپارش می‌تواند در آن انجام شود، از یک سل الکتروولیتی گالوانواستاتیکی - پتانسیواستاتیکی با دو یا سه الکتروود و الکتروولیت تشکیل شده است. انتقال الکترون از الکتروود به بستر الکترواکتیو و یا از مواد الکترواکتیو به الکتروود در سطح مرزی الکتروود-الکتروولیت شناخته شده است. بستر الکترواکتیو، می‌تواند تکپار به تنهایی (آغازگر مستقیم) یا مواد دیگری که در محلول حضور دارند (آغازگر غیرمستقیم) باشد. تبدیل الکتروشیمیایی و یا شیمیایی بعدی ذرات تولید شده با انتقال الکترون، می‌تواند در لایه مولکول‌های جذب شده به سطح الکتروود انجام شود. بنابراین، سیپارش الکتروشیمیایی یک فرایند ثانویه است که به دنبال انتقال الکترون انجام می‌شود. سرعت واکنش آغازگر بستگی به عامل‌های سینتیکی شیمیایی دارد. درحالی‌که تولید و یا توقف رشد زنجیره بستگی به تمام شرایط فرایندی سیپارش (شرایط هیدرودینامیکی، حلالیت تکپار، سیپار، طول مدت فرایند و ...) دارد. بنابراین، عناصر فرایند واکنش طی یک روش معین قادر به کنترل سامانه

۰٫۱ مولار حل شد و به حجم مطلوب رسید. سپس، ترکیب ۱ به ۱ از هر یک از این دو محلول برای آزمون‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار گرفت. برای تهیه بافر فسفات ۰٫۱ مولار از فسفریک اسید غلیظ و محلول سود غلیظ استفاده شد. با pH دو محلول با pHهای ۶ و ۷ تهیه شد. برای تهیه محلول تکپار 0.2 mmol/l مقدار لازم از نمک سدیم زینکون در بافر فسفات $(\text{pH}=6, 0.1 \text{ mol/l})$ حل و به حجم رسانده شد.

دستگاه‌ها و روش‌ها

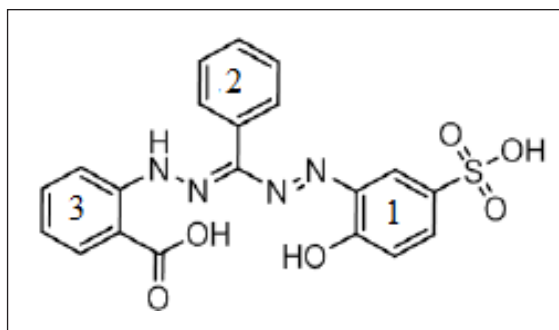
برای انجام همه فرایندهای الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیواستات- گالوانواستات EM start³⁺ با اجرای نرم‌افزار PS trace استفاده شد. روش الکتروشیمیایی مورد استفاده آمپر-ولتسنجی چرخه‌ای بود. عامل‌های این روش بسته به شرایط آزمایش تغییر داده شد. الکتروکد کارگر، گرافیت با نام تجاری EK20؛ الکتروکد مرجع، الکتروکد کالومل اشباع و Ag/AgCl و الکتروکد کمکی، گرافیت بود. تصاویر میکروسکوپ الکترونی با میکروسکوپ Vega Tescan تهیه شد.

ساخت الکتروکد

برای اصلاح الکتروکد گرافیتی از محلول زینکون در بافر فسفات $(\text{pH}=6)$ با غلظت 0.5 mmol/l استفاده شد [۳۱]. برای نشان دادن فیلم بر بستر گرافیتی (با سطح مقطع ۱ سانتی‌متر مربع) از آمپر-ولتسنجی چرخه‌ای، در گستره ۱- تا 2.2 ولت با سرعت روبش 25 mV/s طی ۱۰ چرخه استفاده شد. سپس، به محلول بافر فسفات $(\text{pH}=7)$ منتقل و تا رسیدن به یک زمینه ثابت چرخه‌های متوالی در گستره 0.4 - تا 0.8 ولت با سرعت 100 mV/s بر آن اعمال شد. پیش از نشان دادن فیلم بر الکتروکد، یک آمپر-ولتسنجی چرخه‌ای با همین مشخصات رسم شد. پس از پایان هر مرحله از بررسی و پیش از نشان دادن دوباره فیلم، الکتروکد براق و در آب مقطر به مدت ۵ دقیقه با دستگاه فراصوت تمیز و دوباره همین نمودار آمپر-ولتسنجی رسم شد. عمل پاکسازی تا زمانی که نمودار آمپر-ولتسنجی

