

# مطالعه الکتروشیمیایی فرایندهای انتقال بار و جرم در نانوپوسته‌های کبالت اکسید

حسین هلی\*<sup>+</sup>

فارس، دانشگاه آزاد اسلامی واحد علوم و تحقیقات فارس، گروه شیمی

حسین یادگاری

تهران، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، گروه شیمی

**چکیده:** در این مقاله یک روش ساده و مؤثر برای ساخت نانوپوسته‌های کبالت اکسید (II) ارائه می‌شود. مورفولوژی و ساختار شیمیایی نانوپوسته‌ها با روش‌های گوناگون شامل میکروسکپ‌های الکترونی (رویشی و عبوری)، پراش اشعه ایکس، میکروسکپی رویشی تونلی و روش‌های الکتروشیمیایی بررسی شد. مطالعه جامعی بر رفتار الکتروشیمیایی نانوپوسته‌ها در فصل مشترک با الکترولیت، فرایندهای انتقال بار و جرم (انتشار غیر خطی یون مقابل) در آنها و سینتیک و مکانیسم واکنش‌ها با استفاده از ولتامتری چرخه ای و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی انجام شد. ثابت‌های سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی، و ضریب انتشار یون مقابل در نانوپوسته‌ها در پتانسیل‌های گوناگون گزارش شد.

**واژه‌های کلیدی:** نانوپوسته، کبالت اکسید، انتشار غیرخطی، انتقال بار، اسپکتروسکوپی امپدانس.

**KEY WORDS:** Nanoflake, Cobalt oxide, Non-linear diffusion, Charge transfer, Impedance spectroscopy.

## مقدمه

در این حال سطح با "فرشی" از گروه‌های OH [۷] که غلظت آنها به طبیعت اکسید و جهت‌گیری خاص کریستالی آن بستگی دارد، پوشیده می‌شود [۸]. لایه اول مولکول‌های آب جذب شده در سطح اکسید، باعث ایجاد تغییر در ساختار مولکولی آب مجاور و یا تشکیل ساختار جدید از طریق پیوندهای هیدروژنی می‌شود. اکسیدهای فلزی می‌توانند در دو حالت خشک و آبدار وجود داشته باشند. این دو حالت نسبت همانندی از فلز/اکسیژن دارند، ولی، میزان پروتون آنها متفاوت است. اگر اکسیدهای آبدار کلسینه<sup>(۱)</sup> شوند، اکسیدهای خشک به دست می‌آید [۹]. اکسیدهای آبدار نسبت

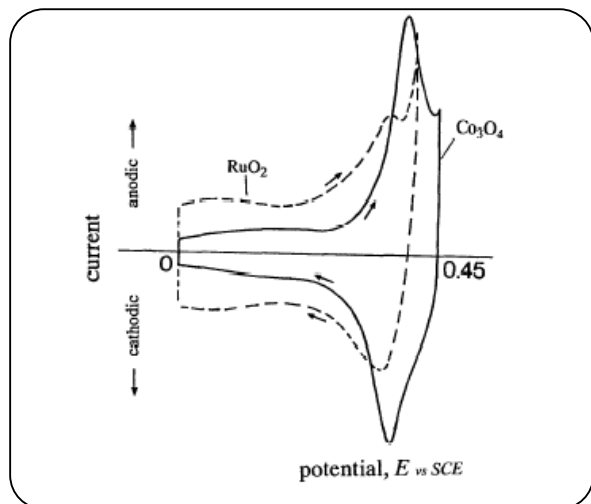
اکسیدهای فلزی از دیرباز در الکتروشیمی مورد توجه بوده و کاربردهای گسترده‌ای داشته‌اند. به عنوان مثال، از دیرباز منگنز دی اکسید به عنوان کاتد باتری‌ها [۱] و سرب دی اکسید به عنوان آنود واکنش‌های الکتروشیمیایی آلی [۲] به کار رفته‌اند. همچنین، این اکسیدها بعد از اختراع آندهای با اندازه‌های پایدار<sup>(۱)</sup> [۳] اهمیت ویژه‌ای در الکتروشیمی پیدا کرده‌اند. وقتی اکسیدهای فلزی در تماس با محلول‌های آبی قرار می‌گیرند، آنچه که در سطح آنها اتفاق می‌افتد، تفاوت چندانی با آنچه که هنگام جذب آب از فاز گاز در سطح اکسید صورت می‌گیرد، ندارد [۴-۶].

+E-mail: hheli7@yahoo.com

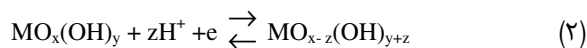
\*عهده دار مکاتبات

(۱) Dimensionally stable anodes (DSA)

(۲) Calcined



شکل ۱- ولتاموگرام چرخه‌ای نوعی برای دو اکسید فلزی در محیط قلیایی (۷).



پس بار سطحی به دست آمده از چنین طیف‌هایی متناسب با تعداد سایت‌های فعال سطح و بنابراین متناسب با سطح حقیقی اکسید خواهد بود [۱۲، ۱۳].

برای تهیه اکسیدهای فلزی در سطح، روش‌های گوناگونی وجود دارد که می‌توان به پاشش محلول یون فلز بر یک سطح و کلسینه کردن آن در گرمایی مشخص [۱۴]، روش سُل - ژل [۱۵]، هم‌رسوبی [۱۶]، جذب انتخابی لایه یونی واکنش [۱۷]، ترسیب از فاز مایع [۱۸] و روش‌های الکتروشیمیایی اشاره کرد. برتری‌های روش سنتز الکتروشیمیایی اکسیدها در سطح، شامل موارد زیر است [۱۹]:

- سنتز الکتروشیمیایی در نزدیک سطح و در درون دو لایه الکتریکی انجام می‌گیرد که یک گرادیان پتانسیل در حدود  $10^5 \text{ V cm}^{-1}$  دارد. در این شرایط فرآورده‌هایی به دست می‌آیند که در شرایط دیگر قابل دستیابی نیستند.

- فرآورده یا فرآورده‌های سنتز الکتروشیمیایی به صورت یک فیلم یا پوشش نازک در سطح الکتروود به دست می‌آیند

به پروتون نفوذپذیر<sup>(۱)</sup> هستند؛ درحالی که اکسیدهای خشک چنین خصلتی ندارند. بنابراین اکسیدهای آبدار می‌توانند هدایت پروتونی و همچنین نقص<sup>(۲)</sup> پروتونی داشته باشند [۱۰]. واکنش اصلی تشکیل نقص پروتونی در اکسیدها، بین مولکول‌های آب و تهی جای<sup>(۳)</sup> اکسیژن است. در صورتی که از نمادهای کروگر<sup>(۴)</sup> و وینک<sup>(۵)</sup> [۱۱] استفاده شوند، واکنش به صورت زیر نوشته می‌شود [۱۰]:



یعنی در طی فرایند آبدار شدن اکسید، دو گروه هیدروکسید با بار مثبت می‌توانند در مکان معمول اکسیژن در شبکه قرار گیرند. هدایت پروتونی اکسیدها می‌تواند با دو مکانیسم انجام شود: مکانیسم پرش پروتون که مکانیسم گروتوس<sup>(۶)</sup> هم نامیده می‌شود. در این مکانیسم پروتون بین یون‌های اکسیژن مجاور در شبکه پرش می‌کند؛ و مکانیسم دیگر مهاجرت یون هیدروکسید<sup>(۷)</sup> است که با نام مکانیسم حامل نیز خوانده می‌شود. این دو مکانیسم با روش اثر ایزوتوپی هیدروژن و دوتریم قابل تشخیص است. در مکانیسم اول اثر ایزوتوپی مشخصی دیده می‌شود، درحالی که در دومی این اثر به دلیل جرم زیاد اکسیژن وجود ندارد.

اگر پتانسیل الکتریکی یک اکسید (که به صورت یک الکتروود طراحی شده است) از طریق مدار خارجی در بازه پتانسیل پایداری حلال (پنجره پتانسیل ولتاموگرام)، تغییر داده شود، بسته به نوع اکسید، امکان تغییر حالت اکسایش آن وجود دارد. یعنی اگر اکسید دارای یون فلزی با اعداد اکسایش گوناگون باشد، در اثر اعمال پتانسیل، این عدد اکسایش در طی یک فرایند ردوکس تغییر می‌کند. حال اگر اعمال پتانسیل به صورت برنامه‌ای مشخص باشد و مثلاً یک ولتاموگرام چرخه‌ای رسم شود، آن ولتاموگرام به عنوان "طیف الکتروشیمیایی" آن اکسید شناخته خواهد شد. نمونه‌ای از این طیف‌های الکتروشیمیایی در شکل ۱ ارائه شده است. فرایندهای الکتروشیمیایی که در چنین ولتاموگرام‌هایی صورت می‌گیرد شامل واکنش ردوکس در سایت‌های فعال و سطحی اکسید به همراه تبادل پروتون با محلول است:

(۱) Permeable

(۲) Defect

(۳) Vacancy

(۴) Kroger

(۵) Vink

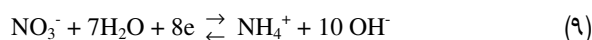
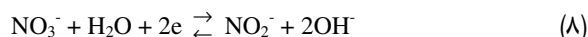
(۶) Grotthus

(۷) Hydroxyl-ion migration

(۸) Sol-gel

(۹) Selective ionic-layer absorption and reaction

- احیای آنیون نیترات:



انجام هر یک از این واکنش‌ها باعث افزایش pH محلول می‌شود. واکنش‌های (۸) و (۹) پتانسیل‌های مثبت‌تری نسبت به پتانسیل استاندارد بیشتر یون‌های فلزی دارند [۲۱] (به جز  $\text{Bi}^{3+}$ ،  $\text{Ag}^+$ ،  $\text{Cu}^{2+}$ ). بنابراین در بیشتر محلول‌های نیترات، در اثر اعمال پتانسیل منفی، احیای فلز صورت نمی‌گیرد. به عبارت دیگر یون‌های فلزی به صورت هیدروکسید در سطح الکتروود رسوب می‌کنند:



بهترین مثال برای انجام این رویداد، سنتز نیکل هیدروکسید با احیای محلول‌های آبی نیترات آن است [۲۴ - ۲۲] که از این روش برای تهیه کاتدهای نیکل هیدروکسید در باتری‌های نیکل - کادمیوم، نیکل - آهن، نیکل - روی و نیکل - هیدرید فلز استفاده می‌شود. نکته شایان گفتن آن است که فیلم‌های هیدروکسیدی که به این روش تهیه می‌شوند، شکستگی نداشته و چسبندگی بسیار خوبی به سطح الکتروود دارند، به گونه‌ای که تماس الکتریکی کاملی برقرار می‌کنند.

