

الکترودهای اصلاح شده پلیمری و غیر پلیمری

Polymetric and Nonpolymeric Modified Electrodes

جهانبخش رفوف، سید مهدی گلایی

دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه شیمی تجزیه

چکیده

الکترودهای اصلاح شده در اثر تثبیت گزینشی مواد شیمیایی بر سطح الکترودهای مختلف برای تغییر و تعدیل برخی از ویژگیهای آنها، به دست می آیند. برای ساختن این نوع الکترودها از مواد رسانا و نیمه رسانای مختلف به عنوان بستر و از مواد پلیمری و غیر پلیمری متفاوت به عنوان مواد تثبیت شده استفاده می شود. راههای مختلفی برای تثبیت مواد الکتروفصل بر سطح الکترودهای متفاوت وجود دارد و برای تهیه الکترودهای اصلاح شده با فیلم پلیمری از روشهای متعددی استفاده می شود. در این مقاله ویژگیهای کلی الکترودهای پلیمری واجد ترکیبات اکسایش - کاهش به همراه برخی از خواص آنها، نظیر: رسانش یونی، نفوذ پذیری و مکانیسم انتقال بار مورد بررسی قرار می گیرد و تقسیم بندی لایه های پلیمری الکتروفصل به پلیمرهای اکسایش - کاهش، رسانا و تبادل یون ارائه می شود.

واژه های کلیدی: الکترو اصلاح شده، جذب شیمیایی، پلیمرهای الکتروفصل، پلیمرهای رسانا، پلیمرهای اکسایش - کاهش

Key Words: modified electrode, chemisorption, electroactive polymers, conductive polymers, redox polymers

مقدمه

را دنبال کرد. بدین ترتیب، موضوع الکترودهای اصلاح شده شیمیایی (chemically modified electrodes)، به عنوان زمینه ای جدید در الکتروشیمی مطرح می شود.

یک الکترو اصلاح شده با پوشاندن سطح تمیز یک الکترو با لایه نازکی از یک ماده گزینش پذیر، برای تغییر و تعدیل بعضی از ویژگیهای آن به دست می آید. بنابراین، برای ساخت الکترودهای اصلاح شده، مواد شیمیایی ویژه ای را بر سطح الکترو تثبیت می کنند، در نتیجه ماهیت الکترو عوض می شود و الکترو از این پس خواص شیمیایی، الکتروشیمیایی، نوری و سایر ویژگیهای مولکول تثبیت شده را ظاهر می سازد.

کار در زمینه الکترودهای اصلاح شده شیمیایی از سال ۱۹۷۵ با

در الکتروشیمی تجزیه ای، یکی از پارامترهای مهم و مؤثر در مسیر واکنشهای الکتروشیمیایی جنس الکترو است. زیرا، چنین واکنشهایی به مبادله الکترون بین گونه های الکتروفصل و سطح الکترو مربوط می شوند. بدین ترتیب که در سطح الکترودهای مختلف، خواص الکتروشیمیایی متفاوتی می توان برای یک ترکیب الکتروفصل مشاهده کرد. این امر، اساس این واقعیت است که با تغییر ماهیت سطح الکترو توسط یک معرف مناسب، می توان اهداف تجزیه ای بسیار جالب نظیر افزایش حساسیت، بالا بردن درجه گزینش پذیری اندازه گیری، کاتالیز یک واکنش الکتروشیمیایی و سنتز ترکیبات با خواص نوری ویژه

اتصال کووالانسی مشتقاتی از سیلیسیم به مواد مختلف توسط گروه موری (Murray) شروع شد که انتشارات مقالات زیادی را در این زمینه به دنبال داشت. در این مقالات تثبیت همزمان یا نوبتی گروههای اکسایش - کاهش بر سطح فلزات یا نیمه رساناها در اثر واکنشهایی از نوع تراکمی گزارش شده است. از این سیستمها به عنوان الگو برای الکترودهای اصلاح شده پلیمری استفاده شده است (Murray, 1974). لایه نازکی از پلی (آلفا - نفتیل آمین) الکتروفعال - رسانا توسط الکترو - اکسایش مونومر در محلول آبی پرکلریک اسید بر سطح الکترودهای کار مختلف نظیر پلاتین مسطح و زغال شیشه‌ای کشیده شده و بدین ترتیب الکترودهای مسطح تهیه شده است [۲]. این نوع الکترودها اصلاح شده برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی برخی سیستمهای زیست شناختی به کار رفته است [۳]. از سوی دیگر، نشان داده شده است که الکترودهای پوشیده از پلی (۱ و ۸ - دی هیدروکسی آتراینون) می‌توانند آثار جالبی در کاتالیز کاهش اکسیژن و تعدادی از سیستمهای زیست شناختی نشان دهند [۴]. در این بازنگری، راههای مختلف تثبیت مواد الکتروفعال بر سطح الکترودهای مختلف و روشهای تهیه الکترودهای اصلاح شده با

بحث

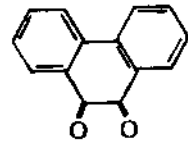
راههای اصلی تثبیت مواد الکتروفعال بر سطح الکترودها

۱ - جذب شیمیایی: جذب سطحی قوی یا برگشت ناپذیر مواد الکتروفعال به سطح الکترودها جذب شیمیایی نامیده می‌شود. این موضوع در الکتروشیمی، سابقه طولانی و وسیعی دارد. در جدول ۱ نمونه‌هایی در این زمینه ارائه شده است [۵].

علاوه بر مواد مندرج در جدول ۱، الکتروشیمی سایر گونه‌های جذب سطحی شده نیز مورد بررسی قرار گرفته‌اند که از آن جمله می‌توان به اورتودی آنیزیدین، تترافیل پورفیرین آهن، پروتوپورفیرین

جدول ۱ - نمونه ترکیباتی که در اثر جذب سطحی به سطح الکترودها نشسته‌اند [۵].