به‌کارگیری بسپارهای رسانا در حسگرهای گازی، آمپرومتریک و زیست‌حسگرها، دستگاه‌های نمایشگر الکتروکرومیک و ابر خازن‌ها گزارش شده است [۲۱]. استفاده از بسپارهای رسانا برای تشخیص و اندازه‌گیری مواد دارویی در سال‌های اخیر، چشمگیر بوده است [۲۳ و ۲۲]. حسگرهای آمپرومتریک ساخته شده از بسپارهای رسانا برای تشخیص آلاینده‌هایی همانند فنل و ترکیب‌های آن به‌کارگرفته شده است [۲۴ تا ۲۹]. در یکی از این بررسی‌ها، با الکتروبسپارش زینکون (شکل ۱) که یک ماده تهیه شده است، حسگر آمپرومتریک برای اندازه‌گیری فنل در بساب‌های نفتی ساخته شده است [۲۵]. زینکون برای شناسایی و اندازه‌گیری فلزهایی مانند مس و روی نیز به‌کارگرفته می‌شود [۳۰ و ۳۱]. به دلیل وجود گروه‌های عاملی موجود بر زینکون، به‌کارگیری آن برای اندازه‌گیری فلزهای همراه ساختار بسپاری نیز گزارش شده است [۳۲].

در این پژوهش، به بررسی رفتار الکتروشیمیایی زینکون حین فرایند الکتروبسپارش و بهینه‌سازی شرایط الکتروبسپارش می‌پردازیم. مطلبی که تاکنون به آن پرداخته نشده است.



شکل ۱ ساختار مولکولی زینکون

بخش تجربی

مواد مصرفی

برای تهیه محلول آهن از نمک‌های $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ و $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ استفاده شد. برای تهیه محلول 5 mmol/l هرکدام این نمک‌ها، مقدار لازم از هر نمک در محلول KCl با غلظت

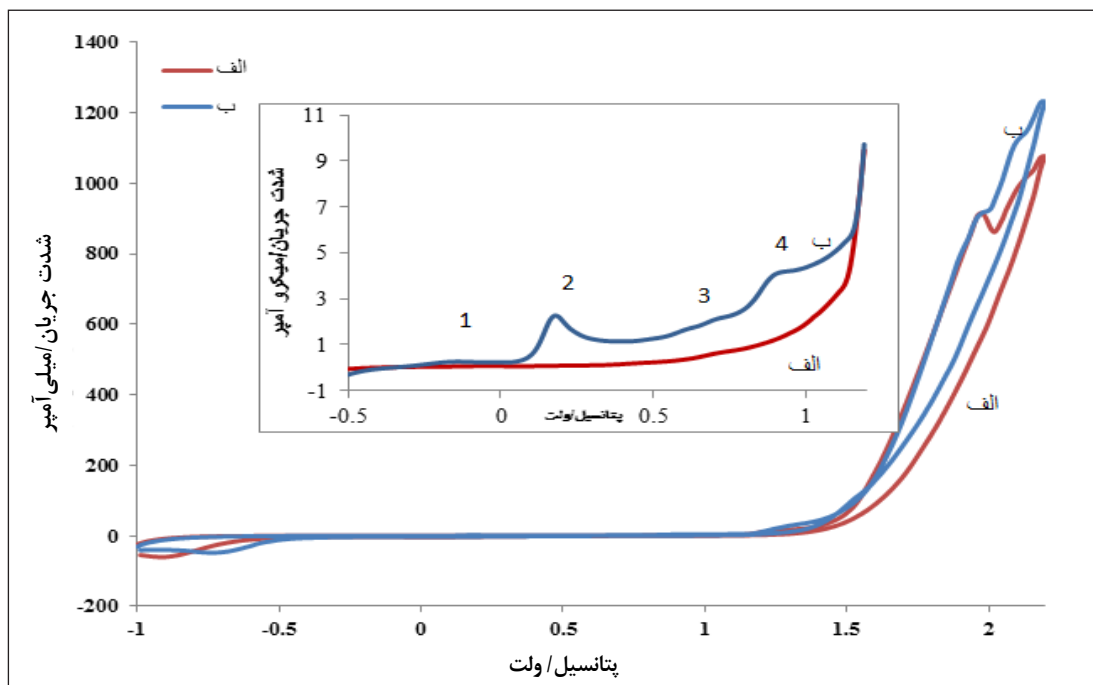
با اکسایش هیدروژن فنلی پیوند دوگانه بین اکسیژن و حلقه ایجاد شده و جابه‌جایی پیوندهای دوگانه مزدوج ناشی از آن باعث می‌شود که هیدروژن آمینی راحت‌تر از هیدروژن فنلی در پتانسیل خود اکسید شود. در نتیجه شدت پیک ناشی از آن بیشتر است (شکل ۳). مولکول زینکون ساختاری پیچیده و گروه‌های عاملی متفاوتی دارد. بر حلقه بنزنی شماره ۳ گروه کربوکسیلیک اسید و گروه آمین، قرار گرفته است (شکل ۱). بررسی رفتار اکسایش الکتروشیمیایی بنزوئیک اسید به‌تنهایی و آمینوبنزویک اسید در موقعیت‌های متفاوت (ارتو، متا و پارا) موضوع بحث مقالات متفاوتی بوده است [۸ تا ۱۶]. بیشتر این مقاله‌ها، در محیط اسیدی به بررسی رفتار اکسایشی پرداخته‌اند و تشکیل بسیار بر اثر فرایند اکسایش، نقطه مشترک تمام این پژوهش‌ها است. پتانسیل اکسایش بنزوئیک اسید در محیط

جدید با نمودار آمپر-ولت‌سنجی اولیه مطابقت یابد، تکرار و سپس، فیلم بر بسیار نشانده شد.