کبالت اکسید یکی از مواد جالب توجهی است که کاربردهای گسترده‌ای در باتری‌ها [۲۶، ۲۵]، ابرخازن‌ها [۲۷]، سل‌های خورشیدی [۲۸]، کاتالیست‌ها [۲۹]، پوشش‌های محافظ خوردگی [۳۰]، نانو ساختارهای مغناطیسی و مواد ذخیره کننده مغناطیسی [۳۱] و ابزارهای الکتروکرومی [۳۲] دارد. فیلم‌های کبالت اکسید هدایت الکتریکی بالایی داشته [۳۳] و ویژگی‌های الکتروکاتالیتیکی خوبی در واکنش‌های آزاد سازی اکسیژن و الکترواکسایش کربوهیدرات‌ها در محیط قلیایی نشان داده اند [۳۴، ۳۵]. یون‌های کبالت تثبیت شده روی سطح الکتروود، می‌توانند از یک سو تحت تأثیر میدان الکتریکی خارجی بین حالت‌های اکسایش گوناگون جهش کنند و از سوی دیگر اضافه ولتاژ اکسایش را کاهش دهند. به این ترتیب استفاده از اکسید این فلز برای اصلاح سطح الکتروودها بسیار مطلوب می‌باشد. اکسایش الکتروکاتالیتیکی الکل‌ها [۳۶]، هیدروکینون [۳۷]، هیدروژن پراکسید [۳۸]، آسپرین و استامینوفن [۳۹] و احیای اکسیژن [۴۰] روی الکتروودهای اصلاح شده با کبالت اکسید گزارش شده است.

که در صورت تنظیم دقیق مکان الکتروود کمکی، بستگی چندانی به شکل الکتروود کارگر پیدا نمی‌کند و می‌توان شرایطی را فراهم کرد تا پوشش یکنواختی در سطح الکتروود به دست آید.

- سنتز الکتروشیمیایی در دماهای پایین و در زیر نقطه جوش محلول صورت می‌گیرد.

- می‌توان سینتیک واکنش را از روش جریان، و ترمودینامیک آن را با پتانسیل کنترل کرد.

- با کنترل دقیق پتانسیل الکتروود، می‌توان چگونگی فرایندهای اکسایش و احیا را به صورت پیوسته تعیین کرد.

- ترکیب شیمیایی ماده سنتز شده را می‌توان از روش کنترل متغیرهای الکتروولیت تغییر داد.

- شرایط آزمایش به نسبت ساده و دستگاه‌های مورد نیاز به نسبت ارزان قیمت و در دسترس هستند.

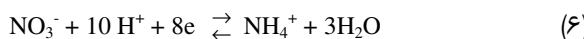
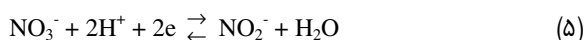
از عیب‌های روش سنتز الکتروشیمیایی می‌توان به این نکته اشاره کرد که چون سنتز در دمای پایین انجام می‌گیرد، به طور معمول موادی به دست می‌آیند که نظم ساختاری خوبی ندارند. همچنین سنتز به این روش، تنها در سطح مواد هادی الکتروسیسته امکان پذیر است.

یکی از روش‌های سنتز الکتروشیمیایی اکسید، تولید باز است. در این مورد، در صورتی که در محلول دارای یک یون فلز (به طور عمده واسطه)، به یک کاتد بی اثر (یعنی کاتدی که با یون فلزی واکنش ندهد) پتانسیل منفی اعمال شود و آن یون فلزی الکتروفعال<sup>(۱)</sup> باشد، پوششی از فلز در سطح کاتد ایجاد خواهد شد. اما بسته به پتانسیل احیا، نوع آنیون موجود در محلول و pH آن، واکنش‌های دیگری نیز شاید اتفاق بیافتند [۲۰]:

- واکنش‌هایی که  $\text{H}^+$  را مصرف می‌کنند:



که  $\text{H}_{\text{ads}}$  هیدروژن جذب شده در سطح و  $\text{H}_{\text{abs}}$  هیدروژن جذب شده در درون توده کاتد است.



- الکتروولیز آب:



(۱) Electroreactant

صفحه پلاتین بود. الکتروکد کارگر قبل از آزمایش با نانوپوسته‌های کبالت اکسید (II) پوشیده می‌شد. سطح هندسی این الکتروکد برابر  $0.314 \text{ cm}^2$  بود.

ساختار و مرفولوژی اکسید ترسیب شده در سطح توسط روش‌های مختلف میکروسکوپی الکترونی مطالعه شد. میکروسکوپی الکترونی روبشی (SEM) توسط یک دستگاه Tescan Vega II HiVac که مجهز به امکان تجزیه عنصری اشعه ایکس (EDX)<sup>(۴)</sup> بود، انجام شد. برای تحلیل عکس‌های میکروسکوپ الکترونی و اندازه‌گیری اندازه‌ها در این عکس‌ها، از نرم افزار Microstructure Measurement استفاده شد. میکروسکوپی الکترونی عبوری (TEM) توسط یک دستگاه مدل CEM 902A ZEISS با ولتاژ ۸۰kV ثبت شد. به منظور تهیه نمونه برای میکروسکوپ الکترونی عبوری، کبالت اکسید تشکیل شده در سطح، توسط یک تیغه تیز و ظریف از سطح پلاتین تراشیده شده و سپس در اتانول پخش شد. قطره‌ای دارای ذره‌های پخش شده در اتانول، روی توری (مش ۴۰۰) پوشیده شده با کربن قرار گرفت و اجازه داده شد تا حلال تبخیر شود.

میکروسکوپی روبشی تونلی (STM) در هوا و با جریان ثابت با یک دستگاه NAMA-STM مدل SS2 انجام شد. جریان تونلی نوعی و ولتاژ اعمالی به ترتیب  $0.5 \text{ nA}$  و  $1-2 \text{ V}$  بوده و سرعت روبش  $2 \text{ Hz}$  بود. کلیه میکروسکوپی‌های الکترونی به صورت خارج از محل انجام شد.

مطالعه‌های پراش اشعه ایکس (XRD) با یک دستگاه Philips X'Pert انجام شد که در آن از تابش  $\text{Cu K}\alpha$  با ولتاژ  $40 \text{ kV}$  و جریان  $30 \text{ mA}$  استفاده شد. میزان زاویه روبش شده ( $2\theta$ )  $10^\circ$  تا  $90^\circ$  بود.

#### تهیه الکتروکد پلاتین پوشیده شده با نانوپوسته‌های کبالت اکسید (II)

قبل از استفاده، سطح دیسک پلاتین توسط پودر آلومینای  $50 \text{ nm}$  نانومتری روی یک صفحه سایش، صیقلی شد. به عنوان روان کننده، از گلیسرین استفاده شد. سپس الکتروکد در حمام فراصوت در مخلوط آب/استون  $1/1$  قرار گرفته و به مدت  $5 \text{ min}$  سونیکه<sup>(۵)</sup> شد. پس از آن، الکتروکد در محلول نیتریک اسید  $1:1$  به مدت چند دقیقه قرار گرفت. بدین ترتیب سطح الکتروکد از آلودگی‌های گوناگون پاک شد سپس الکتروکد در محلول سولفوریک اسید  $1 \text{ M}$  قرار گرفته

تاکنون مطالعه‌های زیادی برای فهم گسترش<sup>(۱)</sup> گونه‌های باردار در بافت‌های جامد یونی انجام شده است [۴۱،۴۲]. یک ماده جامد یونی که دارای سایت‌های ردوکس بوده و در تماس با یک الکترولیت مایع قرار دارد، به سان یک الکترولیت دوتایی است که انتقال بار، بین سایت‌های ردوکس ماده جامد انجام می‌شود. برای جبران بار ایجاد شده در طی وقوع فرایند ردوکس، یون‌هایی از فاصله‌های دور در الکترولیت به درون جامد وارد می‌شوند. از دیدگاه دیگر، در جامد یونی هر دو گونه باردار الکترون و یون جابه‌جا می‌شوند. بسته به شرایط (مانند نوع جامد، غلظت و ماهیت سایت‌های ردوکس، تحرک و در دسترس بودن یون‌ها)، فرایند کلی گسترش بار در این جامدها با پدیده‌های گوناگونی مانند سرعت تبادل الکترون، سرعت مهاجرت یون‌ها و تشکیل زوج یون کنترل می‌شود [۴۳،۴۴].