الکترودهیتر	گونه جذب سطحی شده بر سطح الکترودها	کاربرد
کربن	گونه‌های شیمیایی کاتیونی نظیر ترامتیل فیلن دی آمین	الکترودهای حساس به آنیونها
کربن و سایر مواد الکترودهی	فتالوسیانین تراسولفونات کبالت (II) فتالوسیانین تراسولفونات کبالت (III)	کاهش کاتالیزوری اکسیژن اکسایش کاتالیزوری N_2H_4 و سیستمین
کربن و سایر مواد الکترودهی	پورفیرینها	کاهش کاتالیزوری اکسیژن
پلاتین	الکنها	وسایلهای برای بررسی واکنشهای شیمیایی مواد حل شده در محلول، به ویژه واکنشهای کمپلکسهای پلاتین
کربن	آهن (II) کوئوردینانس شمع به ۳- الکیل سالیسیلیک اسید جذب سطحی شده	گونه‌های الکتروفعال جذب سطحی شده
کربن	بروموکلروپلاتینات کوئوردینانس شده به الکیل آمین جذب سطحی شده	

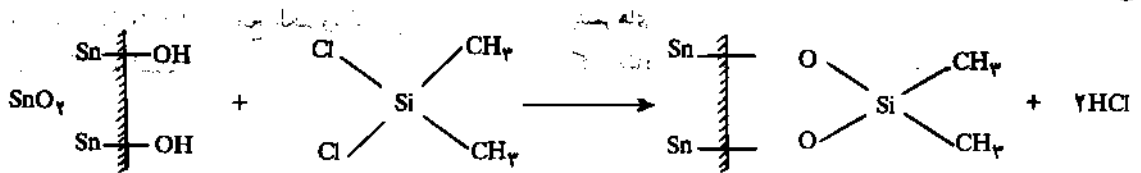
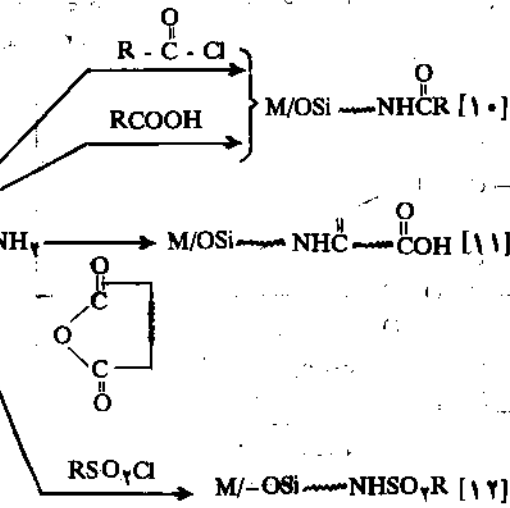


(IX) آهن (II) و اشاره کرد [۶]

۲- پیوند کووالانسی: پیوند کووالانسی مولکولها به سطح سیلیسیم یا ژرمانیم، برای جلوگیری از خوردگی، مدتها قبل توسط کاتینگهام و همکاران [۷] و کولن و همکاران [۸] بررسی شده است.

ثبیت مواد الکتروفعال بر سطح الکترودهای اکسید فلزات و الکتروکترین در شکلهای مختلف نیز گزارش شده است. اکسید برخی از فلزات بستر مفیدی را به عنوان الکتروده به وجود می آورند، مثلاً قلع دیوکسید، SnO_2 ، که در تهیه الکترودهای شفاف نوری به کار می رود به عنوان بخش رسانای الکتروده در طیف الکتروشیمی مورد استفاده قرار می گیرد. SnO_2 یک نیمه رسانای با شکاف انرژی وسیع است که تا نزدیکی سطح تخریب مستعد دوپه شدن است. از این رو، صفحات مسطحی از شیشه یا کوارتز را، که با لایه ای از SnO_2 به ضخامت ۱۰۰۰ تا 5000 \AA پوشیده شده اند، می توان از بازار به آسانی تهیه کرد. این لایه در محیط اسیدی پایدار است.

الکترودهایی از اکسید سایر فلزات نظیر: Au/Au_2O_3 ، Pt/PtO ، $GaAs$ ، TiO_2 ، RuO_2 ، Si/SiO_2 ، Ni/NiO ، Ge/GeO همانند SnO_2 قرار گرفته اند نیز با کربوآکسوسی سیلان به صورت زیر واکنش می دهند:



جدول ۲- ترکیبات ثبیت شده بر سطح الکترودهای پوشیده از اکسید فلزات در اثر تشکیل پیوند کووالانسی [۵]

بستر (نوع اکسید فلزی) M/MO	ترکیبات ثبیت شده
Si/SiO_2 , Au/AuO Pt/PtO , Ni/NiO	 سیلان $Cl_3SiCH_2C_6H_4N(2-Py, 4-Py)$
SnO_2 , TiO_2 Pt/PtO	(موجود بر بستر مناسب)
Pt/PtO , Si/SiO_2	$(CH_3O)_3Si(CH_2)_2$ — — $(CH_3)_3Si(OCH_3)$