نتیجه‌ها و بحث

الکتروسیپارش زینکون

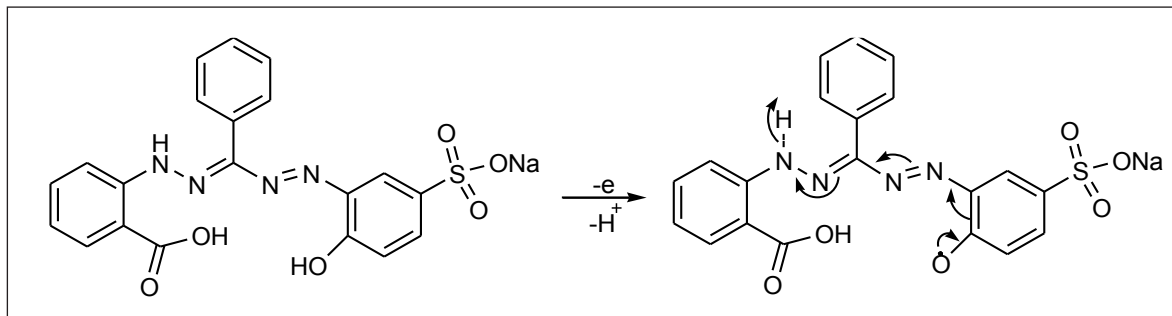
در شکل ۲-الف، نمودار آمپر-ولت‌سنجی چرخه‌ای الکتروگرافیت در محلول بافر فسفات (pH=۶)، آورده شده است. شکل ۲-ب، نمودار نمودار آمپر-ولت‌سنجی چرخه‌ای رسم شده در محلول تکپار زینکون در بافر فسفات (pH=۶) است. نمودار بزرگ‌نمایی شده موجود در شکل نشان‌دهنده پیدایش ۴ پیک اکسیدی در اثر افزودن زینکون به محلول است. با توجه به ساختار مولکولی زینکون دو پیک اول به ترتیب مربوط به اکسایش هیدروژن فنلی و هیدروژن آمینی است.



شکل ۲ نمودار آمپر-ولت‌سنجی چرخه‌ای الکتروگرافیت، در محلول‌های بافر فسفات (pH=۶) (الف) و تکپار زینکون (ب) (گستره پتانسیلی چرخش: ۱٫۰ تا ۲٫۲ ولت، سرعت روبش: ۲۵ mV/s، الکترومد مرجع: Ag/AgCl، الکترومد کمکی: گرافیت، سطح هندسی الکترومد: ۰٫۱۲۵ cm^۲) (برای مشاهده بهتر، گستره ۰٫۵ تا ۱٫۵ ولت نمودار در شکل داخلی بزرگتر شده است.)

الکترومی شود و با اعمال پتانسیل‌های اکسیدی بالاتر، عامل غیرفعال-سازی سطح حذف می‌شود.

HClO_4 ، ۱۷۸ ولت نسبت به الکترومد کالومل اشباع دیده شده است [۱۶]. در همین مقاله، اشاره شده است که در اثر اکسایش بنزوئیک اسید بر سطح، بسیار تشکیل شده باعث غیرفعال شدن



