

# الکترواکسایش فرمالدهید با استفاده از الکتروُد خمیر کربن اصلاح شده با نانوزئولیت MCM-41 دارای نقره

سید کریم حسینی نژاد درزی\*<sup>+</sup>، روزبه رضوانی، سیده معصومه پورعلی

گروه شیمی، دانشکده علوم پایه، دانشگاه صنعتی نوشیروانی بابل، بابل، ایران

**چکیده:** با توجه به اهمیت سامانه‌های پیل سوختی، در این پژوهش تلاش شد تا با توسعه‌ی یک سامانه الکتروودی مناسب و کارا، در این زمینه گامی برداشته شود. از سویی دیگر اهمیت ترکیب‌های نانو ساختار در زمینه‌ی الکتروشیمی ما را به سمت استفاده از زئولیت‌های نانو متخلخل سیلیکاتی (MCM-41) به همراه نانوذره‌های نقره در ساخت الکتروُد رهنمون کرد. شناسایی نانوزئولیت با استفاده از فناوری‌های پراش پرتوی ایکس (XRD)، طیف‌سنجی فرسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) و فناوری میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) انجام شد. سپس، با نانوزئولیت سنتزی دارای نانوذره‌های نقره الکتروُد اصلاح شده‌ی خمیر کربنی تهیه شد و از آن برای اکسایش الکتروکاتالیستی فرمالدهید استفاده شد. مطالعه‌های مکانیسم و سینتیک واکنش با استفاده از فناوری‌های ولتامتری چرخه‌ای و کروماتوگرافی مپرومتری انجام شد. نتیجه‌ها نشان دادند که الکتروُد‌های اصلاح شده با MCM-41 و نانوذره‌های نقره چگالی‌های جریان خیلی بیش‌تر و پتانسیل اضافی کم‌تری نسبت به الکتروُد خمیر کربن برهنه را برای استفاده در پیل سوختی ایجاد کردند.

**واژه‌های کلیدی:** نانو زئولیت MCM-41؛ Ag-MCM-41/CPE؛ فرمالدهید؛ پیل سوختی.

**KEYWORDS:** MCM-41 nanozeolite; Ag-MCM-41/CPE; Formaldehyde; Fuel cell.

## مقدمه

بوده است که در این راستا، روش‌های بسیاری، مانند کروماتوگرافی [۶]، طیف نورسنجی [۷] و الکتروشیمی [۱۶ - ۸] ابداع و توسعه یافته‌اند. در میان این روش‌ها، تجزیه الکتروشیمیایی دارای برتری‌هایی همچون سادگی، حساسیت بالا و قیمت ارزان است. با این حال، اندازه‌گیری الکتروشیمیایی این ترکیب به دلیل کند بودن فرایند انتقال الکترون آندی در سطح الکتروُد‌های جامد، محدود می‌شود. از این رو راه‌کارهایی برای بهبود پاسخ الکتروشیمیایی آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت که در این راستا از اصلاح سطح الکتروُد‌ها به منظور فراهم کردن برخی کنترل‌ها بر روی چگونگی برهمکنش الکتروُد با محیط اطراف آن استفاده شده است [۱۰].

در سال‌های اخیر، تعیین فرمالدهید، به خاطر کاربردهای گسترده و گوناگون آن در فرآورده‌های سفید کننده، صنایع چوب، استریل کننده، صنایع غذایی، زیستی، پزشکی و درمانی از اهمیت زیادی برخوردار بوده است [۳ - ۱]. همچنین، فرمالدهید یک عامل اکسنده برای سنتز بسیاری از ترکیب‌های آلی به شمار می‌آید [۴]. بنابراین، اندازه‌گیری آن به دلیل افزایش حساسیت نسبت به خطرهای محیطی و نیاز به روش‌های ایمن و کاربردهای بسیار زیاد آن، در عمل از اهمیت چشمگیری برخوردار است [۵]. توسعه‌ی سامانه‌های اندازه‌گیری حساس و گزینش‌پذیر برای اندازه‌گیری فرمالدهید یکی از مشکل‌های اصلی در شیمی تجزیه

\*عهدہ دار مکاتبات

+E-mail: hassaninejad@nit.ac.ir

در سطح آن‌ها می‌تواند به عنوان حد واسط در واکنش‌های الکترودی بین الکتروود و گونه شیمیایی محلول دخالت نموده و واکنش مبادله الکترون را تسریع نماید [۲۶].

هدف از این پژوهش، سنتز ترکیب مزوحفره MCM-41 با ذره‌هایی در اندازه نانو و استفاده از آن به عنوان بستر کاتالیستی برای اندازه‌گیری فرمالدهید می باشد. در قسمت اول، نانوزئولیت MCM-41 با استفاده از سیلیس، ماده فعال سطحی و سود سنتز شد و ویژگی‌های ساختاری این زئولیت سنتز شده با استفاده از روش‌های پراش پرتو ایکس<sup>(۵)</sup>، طیف سنجی فروسرخ تبدیل فوریه<sup>(۶)</sup>، میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>(۷)</sup> مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله بعد، رفتار الکترو شیمیایی الکتروود خمیرکربن اصلاح شده با MCM-41 سنتزی واجد یون‌های نقره برای اکسایش الکتروکاتالیستی فرمالدهید مورد استفاده قرار گرفت.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی

همه مواد شیمیایی مورد استفاده در این پژوهش از درجه خلوص تجزیه‌ای برخوردار بودند و بدون آماده‌سازی بعدی مورد استفاده قرار گرفتند. هیدروکلریک اسید، سدیم هیدروکسید، فرمالدهید، نقره نیترات، آمونیاک، روغن پارافین، سیلیس، پتاسیم فری سیانید، پتاسیم کلرید و پودر گرافیت از فراورده‌های شرکت مرک آلمان و ستیل تری متیل آمونیوم برومید (CTAB)<sup>(۸)</sup> از شرکت فلوکا و دی اتیل اتر از دایجونگ کره جنوبی خریداری شدند.

#### دستگاهوری

برای سنتز نانوزئولیت MCM-41 از یک دستگاه همزن مغناطیسی، یک دستگاه آون الکتریکی، یک دستگاه اتوکلاو استیل با ظرف درونی پلی تفلونی با قابلیت ایجاد فشار خود تولیدی و یک دستگاه ساترفیوژ دور بالا استفاده شد. از دستگاه‌های پراش پرتو ایکس (XRD) ساخت کارخانه PHILIPS مدل MPD 3000، طیف‌سنج فروسرخ تبدیل فوریه (FT-IR) مدل Vector 22 و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) مدل MIRA 3 XM TESCAN ساخت کشور چک برای شناسایی ساختار نانوزئولیت سنتزی