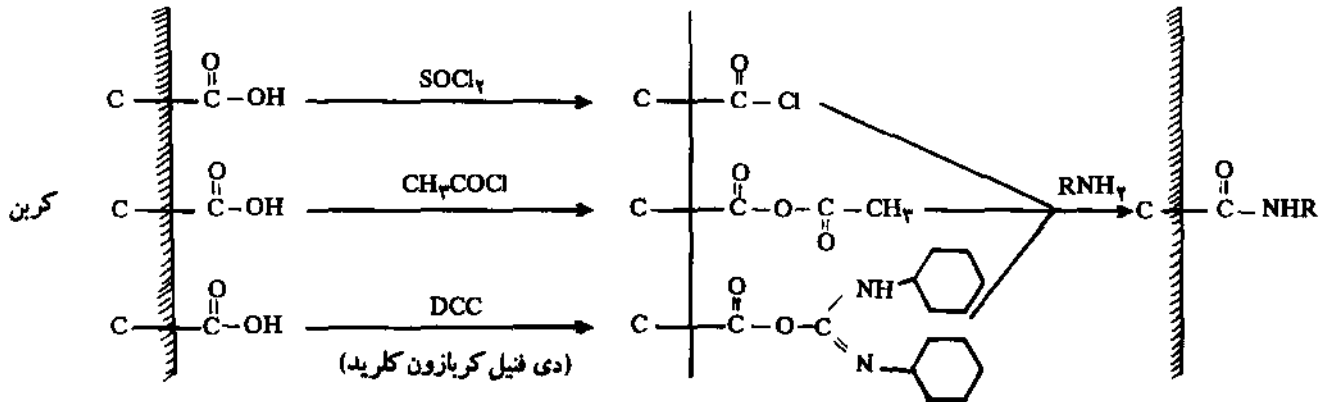
اکسایش - کاهش می‌توانند در الکتروکاتالیز واکنشهای الکتروشیمیایی کند، تهیه حسگرها و سنترهای الکتروشیمیایی ترکیبات مختلف، کاربرد وسیعی داشته باشند [۱۵].

روشهای تهیه الکترودهای اصلاح شده با فیلم پلیمری

بسته به اینکه پلیمر مورد نظر از قبل تهیه شده، یعنی آماده، باشد یا اینکه از مونومر برای تهیه پلیمر استفاده شود، روشهای مختلفی برای نشان دادن لایه پلیمری بر سطح الکترودها وجود دارد. پلیمرهای آماده: مشهورترین و بهترین روش برای تهیه الکترودهای

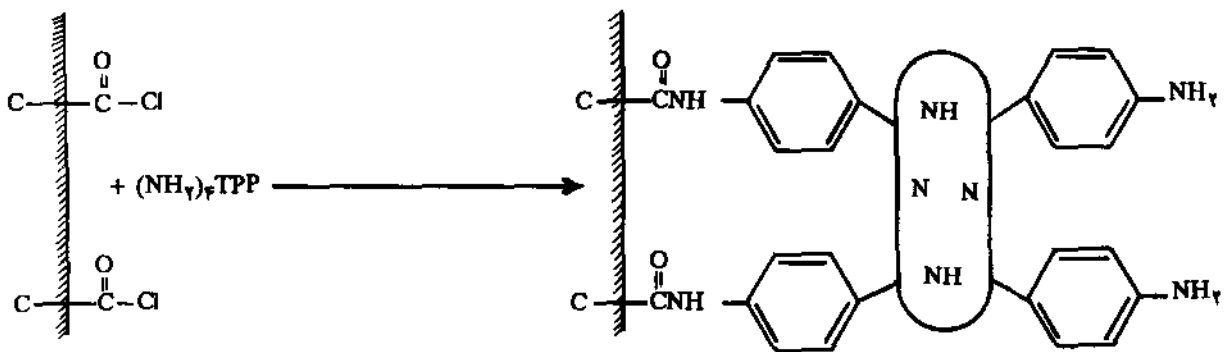
R می‌تواند موضع الکتروفعال، مرکز کایرال، رنگساز قوی یا فلوروفور (fluorophore) و نظایر آنها باشد.

همچنین، برای اینکه الکترودهای کربن دارای گروه کربوکسیلیک اسید بتوانند با آمینها و الکلها موجود در محلول واکنش دهند، باید ابتدا توسط ترکیباتی نظیر تیونیل کلرید فعال شوند. بدین ترتیب الکترودهای فعال شده می‌توانند با ایجاد پیوند، راه را برای تثبیت ترکیبات مختلف دارای عوامل الکتروفعال هموار سازند. مثلاً سه واکنش زیر به طور موفقیت آمیزی برای تثبیت آمینها بر سطح الکترودهای کربن، به کار رفته‌اند [۱۳].



اصلاح شده استفاده از پلیمرهای آماده است. در این روش از پلیمرهای متعددی که در بازار یافت می‌شوند می‌توان استفاده کرد. مقالات متعددی در این زمینه وجود دارد که در برگزیده طراحی،

نمونه دیگر در این مورد، تثبیت تترا (آمینوفیل) پورفیرینها $[(P-NH_2)_4TPP, (m-NH_2)_4TPP]$ بر سطح الکترودهای کربن شبیه‌ای فعال شده توسط تیونیل کلرید است [۱۴].



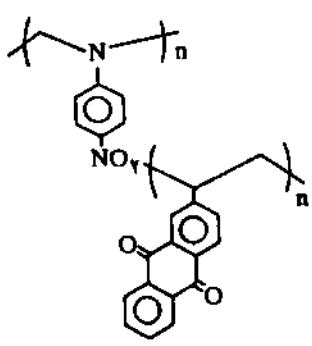
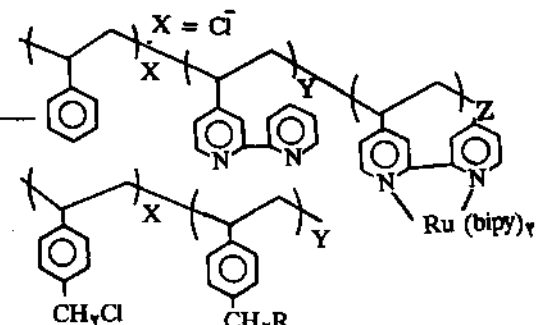
سنتر و ویژگیهای این دسته از پلیمرهاست [۱۶]. همچنین، تهیه و خالص سازی پلیمرهای آماده راحت تر است و در صورت نیاز می‌توان مشتقات غیر پلیمری را جدا کرد. در این حالت، پیوند ویژه‌ای بین الکترودها و پلیمر ایجاد نمی‌شود، بلکه اتصال پلیمر بر سطح الکترودها به علت ترکیب پدیده جذب سطحی و انحلال پذیری پایین پلیمر صورت می‌گیرد. این نوع پلیمرها خود به دو دسته فرعی زیر تقسیم می‌شوند:

