

تهیه یک کاتالیت ساده و ارزان با الکتروکدیمیر کربن اصلاح شده با سدیم دودسیل سولفات دارای نیکل برای اکسایش الکتروکاتالستی اتیلن گلیکول

بنفشه نوروزی^{۱*} و زهرا شاکری^۲

۱- استادیار شیمی تجزیه، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قائمشهر، گروه شیمی، قائم شهر، ایران
۲- کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قائمشهر، گروه شیمی، قائم شهر، ایران

دریافت: بهمن ۱۳۹۵، بازنگری: مهر ۱۳۹۶، پذیرش: آبان ۱۳۹۶

چکیده: در این کار پژوهشی، سدیم دودسیل سولفات (SDS) به روش قطره گذاری در سطح الکتروکدیمیر کربن قرار گرفت. سپس با قرار دادن الکتروکدیمیر اصلاح شده در محلول حاوی نیکل نیترات به مدت ۵ دقیقه و رویش متوالی پتانسیل در محلول سدیم هیدروکسید، الکتروکدیمیر کربن اصلاح شده با SDS دارای نیکل (Ni/SDS) تهیه شد. همچنین، با توجه به اهمیت به کارگیری اتیلن گلیکول به عنوان منبع پیشنهادی جایگزین هیدروژن و به دلیل سینتیک کند آن در سطح الکتروکدیمیر کربن اصلاح نشده، اکسایش آن در سطح الکتروکدیمیر اصلاح شده فوق بررسی شد. نتایج به دست آمده بیانگر اکسایش الکتروکاتالستی اتیلن گلیکول در سطح الکتروکدیمیر کربن اصلاح شده با Ni/SDS است. تأثیر عامل های متفاوت بر مقدار کارایی الکتروکدیمیر اصلاح شده بررسی و شرایط بهینه تعیین شد. در پایان نیز ثابت سرعت واکنش شیمیایی بین مراکز ردوکس در سطح الکتروکدیمیر اصلاح شده و اتیلن گلیکول محاسبه شد. سادگی، ارزانی و حساسیت بالا از جمله ویژگی های برجسته این الکتروکدیمیر است.

واژه های کلیدی: الکتروکدیمیر اصلاح شده، SDS، نیکل، اتیلن گلیکول، ولتامتری چرخه ای

مقدمه

مانند جنس الکتروکدیمیرها، کاتالیت های به کار رفته، نوع سوخت های الکتروکدیمیرها و نیز غشاهای مورد استفاده در آنها، بررسی های کلی انجام شود. یکی از موارد با اهمیت در پیل های سوختی، پتانسیل مطلوب اکسایش و کاهش واکنش های انجام گرفته در آند و کاتد آن است که به نوع الکتروکدیمیر و یا الکتروکاتالیت به کار رفته در ساختار پیل های سوختی ارتباط دارد. از این رو، در طی چند سال گذشته پژوهش های گسترده ای برای تهیه الکتروکاتالیت های جدیدی که قادر به کاهش پتانسیل در این پیل ها باشند، صورت گرفته است.

بحران انرژی به طور قابل توجهی از مقدار ذخایر نفتی و ارزش اقتصادی آن متأثر است. از طرفی دیگر نیاز مبرمی که به جایگزینی منابع انرژی فسیلی احساس می شود. از این رو، ضرورت استفاده از منابعی که بتواند برای مدت طولانی نیروی لازم را ایجاد کرده و کارایی بالایی هم داشته باشد، دانشمندان را بر آن داشت که پیل های سوختی را هر بیشتر مورد توجه قرار دهند. برای افزایش بازده پیل های سوختی لازم است در مورد عوامل افزایش دهنده کارایی این پیل ها

هیدروژن و سوخت‌های آلی از متداول‌ترین سوخت‌های مورد استفاده در سال‌های اخیر بوده‌اند. از سوی دیگر می‌توان از الکل‌های سبک مانند متانل، اتانل، اتیلن گلیکول و غیره به‌عنوان منابع ذخیره‌سازی هیدروژن و یا به‌عنوان سوخت استفاده کرد [۱ تا ۴].

در طول چند دهه گذشته بیشترین توجه به پیل سوختی متانل بوده است. متانل ساده‌ترین الکل است، سینتیک واکنش الکتروشیمیایی سریع، چگالی انرژی بالا و سامانه ساده دارد. با این همه سمیت زیاد، فراریت پایین، اشتعال‌پذیری بالا و تمایل به عبور از غشای پیل سوختی نیز از جمله معایب آن است [۱]. به همین دلیل یافتن سوخت مایع جایگزین متانل اهمیت دارد. به دلیل ویژگی‌های ویژه مانند چگالی انرژی بالا، غیر سمی بودن و منبع انرژی قابل تجدید، اتانل توجه زیادی را به خود جلب کرده است. اما احتمال شکستن پیوند C-C اتانل با کاتالیست‌های موجود و در دمای پایین بسیار کم است. فرآورده نهایی اکسایش اتانل به جای CO_2 ، استیک اسید است. تحت این شرایط سرعت انتقال الکترون اکسایش اتانل، به‌نسبت پایین است که در نتیجه جریان فارادی کاهش می‌یابد [۵ تا ۷]. با توجه به موارد بالا، اتیلن گلیکول سوخت جایگزین دیگری است که سمیت پایین‌تر، کنترل راحت‌تر، چگالی انرژی بالا، نفوذپذیری غشای کمتر در مقایسه با متانل و سرعت انتقال الکترون بالایی دارد. اتیلن گلیکول ساده‌ترین دی‌ال‌آلیفاتیک است که به علت حلالیت بالا در محلول‌های آبی و فعالیت به‌نسبت بالا مورد توجه است. این ترکیب می‌تواند به‌عنوان جایگزینی برای پیل سوختی الکل مستقیم مانند متانل باشد [۸ تا ۱۲].