در هدف‌های الکتروکاتالیستی، الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی برای تسریع سرعت انتقال الکترون ماده تجزیه‌ای مورد نظر در پتانسیلی که این انتقال در سطح الکتروود برهنه کند است، به کار می‌روند. واکنش‌های الکترودی بسیاری از مواد تجزیه‌ای مهم، در سطح الکتروود برهنه نیاز به پتانسیل‌هایی بسیار بالاتر از پتانسیل فرمال خود دارند تا بتوانند با سرعت بالای مورد انتظار انجام شوند. تسریع چنین واکنش‌های الکترودی که از نظر سینتیکی کند است به‌وسیله واسطه‌گرهای انتقال بار و طی فرایندی به نام الکتروکاتالیز انجام می‌شود [۱۵، ۱۰]. از سال ۱۹۸۸ میلادی، الکتروودهای اصلاح شده با ترکیب‌های متخلخل<sup>(۱)</sup> مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۷]. ویژگی‌های ارزنده این ترکیب‌های و به ویژه ویژگی‌های جذب سطحی و تعویض یون آن‌ها شناخته شده است [۱۸]. ترکیب‌های متخلخل پایدار مکانیکی شبکه معدنی را با توانایی جذب سطحی و تعویض یون که در فرایندهای گوناگونی از این ویژگی‌ها بهره گرفته می‌شود، تلفیق می‌کنند. در نتیجه در الکتروشیمی تجزیه‌ای توانسته‌اند به عنوان اصلاحگرهای الکتروود<sup>(۲)</sup>، برای انجام تجزیه‌های الکتروشیمیایی کاربردهای فراوانی پیدا کنند [۱۹].

معروف‌ترین ترکیب‌های مزو متخلخل<sup>(۳)</sup> MCM-41<sup>(۴)</sup> می‌باشد که مواد مزوحفره سیلیکاتی بوده و به دلیل داشتن ویژگی‌های یگانه‌ای همچون مساحت سطح ویژه بالا، مقاومت گرمایی بالا، سطح مناسب برای عامل‌دار شدن با گروه‌های عاملی گوناگون و حفره‌های بزرگ، در بسیاری از زمینه‌های پژوهشی به طور گسترده‌ای مورد بررسی قرار گرفته است [۲۲ - ۲۰]. ترکیب MCM-41 تشکیل شده از نانو حفره‌های سیلیکاتی با ساختار شش گوشه و سیلندری شکل است که به طور موازی و بسیار منظم در کنار هم قرار گرفته‌اند. در تصویرهای به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی عبوری ساختار MCM-41 همانند کندوی زنبور عسل است. اندازه حفره‌های آن نیز از ۲ تا ۱۰ نانومتر قابل کنترل است [۲۱، ۲۰]. MCM-41 در زمینه‌های پژوهشی بسیاری مانند کاتالیست [۲۳]، پالایش محیطی [۲۴]، رهاسازی دارو [۲۵] مورد استفاده قرار گرفته است. ترکیب‌های مزو حفره به دلیل ساختار متخلخل و ویژگی جذب سطحی، می‌توانند ترکیب‌های گوناگون الکتروفعال را در سطح خود تثبیت کنند و زوج اکسایش - کاهش تثبیت شده

(۱) Porous material

(۲) Electrode modifier

(۳) Mesoporous

(۴) Mobil Crystallin Material-41

(۵) X-Ray Diffraction (XRD)

(۶) Fourier Transform Infra-Red (FT-IR)

(۷) Scanning Electron Microscopy (SEM)

(۸) Cetyltrimethylammonium bromide

### تهیه الکترودهای کار

برای تهیه الکتروکد خمیر کربن ساده (CPE)<sup>(۴)</sup>، نخست ۰/۲ گرم پودر گرافیت را وزن کرده و در داخل هاون چینی ریخته، ۲ قطره پارافین افزوده و به مدت ۳۰ دقیقه در هاون مخلوط و ساییده شد. سپس مواد درون یک لوله شیشه‌ای قرار گرفته و به وسیله‌ی سیم مسی مواد داخل لوله فشرده شده و ارتباط بین خمیر کربن با اتصال‌های الکتریکی برقرار شد. برای ایجاد سطح صیقلی و مناسب برای کار و تکرار پذیری پاسخ الکترودها، سطح الکتروکد را بر روی کاغذ نرم پولیش داده می‌شود.

الکترودهای با نسبت وزنی - وزنی ۱۰:۹۰ و ۱۵:۸۵ و ۲۰:۸۰ و ۲۵:۷۵ و ۳۰:۷۰ از MCM-41 به پودر گرافیت تهیه شدند که مخلوط ۲۰:۸۰ به عنوان الکتروکد بهینه انتخاب شد. زیرا مناسب‌ترین رفتار را از خود نشان داده و بیشینه جریان آندی برای آن دیده شد. برای تهیه الکتروکد دارای ۲۰ درصد وزنی - وزنی MCM-41، ۰/۴ گرم از پودر MCM-41 با ۰/۱۶ گرم پودر گرافیت در هاون ریخته شده و مقدار ۳ میلی‌لیتر دی اتیل اتر افزوده و مخلوط شد. بقیه مرحله‌های تهیه الکتروکد مانند بالا می‌باشد.

### نتیجه‌ها و بحث

#### تعیین ویژگی‌های نانوزئولیت MCM-41 سنتزی

برای بررسی و تعیین ساختار ویژه نانو ذره‌های سیلیکای مزو حفره سنتزی از روش پراش پرتو ایکس زاویه پایین استفاده شد که الگوی به‌دست آمده در شکل ۱ نشان داده شده است. وجود پیک شاخص و قوی مربوط به صفحه (۱۰۰) نشان دهنده تشکیل ساختار شش گوشه از نوع MCM-41 است [۲۷]. وجود پیک‌های کوچک‌تر در زوایای پراش بالاتر مربوط به صفحه‌های (۱۱۰)، (۲۰۰) و (۲۱۰) نشان دهنده وجود نظم ساختاری بالا در نمونه MCM-41 است.

با توجه به الگوی XRD به‌دست‌آمده و با استفاده از فرمول دبای - شرر<sup>(۵)</sup>، می‌توان اندازه بلورها را تخمین زد [۲۸]:

$$D = \frac{0.9}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

در این فرمول،  $\lambda$  طول موج اشعه‌ی ایکس (۰/۱۵۴۱۸ نانومتر)،

استفاده شده است. همچنین از دستگاه الکتروشیمی پتانسیواستات- گالوانواستات مدل SAMA500 ساخت کشور ایران- اصفهان به همراه الکتروکد پلاتین به عنوان الکتروکد کمکی<sup>(۱)</sup>، الکتروکد مرجع<sup>(۲)</sup> (الکتروکد (3M) Ag|AgCl| KCl) ساخت شرکت آذر الکتروکد ایران- ارومیه و الکترودهای خمیر کربن دست ساز به عنوان الکتروکد کار<sup>(۳)</sup> در آزمایش‌های الکتروشیمی استفاده شد.