الف - پلیمرهایی که از پیش عامل دار می‌شوند

۳- ترسیب لایه نازک: این روش برای تهیه فیلمهایی کاربرد دارد که شامل تعداد زیادی تک لایه با مکانهای الکترو - فعال می‌باشند. معمولاً تعداد این تک لایه‌ها از ۲ تا 10^5 متغیر است [۵]. اتصال این فیلم به سطح الکترودها نتیجه ترکیبی از آثار جذب سطحی شیمیایی و انحلال پذیری پایین آن در محلولهای مورد نظر است. مواد ترسیب شده به صورت فیلم پلیمری از ترکیبات آلی، آلی فلزی و کمپلکسهای فلزی تشکیل می‌شوند (جدولهای ۴ و ۵). فیلمهای پلیمری دارای زوج

در این حالت، پیش از نشان دادن لایه‌ای از پلیمر بر سطح الکتروود، آن را عامل دار می‌کنند و سپس به کمک روشهایی که بحث خواهند شد، در سطح الکتروود می‌نشانند. نمونه‌هایی از این نوع پلیمرها در جدول ۳ گردآوری شده‌اند [۱].

جدول ۳ - الکترودهای تهیه شده از پلیمرهایی که از پیش عامل دار شده‌اند [۱].

روش پوشاندن الکتروود	بستر	پلیمر
فروری	Pt, GC	PVP - M M - Ru (bipy tpy) ²⁺
فروری	Pt, GC	$M = RV (bipy)_x X$ $X = PVP, H_2O, OH^-, CH_3CN, Cl^-, NO_2^-, N_3^-$ $X = PVP$
فروری	SnO ₂	
فروری	n - TiO ₂	
فروری	Pt	
تبخیر قطرات ریز	GC, Pt	PVP - M $M = Ru (bipy)_x X, X = Cl^-, py$
تبخیر قطرات ریز	n - MoSe ₂	
تبخیر قطرات ریز	n - WSe ₂	
تبخیر قطرات ریز	n - SnO ₂	
تبخیر قطرات ریز	سیلیسیم دوپه شده	
پوشاندن چرخشی	Pt	$R = O_2C - (FeCP)_x, Y = 0/10$ $R = O - \phi - TTF, Y = 0/70$
پوشاندن چرخشی	Pt	
پوشاندن چرخشی	Pt	

توضیح: الف - درباره روشهای ارائه شده در این جدول در بخشهای بعدی بحث خواهد شد. ب - علامتهای PVP, bipy, tpy, GC, TTF به ترتیب برای پلی ۴- وینیل پیریدین، ۲، ۲'-بی پیریدین، ۲، ۲'-بی پیریدین، ترایپیریدین، کربن شیشه‌ای و ترانیاپولولان آمده است.

قرار می دهند و سپس حلال را تبخیر می کنند. در نتیجه، لایه ای از پلیمر بر سطح الکتروود می نشیند (جدول ۳).

۳- پوشاندن چرخشی: در روش پوشاندن چرخشی (spin coating)، قطراتی از محلول پلیمر را روی الکتروودی که روی یک محور سوار شده است و با سرعتی در حدود ۲۵۰۰ تا ۴۰۰۰ دور در دقیقه می چرخد، می ریزند. در این صورت، در اثر تبخیر حلال لایه نازکی از پلیمر بر سطح الکتروود می نشیند (جدول ۳).

۴- رسوبگیری اکسایشی یا کاهشی: انحلال پذیری پلیمر به حالت یونی آن بستگی دارد که با اکسایش یا کاهش می تواند تغییر کند. از این موضوع برای رسوبگیری لایه های پلی وینیل فروسن از محلول آن در دی کلرومتان استفاده شده است. با اکسایش پلیمر فروسینوم تشکیل می شود که در نتیجه انحلال پذیری پلیمر در دی کلرومتان کاهش یافته و خاصیت جذب سطحی آن افزایش می یابد. عمل اکسایش یا کاهش می تواند به طور الکتروشیمیایی [۱۷] یا نور شیمیایی [۱۸] صورت گیرد.

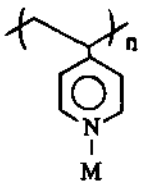
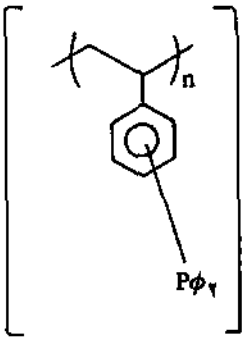
است. مثالی از این نوع پلیمرها در جدول ۲ گردآوری شده است. [۱] در روش دیگر از تبادل یونها استفاده می شود. بدین ترتیب که در محیطی بسیار قطبی یونهای ساده Na^+ ، K^+ و هالیدهای موجود در تبادلگر با یونهای اکسایش - کاهش مورد نظر مبادله می شوند (جدول ۵).

روشهای پوشش دهی سطح الکتروود توسط پلیمرهای آماده

۱- پوشش دهی با فروری: در روش پوشش دهی با فروریدن (dip coating)، الکتروود را چندین بار در محلول رقیقی از پلیمر فرومی برند که پس از تبخیر حلال، فیلم پلیمری بر سطح الکتروود جذب سطحی می شود (جدول ۳). این روش را فروریدن و خشک کردن (Dip/Dry) می نامند.

۲- تبخیر قطرات ریز: در روش تبخیر قطرات ریز (droplet evaporation)، چند میکرولیتر از محلول رقیق یک پلیمر یا کopolymer را بر سطح الکتروودی با مساحت نسبتاً کوچک (۲/۰ تا ۱ سانتیمتر مربع)

جدول ۴- پلیمرهای آماده که پس از نشان دادن بر سطح الکتروود عامل دار می شوند [۱].