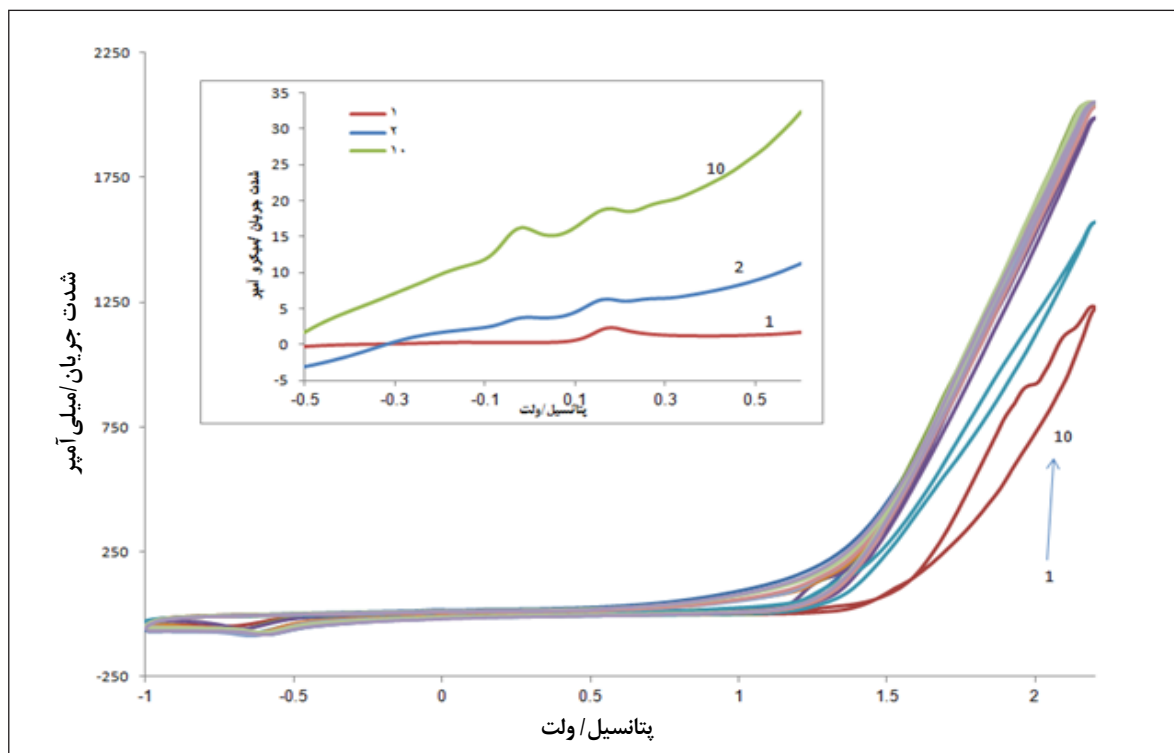
شکل ۳ سازوکار پیشنهادی برای اکسایش زینکون

توضیحات بالا می‌توان چنین نتیجه گرفت که پیک‌های اکسایش ۳ و ۴ می‌تواند ناشی از اکسایش منجر به حذف کربن دی‌اکسید از مولکول زینکون و تشکیل بسیار باشد. به بیان دیگر، برخلاف آنچه پیشتر گزارش شده است [۱۶]. تشکیل این بسیار جدید باعث غیرفعال شدن سطح نمی‌شود و در چرخه‌های بعدی شاهد افزایش سطح زیر پیک اکسیدی هستیم که می‌تواند ناشی از تشکیل بسیار رسانا باشد. در شکل ۴ مشاهده می‌شود که در چرخه دوم پیک جدیدی در پتانسیل صفر ولت مشاهده می‌شود که با افزایش تعداد چرخه بر شدت آن افزوده می‌شود و شدت آن نسبت به تعداد چرخه رفتار خطی دارد. این پیک ناشی از تشکیل بسیار بر سطح است و خطی بودن رفتار مقدار شدت پیک نسبت به تعداد چرخه، نشان‌دهنده تشکیل یک فیلم با ویژگی یکسان در طی هر چرخه است [۳۳].

در پتانسیل‌های مثبت‌تر از ۱ ولت دو پیک در پتانسیل‌های ۱٫۳ و ۱٫۵ دیده می‌شود که با افزایش تعداد چرخه بر شدت پیک اول افزوده شده و دومی تبدیل به یک پیک تیز می‌شود که می‌تواند ناشی از نشستن فیلم بسیاری بر سطح باشد.

حدواسط‌های شناخته شده اکسایش بنزوئیک اسید به CO_2 ، مولکول‌های سالیسیلیک اسید، ۲ و ۵-هیدروکسی بنزوئیک اسید و هیدروکینون است [۱۶]. در الکترو بسیارش ارتو-آمینو بنزوئیک اسید در محیط اسیدی، دو پیک در پتانسیل‌های ۲۸۰- و ۹۷۰ میلی-ولت نسبت به الکترومد کالومل اشباع، مشاهده شده است که اولی را به تبدیل نیتروژن‌های آمین به رادیکال کاتیون و دومی را به تبدیل رادیکال کاتیون به نیتروژن‌های ایمین نسبت داده‌اند [۱۲]. همچنین، پتانسیل اکسایش پارا-آمینو بنزوئیک اسید در محیط $(\text{CH}_3\text{CN}-\text{NaClO}_4)$ ۸٫۸ ولت نسبت به الکترومد نقره/ نقره کلرید گزارش شده است [۱۳]. پتانسیل اکسایش تکپار آنیلین ۰٫۶ ولت نسبت به الکترومد کالومل اشباع گزارش شده است [۸]. بررسی موارد بالا بیانگر این امر است که حضور گروه‌های عاملی با الکترون‌خواهی متفاوت باعث تغییر در پتانسیل اکسایش می‌شود.