#### تهیه نانو ذره‌های سیلیکای مزو حفره MCM-41

اساس کلی سنتز MCM-41 روش سل - ژل است که در این روش در مرحله هیدرولیز، پیش‌سازهای سیلیکاتی که به طور معمول آلکوکسیدهای فلزی هستند، هیدرولیز می‌شوند. در واقع  $\text{SiO}_2$  در مرحله هیدرولیز فرایند سل - ژل شرکت می‌کند و تولید گروه‌های سیلانول فعال و ناپایدار می‌کند که در مرحله‌ی پلیمریزاسیون این گروه‌های فعال و ناپایدار، با هم یا با  $\text{SiO}_2$  های باقی مانده وارد واکنش می‌شوند و ژل تشکیل می‌شود. برای سنتز MCM-41 نخست ۴ گرم CTAB در محلولی از ۱۴۵ میلی‌لیتر آب بدون یون و ۰/۳ میلی‌لیتر اتانول حل کرده و سپس ۱۰/۵ میلی‌لیتر آمونیاک غلیظ به آن افزوده شدند. سپس در ظرفی جداگانه ۳ گرم از سیلیس در ۳۰ میلی‌لیتر محلول سود یک مولار حل شد و قطره قطره به محلول پیشین افزوده شد، در حالی که محلول در دمای ۳۵ درجه در حال هم‌زدن است. پس از آن ۳۰ میلی‌لیتر هیدروکلریک اسید یک مولار به همین محلول افزوده شده و هم‌زدن محلول به مدت ۲/۵ ساعت ادامه یافت. سرانجام سوسپانسیون به دست آمده به ظرف تفلونی منتقل شده و به مدت ۲۴ ساعت در دمای  $100^\circ\text{C}$  قرار داده شد. نسبت مولی در مخلوط نهایی سیلیس، CTAB، آمونیاک، اتانول و آب به ترتیب برابر با ۱، ۰/۲۲، ۱۱، ۱، ۱۵۵ بود [۲۷]. رسوب تشکیل شده صاف شد و چندین بار با آب بدون یون شستشو داده شد تا pH محلول زیر صافی خنثی شود. فرآورده‌ی سفید رنگ در درون آون با دمای  $80^\circ\text{C}$  درجه به مدت یک شب قرار گرفت تا خشک شود و سپس در دمای  $550^\circ\text{C}$  به مدت ۶ ساعت کلسینه شده تا مولکول‌های سورفاکتانت (CTAB) و آب موجود در حفره‌های MCM-41 سوخته و خارج شود و فرآورده‌ی پایانی به‌دست آید. برای شناسایی ترکیب سنتز شده از فناوری‌های XRD، FESEM و FT-IR استفاده شد.

(۱) Auxiliary

(۲) Reference

(۳) Working electrode

(۴) Carbon paste electrode

(۵) Debye-Scherrer

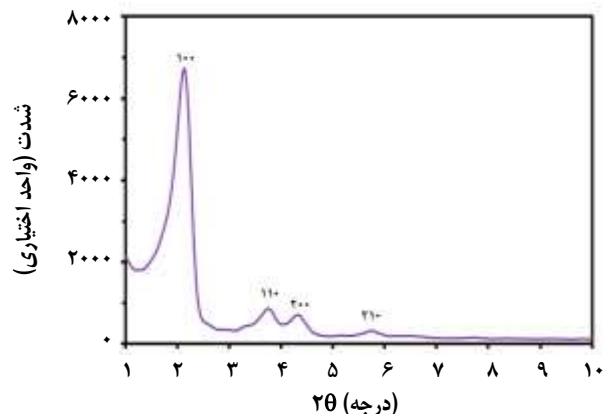
$\beta$  پهنای پیک اصلی در نصف ارتفاع بیشینه‌ی آن (FWHM)<sup>(۱)</sup> برابر  $0.2362$  درجه ( $0.04122$  رادیان) و  $\theta$  زاویه‌ی پراش پیک اصلی (در موقعیت  $2\theta$  درجه) می‌باشد. اندازه بلورهای نانوذرات MCM-41 سنتز شده با استفاده از فرمول دبای - شرر  $33.7$  نانومتر تخمین زده شد.

طیف فروسرخ تبدیل فوریه نانوذرات سنتز شده در بازه‌ی  $1600-440\text{ cm}^{-1}$  در شکل ۲ آمده است. یک نوار جذبی قوی و پهن در ناحیه  $1300-1000\text{ cm}^{-1}$  (با مرکزیت  $1081$ ) به ارتعاش‌های کششی نامتقارن (AS)<sup>(۲)</sup> Si-O-Si نسبت داده می‌شود. حالت‌های ارتعاشی AS شامل دو جزء اصلی اند که عبارتند از حرکت در صفحه<sup>(۳)</sup> دو اتم اکسیژن مجاور با توجه به اتم سیلیکون مرکزی (AS<sub>1</sub>) و حرکت بیرون از صفحه<sup>(۴)</sup> دو اتم اکسیژن کنار هم با توجه به اتم سیلیکون مرکزی (AS<sub>2</sub>). افزون بر این هر حالت ارتعاشی AS با حالت ارتعاشی عرضی نوری<sup>(۵)</sup> (TO) و طولی نوری<sup>(۶)</sup> (LO) در ارتباط است. همپوشانی جفت نوار LO-TO حالت AS<sub>2</sub> در  $1138$  و  $1183\text{ cm}^{-1}$  با جفت نوار AS<sub>1</sub> منجر به ایجاد نوار جذبی پهنی در ناحیه  $1300-1000\text{ cm}^{-1}$  می‌شود. نوار جذبی  $1631\text{ cm}^{-1}$  به ارتعاش‌های خمشی پیوند OH مولکول‌های آب مربوط می‌شود [۲۷، ۲۹].

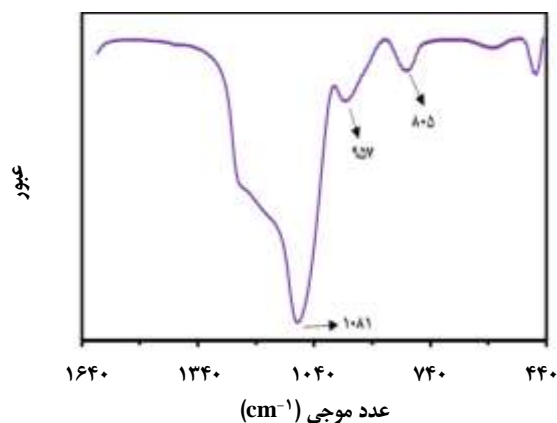
با فناوری FESEM می‌توان اندازه، شکل و توزیع اندازه ذره‌های نانوذرات مزوحفره MCM-41 را دید که در شکل ۳ آمده است. نمونه سنتزی شامل ذره‌های کروی شکل است که قطر این ذره‌ها کم‌تر از  $40$  نانومتر دیده شده است. اندازه ذره‌های به دست آمده از تصویرهای FESEM با اندازه به دست آمده توسط فرمول دبای - شرر مطابقت دارد.

#### بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترودها در محلول پتاسیم فری سیانید

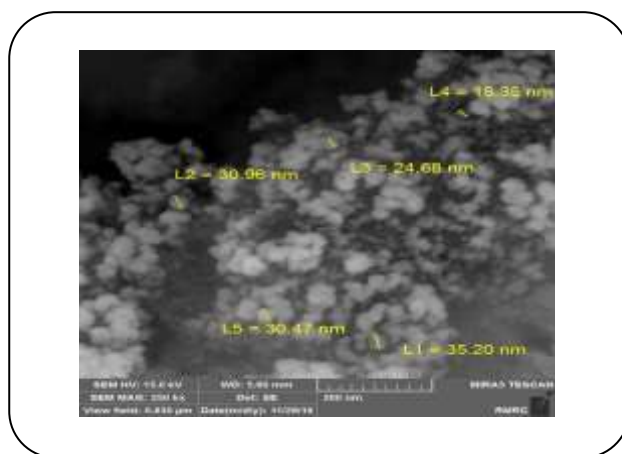
محلول پتاسیم فری سیانید  $K_4[Fe(CN)_6]$  یکی از محلول‌های استاندارد است که برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکترودهای ساخته شده و بررسی میزان برگشت پذیری آن‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. برای این منظور ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای ساخته شده در محلولی با غلظت  $10$  میلی مولار از  $K_4[Fe(CN)_6]$  و  $0.1$  مولار نسبت به پتاسیم کلرید به عنوان الکترولیت بررسی شد. همان‌گونه که در شکل ۴ مشخص است،



شکل ۱- الگوی XRD نانوذرات MCM-41 سنتز شده.



شکل ۲- طیف فروسرخ تبدیل فوریه نانوذرات MCM-41 سنتز شده.



شکل ۳- تصویر FESEM از نانوذرات MCM-41 سنتز شده.

(۱) Half Maximum

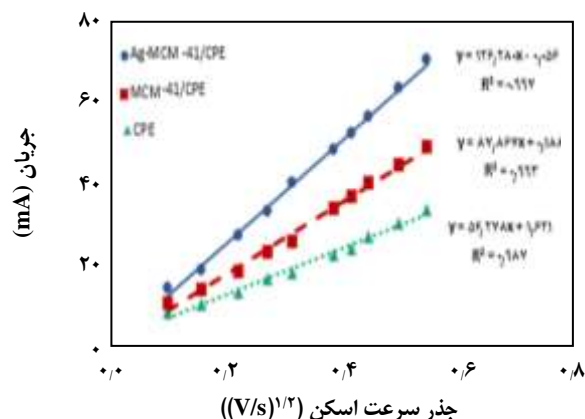
(۲) Asymmetric stretching (AS)

(۳) In-Phase

(۴) Out-of-phase

(۵) Transverse Optic

(۶) Longitudinal Optic



شکل ۵ - نمودار تغییرهای جریان پیک آندی الکترودها بر حسب جذر سرعت اسکن در محلول ۱ میلی مولار پتاسیم فری سیانید در  $\text{pH} = 7$  و الکتروپولیت ۰/۱ مولار پتاسیم کلرید (سرعت اسکن ۵-۳۰ میلی ولت بر ثانیه).

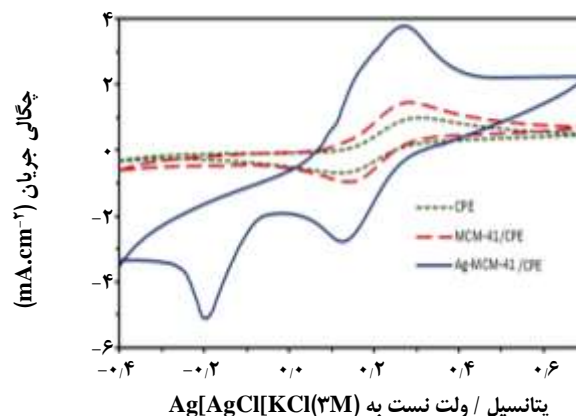
مشخص از پتاسیم فری سیانید و بر اساس فرمول رندلس - سوچیک که به شرح زیر است محاسبه می‌شود [۳۱]:

$$I_{pa} = 0.4463AC_0 \left( \frac{F^2}{RT} \right)^{1/2} n^2 D_R^{1/2} \nu^{1/2} \quad (2)$$

در این رابطه  $I_{pa}$  بیانگر جریان پیک آندی،  $n$  تعداد الکترون مبادله شده،  $A$  سطح فعال الکتروکد،  $D_R$  ضریب نفوذ،  $\nu$  سرعت اسکن و  $C_0$  غلظت پتاسیم فری سیانید می‌باشد. برای محلول پتاسیم فری سیانید با غلظت ۱ میلی مولار و با الکتروپولیت ۰/۱ مولار پتاسیم کلرید مقدار  $D_R$  برابر  $10^{-6} \times 7/5$  و مقدار  $n$  برابر ۱ می‌باشد [۳۱، ۹]. با توجه به شیب نمودارهای  $I_{pa}$  بر حسب  $\nu^{1/2}$  برای تمامی الکترودها (شکل ۵)، سطح فعال CPE برهنه  $0.073 \text{ cm}^2$ ، برای MCM-41/CPE برابر  $0.117 \text{ cm}^2$  و برای Ag-MCM-41/CPE برابر  $0.172 \text{ cm}^2$  محاسبه شد. نتیجه‌ها نشان می‌دهد که اصلاح کردن الکتروکد خمیر کربن با نانو کامپوزیت MCM-41 و Ag-MCM-41 باعث افزایش سطح فعال الکتروکد اصلاح شده به میزان چشمگیری می‌شود.

#### بررسی رفتار الکترودها در محیط بازی

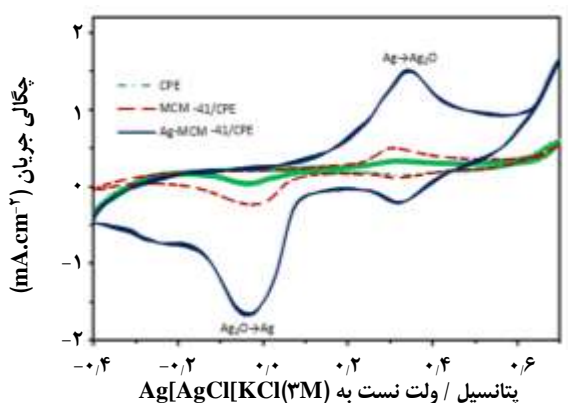
رفتار الکتروشیمیایی الکترودها در داخل محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید به روش ولتامتری چرخه‌ای مورد مطالعه قرار گرفت. با توجه به شکل ۶ دماغه آندی برای الکتروکد اصلاح شده Ag-MCM-41/CPE که در پتانسیل حدود ۰/۳۵ ولت نسبت به الکتروکد مرجع Ag|AgCl ظاهر شده است به اکسایش نقره و



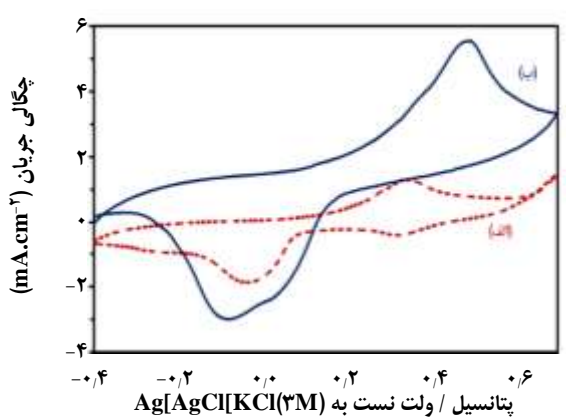
شکل ۴- ولتاموگرام چرخه‌ای الکترودهای CPE، MCM-41/CPE و Ag-MCM-41/CPE در محلول فری سیانید ۱۰ میلی مولار و ۰/۱ مولار KCl در سرعت اسکن ۲۰ mV/s.