روش پوشاندن الکتروود	بستر	پلیمر نهایی
با لیگاند H_2O مبادله می شود.	گرافیت	 Ru(EDTA): M
با لیگاند H_2O مبادله می شود.	گرافیت	Ru(NH ₄) ₂ (جرم مولکولی = ۱۰ ^۵)
پلیمر توسط نور جایگزین لیگاند Cl می شود.	کربن شیشه ای	• / ۲ Ru(bipy) _۲
نیکل به صورت Ni^{2+} به لایه های پلیمری افزوده می شود.	کربن (۲٪ با دی وینیل بنزن پل دار شده است)	 Ni

توضیح: اگر n برابر ۷ × ۱۰^۵ باشد جرم مولکولی برابر ۷/۴ × ۱۰^۵ خواهد شد. EDTA علامت اختصاری برای اتیلن دی آمین تترااستیک اسید است.

استیلن، کاربازول، فنول، آنیلین، بنزن، آلفانفتیل آمین و ترکیبات آروماتیک غیر بنزنی نظیر آزولن و پیرن کشف شده است که از الکترو اکسایش آنها در سیستمهای الکتروشیمیایی مناسب، پلیمرهای رسانا به دست می آیند.

نخستین پلیمر رسانا در سال ۱۹۷۳ توسط والاتکا (Walatka) به روش الکتروشیمیایی تهیه شد. در روشهای الکتروشیمیایی، سنتز و دوطه کردن پلیمر به طور همزمان انجام می گیرد. سه روش برای الکتروپلیمر شدن ترکیبات مختلف وجود دارد که شامل روش پتانسیل پایی (potentionstatic) یعنی پتانسیل ثابت و کنترل شده، روش جریان پایی (galvanostatic)، یعنی شدت جریان ثابت و کنترل شده و روش ولتامتری چرخه‌ای (cyclic voltametry) است.

ب- پلیمر شدن با استفاده از پلاسما با فرکانس رادیویی تشکیل مواد پلیمری با قرار دادن بخارات مونومر در معرض پلاسما با فرکانس رادیویی (radio-frequency plasma)، یکی از روشهای شناخته

۵- پیوند لایه‌ای از پلیمر: اگر الکترودی با تک لایه‌ای از مواضع الکیل آمین سیلان داشته باشیم، این مواضع می توانند با پلی (اکریلوئیل کلرید) یا تیدروکسی متیل فروسن واکنش دهند و در نتیجه عامل دار شوند. بدین ترتیب، تک لایه‌ای از پلیمر به الکترو دی پیوند می خورد [۱۹].

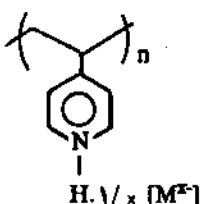
رسوبگیری همزمان با تشکیل

برای رسوبگیری پلیمر همزمان با تشکیل آن بیشتر از روشهای الکتروشیمیایی استفاده می شود که با عنوان الکتروپلیمر شدن از آنها یاد می شود.

الف- الکتروپلیمر شدن

روشی بسیار مناسب برای تهیه پلیمرهای رسانای الکتروسیسته است. این پلیمرها کاربردهای بسیار جالب و وسیعی دارند. از این رو، در سالهای اخیر تلاشهای گسترده‌ای برای تهیه این نوع پلیمرها صورت گرفته است که در این راستا تعداد زیادی از مونومرهای آلی نظیر: پیرول، تیوفن،

جدول ۵- پلیمرهای آماده که با تبادل اصلاح می شوند [۱].

پلیمر نهایی	بستر	گونه‌های یونی مبادله شده در داخل فیلم
		
M: Fe(CN) ₆ ^{-۴/-۳}	گرافیت پیرولیتی	Fe(CN) ₆ ^{-۴/-۳}
Mo(CN) ₈ ^{-۴}	گرافیت پیرولیتی	Mo(CN) ₈ ^{-۴}
W(CN) ₈ ^{-۴}	گرافیت	W(CN) ₈ ^{-۴}
IrCl ₆ ^{-۳/-۲}	گرافیت پیرولیتی	IrCl ₆ ^{-۳} و ۵٪ از L-لوسین
Cr ₇ O ₇ ^{-۲}	پلاتین	فیلمهای نازک به دست آمده و Cr ₇ O ₇ ^{-۲}

توضیح: PVP به صورت گونه‌های غشایی در سطح الکترو دی فرار می گیرد و سپس در pH=5 پروتون دار می شود و سپس در محلولهای حاوی کمپلکسهای آبیونی فرار می گیرد تا با جذب سیستم آبیونی به صورت غشایی درآید.

شده برای ایجاد فیلم پلیمری است [۲۲]. وینیل فروسن [۱۸]، وینیل پیریدین [۲۳] و آکریلیک اسید [۲۴] با این روش پلیمر شده و به صورت لایه‌هایی بر سطح الکتروود می‌نشینند.

ویژگیهای کلی الکتروودهای پلیمری اکسایش - کاهش

ویژگیهای کلی این نوع الکتروودها عبارتند از:

الف - رسانایی یونی: در اکثر فیلمهای پلیمری اکسایش - کاهش، فعالیت الکتریکی مراکز اکسایش - کاهش به رسانایی یونی فیلم بستگی دارد. هر یک از یونهای موجود در الکتروولیت حامل باید از طریق منافذ موجود و یا همانند محلول، به درون فیلم پلیمری نفوذ کند و این فیلم باید تعداد زیادی مکانهای باردار تثبیت شده همراه با یونهای مخالف متحرک داشته باشد. برای اینکه پتانسیل اعمالی به الکتروود بتواند در سطح مشترک الکتروود - پلیمر، گرادیان پتانسیل مناسبی برای مبادله الکترون بین الکتروود و مراکز اکسایش - کاهش مجاور آن در پلیمر ایجاد کند، رسانایی یونی امری ضروری است. در بسیاری از حالتها نفوذ حلال به درون پلیمر (تورم پلیمر)، نفوذ و رسانایی یونی و متحرک مناسب را آسان می‌کند.