حضور چند حلقه در مولکول زینکون و امکان جابه‌جایی پیوندهای دوگانه مزدوج در اثر اکسایش باعث می‌شود که پتانسیل‌های اکسایش مشاهده شده برای گروه‌های عاملی با آنچه در مراجع گزارش شده، متفاوت باشد. با توجه به



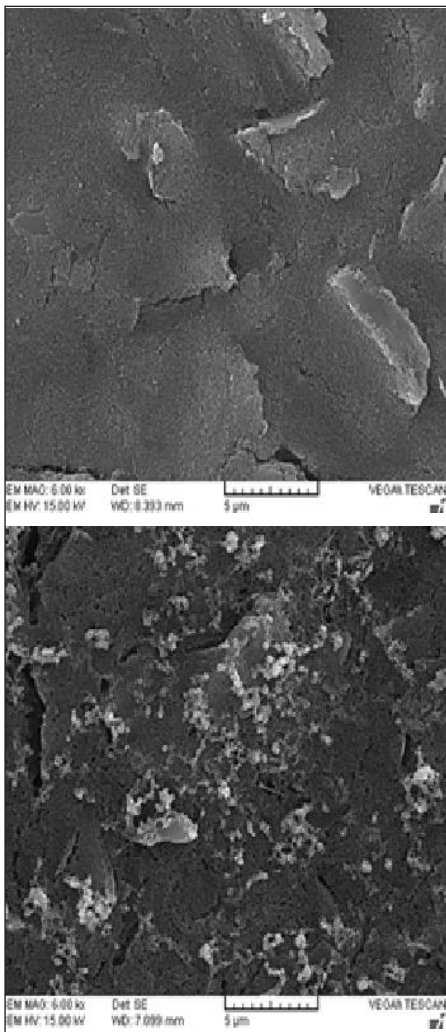
شکل ۴ نمودار آمپر-ولت سنجی چرخه‌ای الکتروگرافیت در محلول تکپار زینکون (گستره پتانسیلی چرخش: -1.0 تا 2.2 ولت، سرعت روبش: 25 mV/s ، الکتروگرافیت مرجع: Ag/AgCl ، الکتروگرافیت کمی: گرافیت، سطح هندسی الکتروگرافیت: 0.125 cm^2 و تعداد چرخه: ۱۰) (برای مشاهده بهتر، چرخه‌های ۱، ۲ و ۱۰، در شکل داخلی بزرگتر شده است.)

تصاویر تهیه‌شده با میکروسکوپ الکترونی نیز نشان دهنده این امر است (شکل ۶). نقاط سفیدرنگ بر سطح با توزیع به نسبت یکنواخت و ساختار توده‌ای، ناشی از تشکیل بسیار بر سطح است. بستر گرافیتی چنانچه مورد انتظار است، هیچ تغییری نشان نمی‌دهد.

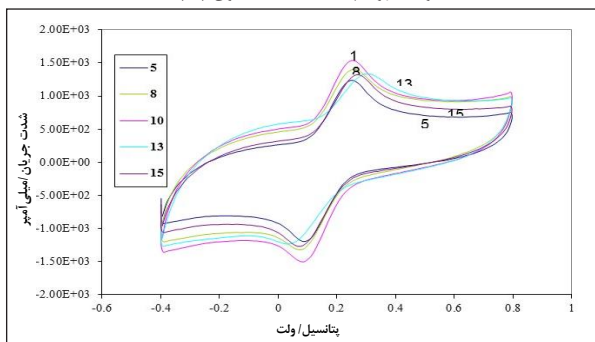
بهینه‌سازی الکتروسیپارش

برای بهینه‌سازی شرایط الکتروسیپارش عامل‌های سرعت روبش، غلظت تکپار و تعداد چرخه مورد بررسی قرار گرفت. به‌منظور مقایسه نتایج از محلول مخلوط آهن $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ و $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ با غلظت 0.1 mmol/l استفاده شد.

پس از پایان فرایند الکتروسیپارش الکتروگرافیت تحت چرخه‌های متوالی در گستره -0.4 تا 0.8 ولت در بافر فسفات ($\text{pH}=7$) قرار گرفت تا ظاهر چرخه ثابت شود. شکل ۵ به مقایسه نمودار آمپر-ولت سنجی چرخه‌ای الکتروگرافیت پیش و پس از الکتروسیپارش در محلول بافر (I) و محلول مخلوط آهن (II) پرداخته است. ظهور پیک جدید نشان‌دهنده تشکیل بسیار و افزایش سطح فعال ناشی از فیلم بسیار رسانی است (شکل I)، در شکل II افزایش شدت جریان پیک اکسایش و کاهش آهن نشان‌دهنده تشکیل بسیار و افزایش سطح فعال ناشی از آن است. از سوی دیگر، تغییر محل پیک به مقادیر منفی‌تر نشان‌دهنده پتانسیل مازاد کمتر سطح بسیار در مقایسه با گرافیت است که از نظر سینتیکی مطلوب‌تر است.