از طرفی در صنعت از فلزات نجیب به‌عنوان بسترهای کاتالیستی استفاده می‌شود. در سال‌های اخیر از بین فلزات نجیب، نیکل توجه زیادی را به خود جلب کرده است. زوج ردوکس نیکل هیدروکسید/ نیکل اکسی هیدروکسید که در محیط بازی ایجاد می‌شود، قادر است فرایند اکسایش ترکیبات زیادی اعم از کربوهیدرات‌ها، آمینواسیدها، هیدرازین، هیدروژن پراکسید و ترکیبات آلی مانند فرمالدئید و الکل‌ها را کاتالیز کند [۱۳ تا ۲۰]. در مقایسه با نیکل پخش شده در بستر الکتروکاتالیز، به کار بردن الکتروکاتالیز نیکل دارای این عیب بزرگ است که اکسیژن موجود در محلول در سطح آن جذب شده و مانع از انجام

واکنش می‌شود [۲۱].

در سال‌های اخیر، از الکترودهای اصلاح‌شده پلیمری متفاوت دارای نیکل برای اکسایش الکتروکاتالیستی اتیلن گلیکول استفاده شده و نتایج خوبی به‌دست آمده است [۲۰ و ۲۲ تا ۲۴]. گروه پژوهشی ما نیز از الکتروکاتالیزور کربن اصلاح‌شده با پلی (N,N-دی متیل آنیلین) دارای نیکل و کبالت برای اکسایش الکتروکاتالیستی اتیلن گلیکول در محلول بازی استفاده کردند [۲۵]. عیب بزرگ الکترودهای اصلاح‌شده بالا، تعداد مراحل طولانی و صرف زمان زیاد در تهیه الکتروکاتالیزور اصلاح‌شده است. اما در کار حاضر از یک الکتروکاتالیزور ساده، ارزان و با حساسیت بالا برای اکسایش الکتروکاتالیستی اتیلن گلیکول استفاده شد. به طوری که ابتدا الکتروکاتالیزور کربن اصلاح‌شده با Ni/SDS تهیه و برای نخستین بار قابلیت این الکتروکاتالیزور به‌منظور اکسایش الکتروکاتالیستی اتیلن گلیکول بررسی شد.

روش تجربی

مواد شیمیایی مورد استفاده

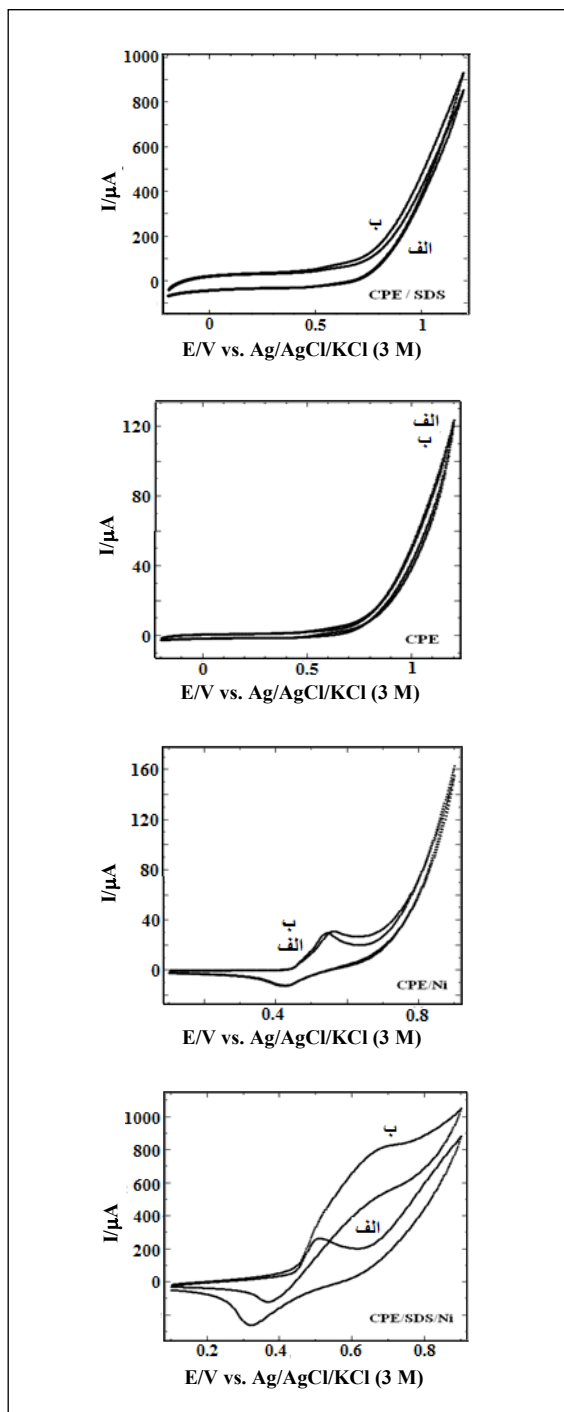
اتیلن گلیکول، نیکل نیترات و SDS از شرکت فلوکا خریداری شدند. روغن پارافین با گرانیوی بالا ($d = 0.88 \text{ g cm}^{-3}$) از شرکت فلوکا و پودر گرافیت از شرکت مرک برای تهیه الکتروکاتالیزور کربن استفاده شدند. پتاسیم کلرید از شرکت فلوکا به‌عنوان الکترولیت زمینه استفاده شد. همچنین برای تهیه محلول‌ها از آب دوبار تقطیر استفاده شد.