یک لایه پلیمری دارای گروههای الکتروفعال ولی فاقد یون، به دلیل مقاومت اهمی (ohmic resistance) لایه موجود در مرز مشترک الکتروود - پلیمر و پلیمر - محلول، می‌تواند به طور الکتروشیمیایی بی اثر بوده، یا اینکه فعالیت خیلی کمتری داشته باشد. از سوی دیگر، اگر فیلمی دارای رسانایی یونی پایین، ولی کافی باشد، واکنشهای مبادله الکترون ممکن است در مرز مشترک پلیمر - محلول صورت گیرد. از این رو، برای موادی نظیر فیلمهای پلی پیرو و بلورهای تترایافلوانن تتراسیانوکینودی متان ($\text{TCNQ}^- \cdot \text{TTF}$) مرز مشترک محلول - فیلم به عنوان مراکز مبادله الکترون پیشنهاد شده است [۲۵].

ب - نفوذ پذیری یا تراوایی: نفوذ حلال و یونها به منافذ فیلم پلیمری، دقیقاً به تراوایی آن نسبت به اجزای الکتروفعال موجود در محلول مربوط می‌شود که این اجزای الکتروفعال در الکتروودهای پوشیده از پلیمر ممکن است به سه روش زیر واکنش دهند:

۱ - الکتروکاتالیز

اجزای اکسیده یا کاهشیده فیلم پلیمری می‌توانند به عنوان واسطه تبادل الکترون (کاتالیزور) برای واکنشهای الکتروشیمیایی اجزای موجود در محلول به کار روند. در فیلم پلیمری در مقایسه با تک لایه‌ها، بالا بودن تعداد مواضع واسطه سرعت الکتروکاتالیز را به طور بالقوه افزایش می‌دهد. ولی، این برتری فیلم پلیمری به توانایی جزء مورد عمل برای نفوذ به فیلم پلیمری و برخورد آن با یک مرکز کاتالیزوری کاملاً کاهشیده و یا اکسیده نیز بستگی دارد. این امر، سرعتهای نسبی واکنش را کنترل می‌کند. در الکتروودهای دارای تک لایه یا برهنه واکنشهای تبادل

الکترون فقط در یک ناحیه ضرورتاً دو بعدی در اطراف سطح الکتروود انجام می‌گیرند، در حالی که واکنشهای همگن در یک ناحیه سه بعدی ظاهر می‌شوند. بنابراین، در فیلمهای پلیمری می‌توان به کاتالیز همگن امیدوار بود. زیرا، یک ناحیه واکنش سه بعدی وجود دارد و در نتیجه بهره عمل بیشتر است.

۲ - فعالیت الکتریکی ذاتی در سطح مشترک الکتروود و لایه پلیمری اگر مکانهای اکسایش - کاهش موجود در سطح فیلم پلیمری به هر دلیلی به عنوان کاتالیزور یا واسطه تبادل الکترون عمل نکنند، اجزای الکتروفعال موجود در محلول باید در لایه پلیمری با ضریب p توزیع شده و درون آن با ضریب D_{spol} منتشر شوند (زیروندهای s و pol به ترتیب نشان دهنده حلال و پلیمر می‌باشند). اجزای یاد شده همچنین می‌توانند از میان منافذ یا شیارهای درون فیلم جریان یابند و به سطح الکتروود برسند و در آنجا فعالیت الکتروشیمیایی ذاتی خود را بروز دهند.

در برخی از حالتها، فعالیت الکتریکی اجزای الکتروفعال موجود در محلول کاملاً ظاهر می‌شود [۱۷]. در حالی که در حالتها دیگر به دلیل عدم توانایی اجزای الکتروفعال در نفوذ به درون فیلم پلیمری یا جزئی بودن انتشار آنها، فعالیت الکتریکی به طور کلی یا جزئی خاموش می‌شود [۲۷]. از عوامل مؤثر در ظهور فعالیت الکتروشیمیایی اجزای محلول می‌توان به بار الکتریکی واکنش دهنده موجود در محلول، آرایش فضایی آن در محلول، ضخامت فیلم پلیمری و میزان تورم پلیمر توسط حلال اشاره کرد.

۳ - فعالیت الکتریکی ذاتی در سطح مشترک لایه پلیمری و محلول سومین نوع واکنش یک ماده الکتروفعال حل شده با یک الکتروود پوشیده از پلیمر به حالتی مربوط می‌شود که فیلم پلیمری دارای رسانایی الکترونی بالا باشد. در این حالت، سطح مشترک محلول و پلیمر به عنوان سطح الکتروود عمل می‌کند و واکنشهای الکتروشیمیایی در آنجا صورت می‌پذیرد [۲۶].

ج - انتقال بار: در فیلمهای پلیمری فعال از نظر الکتروشیمیایی، مثلاً در فیلمی با پیکره‌ای از یک پلیمر پایدار دارای پیوند عرضی، بسیاری از مراکز اکسایش - کاهش نمی‌توانند در چارچوب قانون مهاجرت، سریعاً و به طور مستقیم به الکتروود برخورد کنند. نظریه‌ای که نخستین بار توسط کویفمن و همکاران در این زمینه ارائه شده است [۲۸]، بیان می‌کند که این مراکز توسط واکنشهای انتقال الکترون از نوع خود تبدالی (self-exchange) با مکانهای اکسایش - کاهش همسایه، به طور متوالی اکسایش - کاهش می‌یابند. این موضوع در شکل ۱ برای یک پلیمر روتینیم نشان داده شده است [۲۹].