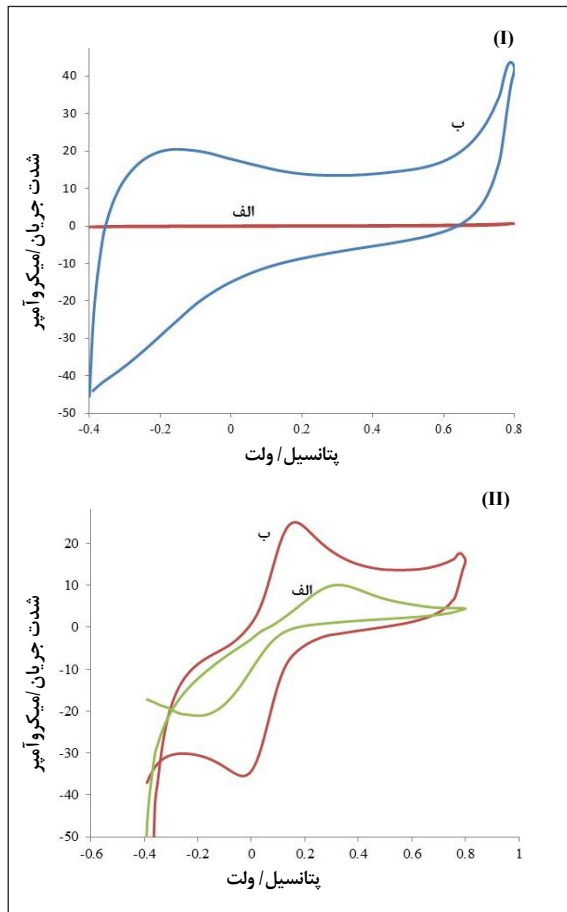


شکل ۶ تصویرهای میکروسکوپ الکترونی پایه گرافیتی (الف) و الکتروده بهینه شده با زینکون (ب)



شکل ۷ بررسی اثر تعداد چرخه طی فرایند الکتروسیپاراش بر عملکرد الکتروده (الکترولیت: محلول مخلوط آهن $K_4Fe(CN)_6$ و $K_3Fe(CN)_6$ با غلظت m 0.1 mol، سرعت روبش: 100 mV/s، الکتروده مرجع: SCE، الکتروده کمکی: گرافیت، سطح هندسی الکتروده: 1 cm²)

سال چهاردهم، شماره ۱، بهار ۹۹

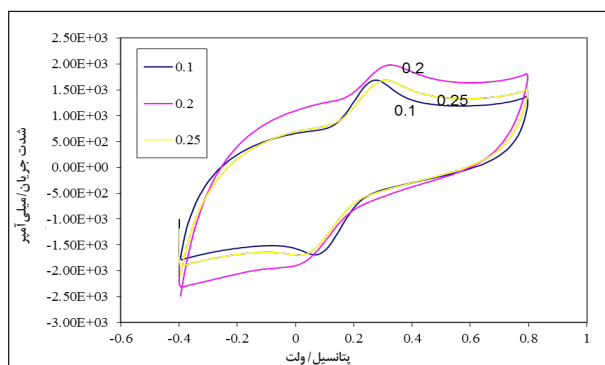


شکل ۵ مقایسه پاسخ آمپر-ولت‌سنجی چرخه‌های الکتروده، پیش (الف) و پس (ب) از الکتروسیپاراش در الکترولیت‌های محلول بافر فسفات (pH=7) $(I=V)$ و محلول مخلوط آهن $K_4Fe(CN)_6$ و $K_3Fe(CN)_6$ با غلظت 0.1 mmol، الکتروده مرجع: Ag/AgCl، سرعت روبش: 100 mV/s، الکتروده کمکی: گرافیت، سطح هندسی الکتروده: 0.125 cm²

بهینه‌سازی تعداد چرخه

در شکل ۷ نمودارهای آمپر-ولت‌سنجی رسم شده در محلول آهن با الکتروده اصلاح‌شده با تعداد چرخه‌های متفاوت طی فرایند الکتروسیپاراش آورده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، شدت جریان پیک آندی با تغییر تعداد چرخه تغییر کرده است. بیشترین شدت جریان با الکترودهی که طی ۱۰ چرخه تهیه شده است، مشاهده می‌شود.

پتانسیل‌های مثبت‌تر، فرایند سیپارش انجام می‌شود. تصویرهای میکروسکوپ الکترونی نشان‌دهنده تشکیل سیپار بر سطح است. مقایسه پاسخ الکتروکود پیش و پس از الکتروسیپارش در محلول بافر فسفات نشان‌دهنده سطح مؤثر الکتروکود تا دو برابر است. مقایسه رفتار الکتروکود در مخلوط $K_4Fe(CN)_6$ و $K_3Fe(CN)_6$ پیش و پس از الکتروسیپارش، بیانگر بهبود عملکرد الکتروکود است. عامل‌های تأثیرگذار بر فرایند الکتروسیپارش همانند سرعت روبش، تعداد چرخه و غلظت تکپار بهینه‌سازی شد.