وسایل و تجهیزات

از دستگاه پتانسیواستات - گالوانو استات مدل μ -Auto lab ساخت کشور هلند، از سل الکتروشیمیایی از نوع Meterohm، ساخت کشور سوئیس به‌عنوان ظرف آزمایش و همزن مغناطیسی ساخت کشور چین استفاده شد. همچنین از یک الکتروکاتالیزور پلاتین به‌عنوان الکتروکاتالیزور کمکی، از الکتروکاتالیزور نقره-نقره کلرید با محلول درونی پتاسیم کلرید (۳ مولار)، به‌عنوان الکتروکاتالیزور شاهد و از الکتروکاتالیزور کربن اصلاح‌شده با Ni/SDS به‌عنوان الکتروکاتالیزور کمکی استفاده شد.

تهیه الکتروکاتالیزور کربن اصلاح‌شده با Ni/SDS

خمیر کربن از مخلوط پودر گرافیت بسیار نرم با مقدار لازم از یک



شکل ۱ ولتاموگرام های چرخه‌ای الکترودهای متفاوت در (الف) محلول سدیم هیدروکسید ۰٫۱ مولار با سرعت روبش 20 mV s^{-1} در غیاب (ب) و حضور ۱ میلی‌مولار اتیلن‌گلیکول

روغن آبگریز مانند پارافین مایع با گرانیوی بالا، در درون یک هاون چینی تهیه شد. خمیر به دست آمده از نظر قوام باید در چنان حدی باشد که بتوان آن را درون لوله‌ای شیشه‌ای یا پلاستیکی، با قطر داخلی ۳ میلی‌متر، به راحتی جای داد و سطح تماس آن با محلول آزمایشی را پیش از هر کاربرد، با برداشتن لایه نازکی از خمیر و سپس پرداخت در یک سطح صیقلی، صاف کرد. برای اتصال الکتریکی الکتروده، از یک سیم مسی استفاده شد که از یک طرف وارد لوله شیشه‌ای شده و با خمیر کربن اتصال دارد و از طرف دیگر به دستگاه الکتروشیمیایی متصل شد. ساختار الکتروده به گونه‌ای است که می‌تواند مانند پیستون عمل کند. بدین صورت که با فشار دادن سیم مسی درون لوله به طرف پایین می‌توان خمیر کربن موجود در انتهای لوله را به راحتی از آن خارج کرد و سپس خمیر کربن تازه را وارد لوله کرد. بدین ترتیب تجدید سطح الکتروده به راحتی صورت می‌گیرد. سپس برای تهیه الکتروده خمیر کربن اصلاح شده با SDS، از روش قطره‌گذاری استفاده شده است. در این روش ۱۰ میکرولیتر محلول SDS با غلظت ۰٫۰۵ مولار در مدت ۴ دقیقه (در شرایط بهینه) در سطح الکتروده قرار داده شد. بعد از این مرحله الکتروده با آب مقطر شسته و در محلول نیکل نیترات با غلظت ۰٫۵ مولار در مدت زمان ۵ دقیقه قرار داده شد و در پایان نیز به منظور فعال شدن مکان‌های نیکل روی سطح، الکتروده خمیر کربن اصلاح شده در محلول سدیم هیدروکسید ۰٫۱ مولار، طی ۱۶ چرخه متوالی پتانسیلی با سرعت روبش 50 mV s^{-1} و در گستره پتانسیلی ۰٫۱ تا ۰٫۹ ولت روبش شد. بدین ترتیب الکتروده خمیر کربن اصلاح شده با Ni/SDS تهیه شد.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای متفاوت در غیاب و حضور اتیلن‌گلیکول

شکل ۱، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای خمیر کربن، خمیر کربن اصلاح شده با SDS، خمیر کربن دارای نیکل و خمیر کربن اصلاح شده با SDS دارای نیکل در غیاب و حضور اتیلن‌گلیکول در محلول سدیم هیدروکسید ۰٫۱ مولار و با سرعت روبش ۲۰ میلی‌ولت بر ثانیه را نشان می‌دهد.

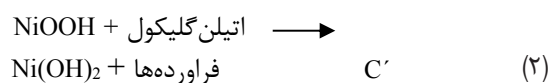
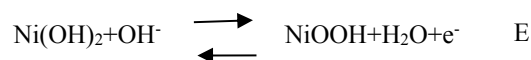
اصلاح شده با Ni/SDS از غلظت‌های متفاوت SDS (۰٫۰۱، ۰٫۰۲۵، ۰٫۰۵ و ۰٫۱ مولار) استفاده شد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت SDS، مقدار جریان اکسایش الکتروکاتالیستی افزایش می‌یابد و در غلظت‌های بالاتر از ۰٫۰۵ مولار با کاهش جریان اکسایش الکتروکاتالیستی همراه هستیم. بیشترین تغییرات جریان اکسایش الکتروکاتالیستی در غلظت ۰٫۰۵ مولار از SDS است. به همین دلیل در ادامه کار از غلظت ۰٫۰۵ مولار SDS استفاده شد. همچنین، پس از تعیین غلظت مناسب از SDS، الکتروکاتالیست در زمان‌های متفاوت ۱، ۲، ۴، ۸ و ۱۰ دقیقه با روش قطره‌گذاری و با محلول ۰٫۰۵ مولار از SDS اصلاح شد. بیشترین تغییرات ΔI ، ۴ دقیقه از نشان دادن SDS روی سطح الکتروکاتالیست مشاهده شد. کاهش جریان الکتروکاتالیستی با افزایش غلظت و زمان نشان دادن SDS را می‌توان به کاهش رسانندگی الکتروکاتالیست با افزایش ضخامت لایه اصلاحگر SDS در سطح آن دانست.