Ag-MCM-41/CPE جریان پیک آندی و کاتدی بیش‌تری نسبت به دیگر الکترودها دارد و نتیجه‌ها نشان از قابلیت تولید پیک‌های آندی و کاتدی تکرار پذیر برای زوج ردوکس  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-} / \text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  در سرعت اسکن پایین در سطح این الکتروکد دارد. این سامانه شبه برگشت پذیر است به این علت که اختلاف پتانسیل پیک آندی و کاتدی  $\Delta E_p$  ( $E_{pa} - E_{pc}$ ) در حدود ۱۴۰ میلی ولت است و بزرگ‌تر از مقداری است که برای یک سامانه برگشت پذیر (۵۹ میلی ولت) مورد انتظار می‌باشد. این  $\Delta E_p$  در مقایسه با  $\Delta E_p$  برای الکتروکد CPE برهنه (۲۶۰ میلی ولت) کمتر است و نشان از برگشت پذیر بودن بیش‌تر در الکتروکد اصلاح شده Ag-MCM-41/CPE می‌باشد. سپس الکترودهایی با درصد‌های گوناگون از MCM-41 ساخته شد و رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها در محلول بالا بررسی شد که الکتروکد با مقدار ۲۰٪ از MCM-41 بیش‌ترین جریان را نشان داد. درصد‌های کمتر و بیش‌تر از ۲۰٪ مقدار جریان کم‌تری را داراست. در درصد‌های وزنی کمتر از درصد بهینه، مقدار نانو کامپوزیت کاهش می‌یابد در نتیجه حفره‌ها و کانال‌های در دسترس کاهش خواهد یافت. در این شرایط سطح فعال کم‌تر خواهد شد که منجر به کاهش چگالی جریان اکسایش می‌شود. در درصد‌های بالاتر از ۲۰٪ نیز به علت مقاومت الکتروکد به علت هدایت پایین نانو کامپوزیت بیش‌تر می‌شود و جریان کم‌تری دیده می‌شود [۳۰، ۱۴].

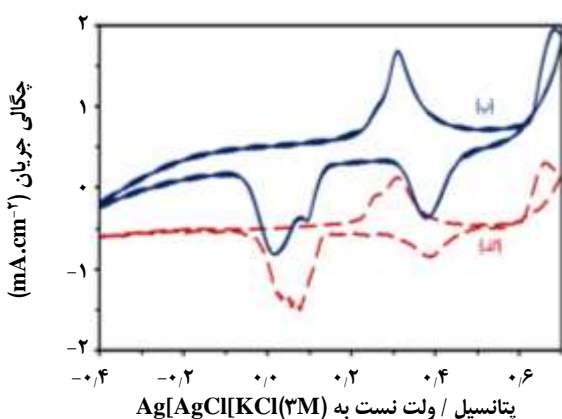
سطح‌های فعال الکترودها با استفاده از شیب منحنی تغییرهای جریان پیک آندی بر حسب جذر سرعت اسکن برای غلظت



شکل ۶- ولتاموگرام های چرخه ای الکترودهای CPE، MCM-41/CPE و Ag-MCM-41/CPE در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید در نبود فرمالدهید در سرعت اسکن ۲۰ mV/s.



شکل ۷- ولتاموگرام های چرخه ای الکترودهای Ag-MCM-41/CPE در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید: (الف) در نبود و (ب) در حضور ۰/۰۳ مولار فرمالدهید در سرعت اسکن ۲۰ mV/s.



شکل ۸- ولتاموگرام های چرخه ای الکترودهای Ag-CPE در محلول ۰/۱ مولار سدیم هیدروکسید: (الف) در نبود و (ب) در حضور ۰/۰۳ مولار فرمالدهید در سرعت اسکن ۲۰ mV/s.

گونه‌های آن مربوط می‌شود و دماغه کاتدی مربوط به کاهش فرآورده‌ی واکنش رفت می‌باشد که در پتانسیل حدود ۰/۰۳- ولت ظاهر شده است. همچنین دوپله‌ای شدن پیک‌های آندی و کاتدی Ag-MCM-41/CPE به علت اکسید شدن دو مرحله‌ای نقره طبق واکنش زیر می‌باشد [۳۳، ۳۲]. این الکتروده به علت دارا بودن نقره بیش‌تر نسبت به Ag-CPE، جریان آندی و کاتدی بیش‌تری از خود نشان داده است.



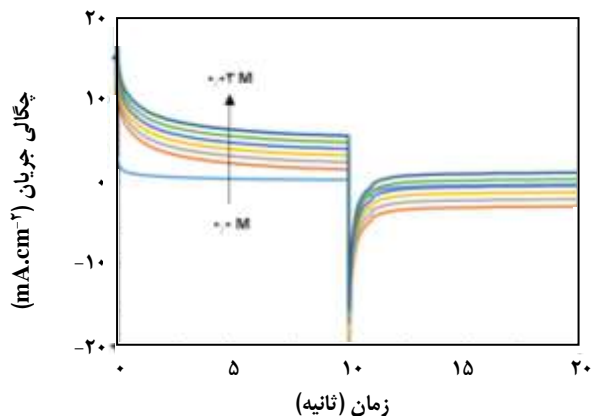
### بررسی رفتار الکترودها در حضور فرمالدهید

شکل ۷ ولتاموگرام چرخه‌ای Ag-MCM-41/CPE و شکل ۸ ولتاموگرام چرخه‌ای Ag-CPE را در غیاب و حضور فرمالدهید ۰/۰۳ مولار نشان می‌دهد. همان‌گونه که دیده می‌شود جریان اکسایشی بر روی Ag-MCM-41/CPE حدود ۳/۶ برابر نسبت به Ag-CPE بیش‌تر می‌باشد. علت چشمگیر افزایش جریان در حضور فرمالدهید در سطح الکتروده اصلاح شده را می‌توان به دلیل یون‌های نقره پخش شده در سطح الکتروده بر اثر الکترواکسایش در محلول ۰/۱ مولار سود به فرم  $\text{Ag}_2\text{O}$  در آمده است و به مانند کاتالیست برای الکترواکسایش فرمالدهید عمل کرده است، دانست. زمانی که فرمالدهید از توده محلول به سطح الکتروده نفوذ می‌کند، به سرعت اکسید می‌شود تا منجر به تولید گونه  $\text{Ag}_2\text{O}$  در سطح الکتروده شود.