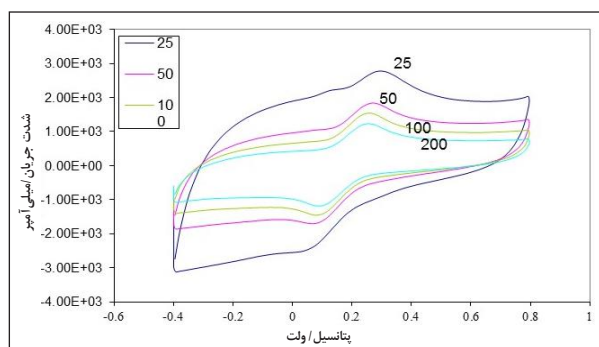
شکل ۹ بررسی اثر غلظت تکپار طی فرایند الکتروسیپارش بر عملکرد الکتروکود (الکترولیت: محلول مخلوط آهن $K_4Fe(CN)_6$ و $K_3Fe(CN)_6$ با غلظت 0.1 mmol/l ، سرعت روبش: 100 mV/s ، الکتروکود مرجع: SCE، الکتروکود کمکی: گرافیت، سطح هندسی الکتروکود: 1 cm^2)

سیپاسگزاری

این پژوهش بخشی از پروژه "ساخت حسگر به‌منظور تشخیص فنل در آب" بوده است که با حمایت‌های فنی و مالی شرکت ملی نفت ایران و در راستای اجرای قرارداد شماره ۹۲۰۲۰-۷۱ انجام شده است. در اینجا از همکاری‌های صورت پذیرفته تشکر و قدردانی می‌شود.

بهینه‌سازی سرعت روبش

در شکل ۸ نمودارهای آمپر-ولت‌سنجی رسم شده در محلول آهن با الکتروکود اصلاح‌شده با سرعت‌های روبش متفاوت در طی فرایند الکتروسیپارش آورده شده است. کاهش سرعت روبش موجب‌شده تا شدت پیک آندی یک روند افزایشی نشان دهد. هرچه سرعت روبش کندتر باشد، فیلم بهتر بر سطح نشسته و ساختار منسجم‌تری دارد. بنابراین، پاسخ الکتروشیمیایی بهتری نیز می‌دهد. کاهش بیشتر سرعت به علت زمان‌بر بودن فرایند و عدم تأثیر قابل‌توجه در شدت پیک، انجام نشد.



شکل ۸ بررسی اثر سرعت روبش طی فرایند الکتروسیپارش بر عملکرد الکتروکود (الکترولیت: محلول مخلوط آهن $K_4Fe(CN)_6$ و $K_3Fe(CN)_6$ با غلظت 0.1 mmol/l ، سرعت روبش: 100 mV/s ، الکتروکود مرجع: SCE، الکتروکود کمکی: گرافیت، سطح هندسی الکتروکود: 1 cm^2)

بررسی اثر غلظت تکپار

محلول تکپار با غلظت‌های 0.10 ، 0.20 و 0.25 mmol/l تهیه شد. فرایند الکتروسیپارش در هر سه محلول انجام و الکتروکودهای تهیه شده در محلول آهن مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در شکل ۹ آورده شده است. بهترین غلظت برای محلول، 0.20 mmol/l است.

نتیجه‌گیری

بررسی آمپر-ولت‌سنجی چرخه‌ای فرایند الکتروسیپارش زینکون نشان می‌دهد که فرایند با اکسایش هیدروژن فنلی آغاز و به دنبال آن با اکسایش هیدروژن آمینی در پتانسیل‌های بالاتر و رسیدن به