بررسی غلظت و مدت زمان نشان دادن نیکل در سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده

تغییرات جریان اکسایش الکتروکاتالیستی در غلظت‌های متفاوت محلول نیکل نترات (۰٫۰۱، ۰٫۰۲۵، ۰٫۰۵، ۰٫۱ و ۰٫۲۵ مولار) بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد با افزایش غلظت نیکل نترات تا ۰٫۰۵ مولار، مقدار جریان اکسایش الکتروکاتالیستی افزایش می‌یابد اما در غلظت‌های بالاتر مقدار جریان اکسایش الکتروکاتالیستی، کاهش می‌یابد. به همین دلیل در ادامه کار از غلظت ۰٫۰۵ مولار نیکل نترات در حین تهیه الکتروکاتالیست استفاده شده است. همچنین، برای نشان دادن ذرات نیکل روی سطح، الکتروکاتالیست ۴ زمان متفاوت (۲، ۵، ۱۰ و ۱۵ دقیقه) با محلول نیکل اصلاح شد. بیشترین تغییرات ΔI مربوط به مدت ۵ دقیقه است. کاهش جریان الکتروکاتالیستی در غلظت‌های بالاتر از ۰٫۰۵ مولار و در زمان‌های بالاتر از ۵ دقیقه را می‌توان به تجمع سطح از نیکل و کاهش سطح مؤثر الکتروکاتالیست داد. به همین دلیل از محلول نیکل با غلظت ۰٫۰۵ مولار طی ۵ دقیقه برای نشان دادن نیکل در سطح الکتروکاتالیست استفاده شد.

همان‌طور که از شکل ۱ مشخص است، ولتاموگرام‌های الکتروکاتالیست‌های خمیرکربن و خمیرکربن اصلاح شده با SDS در محلول سود ۰٫۱ مولار در غیاب و حضور اتیلن‌گلیکول تفاوتی را نشان نمی‌دهند. عدم مشاهده دماغه اکسایشی برای اتیلن‌گلیکول را می‌توان به سینتیک آهسته انتقال الکترون در سطح این الکتروکاتالیست‌ها ارتباط داد. اما در حضور اتیلن‌گلیکول و در سطح الکتروکاتالیست‌های خمیرکربن اصلاح شده دارای نیکل و خمیرکربن اصلاح شده با SDS دارای نیکل، جریان دماغه اکسایشی افزایش می‌یابد و جریان دماغه کاهش، کاهش می‌شود که تأییدی بر سازوکار اکسایش الکتروکاتالیستی است. جریان اکسایش الکتروکاتالیستی در سطح الکتروکاتالیست‌های اصلاح شده با SDS دارای نیکل به مراتب بیشتر از الکتروکاتالیست‌های اصلاح شده با نیکل است. به همین دلیل در ادامه کار از این الکتروکاتالیست استفاده شد. با توجه به این مشاهدات می‌توان واکنش زیر را برای الکتروکاتالیست خمیرکربن اصلاح شده با Ni/SDS در حضور اتیلن‌گلیکول پیشنهاد کرد.

(۱)

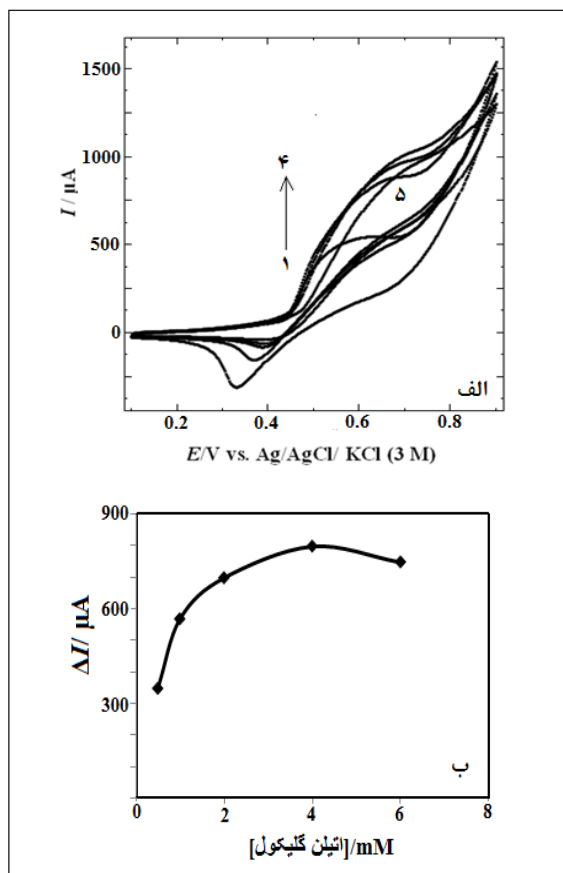


تعیین شرایط بهینه پاسخ الکتروکاتالیست خمیرکربن اصلاح شده با Ni/SDS در غیاب و حضور اتیلن‌گلیکول

با توجه به اکسایش الکتروکاتالیستی اتیلن‌گلیکول در سطح الکتروکاتالیست‌های خمیرکربن اصلاح شده با Ni/SDS در ادامه به منظور دستیابی به بهترین پاسخ یا بالاترین تفاوت جریان الکتروکاتالیستی (ΔI)، تأثیر عامل‌های متفاوت در غیاب و حضور اتیلن‌گلیکول مورد بررسی قرار گرفت.