اگر چه این عمل می‌تواند مکانیسمی برای تبادل الکترون باشد، ولی ماهیت عامل کنترل کننده واکنش بسیار پیچیده است. از آنجا که بار یونی

ب- پلیمرهای رسانا

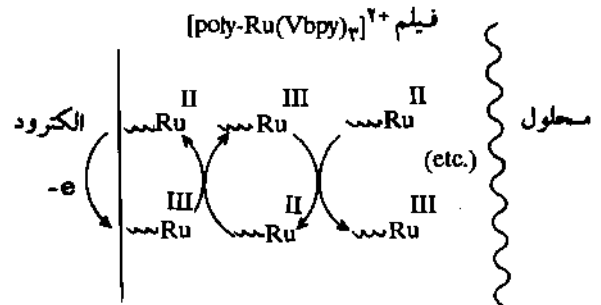
در سالهای اخیر، مواد پلیمری آلی جدیدی با رسانایی الکترونی بالا کشف شده‌اند. در این نوع پلیمرها، رسانایی الکتریسیته به مراتب بهتر از مجاری نامستقر در پلیمرهای اکسایشی - کاهشی صورت می‌گیرد. بر همین اساس برای این پلیمرها، ساختارهایی شبیه نوارهای رسانایی فلزات رسانا در نظر گرفته می‌شود. پلی استیلن، پلی تیاژیل، $(SN)_x$ ، پلی پیرول و پلی فیلینها نمونه‌هایی از این نوع پلیمرها هستند [۳۰]. رسانایی الکترونی به عبور الکترون از درون پلیمر توسط یک ساختار نواری نامستقر (delocalized band structure) مربوط می‌شود و بدین ترتیب از رسانایی اکسایشی - کاهشی با پرش مکان به مکان (site-site hopping) مربوط به پلیمرهای اکسایشی - کاهشی مورد بحث مشخص می‌شود.

ج- پلیمرهای تبادل یون

این نوع پلیمرها به صورت فعال تهیه می‌شوند و این توانایی را دارند که تعدادی از یونهای مخالف جریان کننده بار خود را با گونه‌های یونی دارای رفتار اکسایش - کاهش، که در محلول وجود دارند، مبادله کنند. این تبادل از طریق اتصال الکتروستاتیکی (electrostatic binding) صورت می‌گیرد که از قواعد کلی تبادل یون پیروی می‌کند. از این توانایی پلیمرها برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری گزینشی استفاده می‌شود. اوایماو آزون، اتصال الکتروستاتیکی آنیونهای $Fe(CN)_6^{4-}$ و $IrCl_6^{3-}$ را با قرار دادن محلولهای رقیقی از این ترکیبات در معرض فیلم پلی (۴- وینیل پیریدین) موجود بر روی الکتروکد کربن بررسی کرده‌اند [۳۱]. ولتاموگرامهای چرخه‌ای مشاهده شده در خلال واکنش تبادل یون، نشان دهنده رشد یکنواخت دماغه‌های زوج اکسایشی - کاهشی $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ یا $IrCl_6^{3-/4-}$ می‌باشد. همچنین، اندازه‌گیری گزینشی انتقال دهنده‌های عصبی نوراپی نفرین، دوپامین، ۵- هیدروکسی تریپتامین (۵-HT) در محیطهای زیست شناختی توسط فیلمهای نافون، نمونه‌هایی از به کارگیری پلیمرهای تبادل یون در الکتروشیمی تجزیه‌ای است که در آن انتقال دهنده‌های عصبی، معمولاً با یونهای سدیمی که به گروهای SO_3^- موجود در پلیمرها پیوند دارند، مبادله می‌شوند.

نتیجه‌گیری

الکترودهای اصلاح شده در اثر تثبیت گزینشی انواع مواد پلیمری و غیر پلیمری بر سطح الکترودهای مختلف تهیه می‌شوند. بسته به نوع ترکیب تثبیت شده از روشهای مختلف برای نشان دادن این ترکیبات بر سطح الکترودها استفاده می‌شود. در تهیه الکترودهای اصلاح شده به عنوان بستر یا الکتروکد، انواع مواد رسانا و نیم رسانا نظیر فلزات نجیب (پلاتین و طلا و ...)، کربن در شکلهای مختلف (کربن شیشه‌ای، گرافیت، کربن



شکل ۱- طرح الکترونی برای خود تبادل بار در فیلم پلیمری پلی $[Ru(Vbpy)_3]^{2+}$

مراکز اکسایش - کاهش تغییر می‌کند، وجود جریانی از یونهای مخالف (یا جریان مخالفی از یونهای متقابل) و حلال همراه با آن، همزمان با تبادل الکترون ضروری است. حرکت‌های قطعه‌ای (segmental motions) زنجیرهای پلیمری قبل از حرکت‌های حلال و یونها یا همزمان با حرکت آنها اتفاق می‌افتد. در نتیجه، حرکت‌های کنارهم قرارگیری (juxtapositioning motions) مراکز اکسایش - کاهش، تبادل الکترون را ممکن می‌سازند.

۲- تقسیم بندی لایه‌های پلیمری الکتروفعال

لایه‌های پلیمری عمدتاً به واسطه وجود یون و الکترون حالت رسانایی پیدا می‌کنند و به سه دسته زیر تقسیم می‌شوند:

الف- پلیمرهای اکسایش - کاهش

مراکز الکتروفعال در این نوع پلیمرها می‌توانند به عنوان بخشی از پیکره زنجیر پلیمر باشند یا اینکه با پلیمرهای عامل دار، قبل یا بعد از نشان دادن بر سطح الکتروکد، جفت شوند. این نوع پلیمرها دارای مکانهای اکسایش - کاهش یا حالت‌های الکترونی نامستقر می‌باشند، به طوری که الکترون‌ها در مجرای رسانایی الکتریکی میان مکانهای اکسایشی - کاهش، به طور خود به خودی مبادله می‌شوند و رسانایی الکترونی را به وجود می‌آورند.