- [1] Cvetkovska, M.; Grcev, T.; Bulletin of the Chemists and Technologists of Macedonia 13, 31-35, 1994.
- [2] Vidal, J.C.; Garcia-Ruiz, E.; Castillo, J.R.; Microchim. Acta 143, 93-111, 2003.
- [3] Gerard, M.; Chaubey, A.; Malhotra B.D.; Biosens. Bioelectron. 17, 345-359, 2002.
- [4] Bloor, D.; Movaghar, B.; Conducting polymers. IEEE Proceedings 130, 225-232, 1983.
- [5] Balázs, B.; Berkes, A.S.; Bandarenka, G.; J. Phys. Chem. C. 119, 4, 1996-2003, 2015.
- [6] Toppare, L.; Handbook of Polymer Science and Technolog; Synthesis and Properties, Marcel Decker Inc., New York and Basel 1, 271-281, 1989.
- [7] Paravano, G.; Organic Electrochemistry, An Introduction, and Guide, Baizer, M.M.; Ed., Marcel Dekker, Inc., New York, 947, 1973.
- [8] Bejan, D.; Duca, Al.; CCACAA 71, 745-756, 1998.
- [9] Lucas, F.; Ferreira, C.; Filipe, S.D.; Ricardo, A.M.S.; Rodrigo, M.; Leonardo, M.D.S.; J. Mater. Sci. 4, 10853-10866, 2014.
- [10] Xiao-Li, X.; Huang, F.; Zhou, G.; Zhang, S.; Kong, J.L.; Sensors 10, 8398-8410, 2010.
- [11] Ya Ting, L.; Jian, D.; Xi Lin, X.; Li, D.; Ya Li, Y.; Hui, Li.; Xiu Ting, L.; Xiao Na, Y.; Li Li, W.; Electrochimica Acta 56, 4595-4602, 2011.
- [12] Sayyah, S.M.; Azooz, R.E.; Abd El-Rehim, S.S.; El-Rabiey, M.M.; International J. of Polymeric Materials 55, 37-63, 2006.
- [13] Yuzhong, Z.; Guiying, J.; Wangxing, C.; Shuping, L.; Bioscience 10, 23-29, 2005.
- [14] Benyoucef, A.; Boussalem, S.; Belbachir, M.; World Journal of Chemistry 4, 171-177, 2009.
- [15] Louhichi, B.; Bensalash, N.; Gadri, A.; Chem. Eng. Technol. 29, 944-950, 2006.
- [16] Montilla, F.; Michaud, P.A.; Morallo, N.E.; Va'zquez, J.L.; Comminellis, C.H.; Electrochimica Acta 47, 3509- 3513, 2002.
- [17] Volkov, A.; Tourillon, G.; Lacaze, P.C.; Dubois, J.E.; J. Electroanal Chem. 115, 279-291, 1980.
- [18] Pereira, A.C.; Oliveira, A.E.F.; Bettio, G.B.; Chem. 73, 1795, 2019.
- [19] DiWei, C.K.; TomLindfors, L.; RainerSjöholm, A.; Synthetic Metals. 156, 541-548, 2006.
- [20] Sadki, S.; Schottland, P.; Brodie, N.; Sabouraud, G.; Chem. Soc. Rev. 29, 283-293, 2000..
- [21] György, Inzelt.; J. Electrochem. Sci. Eng. 8, 3-37, 2018.
- [22] Wanqing, Z.; Lukuan, Z.; Shanqin, L.; Shuai, P.; Yongsheng, Z.; Xiaoman, D.; Biosensors and Bioelectronic 69, 1016-1025, 2019.
- [23] Feier, B.; Blidar, A.; Pusta, A.; Carciuc, P.; Cristea, C.; Biosensors 9, 3-40, 2019.
- [24] Ar'anzazu, H.L.; Pigani, S.; Pirvu, L.; Seiber, C.; Terzi, R.; Zanardi, F.; Electrochimica Acta 50, 1685-169, 2005.
- [25] Wenlong, Q.; Xuan, L.; Huapeng, Ch.; Jiang, Y.; Analytical Methods 6, 5734-5740, 2014.
- [26] Maria Del, P.T.S.; Auro Atsushi, T.; Lauro Tatsuo, K.; Journal of Electroanalytical Chemistry 536, 71-81, 2002.
- [27] Klink, M.J.; Iwuoha, E.I.; Ebenso, E.E.; Int. J. Electrochem. Sci. 6, 2429 - 2442, 2011.
- [28] Rezaei, B.; Khalili Boroujeni, M.; Ensafi,

- A.; *Electrochim. Acta* 123, 332-339, 2014.
- [29] Yanhui, P.; Shang, L.; Baizhao Z.; *Electrochim. Acta* 151, 423- 428, 2015.
- [30] Taher, M.A.; Esfandyarpour, M.; Abbasi, S.; Mohadesi, A.; *Electroanalysis* 20, 374-378, 2008.
- [31] Richter, P.; Toral, M.I.; Tapia, A.E.; Fuenzalida, E.; *Analyst* 122, 1045-1048, 1997.
- [32] Menshawy, A.; El-Asmy, A.; *Indian Journal of Science and Technology* 2, 78-84, 2009.
- [33] Serge, C.; Arkady, K.; “*Electropolymerization: Concepts, Materials and Applications*”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim 40, 2010.

Zincon electro-polymerization: Mechanism, electrochemical behavior and optimization

Maryam Hosseini Ali Abadi*

Assistant Prof. in Industrial Protection Department, Research Institute of Petroleum Industry, Tehran, Iran

Received: August 2019, Revised: January 2020, Accepted: January 2020

Abstract: In this study, electro-polymerization of zincon was performed on the graphite using cyclic voltammetry. According to the cyclic voltammetry results, the process began with the phenolic hydrogen oxidation, continued with the amine hydrogen oxidation, and ended with the release of carbon dioxide at higher potentials. Evaluation of the performance of the electrode before and after electro-polymerization indicates an increase in the surface area up to twice. The scanning electron microscopy images confirm the polymer formation on the surface of graphite. To optimize the electro-polymerization conditions, the parameters of number of cycles, scan rate, and monomer concentration optimized. The optimum values for number of cycles, scanning rate, and monomer concentration are 10, 25 mV / s and 0.2 mmol / l, respectively.

Keywords: Electro-polymerization, Zincon, Mechanism, Electrochemical behavior, Optimization