بهینه‌سازی عوامل تأثیرگذار در ساخت الکتروکاتالیست

بررسی غلظت و مدت زمان نشان دادن SDS در سطح الکتروکاتالیست اصلاح شده برای تعیین غلظت بهینه SDS در تهیه الکتروکاتالیست خمیرکربن



شکل ۳ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکاتالیز کربن الکتروکاتالیز کربن اصلاح شده در محلول سود ۰٫۱ مولار و (الف) در حضور غلظت‌های متفاوت اتیلن گلیکول و (ب) منحنی تغییرات جریان اکسایش الکتروکاتالیز بر حسب غلظت اتیلن گلیکول

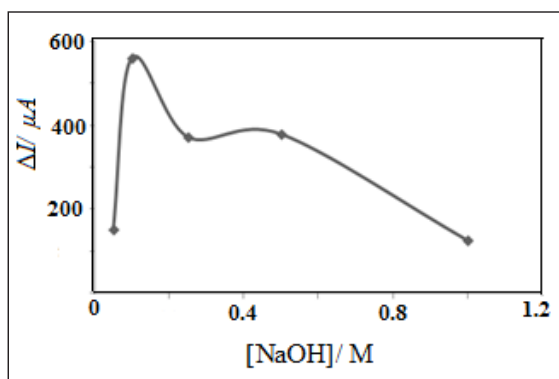
اثر سرعت رویش پتانسیل

شکل ۴، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکاتالیز کربن اصلاح شده با Ni/SDS در محلول سدیم هیدروکسید ۰٫۱ M در سرعت‌های رویش متفاوت پتانسیل را نشان می‌دهد. با افزایش سرعت رویش پتانسیل جریان دماغه آندی و کاتدی افزایش می‌یابد. به طوری که منحنی تغییرات جریان آندی بر حسب جذر سرعت رویش پتانسیل خطی است ($IPa = 9.45 v^{1/2} + 39.43, R^2 = 0.98$)، این دلیلی است که رفتار الکتروکاتالیز، تحت کنترل انتشار است. در سرعت‌های رویش پتانسیل بالاتر به دلیل آنکه فرصت

بهینه‌سازی عوامل تأثیرگذار محلول

اثر غلظت سدیم هیدروکسید

بر اساس شکل ۲، با افزایش غلظت سدیم هیدروکسید تا ۰٫۱ مولار مقدار جریان اکسایش الکتروکاتالیزتی افزایش می‌یابد. اما در غلظت‌های بالاتر کاهش مشاهده می‌شود. کاهش جریان در غلظت‌های بالاتر از ۰٫۱ مولار را می‌توان به پوشیده شدن سطح الکتروکاتالیز از یون‌های هیدروکسید اضافی و در نتیجه کاهش تعداد جایگاه‌های ممکن برای دسترسی اتیلن گلیکول به سطح الکتروکاتالیز دانست [۴]. بر اساس این نتایج از محلول سدیم هیدروکسید ۰٫۱ مولار استفاده شد.



شکل ۲ منحنی تغییرات جریان اکسایش الکتروکاتالیزتی بر حسب غلظت‌های متفاوت سدیم هیدروکسید

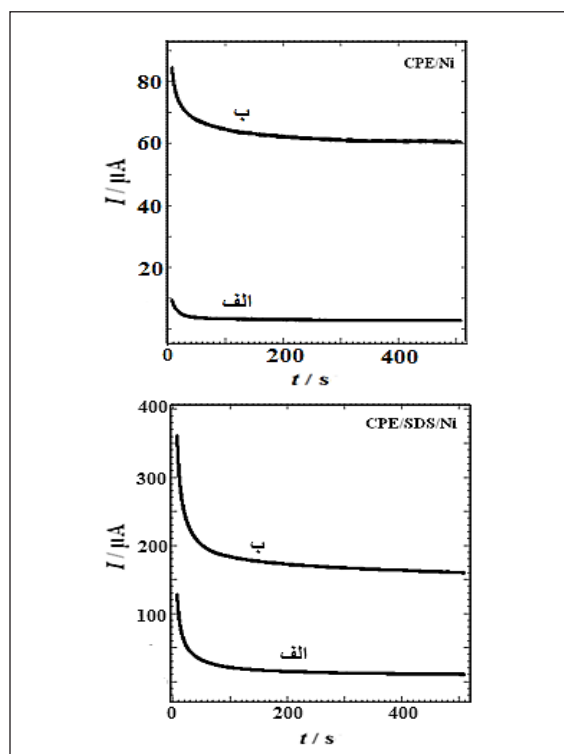
اثر غلظت اتیلن گلیکول

با افزودن اتیلن گلیکول به محلول، مقدار جریان اکسایش الکتروکاتالیزتی در سطح الکتروکاتالیز کربن اصلاح شده با Ni/SDS افزایش می‌یابد و مقدار جریان اکسایش الکتروکاتالیزتی در غلظت ۰٫۰۴ مولار از اتیلن گلیکول به بالاترین مقدار خود یعنی ۸۰۰ میکروآمپر رسید ولی در غلظت‌های بالاتر اتیلن گلیکول، مقدار جریان کاهش جزئی را نشان می‌دهد (شکل ۳). این مشاهدات را می‌توان به مسموم شدن سطح الکتروکاتالیز از مواد به دست آمده از اکسایش اتیلن گلیکول، ارتباط داد.