شکل ۹ اثر سرعت اسکن در اکسایش الکتروکاتالیستی فرمالدهید با غلظت ۰/۰۱ مولار در محلول سود ۰/۱ مولار را بر روی سطح الکتروده Ag-MCM-41/CPE نشان می‌دهد. با افزایش سرعت اسکن جریان آندی افزایش یافته و پتانسیل دماغه آندی و کاتدی به ترتیب به سمت مقادیر مثبت‌تر و منفی‌تر میل می‌کند.

### مطالعه‌های کرونوآمپرومتری

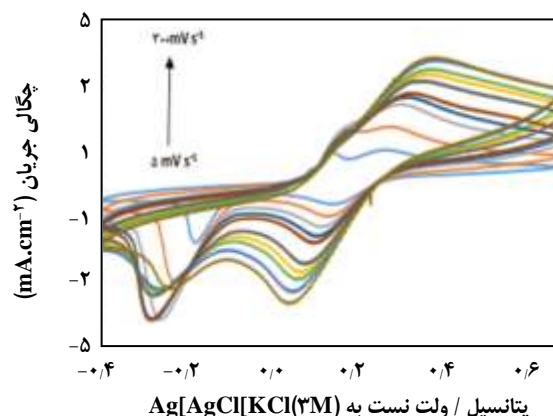
کرونوآمپرومتری همانند دیگر روش‌های الکتروشیمی برای بررسی فرایندهای الکترودهی در الکترودهای اصلاح شده به کار گرفته می‌شود. از روش کرونوآمپرومتری با پله دوگانه پتانسیل می‌توان برای بررسی الکتروکاتالیست فرایندهای ردوکس گونه‌های الکتروفعال استفاده کرد. در این روش پله پتانسیلی را به الکتروده کار اعمال می‌کنند و وابستگی تغییرهای جریان به دست آمده در طول زمان اعمال پله پتانسیلی اندازه گیری می‌شود. شکل ۱۰ کرونوآمپروگرام Ag-MCM-41/CPE با دو پله پتانسیل ۰/۴۵ و



شکل ۱۰ - کروئوآمپروگرام Ag-MCM-41/CPE در نبود و غلظت های ۰/۰۰۵، ۰/۰۱، ۰/۰۱۵، ۰/۰۲، ۰/۰۲۵، ۰/۰۳ مولار فرمالدهید.

و سپس نگهداری الکتروکد به مدت ۲۰ ثانیه با غلظت‌های و ثبت دوباره ولتاموگرام و مقایسه آن با ولتاموگرام اولیه انجام پذیرفت که مشخص شد جریان پیک‌های به دست آمده پس از گذشت دو هفته برابر ۹۶٪ مقادیر اولیه آن‌ها بوده است. این آزمایش پس از یک ماه و سه ماه دوباره بر روی الکتروکد بالا انجام گرفت و جریان‌های به دست آمده به ترتیب به ۹۵٪ و ۹۲٪ مقادیر اولیه خود رسیده بودند که این موضوع نشان از پایداری خوب الکتروکد و امکان نگهداری طولانی مدت آن دارد. قابلیت تولید مجدد الکتروکد Ag-MCM-41/CPE نیز به وسیله ساخت ۵ الکتروکد به طور مستقل ولی با شرایط یکسان و سپس ثبت ولتاموگرام‌های چرخه‌ای آن‌ها در محلول با غلظت ۰/۰۳ مولار از فرمالدهید و ۰/۱ مولار از سود مolar مورد مطالعه قرار گرفت که نتیجه‌های آن‌ها بسیار به یکدیگر نزدیک بوده و انحراف استاندارد نسبی بین آن‌ها برابر ۳/۸٪ محاسبه شد. این موضوع نشان می‌دهد که امکان تولید مجدد الکتروکد اصلاح شده در صورت تخریب یک الکتروکد امکان پذیر است.

جدول ۱ مقایسه Ag-MCM-41/CPE با الکتروکدهای گزارش شده در مراجع از لحاظ پتانسیل پیک و دانسیته جریان در غلظت‌ها و سرعت‌های اسکن متفاوت نشان می‌دهد. همان‌گونه که در این جدول دیده می‌شود، الکتروکد گزارش شده در این کار نسبت به برخی از مراجع عملکرد بهتری از خود نشان می‌دهد.



شکل ۹- ولتاموگرام چرخه ای الکتروکد Ag-MCM-41/CPE در سرعت اسکن ۵ تا ۳۰ میلی ولت بر ثانیه با غلظت ۰/۰۱ مولار فرمالدهید.

۰/۱ ولت نسبت به الکتروکد مرجع به مدت ۲۰ ثانیه با غلظت‌های متفاوت از فرمالدهید را نشان می‌دهد. براساس معادله کاترل<sup>(۱)</sup> (فرمول ۴) و رسم نمودار تغییرهای I برحسب  $t^{1/2}$  برای همه غلظت‌ها و سپس رسم منحنی شیب این نمودارهای به دست آمده بر حسب غلظت فرمالدهید می‌توان مقدار ضریب نفوذ (D) فرمالدهید به سطح الکتروکد را محاسبه نمود [۳۴].

$$I = nFAcD \frac{1}{\sqrt{\pi}} \cdot \frac{1}{\sqrt{t}} \quad (4)$$

که در این معادله نمادهای F، A، C، t و D به ترتیب عدد فارادی (۹۶۴۸۵ کولن بر مول)، سطح فعال الکتروکد (۰/۱۷۲ سانتی متر مربع)، غلظت فرمالدهید، زمان و ضریب نفوذ می‌باشند. مقدار ضریب نفوذ  $1.62 \times 10^{-6}$  سانتی متر مربع بر ثانیه به دست آمد.

#### بررسی تکرارپذیری و پایداری الکتروکد اصلاح شده

تکرارپذیری الکتروکد Ag-MCM-41/CPE به وسیله ثبت ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مکرر (n=۱۰) در محلول با غلظت ۰/۰۳ مولار از فرمالدهید و ۰/۱ مولار از سود و استخراج جریان‌های پیک به دست آمده از هر ولتاموگرام مورد بررسی قرار گرفت و انحراف استاندارد نسبی (RSD) نتیجه‌های به دست آمده برابر ۲/۹٪ محاسبه شد که نشان از تکرارپذیری خوب نتیجه‌های الکتروکد اصلاح شده دارد. همچنین بررسی پایداری الکتروکد نیز با پولیش دادن سطح الکتروکد و ثبت ولتاموگرام‌ها در همان محلول

(۱) Cottrell

جدول ۱- مقایسه کارایی Ag-MCM-41/CPE با برخی از الکترودهای اصلاح شده برای اکسایش الکتروکاتالیزوری فرمالدهید.