در این پژوهش فرایندهای انتقال بار و جرم در نانوپوسته‌های کبالت اکسید با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی مطالعه شده است.

### بخش تجربی

#### مواد شیمیایی

کلیه مواد شیمیایی شامل کبالت نیترات ۶ آب  $(\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$  و سدیم هیدروکسید از شرکت مرک<sup>(۲)</sup> تهیه شد. کلیه محلول‌ها با آب دو بار تقطیر ساخته شد.

#### تجهیزات

اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی در یک سل سه الکترودی دارای سود  $100 \text{ mM}$  به عنوان الکترولیت حامل انجام شد. از یک پتانسیواستات/گالوانواستات اتولب<sup>(۳)</sup> و نرم افزارهای GPES و FRA استفاده شد. داده‌های ولتامتری چرخه‌ای توسط یک تولیدکننده روبش آنالوگ ثبت شد که به یک مبدل سریع سیگنال مجهز بود. در اندازه‌گیری‌های امپدانس الکتروشیمیایی، فرکانس در بازه  $100 \text{ kHz}$  تا  $25 \text{ mHz}$  روبش شد و دامنه موج سینوسی  $10 \text{ mV}$  و زمان تعادل  $5 \text{ s}$  بود. برای تحلیل نمودارهای نایکویست از نرم‌افزار Zview استفاده شد. الکتروکد کمی یک صفحه پلاتینی، الکتروکد مرجع یک الکتروکد دو جداره  $\text{Ag}/\text{AgCl}$  با الکترولیت  $\text{KCl}$  اشباع و الکتروکد کارگر یک الکتروکد

(۱) Propagation

(۲) Merck

(۳) Autolab

(۴) Energy dispersive X-ray analysis

(۵) Sonicate

کیالت اکسید است که منجر به تضعیف شدت پیک‌های مربوط به انعکاس‌های (۰۰۱) می‌شود. از طرف دیگر، پهنای به نسبت زیاد پیک‌های دیده شده، مربوط به اثر نانو ساختاری ترکیب است. در مجموع نتیجه‌های پراش پرتو اکس، وجود ریزساختاری از کیالت اکسید را نشان می‌دهد که این نتیجه‌ها در ادامه توسط نتیجه‌های به دست آمده از میکروسکوپی الکترونی، به طور قوی تأیید می‌شود.

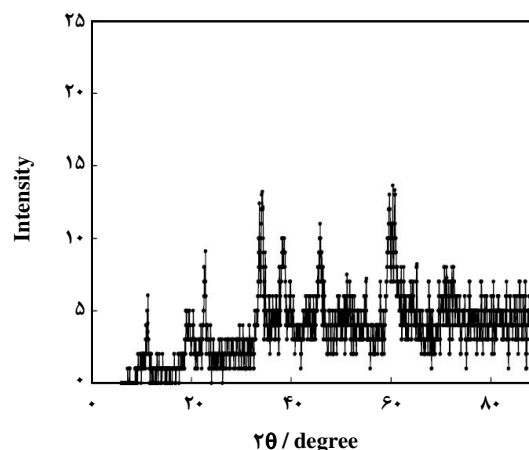
### مورفولوژی سطح

به منظور بررسی مورفولوژی و ساختار کیالت اکسید رسوب کرده در سطح، روش‌های میکروسکوپی گوناگون به کار گرفته شد. شکل ۲ تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح پلاتین (A) و سطح پلاتین پوشیده شده با نانوپوسته‌های کیالت اکسید (II) را با دو بزرگنمایی مختلف از بالا نشان می‌دهد (B,C). تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح پلاتین پوشیده شده با نانوپوسته‌های کیالت اکسید (II) از کنار نیز در این شکل (D) نشان داده شده است. پلاتین برهنه یک سطح صاف و هموار دارد و پوسته‌های نازک کیالت اکسید در کل سطح پلاتین به صورت عمودی و در هم رفته دید می‌شوند. بر اساس این شکل و استفاده از نرم افزار Microstructure Measurement، طول نانوپوسته‌ها حدود ۸۰۰ nm و ضخامت آنها ۲۰ nm برآورد می‌شود.

شکل ۳ طیف EDX به دست آمده از نانوپوسته‌ها را نشان می‌دهد. در این طیف، پیک‌های اصلی مربوط به اکسیژن و کیالت است. البته پیکی مربوط به پلاتین نیز دیده می‌شود که ناشی از سطح زیرین نانوپوسته‌ها (الکترو پلاتین) است. طیف EDX نشان می‌دهد که کیالت اکسید (II) ترسیب شده خالص می‌باشد. البته شایان گفتن است که اگر چه به لحاظ کیفی حضور عنصرها را می‌توان در طیف EDX مشخص کرد، اما تجزیه کمی، به ویژه در مورد عناصر سبکی مثل اکسیژن با دقت امکان پذیر نیست.

شکل ۴ عکس میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانوپوسته‌های کیالت اکسید (II) را نشان می‌دهد. نانوپوسته‌های کیالت اکسید با ضخامت ۲۰ nm دیده می‌شوند.

برای بررسی ساختار سطح، تصاویر STM در یک مساحت  $4242 \times 3850$  ثبت شد که در شکل ۷ نشان داده شده است. در هر دو عکس دو و سه بعدی STM نانوپوسته‌های کیالت اکسید (II) با ضخامت کمتر از ۳۰ nm دیده می‌شوند. میانگین فاصله بین دو پوسته نیز حدود ۵۰ nm است.



شکل ۱- نمودار پراش اشعه اکس نانوپوسته‌های کیالت اکسید (II).

و به آن، در بازه ۲۵۰ تا ۱۷۵۰ mV با سرعت ۵۰ mV/s و به تعداد ۲۰ چرخه، در رژیم ولتاژتری چرخه ای پتانسیل اعمال شد. این کار باعث صیقلی شدن الکتروشیمیایی سطح پلاتین می‌شود. سپس، الکترو به طور کامل شسته و برای پوشش دادن استفاده شد. برای پوشش سطح پلاتین با کیالت اکسید (II)، به الکترو پلاتین در محلول کیالت نیترات (II) ۱۰۰ mM (محلول سنتز) به مدت ۱۵ s، پتانسیل ۱۰۰۰ mV اعمال شد. به این ترتیب سطح الکترو پلاتین با نانوپوسته‌های کیالت اکسید (II) پوشیده می‌شود. کلیه اندازه‌گیری‌ها در دمای اتاق انجام شد.