علاوه بر پلیمرهای الکتروفعالی که از کمپلکسهای فلزی و فروسن تشکیل می‌شوند، تعداد زیادی از پلیمرهای واجد زوج‌های اکسایش - کاهش آلی وجود دارند که آنها را به صورت لایه‌های نازک بر سطح الکترودها می‌نشانند و مورد استفاده قرار می‌دهند. این زوج‌های اکسایش - کاهش آلی عبارتند از: کینون، دوپامین، نیتروفلیل، آزوبزن، و یولوژنها، تیونین (thionine)، پورفیرینها، پیروزولین (pyrozoiline)، تترائیاپولوان و پیرول [۵].

- 13 Laviron E., *J.Electroanal.Chem.* **100**:263 (1979).
- 14 Lennox J.C. and Murray R.W., *J.Am.Chem.Soc.* **100**:3710 (1978).
- 15 Wring S.A., and Hart J.P., *Analyst*, **117**:1215 (1992).
- 16 Albery W.J., Compton R.G. and Jones C.C., *J.Amer.Chem.Soc.*, **106**:469 (1984).
- 17 Peerce P.J. and Bard A.J., *J.Electroanal.Chem.* **112**:97 (1980).
- 18 Rolison D.R., Umama M., Burgmayer P., and Murray R.W., *Inorg.Chem.* **20**:2996 (1981).
- 19 Itaya K. and Bard A.J., *Anal.Chem.* **100**:1487 (1978).
- 20 Waltman R.J., Diaz A.F. and Bargon J., *J.Electrochem.Soc.*, **131**:1452, 2847 (1984).
- 21 Walatka V.V., Labes M.M. and Perlstein J.H., *Phys.Rev.Lett.* **31**:1139 (1973).
- 22 Hollahan J.R. and Bell A.T., Eds., *Techniques and Applications of plasma Chemistry*, Wiley, New York, 1974.
- 23 Facci J. and Murray R.W., *Anal.Chem.* **54**:772 (1982).
- 24 Heider G.H., Gelbert M.B., and Yacynych A.M., *Anal.Chem.* **54**:322 (1982).
- 25 Jaeger C.D. and Bard A.J., *J.Am.Chem.Soc.* **101**:1610 (1979).
- 26 Doblhofer K., Nolte D., and Ulstrup J., *Ber.Bunsenges.Phys.Chem.* **82**:403 (1978).
- 27 Ikeda Tokuji, Leidner C.R., and Murray R.W., *J.Am.Chem.Soc.* **103**:7422 (1981).
- 28 Kaufman F.B., Schroeder A.H., Engler E.M., Kramer, and Chambers J.Q., *J.Am.Chem.Soc.*, **102**:483 (1980).
- 29 Denisevich P., Willman K.W., and Murray R.W., *J.Am.Chem.Soc.* **103**:4727 (1981).
- 30 Diaz A., Vasquez Vallejo, and Duran A.M., *IBM.J.Res.Dev.* **25**:42 (1981).
- 31 Oyama N. and Anson F.C., *Anal.Chem.* **52**:1192 (1980).
- 32 Anson F.C., Ohsaka T., Saveant J.M., *J.Am.Chem.Soc.* **105**:4883 (1983).
- 33 Oyama N. and Anson F.C., *J.Electrochem.* **127**:247 (1980).

پیرولیتی) و اکسید فلزات نظیر SiO_2 ، RuO_4 ، TiO_2 و ... به کار می‌روند. از الکترودهای اصلاح شده می‌توان در زمینه‌های مختلف از جمله تهیه حسگرهای الکتروشیمیایی، الکتروکاتالیز و اکسدهای الکتروشیمیایی و سنتزهای الکتروشیمیایی استفاده کرد. از این رو کار در زمینه تهیه و به کارگیری این نوع الکترودها به عنوان یکی از زمینه‌های جالب تحقیقاتی مطرح است. در حال حاضر، دامنه کاربرد این نوع الکترودها در الکتروشیمی تجزیه‌ای در جنبه‌های مختلف به طور چشمگیری افزایش یافته است و تلاش برای تهیه این نوع الکترودها با کیفیت یا ویژگیهای کاتالیزوری برتر ادامه دارد.

مراجع

- 1 Hillman A.R., In "*Electrochemical Science and Technology of Polymers*", **1**, 1987, p.130.
- 2 Entezami A., Golabi S.M., Raof J., *Iran.J.Polym.Sci., Technol.*, **1**:7:(1992).
- 3 Raof J.B., Mohammadi M.H. and Golabi S.M., First International & 8th National Congress of Chemistry and Chemical Engineering 1-3, sept., (1993), Shahid Beheshty Univer. Tehran, Iran.
- 4 Golabi S.M. and Raof J.B., First International & 8th National Congress of Chemistry and Chemical Engineering, 1-3, sept., (1993), Shahid Beheshty Univer. Tehran, Iran.
- 5 Murray R.W. In "*Electroanalytical Chemistry*", Bard A.J., **13**, 1984, p.191.
- 6 Brown A.P., Koval C. and Anson F.C., *J.Electroanal.Chem.* **72**:379 (1976).
- 7 Cunningham J.A., Sharif L.E. and Baird S.S., *Electrochem. Technol.* **1**:242 (1963).
- 8 Cullen G.W., Amick J.A. and Gerlich D., *J.Electrochem.Soc.* **109**:124 (1962).
- 9 Elliott C.M. and Murray R.W., *Anal.Chem.* **48**:1247 (1976).
- 10 Merz A. and Bard A.J., *J.Am.Chem.Soc.* **100**:3222 (1978).
- 11 Wrighton M.S., Austin R.G., Bocarsly A.B., Bolts J.M., Otto Haas, Legg K.D., Nadjo L., and Palazzotto M.C., *J.Electroanal.Chem.* **87**:429 (1978).
- 12 Nowak R., Schultz F.A., Umama M., Abruna H., and Murray R.W., *J.Electroanal.Chem.* **94**:219 (1978).