مطالعات کرونوآمپرومتری

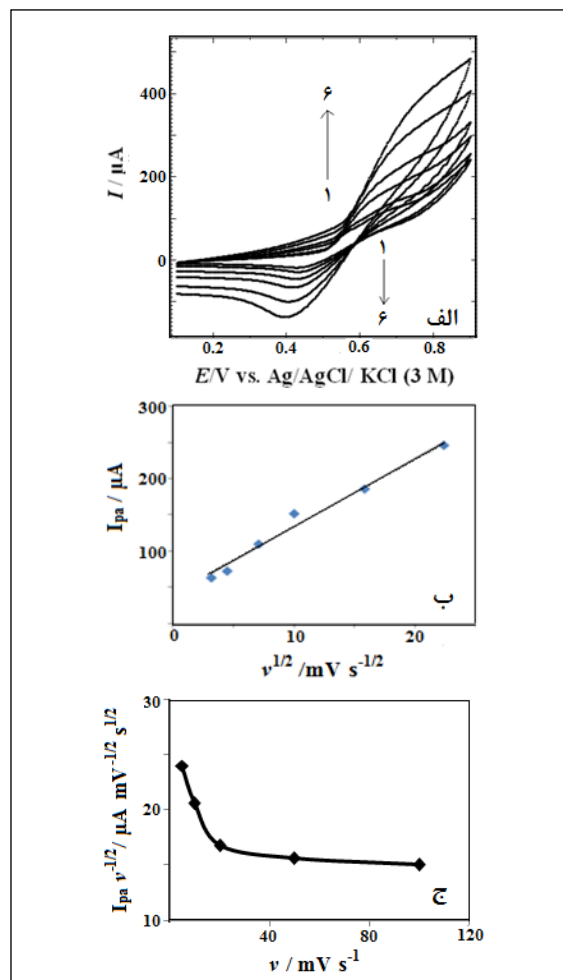
شکل ۵، کرونوآمپروگرام‌ها برای دو الکتروکدکس کربن اصلاح‌شده با نیکل و کدکس کربن اصلاح‌شده با Ni/SDS در غیاب و حضور اتیلن گلیکول را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشخص است در حضور اتیلن گلیکول برای هر دو الکتروکدکس مقدار جریان افزایش می‌یابد که این خود تأییدی بر سازوکار اکسایش الکتروکاتالیستی است. همچنین، افزایش مقدار جریان برای الکتروکدکس کربن اصلاح‌شده با Ni/SDS در حضور اتیلن گلیکول بیشتر از الکتروکدکس کربن اصلاح‌شده با نیکل است. از روش کرونوآمپرومتری می‌توان برای تعیین ثابت سرعت واکنش شیمیایی در سطح الکتروکدکس اصلاح‌شده استفاده کرد. به‌منظور تعیین ثابت سرعت واکنش اکسایش اتیلن گلیکول از معادله ۳ استفاده شد [۱۹].

$$I_C/I_L = (K\pi tC)^{1/2} \quad (3)$$



شکل ۵ کرونوآمپروگرام‌های الکتروکدکس کربن اصلاح‌شده با نیکل و (الف) کدکس کربن اصلاح‌شده با Ni/SDS در غیاب و (ب) در حضور ۱ میلی مولار اتیلن گلیکول با اعمال پتانسیل ۰٫۸ ولت در مدت زمان ۵۰۰ ثانیه

برای انجام واکنش شیمیایی بین کاتالیست و اتیلن گلیکول کمتر است، دماغه‌های کاتدی ظاهر می‌شوند و هرچقدر این فرصت کمتر باشد دماغه‌های کاتدی بزرگ‌تری ظاهر می‌شود. این مشاهدات، اکسایش الکتروکاتالیستی اتیلن گلیکول در سطح الکتروکدکس اصلاح‌شده با Ni/SDS را تأیید می‌کند. همچنین، شکل کلی منحنی تغییرات تابع جریان ($I_{pa} v^{1/2}$) برحسب سرعت روبش پتانسیل نیز سازوکار EC' را تأیید می‌کند.



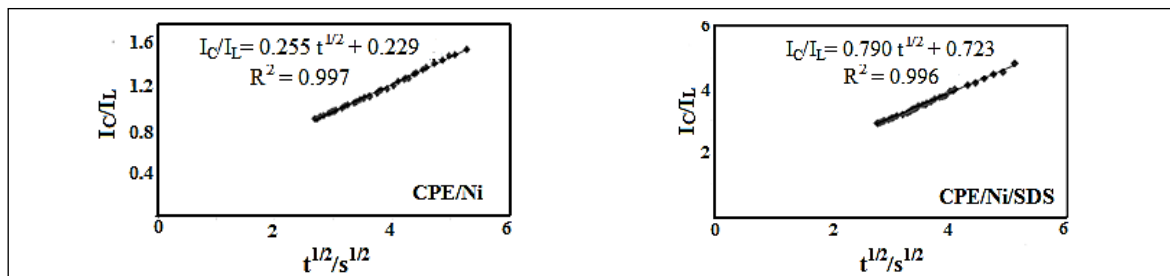
شکل ۴ ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروکدکس کربن اصلاح‌شده در سرعت‌های روبش متفاوت پتانسیل در محلول سدیم هیدروکسید ۰٫۱ مولار و (الف) در حضور ۱ میلی مولار اتیلن گلیکول (۱) ۱۰، (۲) ۲۰، (۳) ۵۰، (۴) ۱۰۰، (۵) ۲۵۰ و (۶) ۵۰۰ $mV s^{-1}$ و (ب) منحنی تغییرات شدت جریان دماغه‌اندی برحسب جذر سرعت روبش پتانسیل و (ج) منحنی تغییرات تابع جریان ($I_{pa} v^{1/2}$) برحسب سرعت روبش پتانسیل