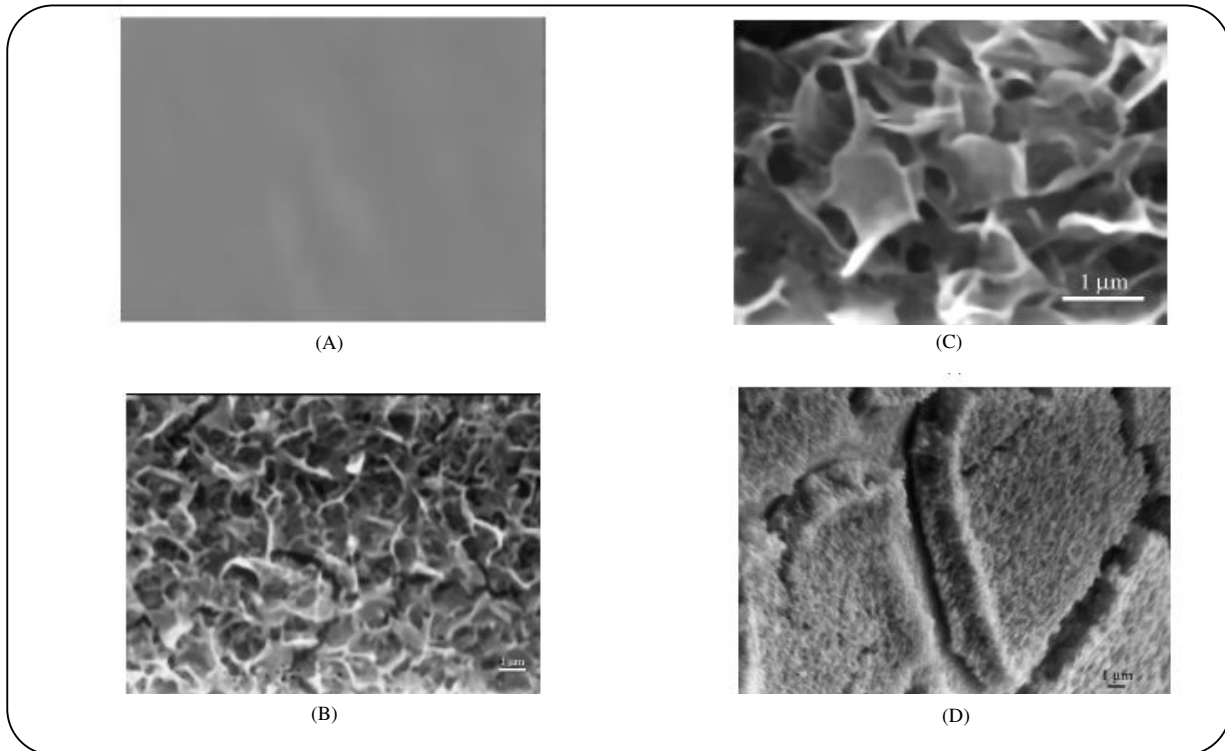
### نتیجه‌ها و بحث

#### تجزیه پراش اشعه اکس

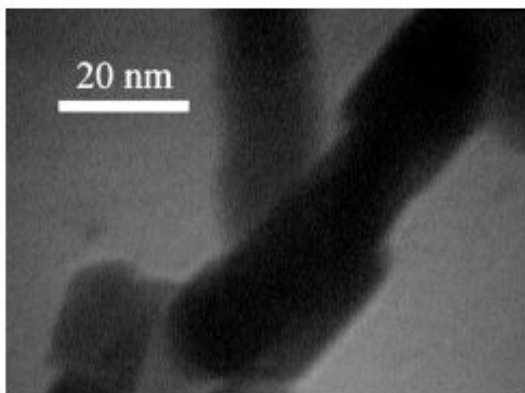
شکل ۱ نمودار پراش اشعه اکس برای نانوپوسته‌های کیالت اکسید (II) را نشان می‌دهد. نانوپوسته‌ها به صورت پلی کریستال با پیک‌هایی واقع در  $2\theta$  ی ۱۱، ۲۳، ۳۴، ۳۵، ۳۹، ۴۶، ۶۰ و ۶۱ هستند که این پیک‌ها متناظر با اندیس‌های میلر به صورت (۰ ۰ ۳)، (۰ ۰ ۶)، (۰ ۰ ۰)، (۱ ۰ ۰)، (۱ ۰ ۲)، (۱ ۰ ۵)، (۱ ۰ ۸)، (۱ ۱ ۰) و (۱ ۱ ۳) می‌باشند [۴۵]. پیک‌های دیده شده در  $2\theta$  ی ۱۱ و ۲۳، مربوط به انعکاس‌های چندگانه<sup>(۱)</sup> از صفحه‌های اصلی<sup>(۲)</sup> ساختار لایه‌ای کیالت اکسید هستند که به صورت اندیس‌های (۰ ۰ ۱) نمایش داده می‌شوند. شدت این پیک‌ها در مقایسه با پیک‌های دیگر به نسبت ضعیف است. این واقعیت، نشان دهنده‌ی وجود نانورقه‌هایی در راستای صفحه‌های اصلی ساختار لایه‌ای

(۱) Multiple reflection

(۲) Basal plane



شکل ۲- عکس های میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح پلاتین (A) و سطح پلاتین پوشیده شده با نانوپوسته های کبالت اکسید (II) با دو بزرگنمایی مختلف از بالا (B,C). عکس میکروسکوپی الکترونی روبشی سطح پلاتین پوشیده شده با نانوپوسته های کبالت اکسید (II) از کنار (D).



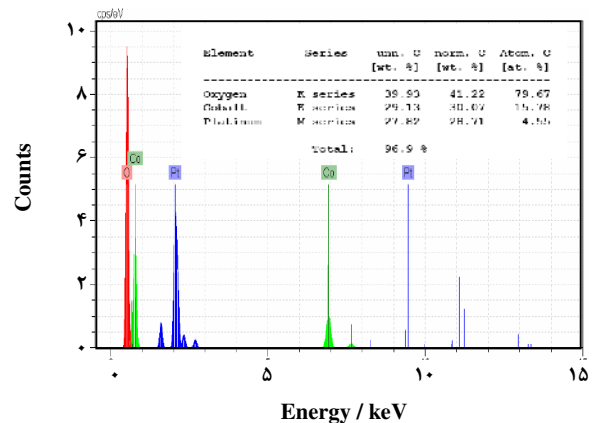
شکل ۴- عکس میکروسکوپ الکترونی عبوری نانوپوسته های کبالت اکسید (II).

نانوپوسته های کبالت اکسید دیده شود (بخش های بعدی را ببینید).

### ولتاژمتری چرخه ای

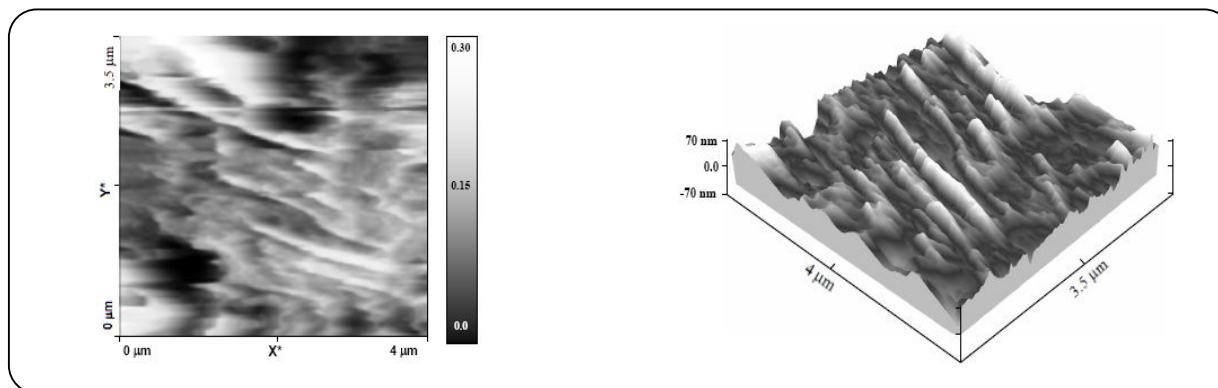
شکل ۸ ولتاموگرام چرخه ای به دست آمده با الکتروود کار پلاتین

(۱) Aspect ratio



شکل ۳- طیف EDX نانوپوسته های کبالت اکسید (II).

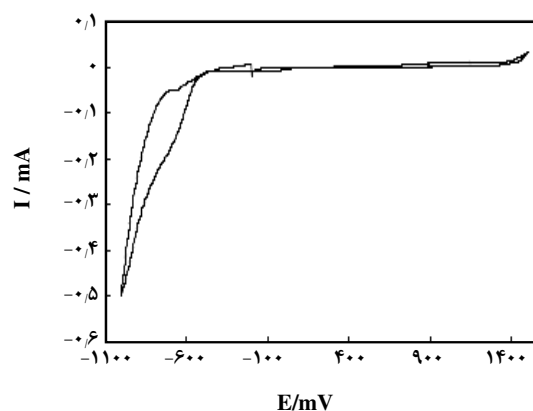
مورفولوژی دیده شده در سطح با روش های گوناگون میکروسکوپی، نشان دهنده "نسبت جنبه"<sup>(۱)</sup> بسیار زیاد است که موجب می شود تا سطح مؤثر، بسیار افزایش یابد. این ویژگی باعث خواهد شد تا فعالیت الکتروکاتالیتیکی بسیار زیادی از



شکل ۷ - توپولوژی STM از سطح پلاتین پوشیده شده با نانوپوسته‌های کبالت اکسید (II).

pH محیط، غلظت یون فلزی، دما و وجود عوامل کمپلکس کننده پارامترهایی هستند که مورفولوژی رسوب ایجاد شده به این روش را کنترل و تعیین می‌کنند.

ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروکود پوشیده شده با نانوپوسته‌های کبالت اکسید (II) که در محلول سدیم هیدروکسید ۱۰۰ mM ثبت شده است، در شکل ۹ ارایه شده است. بازه‌ی روبش پتانسیل ۲۵۰ mV و ۷۰۰ mV و سرعت روبش پتانسیل ۵۰ mV/s می‌باشد. در طی روبش پتانسیل به سمت مقادیرهای مثبت، دو پیک اکسایش با پتانسیل پیک ۳۵۰ mV (I'a) و ۶۲۰ mV (IIa) دیده می‌شوند. پیک‌های احیایی نیز در روبش پتانسیل به سمت منفی با پتانسیل پیک ۱۱۳ mV (Ic) و ۵۲۰ mV (IIc) دیده می‌شوند. در ولتاموگرام، پیک I'a تیز تر بوده و بار متناظر با آن ۱۸٪ بیشتر از پیک Ic است. این پیک می‌تواند، درحقیقت، دو پیک همپوشانی کرده باشد. شکل ۹ ولتاموگرام مشتقی ولتاموگرام اصلی (مشتق جریان نسبت به زمان بر حسب پتانسیل) را نیز نشان می‌دهد. در ولتاموگرام مشتقی، یک پیک پهن در پتانسیل پیک I'a دیده می‌شود. این پیک پهن نشان می‌دهد که پیک I'a در حقیقت از دو پیک تشکیل شده است (که آن‌ها را با Ia و Ia1، به ترتیب در پتانسیل منفی تر و مثبت تر نام می‌نهیم). ظهور سه پیک در ولتاموگرام الکترودهای کبالت اکسید، پیش‌تر نیز گزارش شده است [۳۹، ۴۰، ۴۶]. رفتار الکتروشیمیایی اکسیدهای کبالت به نسبت پیچیده بوده و گونه‌های گوناگونی در طی فرایندهای ردوکس این اکسیدها به یکدیگر تبدیل می‌شوند، یا به وجود می‌آیند: کبالت اکسید مختلط II و III یا کبالت کبالتیت، (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)، کبالت اکسید (II) (CoO)، کبالت اکسید (III) (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، کبالت هیدروکسید II (Co(OH)<sub>2</sub>)، کبالت اکسی هیدروکسید (CoOOH)

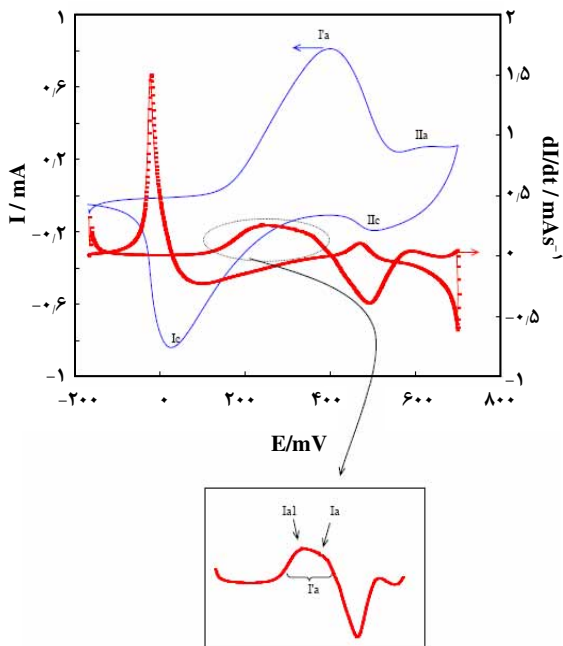


شکل ۸ - ولتاموگرام چرخه‌ای به دست آمده با الکتروکود پلاتینی در محلول سدیم هیدروکسید ۱۰۰ mM.