مرجع	سرعت اسکن (mV/s)	غلظت (مولار)	چگالی جریان (mA/cm <sup>2</sup> )	پتانسیل پیک با واحد ولت نسبت به الکتروده شاهد (3 M) KCl   Ag AgCl	نام الکتروده
[۹]	۲۰	۰٫۰۱	۳٫۲	۰٫۶۰	Ni-CoVSB-5 <sup>۱</sup>
[۱۴]	۲۰	۰٫۰۳	۴٫۲	۰٫۶۰	Ni/ANA/CPE <sup>۲</sup>
[۱۵]	۵۰	۱٫۵	---	۰٫۷۲	Pt-Cu-XNZ/CPE <sup>۳</sup>
[۳۵]	۲۵	۰٫۰۲	۲٫۹	۰٫۶۲	Ni-HTN/CPE <sup>۴</sup>
[۳۶]	۵۰	۰٫۱	۱٫۶	۰٫۶۷	Ni(OH) <sub>2</sub> -X/CPE <sup>۵</sup>
[۳۷]	۱۰۰	۰٫۱	۱٫۶	۰٫۶۸	NiNPs/ITO <sup>۶</sup>
[۳۸]	۲۰	---	۱٫۶	-۰٫۰۲	Ag/P(2ADPA)/CPE <sup>۷</sup>
[۳۹]	۱۰۰	۱٫۰	۱۱۸	۰٫۱۰	نانوساختار نقره
کار حاضر	۲۰	۰٫۰۳	۵٫۵۵	۰٫۴۹	Ag-MCM-41/CPE

(۱) الکتروده خمیر کربن اصلاح شده با نیکل-کبالت و رسایلز سانتا باربارا-۵

(۲) الکتروده خمیر کربن اصلاح شده با نیکل-نانوذرات آنالیم

(۳) الکتروده خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات پلاتین-مس بر روی نانوذرات X

(۴) الکتروده خمیر کربن اصلاح شده با نیکل-نانولوله‌های هیدروژن تیتانیت

(۵) الکتروده خمیر کربن اصلاح شده با نیکل هیدروکسید-نانوذرات X

(۶) الکتروده اکسید قلع ایندیم حاوی نانوذرات بون نیکل

(۷) الکتروده خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات نقره روی پلی (۲-آمینودی فنیل آمین)

## نتیجه گیری

فرایند کاتالیستی و کاهش دادن پتانسیل اضافی واکنش الکترودی الکترواکسایش فرمالدهید است. نانوذرات MCM-41 به خاطر داشتن ساختمانی با تخلخل بالا و توانایی اصلاح شدن با اصلاح گرهای متفاوت می‌تواند در زمینه های دیگر الکتروشیمی نیز مورد استفاده قرار گیرد.

در این مطالعه، اکسایش الکتروکاتالیستی فرمالدهید با استفاده از الکتروده خمیر کربن اصلاح شده با نانوذرات MCM-41 دارای نقره انجام شد. بدین منظور ابتدا نانوذرات MCM-41 سنتز شد و سپس با پودر گرافیت، الکتروده کار اصلاح شده به طور دستی ساخته شد. بررسی‌های ولتامتری چرخه‌ای و کروماترومتری با پله دوگانه نشان دهنده مناسب بودن الکتروده اصلاح شده Ag-MCM-41/CPE به منظور غلبه کردن بر محدودیت سینتیکی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۱۱/۱۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۳/۲۹

## مراجع

- [1] Xing X., Xiao X., Wang L., Wang Y., [Highly Sensitive Formaldehyde Gas Sensor Based on Hierarchically Porous Ag-Loaded ZnO Heterojunction Nanocomposites](#), *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **247**: 797-806 (2017).
- [2] Zhang T., Qin L., Kang S.-Z., Li G., Li X., [Novel Reduced Graphene Oxide/Ag Nanoparticle Composite Film with Sensitive Detection Activity Towards Trace Formaldehyde](#), *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **242**: 1129-1132 (2017).



- [3] Castro-Hurtado I., Mandayo G., Castaño E., [Conductometric Formaldehyde Gas Sensors. A Review: From Conventional Films to Nanostructured Materials](#), *Thin Solid Films*, **548**: 665-676 (2013).
- [4] Usui Y., Sato K., Tanaka M., [Catalytic Dihydroxylation of Olefins with Hydrogen Peroxide: An Organic-Solvent-and Metal-Free System](#), *Angew. Chem. Int. Ed.*, **42**(45): 5623-5625 (2003).
- [5] Jin Z., Li P., Liu G., Zheng B., Yuan H., Xiao D., [Enhancing Catalytic Formaldehyde Oxidation on CuO–Ag<sub>2</sub>O Nanowires for Gas Sensing and Hydrogen Evolution](#), *J. Mater. Chem. A*, **1**(46): 14736-14743 (2013).
- [6] Dumas T., [Determination of Formaldehyde in Air by Gas Chromatography](#), *J. Chromatogr. A*, **247**(2): 289-295 (1982).
- [7] Yasri N.G., Seddik H., Mosallb M.A., [Spectrophotometric Determination of Formaldehyde Based on the Telomerization Reaction of Tryptamine](#), *Arab. J. Chem.*, **8**(4): 487-494 (2015).
- [8] Ferapontova E.E., Grigorenko V.G., Egorov A.M., Börchers T., Ruzgas T., Gorton L., [Mediatorless Biosensor for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Based on Recombinant Forms of Horseradish Peroxidase Directly Adsorbed on Polycrystalline Gold](#), *Biosens. Bioelectron.*, **16**(3): 147-157 (2001).
- [9] Hassaninejad-Darzi S., Rahimnejad M., Golami-Esfidvajani M., [Electrocatalytic Oxidation of Formaldehyde onto Carbon Paste Electrode Modified with Nickel Decorated Nanoporous Cobalt-Nickel Phosphate Molecular Sieve for Fuel Cell](#), *Fuel Cells*, **16**(1): 89-99 (2016).
- [10] Hassaninejad-Darzi S.K., [A Novel, Effective and Low Cost Catalyst for Formaldehyde Electrooxidation Based on Nickel Ions Dispersed onto Chitosan-Modified Carbon Paste Electrode for Fuel Cell](#), *J. Electroceram.*, **33**(3-4): 252-263 (2014).
- [11] Ojani R., Raof J.-B., Safshekan S., [Electrocatalytic Oxidation of Formaldehyde on Nickel Modified Ionic Liquid Carbon Paste Electrode as a Simple and Efficient Electrode](#), *J. Appl. Electrochem.*, **42**(2): 81-87 (2012).
- [12] Rahimnejad M., Hassaninejad-Darzi S., [Organic Template-Free Synthesis of Ni-ZSM-5 Nanozeolite: a Novel Cata-Lyst for Formaldehyde Electrooxidation onto Modified Ni-ZSM-5/CPE](#), *Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater*, **4**(3): 141-153 (2015).
- [13] Azizi S.N., Ghasemi S., Amiripour F., [Nickel/P Nanozeolite Modified Electrode: a New Sensor for the Detection of Formaldehyde](#), *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **227**: 1-10 (2016).
- [14] Azizi S.N., Ghasemi S., Derakhshani-mansoorkuhi M., [The Synthesis of Analcime Zeolite Nanoparticles Using Silica Extracted from Stem of Sorghum Halepensis Ash and Their Application as Support for Electrooxidation of Formaldehyde](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**(46): 21181-21192 (2016).
- [15] Kavian S., Azizi S.N., Ghasemi S., [Fabrication of Novel Nanozeolite-Supported Bimetallic Pt Cu Nanoparticles Modified Carbon Paste Electrode for Electrocatalytic Oxidation of Formaldehyde](#), *Int. J. Hydrogen Energy*, **41**(32): 14026-14035 (2016).