اصلاح شده با نیکل است.

مقایسه نتایج با سایر محققین

در جدول ۱، کارایی الکترودهای اصلاح شده در این کار با سایر الکترودهای اصلاح شده در حضور اتیلن گلیکول مقایسه شد. نتایج نشان می‌دهد، الکترودهای تهیه شده در این کار پژوهشی از کارایی بالایی برای اکسایش اتیلن گلیکول برخوردار است و نتایج به دست آمده از آن قابل مقایسه با سایر کارها در این زمینه است.

که در آن I_c : شدت جریان در حضور اتیلن گلیکول، I_L : شدت جریان در غیاب اتیلن گلیکول، K : ثابت سرعت واکنش شیمیایی، C : غلظت اتیلن گلیکول و t : مدت زمان است. براساس معادله ۳ و از روی شیب نمودار I_c/I_L برحسب $t^{1/2}$ (شکل ۶) مقدار K برای دو الکترودهای اصلاح شده به ترتیب $4.97 \times 10^4 \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ و 5.18×10^3 نشان می‌دهد، ثابت سرعت واکنش شیمیایی برای الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با Ni/SDS ده برابر بیشتر از الکترودهای خمیر کربن



شکل ۶ منحنی تغییرات I_c/I_L برحسب $t^{1/2}$ الکترودهای خمیر کربن اصلاح شده با نیکل و خمیر کربن اصلاح شده با Ni/SDS براساس کروئامپروگرام‌های شکل ۵

جدول ۱ مقایسه اکسایش الکتروکاتالیستی اتیلن گلیکول در سطح برخی الکترودهای اصلاح شده

مرجع	K ($\text{Cm}^2 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)	$\text{J}/\text{mA cm}^{-2}$	پتانسیل دماغه اکسایش V vs. Ag/AgCl	M / غلظت اتیلن گلیکول	الکترولیت / M	اصلاحگر	الکتروده
[۲۰]	1.1×10^4	۵۹۰	۰.۶۵	۰.۲۵۰	سود (۰.۱)	پلی (۴-آمینو استانیلید) SDS/ دارای نیکل	خمیر کربن
[۲۲]	1.05×10^7	۱۱۱	۰.۸۰	۰.۲۸۰	سود (۰.۱)	پلی (ارتو-آمینو فنل) SDS/ دارای نیکل	خمیر کربن
[۲۳]	-	۳۹۰	۰.۵۲	۲.۰۰	بافر کربنات/ هیدروژن کربنات (pH=۱۱)	پلی نیکل تترا سولفوفتالوسیانین	طلا
[۲۴]	2.1×10^6	۶۹۰	۰.۶۷	۰.۰۶۰	سود (۰.۱)	پلی (متا تولوئیدین) تریتون X-100/ذرات نیکل	خمیر کربن
[۲۶]	-	۱۶۰	۰.۶۴	۰.۰۳۰	سود (۰.۲)	نانوذرات نیکل (ITO)	ایندیوم اکسید قلع (ITO)
کار حاضر	5.18×10^3	۸۵۰	۰.۴۰	۰.۰۰۴	سود (۰.۱)	ذرات نیکل	خمیر کربن
کار حاضر	4.97×10^4	۱۱۴	۰.۶۹	۰.۰۰۴	سود (۰.۱)	SDS دارای ذرات نیکل	خمیر کربن

نتیجه گیری

جریان اکسایش الکتروکاتالیستی، شرایط بهینه انتخاب شد. همچنین، از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای و کروئومپروتری برای تأیید سازوکار اکسایش الکتروکاتالیستی اتیلن‌گلیکول در سطح الکترودهای اصلاح‌شده فوق استفاده شد. به کمک روش کروئومپروتری ثابت سرعت واکنش شیمیایی الکترودهای اصلاح‌شده در حضور اتیلن‌گلیکول برای الکتروکدیمیر کربن واجد نیکل و الکتروکدیمیر کربن با Ni/SDS به ترتیب برابر با 5.18×10^{-3} و $4.975 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ محاسبه شد.