در محلول سنتز را نشان می‌دهد. در ولتاموگرام، یک پیک کاتدی در حد منفی پتانسیل و قبل از حد کاتدی دیواره حلال دیده می‌شود. این پیک، نشان دهنده‌ی احیای فلز است. در پتانسیل‌های منفی‌تر (مانند ۱۰۰۰ mV) آزاد شدن هیدروژن رخ می‌دهد. نتیجه جانبی این واکنش، قلیایی شدن محیط اطراف الکتروکود است:



به طور دقیق این قلیایی شدن محلی در سطح الکتروکود است که باعث می‌شود یون‌های کبالت موجود در محلول در کنار الکتروکود به صورت کبالت هیدروکسید رسوب کنند. بنابراین اعمال پتانسیل‌های به شدت منفی به محلول خنثی یون‌های فلزهای واسطه، نه تنها منجر به احیای آنها به فلز نمی‌شود، بلکه باعث می‌شود که محیط اطراف الکتروکود (کاتد) به شدت قلیایی شده و شرایط رسوب کردن هیدروکسیدهای فلزی ایجاد شود. میزان پتانسیل اعمالی،



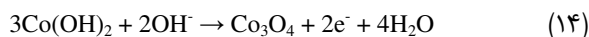
شکل ۹- ولتاموگرام چرخه ای و فرم مشتقی این ولتاموگرام برای الکتروُد پوشیده شده با نانوپوسته های کبالت اکسید (II) در محلول سدیم هیدروکسید ۱۰۰ mM با سرعت روبش ۵۰ mV/s.

ولتاموگرامهای چرخه ای الکتروُد پوشیده شده با نانوپوسته های کبالت اکسید در الکتروولیت حامل که در سرعت های روبش گوناگون ثبت شده اند، در شکل ۱۱ ارایه شده است. سرعت روبش پتانسیل در بازه بزرگی مانند ۲ تا ۹۰۰ mV/s تغییر داده شده است. بر اساس ولتاموگرام های ثبت شده در سرعت های روبش کم، پتانسیل های فرمال ۱۷۰ و ۵۰۰ mV برای فرایندهای ردوکس I و II به دست می آید. میزان جدایی پتانسیل پیک های آندی و کاتدی نیز برای این دو فرایند به ترتیب برابر ۵۹ و ۲۴ mV (در سرعت روبش ۵ mV/s) به دست می آید. جدایی پیک های آندی و کاتدی برای هر دو زوج ردوکس بیشتر از مقدار نظری آن (صفر) است. این نشان دهنده وجود یک محدودیت در فرایند انتقال بار این دو زوج ردوکس است. این محدودیت می تواند ناشی از برهم کنش یون های الکتروولیت و فیلم کبالت اکسید (II)، برهم کنش متقابل گونه های ردوکس موجود در سطح الکتروُد، وجود فاکتورهای الکتروستاتیک، جفت شدن فرایندهای انتشار و مهاجرت در توده نانوپوسته ها و/ یا وجود سایت های غیر هم ارز باشد. به علاوه، میانگین مقدار پهنای پیک در نیم ارتفاع برای پیک Ia

و کبالت دی اکسید (CoO<sub>۲</sub>)، کلیه این اکسیدها، شکل های کریستالوگرافی گوناگونی نیز دارند [۴۰،۴۶،۴۷]. همچنین حالت شیمیایی و فیزیکی گونه های کبالت ایجاد شده به شدت به اثرهای آب پوش شدن بستگی دارد، زیرا که آب پوش شدن، تأثیر شایانی بر مقادیر انرژی گیبس فرایندهای ردوکس دارد [۴۰]. در مورد پیک Ia<sub>۱</sub> نیز هماهنگی و اتحاد نظری در مراجع وجود ندارد: برخی آن را مربوط به جذب سطحی گونه های اکسیژن دار مثل اکسیژن، آب یا یون های هیدروکسید در سطح کبالت اکسید می دانند [۴۷،۴۸]. این فرایندها بر اساس واکنش های زیر صورت می گیرند:

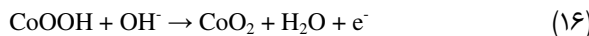


برخی دیگر پیک I'a را به صورت یک پیک تک دیده اند [۴۶] و در گزارش برخی دیگر، پیک کاتدی نیز برای آن در ولتاموگرام وجود داشته است [۳۹،۴۰]. در این مورد اخیر، این پیک که قبل از پیک Ia/Ic واقع بوده است، به اکسایش گونه های Co(II) بر طبق واکنش زیر ربط داده شده است:



در برخی مقاله های دیگر نیز پیک Ia<sub>۱</sub> به صورت یک پیک مجزا و مشخص (بدون همپوشانی با پیک های مجاور) دیده و گزارش شده است [۳۹،۴۰،۴۶،۴۷]. در برخی مقاله ها، این پیک اصلاً گزارش (دیده) نشده است [۴۹]. در این مطالعه این پیک به شدت همپوشانی کرده با پیک Ia دیده شده است و به نظر می رسد که ارتباط دادن آن به گونه های دارای اکسیژن که جذب سطحی شده اند، منطقی تر به نظر می رسد. به نظر می رسد که ظهور این پیک و پتانسیل آن به شدت به ترکیب اکسید، چگونگی سنتز آن و سپس حدود پتانسیل روبش شده در ولتاموگرام بستگی داشته باشد.

فرایندهای ردوکس I و II در ولتاموگرام شکل ۹، پتانسیل فرمالی به ترتیب برابر ۱۷۰ و ۵۰۰ mV دارند. این پتانسیل ها از ولتاموگرام های ثبت شده در سرعت کم روبش پتانسیل (قسمت های بعدی) به دست آمده است. فرایندهای ردوکس I و II که در فاز جامد در سطح الکتروُد رخ می دهد به صورت زیر است [۴۰،۴۶،۴۷]:





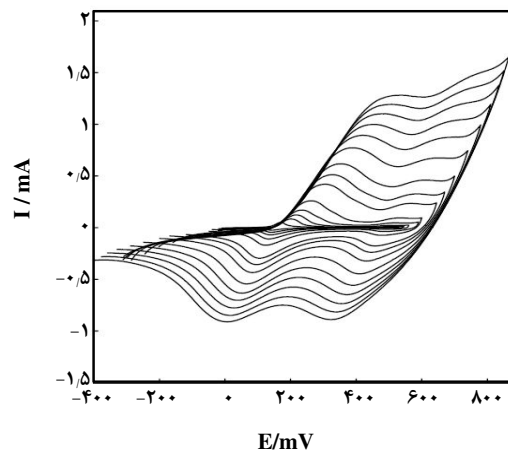
که

$$S=(RT/F)(k_s/\nu), Y=RT/\alpha_s nF, X=RT/(1-\alpha_s)nF$$

$E_{p,c}$  و  $E_{p,a}$  پتانسیل پیک‌های آندی و کاتدی،  $\alpha_s$  و  $k_s$  ضریب انتقال الکترون و ثابت سرعت انتقال الکترون و  $\nu$  سرعت روبش پتانسیل است. با استفاده از این معادله‌ها،  $\alpha_s$  و  $k_s$  را می‌توان به دست آورد. شکل ۱۲ تغییرهای  $(E_p - E^{\circ})$  را نسبت به لگاریتم سرعت روبش پتانسیل برای زوج‌های I و II نشان می‌دهد. می‌توان دید که در سرعت‌های روبش بیشتر از  $100 \text{ mV/s}$ ، مقدار  $E_p - E^{\circ}$  بر اساس معادله لویرن، به لگاریتم سرعت روبش پتانسیل وابسته است. با استفاده از نمودارهای ارایه شده در شکل ۱۲ و معادله‌های (۱۷) تا (۱۹)، مقدار  $\alpha_s$  برای زوج  $\text{Co(II)/Co(III)}$  برابر  $0.31$  و برای زوج  $\text{Co(III)/Co(IV)}$  برابر  $0.35$  به دست آمد. همچنین مقدار  $k_s$  برای زوج  $\text{Co(II)/Co(III)}$  برابر  $0.6 \text{ s}^{-1}$  و برای زوج  $\text{Co(III)/Co(IV)}$  برابر  $0.99 \text{ s}^{-1}$  به دست آمد. مقادیرهای  $k_s$  به دست آمده در این مطالعه بزرگتر از مقادیرهای گزارش شده برای نانوذرات کبالت اکسید (II) است [۳۹]. این امر نشان دهنده واکنش پذیری بیشتر کبالت اکسید با ساختار نانوپوسته است. کلیه پارامترهای سینتیکی به دست آمده در جدول ۱ خلاصه شده است. در ولتاموگرام‌های ارایه شده در شکل ۱۱، جریان پیک‌های آندی زوج‌های I و II در سرعت‌های روبش کم ( $2$  تا  $80 \text{ mV/s}$ ) برای زوج  $\text{Co(II)/Co(III)}$  و  $2$  تا  $100 \text{ mV/s}$  برای زوج  $\text{Co(III)/Co(IV)}$  به صورت خطی به سرعت روبش پتانسیل وابسته است (شکل ۱۳). این وابستگی نشان دهنده آن است که فرایندهای ردوکس این دو زوج در سرعت‌های روبش کم، در کنترل انتقال الکترون است. از شیب این نمودارها و با استفاده از معادله زیر [۵۴]:

$$I_p = (n^2 F^2 / 4RT) \nu A \Gamma^* \quad (20)$$

که در این معادله  $I_p$  جریان پیک،  $A$  سطح الکتروود و  $\Gamma^*$  پوشش سطح گونه‌های ردوکس است، و با استفاده از میانگین جریان‌های پیک‌های آندی و کاتدی، میزان پوشش سطح برای زوج  $\text{Co(II)/Co(III)}$  برابر  $1.05 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^2$  و برای زوج  $\text{Co(III)/Co(IV)}$  برابر با  $7.04 \times 10^{-8} \text{ mol/cm}^2$  به دست می‌آید. این مقادیر در جدول ۱ نیز ارایه شده‌اند. تفاوت دیده شده در دو مقدار  $\Gamma^*$  برای دو زوج ردوکس را می‌توان به محدودیت تبدیل گونه‌های ردوکس به یکدیگر و یا مقاومت تبدیل گونه‌های لایه‌های زیرین به یکدیگر نسبت داد.



شکل ۱۱- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود پوشیده شده با نانوپوسته‌های کبالت اکسید در الکترولیت حامل که در سرعت‌های روبش مختلف، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۲۰، ۱۴۰، ۱۶۰، ۱۸۰، ۲۰۰، ۲۵۰، ۳۰۰، ۳۵۰، ۴۰۰، ۴۵۰، ۵۰۰، ۶۰۰، ۷۰۰، ۸۰۰ و  $900 \text{ mV/s}$ .

برابر  $66 \text{ mV}$  است. این مقدار کمتر از مقدار نظری آن ( $90 \text{ mV}$ ) است [۵۰]. این مطلب را می‌توان به برهمکنش‌های جاذبه‌ای بین سایت‌های سطح الکتروود ربط داد [۵۱، ۵۲]. از طرف دیگر، پهنای در نیمه ارتفاع برای پیک IIa برابر  $126 \text{ mV}$  است که بیشتر از مقدار نظری است. بنابراین گونه‌های ردوکس درگیر در واکنش ردوکس II، در سطح برهمکنش‌های دافعه‌ای دارند. سینتیک انتقال بار در فصل مشترک الکتروود پوشیده شده با نانوپوسته‌های کبالت اکسید/الکتروود را که شامل فرایندهای ردوکس درون نانوپوسته‌ها و نیز ورود/خروج یون‌های الکترولیت به درون آنها است را می‌توان با ولتاموگرام‌های چرخه‌ای که در سرعت‌های روبش گوناگون ثبت شده‌اند، بررسی کرد. لویرن<sup>(۱)</sup> معادله‌ای را استخراج کرد که با استفاده از آن می‌توان پارامترهای سینتیکی الکتروودهای اصلاح شده را به دست آورد [۵۳]. در شرایطی که اختلاف پتانسیل پیک‌های آندی و کاتدی بیشتر از  $200/n \text{ mV}$  باشد:

$$E_{pa} = E^{\circ} + P \ln [(1 - \alpha_s)/S] \quad (17)$$

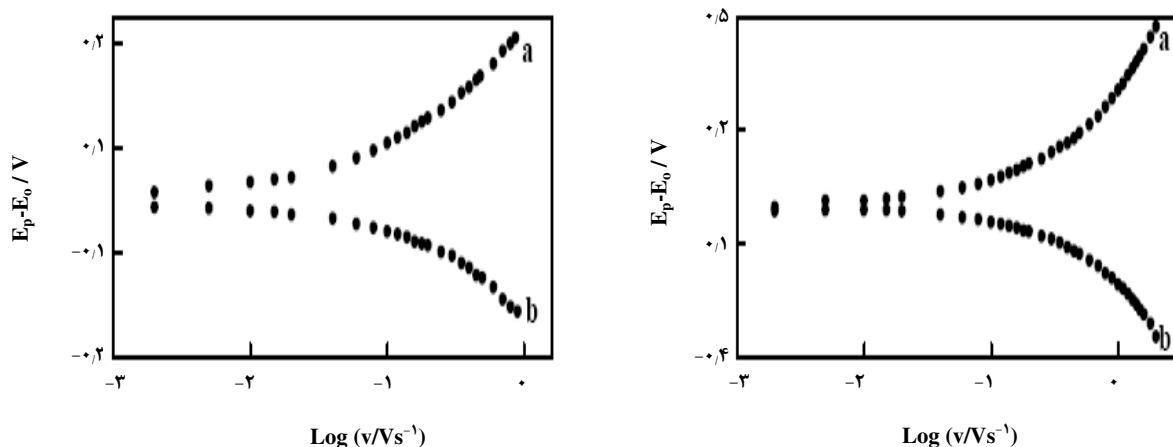
$$E_{pc} = E^{\circ} + Q \ln [\alpha_s/S] \quad (18)$$

$$\ln k_s = \alpha_s \ln (1 - \alpha_s) + (1 - \alpha_s) \ln \alpha_s - \ln \alpha_s - \ln (RT/nFv) - \alpha_s (1 - \alpha_s) nF\Delta E_p / RT \quad (19)$$

(۱) Laviron

جدول ۱- پارامترهای سینتیکی در طی فرایندهای ردوکس نانوپوسته‌های کبات اکسید.

مرجع	$\Gamma^* \times 10^{-4} / \text{mol cm}^{-2}$	$k/s^{-1}$	$\alpha_s$	انتقال ردوکس
این پژوهش	۱۰/۵	۰/۶۰	۰/۳۱	Co(II)/Co(III)
[۳۹]	۰/۳۳۶	۰/۲۲	۰/۳	Co(III)/Co(IV)
این پژوهش	۷/۰۴	۰/۹۹	۰/۳۵	Co(III)/Co(IV)

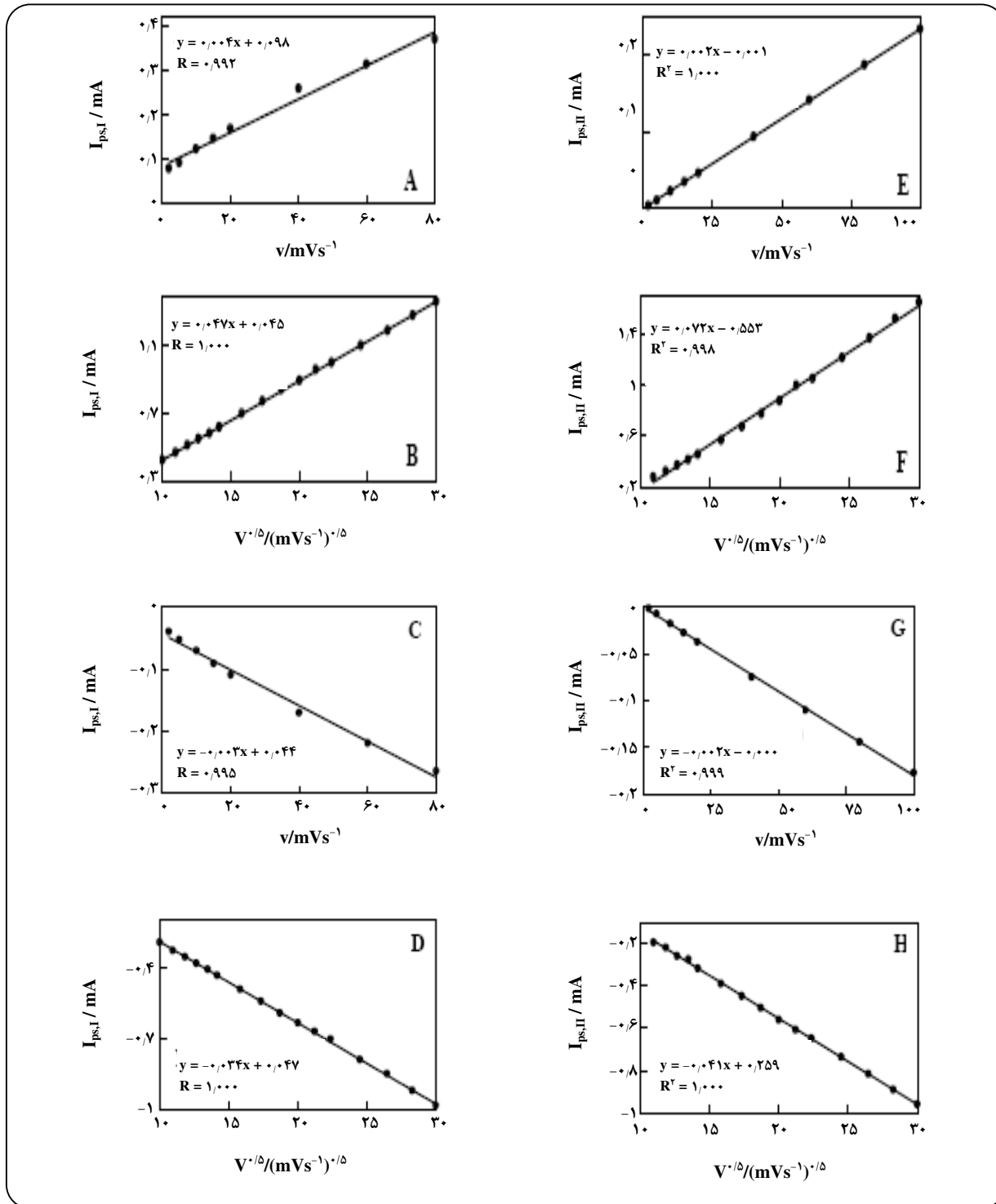
شکل ۱۲- تغییرهای ( $E_p - E_0$ ) با لگاریتم سرعت روبش پتانسیل برای زوج‌های I (سمت چپ) و II (سمت راست).