- [16] Habibi B., Ghaderi S., [Electrooxidation of Formic Acid and Formaldehyde on the Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@ Pt Core-Shell Nanoparticles/Carbon-Ceramic Electrode](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **35**(4): 99-112 (2016).
- [17] Dai Z., Liu S., Ju H., [Direct Electron Transfer of Cytochrome c Immobilized on a NaY Zeolite Matrix and Its Application in Biosensing](#), *Electrochim. Acta*, **49**(13): 2139-2144 (2004).
- [18] Nam J.-H., Jang Y.-Y., Kwon Y.-U., Nam J.-D., [Direct Methanol Fuel Cell Pt-Carbon Catalysts by Using SBA-15 Nanoporous Templates](#), *Electrochem. Commun.*, **6**(7): 737-741 (2004).
- [19] Zen J.-M., Chen P.-J., [An Ultrasensitive Voltammetric Method for Dopamine and Catechol Detection Using Clay-Modified Electrodes](#), *Electroanalysis*, **10**(1): 12-15 (1998).
- [20] Kresge C., Leonowicz M., Roth W., Vartuli J., Beck J., [Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism](#), *Nature*, **359**: 710-712 (1992).
- [21] Beck J., Vartuli J., Roth W.J., Leonowicz M., Kresge C., Schmitt K., et al., [A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates](#), *J. Am. Chem. Soc.*, **114**(27): 10834-10843 (1992).
- [22] Ahmadi Nasab N., Hassani Kumleh H., Kazemzad M., Ghavipankeh F., [Application of Spherical Mesoporous Silica MCM-41 for Adsorption of Dibenzothiophene \(A Sulfur Containing Compound\) from Model Oil](#), *Iran. J. Chem. Chem. Eng. (IJCCE)*, **33**(3): 37-42 (2014).
- [23] Lv L., Wang K., Zhao X., [Effect of Operating Conditions on the Removal of Pb<sup>2+</sup> by Microporous Titanosilicate ETS-10 in a Fixed-Bed Column](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **305**(2): 218-225 (2007).
- [24] Miyake Y., Yosuke M., Azechi E., Araki S., Tanaka S., [Preparation and Adsorption Properties of Thiol-Functionalized Mesoporous Silica Microspheres](#), *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**(2): 938-943 (2009).
- [25] Creasy K.E., Shaw B.R., [Simplex Optimization of Electroreduction of Oxygen Mediated by Methyl Viologen Supported on Zeolite-Modified Carbon Paste Electrode](#), *Electrochim. Acta*, **33**(4): 551-556 (1988).
- [26] Santos M., Bulhoes L., [Electrogravimetric Investigation of Formaldehyde Oxidation at Pt Electrodes in Acidic Media](#), *Electrochim. Acta*, **49**(12): 1893-1901 (2004).
- [27] Liu X., Sun H., Yang Y., [Rapid Synthesis of Highly Ordered Si-MCM-41](#), *J. Colloid Interface Sci.*, **319**(1): 377-380 (2008).
- [28] Klug H.P., Alexander L.E., "X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials", 2nd ed., Wiley-VCH, New York, (1974).
- [29] Shen S., Chow P.S., Chen F., Tan R.B.H., [Submicron Particles of SBA-15 Modified with MgO as Carriers for Controlled Drug Delivery](#), *Chem. Pharm. Bull.*, **55**(7): 985-991 (2007).
- [30] Hassaninejad-Darzi S.K., [Fabrication of a Non-Enzymatic Ni \(ii\) Loaded ZSM-5 Nanozeolite and Multi-Walled Carbon Nanotubes Paste Electrode as a Glucose Electrochemical Sensor](#), *RSC Adv.*, **5**(128): 105707-105718 (2015).

- [31] Venkatathri N., Pillai K.V., Rajini A., Raju M.N., Reddy I.A.K., [Structural and Catalytic Properties of a Novel Vanadium Containing Solid Core Mesoporous Shell Silica Catalysts for Gas Phase Oxidation Reaction](#), *J. Chem. Sci.*, **125**(1): 63-69 (2013).
- [32] Chowdhury S.R., Ghosh S., Bhattacharya S.K., [Improved Catalysis of Green-Synthesized Pd-Ag Alloy-Nanoparticles for Anodic Oxidation of Methanol in Alkali](#), *Electrochim. Acta*, **225**: 310-321 (2017).
- [33] Samadi-Maybodi A., Ghasemi S., Ghaffari-Rad H., [A Novel Sensor Based on Ag-loaded Zeolitic Imidazolate Framework-8 Nanocrystals for Efficient Electrocatalytic Oxidation and Trace Level Detection of Hydrazine](#), *Sensor. Actuat. B-Chem.*, **220**: 627-633 (2015).
- [34] Bard A.J., Faulkner L.R., ["Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications"](#), 2nd ed.; Wiley-VCH, New York, (2001).
- [35] Hassaninejad-Darzi S.K., Rahimnejad M., Shajie F., Kootenaei A.H.S., [Electrocatalytic Oxidation of Formaldehyde onto Carbon Paste Electrode Modified with Hydrogen Titanate Nanotubes, Including Nickel Hydroxide](#), *Iran. J. Sci. Technol. A*, **42**(3): 1259-1268 (2018).
- [36] Kaviani S., Azizi S.N., Ghasemi S., [Preparation of a Novel Supported Electrode Comprising a Nickel \(II\) Hydroxide-modified Carbon Paste Electrode \(Ni\(OH\)<sub>2</sub>-X/CPE\) for the Electrocatalytic Oxidation of Formaldehyde](#), *Chinese J. Catal.*, **37**(1): 159-168 (2016).
- [37] Yu Y., Su W., Yuan M., Fu Y., Hu J., [Electrocatalytic Oxidation of Formaldehyde on Nickel Ion Implanted-Modified Indium Tin Oxide Electrode](#), *J. Power Sources*, **286**: 130-135 (2015).
- [38] Ojani R., Safshekan S., Raouf J.-B., [Silver Nanoparticle Decorated Poly \(2-aminodiphenylamine\) Modified Carbon Paste Electrode as a Simple and Efficient Electrocatalyst for Oxidation of Formaldehyde](#), *Chinese J. Catal.*, **35**(9): 1565-1570 (2014).
- [39] Geng J., Bi Y., Lu G., [Morphology-Dependent Activity of Silver Nanostructures Towards the Electro-Oxidation of Formaldehyde](#), *Electrochem. Commun.*, **11**(6): 1255-1258 (2009).