الکتروکدیمیر کربن اصلاح‌شده با Ni/SD در مقایسه با الکتروکدیمیر کربن اصلاح‌شده با نیکل، توانایی خوبی برای اکسایش الکتروکاتالیستی اتیلن‌گلیکول دارد. عامل‌هایی مانند غلظت SDS، زمان نشان‌دن SDS، غلظت نیکل و غیره بر قابلیت پاسخگویی الکتروکدیمیر کربن اصلاح‌شده با Ni/SDS در حضور اتیلن‌گلیکول مؤثر است. به همین دلیل با بررسی تغییرات این عامل‌ها و با توجه به در نظر گرفتن بیشترین

مراجع

- [1] Zhao, T.S.; Xu, C.; Chen, R.; Yang, W.W.; Prog. Energy Combust. Sci. 35, 275–292, 2009.
- [2] Li, Y.S.; Zhao, T.S.; Liang, Z.X.; J. Power Sources 187, 387–392, 2009.
- [3] Zhou, W.J.; Song, S.Q.; Li, W.Z.; Zhou, Z.H.; Sun, G.Q.; Xin, Q.; J. Power Sources 140, 50–58, 2005.
- [4] An, L.; Zhao, T.S.; Shen, S.Y.; Wu, Q.X.; Chen, R.; Int. J. Hydrogen Energy 35, 4329–4335, 2010.
- [5] Rousseau, S.; Coutanceau, C.; Lamy, C.; Leger, J.M.; J. Power Sources, 158, 18–24, 2006.
- [6] Liang, Z.X.; Zhao, T.S.; Xu, J.B.; Zhu, L.D.; Electrochim. Acta 54, 2203–2208, 2009.
- [7] Wang, H.; Jusys, Z.; Behm, R.J.; J. Power Sources 154, 351–359, 2006.
- [8] Peled, E.; Livshits, V.; Duvdevani, T.; J. Power Sources 106, 245–248, 2002.
- [9] Livshits, V.; Peled, E.; J. Power Sources 161, 1187–1191, 2006.
- [10] Livshits, V.; Philosoph, M.; Peled, E.; J. Power Sources 178, 687–691, 2008.
- [11] Matsuoka, K.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Matsuoka, M.; Ogumi, Z.; Electrochim. Acta 51, 1085–1090, 2005.
- [12] Lima, R.B.; Paganin, V.; Iwasita, T.; Vielstich, W.; Electrochim. Acta 49, 85–91, 2003.
- [13] Ojani, R.; Raoof, J.B.; Hosseini, S.R.; J. Solid State Electrochem. 13, 1605–1611, 2009.
- [14] Nagashree, K.L.; Ahmad, M.F.; J. Solaid State Electrochem. 14, 2307–2320, 2010.
- [15] Ojani, R.; Raoof, J.B.; Fathi, Sh.; Electroanalysis 20, 1825–1830, 2008.
- [16] Ojani, R.; Raoof, J.B.; Salmany-Afagh, P.; J. Electroanal. Chem. 571, 1–8, 2004.
- [17] Norouzi, B.; Sarvinehbaghi, S.; Norouzi, M.; Russ. J. Electrochem. 50, 1020–1026, 2014.
- [18] Norouzi, B.; Malekan, A.; Moradian, M.; Russ. J. Electrochem. 52, 330–339, 2016.
- [19] Bard, A.J.; Faulkner, L.R.; "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications", John Wiley & Sons, 2001.
- [20] Ojani, R.; Raoof, J.B.; Rahemi, V.; Int. J.

- Hydrogen Energy 36, 13288-13294, 2011.
- [21] Brundle, C.R.; Carley, A.F.; Chem. Phys. Let. 31, 423-427, 1975.
- [22] Ojani, R.; Raof, J.B.; Fathi, Sh.; Electrochim. Acta 54, 2190-2196, 2009.
- [23] Ureta-Zañartu, M.S.; Alarcón, A.; Muñoz, G.; Gutiérrez, C.; Electrochim. Acta 52, 7857-7864, 2007.
- [24] Ojani, R.; Raof, J.B.; Goli, M.; Alinezhad, A.; J. Appl. Electrochem., 43, 927-937, 2013.
- [25] Norouzi, B.; Ahangarian, M.; Norouzi, M.; Iran. J. Org. Chem. 3, 653-657, 2011.
- [26] Lin, Q.; Wei, Y.; Liu, W.; Yu, Y.; Hu, J.; Int. J. Hydrogen Energy 42, 1403-1411, 2017.

Preparation of a simple and low cost catalyst with sodium dodecyl sulfate modified carbon paste electrode containing nickel for electrocatalytic oxidation of ethylene glycohol

Banafsheh Norouzi^{1,*}, and Zahra Shakeri²

1. Assistant Prof. of chemistry, Department of Chemistry, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran
2. M.Sc.Student of Chemistry, Department of Chemistry, Qaemshahr Branch, Islamic Azad University, Qaemshahr, Iran

Received: January 2017, Revised: September 2017, Accepted: October 2017

Abstract: In this research work, sodium dodecyl sulfate (SDS) was deposited on the surface of carbon paste electrode by dropping method. Then, the modified carbon paste electrode with SDS containing nickel (Ni/SDS) was prepared by inserting the modified electrode in a solution containing nickel nitrate for 5 minutes and sweeping of the consecutive potential in sodium hydroxide solution. Also, considering the importance of using ethylene glycohol as a proposed source instead of hydrogen and because of its slow kinetic on the bare carbon paste electrode, its oxidation investigated on the above modified electrode. The results showed the electrocatalytic oxidation of ethylene glycol on the surface of carbon paste electrode modified with SDS/Ni. The effect of various parameters on the efficiency of modified electrode was investigated and the optimal conditions were determined. Finally, the reaction rate constant between the chemical redox centers at the modified electrode surface and ethylene glycol was calculated. Simplicity, low cost, and high sensitivity are the outstanding features of the electrode.

Keywords: Modified electrode, SDS, Nickel, Ethylene glycohol, Cyclic voltammetry