به مقدارهای کمتر از حدود ۱۱/۴، پیک‌های زوج Co(III)/Co(IV) به خارج از پنجره پتانسیل ولتاموگرام جابه‌جا می‌شوند و جریان آنها به شدت افت می‌کند. این رفتار علاوه بر اینکه ناشی از وابستگی پتانسیل سامانه ردوکس گونه‌های کبات به pH است، ناشی از انحلال نانوپوسته‌های کبات اکسید در محیط‌های اسیدی‌تر نیز می‌باشد. تغییرهای پتانسیل پیک آندی زوج Co(II)/Co(III) با pH در شکل ۱۴ ارایه شده است. شیب تغییرهای پتانسیل با pH برابر  $60 \text{ mV/decade}$  می‌باشد که نشان‌دهنده یک پروتونی - یک الکترونی بودن این فرایند ردوکس است.

به منظور بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی نانوپوسته‌ها، اکسایش الکتروشیمیایی آسکوربیک اسید، گلوکز و متانول روی نانوپوسته‌ها با استفاده از ولتامتری چرخه ای بررسی شد. شکل ۱۵A ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول ۵ mM از مواد مذکور را با استفاده از الکتروده اصلاح نشده (الکتروده پلاتین) نشان می‌دهد. در ولتاموگرام‌های متانول و گلوکز، یک سیگنال اکسایش ضعیف به صورت پیک پهن ظاهر می‌شود. آسکوربیک اسید یک پیک آندی با پتانسیل  $550 \text{ mV}$  را نشان می‌دهد. شکل ۱۵B

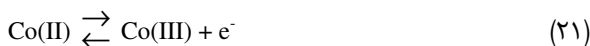
در بازه سرعت‌های روبش زیاد پتانسیل ( $100$  تا  $900 \text{ mV/s}$ ) برای زوج Co(II)/Co(III) و  $120$  تا  $900 \text{ mV/s}$  برای زوج Co(III)/Co(IV)، وابستگی جریان پیک‌ها به سرعت روبش پتانسیل، به گونه دیگری است. جریان پیک‌ها در این بازه سرعت روبش، به صورت خطی به جذر سرعت روبش پتانسیل وابسته است (شکل ۱۳). بنابراین در این بازه سرعت روبش پتانسیل، فرایند انتشار محدود کننده فرایندهای ردوکس است. این فرایند انتشار، در فرایندهای ردوکس دیگر الکترودهای اصلاح شده با اکسیدهای فلزی نیز دیده شده است [۵۶، ۵۵]. این فرایند انتشار به دلیل لزوم خنثی سازی بار در فیلم و تبادل یون با الکترولیت انجام می‌گیرد که شامل انتشار یون‌های هیدروکسید در درون توده اکسید است.

رفتار الکتروشیمیایی نانوپوسته‌ها در pH های گوناگون محلول بررسی شد. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروده پوشیده شده با نانوپوسته‌های کبات اکسید، ثبت شده در pH های گوناگون، در شکل ۱۴ ارایه شده است. با کاهش pH، کلیه پیک‌ها به سمت مقادیر مثبت جابه‌جا می‌شوند و به نظر می‌رسد با کاهش pH

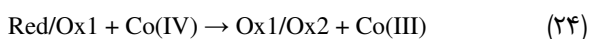
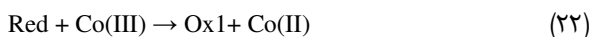


شکل ۱۳- وابستگی جریان‌های پیک آندی و کاتدی به سرعت روبش پتانسیل در مقادیرهای کم از ۲ تا ۸۰ mV/s، به جذر سرعت روبش پتانسیل در مقادیرهای زیاد از ۱۰۰ تا ۹۰۰ mV/s برای انتقالات  $\text{Co(II)/Co(III)}$  و وابستگی جریان‌های پیک آندی و کاتدی به سرعت روبش پتانسیل در مقادیرهای کم از ۲ تا ۱۰۰ mV/s به جذر سرعت روبش پتانسیل در مقادیرهای زیاد از ۱۲۰ تا ۹۰۰ mV/s برای انتقالات  $\text{Co(III)/Co(IV)}$ .

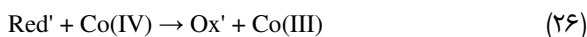
واکنش اکسایش این ترکیبها را می‌توان به صورت زیر نوشت.  
واکنش ردوکس:



با واکنش شیمیایی اکسایش آسکوربیک اسید یا گلوکز همراه می‌شود:



که در آن Ox و Red به ترتیب فرم احیایی و اکسیدی آسکوربیک اسید یا گلوکز است. در مورد متانول این واکنشها را می‌توان این طور نوشت:



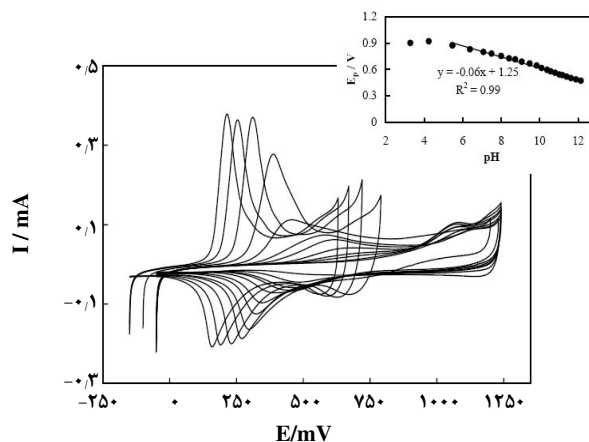
که در آن Ox' و Red' فرم احیایی و اکسیدی متانول است. اکسایش الکتروکاتالیتیکی این سه ترکیب نشان می‌دهد که نانوپوسته‌های سنتز شده (و الکتروود اصلاح شده با آنها) می‌تواند کاربردهای عملی در طراحی حسگرها داشته باشد.

#### اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی

اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی می‌تواند پدیده‌های گوناگون را در بازه بزرگی از فرکانس ارزیابی کرده و با این روش می‌توان سینتیک انتقال بار را در فصل مشترک الکتریکی به خوبی مطالعه کرد.

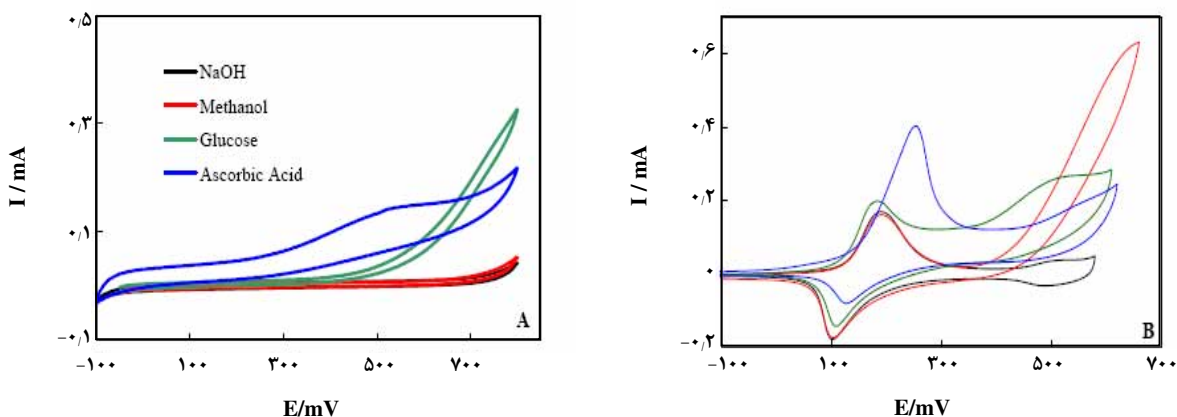
فرایندهایی که در طی واکنشهای ردوکس یک اکسید فلزی رخ می‌دهد، شامل انتقال الکترون در فصل مشترک اکسید/محلول، انتشار کند یون‌هایی که به درون اکسید فلزی وارد/خارج می‌شوند، عبور یون‌ها از فصل مشترک اکسید/محلول و انتقال سریع یون در درون محلول است [۵۸، ۵۷، ۵۱]. بنابراین، جریان فاراده ای که از فصل مشترک اکسید/محلول می‌گذرد، تابعی از غلظت یون هیدروکسید درون محلول و دو پتانسیل دیگر، یعنی پتانسیل در توده اکسید ( $\delta E_1$ ) و پتانسیل گسترش یافته در فصل مشترک اکسید/محلول ( $\delta E_2$ ) است. بنابراین جریان فاراده عبارتست از:

$$Z_f = \delta E_1 / \delta I_f + \delta E_2 / \delta I_f \quad (27)$$



شکل ۱۴- ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود پوشیده شده با نانوپوسته‌های کبالت اکسید، ثبت شده در pH های مختلف و تغییرهای پتانسیل پیک آندی زوج Co(II)/Co(III) با pH.

ولتاموگرامهای چرخه ای محلول ۵ mM از آسکوربیک اسید، گلوکز و متانول را که با استفاده از الکتروود پوشیده شده با نانوپوسته‌های کبالت اکسید ثبت شده‌اند، نشان می‌دهد. در این ولتاموگرامها، در حضور آسکوربیک اسید و گلوکز، جریان آندی هر دو زوج I و II و بار متناظر آنها افزایش می‌یابد. به دنبال آن، جریانهای کاتدی و بار متناظر آنها کاهش می‌یابد. بنابراین آسکوربیک اسید و گلوکز بر سطح الکتروود پوشیده شده با نانوپوسته‌های کبالت اکسید می‌شوند و این فرایندها با حد واسط انتقال الکترون ردوکس انجام می‌شود. هر دو گونه Co(III) و Co(IV)، گلوکز و آسکوربیک اسید را از روش واکنش شیمیایی اکسید می‌کنند و سپس با مدار خارجی دوباره تولید می‌شوند. همچنین، هر دو ترکیب در پتانسیل‌های بسیار کمتری نسبت به الکتروود پلاتین، در سطح الکتروود پوشیده شده با نانوپوسته‌های کبالت اکسید، اکسید می‌شوند. در مورد متانول اما، تنها جریان و بار آندی زوج Co(III)/Co(IV) در حضور متانول افزایش و جریان و بار کاتدی کاهش می‌یابد؛ در حالی که جریانهای زوج Co(II)/Co(III) بدون تغییر باقی می‌ماند. بنابراین متانول تنها توسط Co(IV) که در پتانسیل‌های مثبت تر ایجاد می‌شود، اکسید پذیر است. این ترکیبها (آسکوربیک اسید، گلوکز و متانول) به عنوان چند ترکیب مدل نشان می‌دهند که نانوپوسته‌های کبالت اکسید (II) کارایی زیادی به عنوان الکتروکاتالیست دارند.



شکل ۱۵: A: ولتاموگرام های چرخه ای الکتروود پلاتین در محلول سدیم هیدروکسید ۱۰۰ mM در غیاب و حضور محلول ۵ mM آسکوربیک اسید، گلوکز و متانول. سرعت روبش پتانسیل ۵۰ mV/s. B: ولتاموگرام های چرخه ای الکتروود پوشیده شده با نانوپوسته های کبالت اکسید (II) در محلول سدیم هیدروکسید ۱۰۰ mM در غیاب و حضور محلول ۵ mM آسکوربیک اسید، گلوکز و متانول. سرعت روبش پتانسیل ۵۰ mV/s.

$$Z_f \approx \delta E_2 / \delta I_f = \quad (31)$$

$$(1/F\xi_{ion}) \{ 1 + (\zeta_{ion} \tau_{ion} \coth(j\omega\tau_{ion})^{0.5}) / [d(j\omega\tau_{ion})^{0.5}] \}$$

که  $\tau_{ion} = d^2/D_{ion}$  ثابت زمانی فرایند انتشار است. روش دیگری که می توان برای تحلیل پاسخ های امپدانس استفاده کرد، استفاده از مدل انتقال امواج در یک طول محدود و از طریق خطوط انتقال RC است [۵۹] که می توان برای الکترودهای متخلخل یا فیلم های الکتروفعال به کار برد [۵۷]. بر این اساس، امپدانس فاراده عبارتست از:

$$Z_f = R_{ct} + Z_{FLW} = \quad (32)$$

$$R_{ct} + R_{FLW} \{ \text{ctnh}(j\omega R_{FLW} C_{FLW})^{0.5} / (j\omega R_{FLW} C_{FLW})^{0.5} \}$$

که  $R_{ct}$  مقاومت انتقال بار،  $R_{FLW}$  مقاومت یک گونه انتشارکننده در یک طول محدود و  $C_{FLW}$  خازن آن فضای محدود است. با مقایسه معادله های (۳۱) و (۳۲):

$$\tau_{ion} = R_{FLW} C_{FLW} = d^2/D_{ion} \quad (33)$$

$$d/\zeta_{ion} \tau_{ion} = R_{ct}/R_{FLW} \quad (34)$$

$$\xi_{ion} = 1/FR_{ct} \quad (35)$$

نمودارهای نایکویست برای الکتروود پوشیده شده با نانوپوسته های کبالت اکسید در محلول سدیم هیدروکسید ۱۰۰ mM و در بازه گسترده ای از پتانسیل dc ثبت شد. با تغییر پتانسیل dc سامانه، در نمودارهای نایکویست رفتارهای متفاوتی دیده شد که نشانگر وقوع فرایندهای گوناگونی است. سپس نمودارهای نایکویست

شار گونه های باردار در فصل مشترک اکسید/محلول (با استفاده از بسط سری تیلور و تبدیل لاپلاس) عبارتست از [۵۷]:

$$\delta J_{ion} / \delta E_2 = \quad (28)$$

$$\xi_{ion} / \{ 1 + \zeta_{ion} [\coth[d(\omega/D_{ion})^{0.5}] / (j\omega D_{ion})^{0.5}] \}$$

در این معادله:

$$\xi_{ion} = b^1_{ion} k^1_{ion} (C_{ion} - C_{ion,min}) - \quad (29)$$

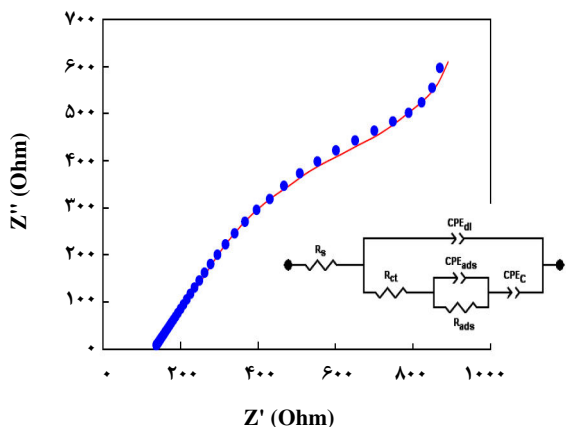
$$C_{ion,soln} b^{-1}_{ion} k^{-1}_{ion} (C_{ion,max} - C_{ion})$$

$$\zeta_{ion} = k^1_{ion} \exp[b^1_{ion}(E-E^0)] + \quad (30)$$

$$k^{-1}_{ion} \exp[b^{-1}_{ion}(E-E^0)] C_{ion,soln}$$

که زیروند ion نشان دهنده یون انتشارکننده در حالت جامد اکسید، d طولی که انتشار در آن رخ می دهد (برابر ضخامت نانوپوسته های کبالت اکسید)،  $D_{ion}$  ضریب انتشاریون هیدروکسید درون اکسید،  $\omega$  فرکانس زاویه ای موج ac در اندازه گیری های امپدانس،  $j = \sqrt{-1}$  و  $E^0$  پتانسیل فرمال است. همچنین  $C_{ion,max}$  و  $C_{ion,min}$  کمینه و بیشینه غلظت سایت های در دسترس برای ورود یون هیدروکسید در توده اکسید است،  $C_{ion,soln}$  غلظت یون درون توده محلول و  $C_{ion}$  غلظت سایت های اشغال شده در اکسید است. در این معادله،  $\xi$  برای ورود یون ها، منفی و برای خروج یون، مثبت در نظر گرفته می شود.

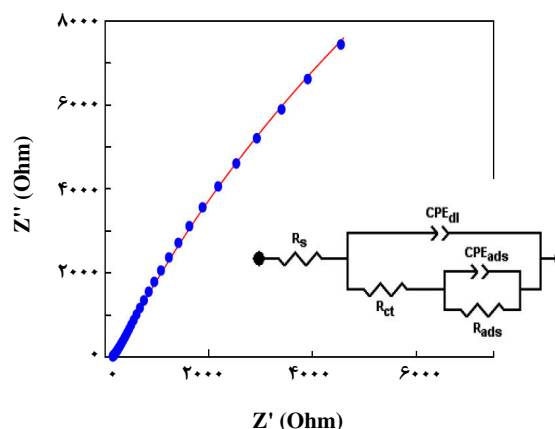
نانوپوسته های کبالت اکسید (II) ضخامت بسیار کمی دارند، در نتیجه  $\delta E_1$  در مقایسه با  $\delta E_2$  قابل چشم پوشی است. بنابراین معادله امپدانس فاراده به صورت زیر ساده می شود:



شکل ۱۷- نمودار نایکوئیست نانوپوسته‌های کبات اکسید در پتانسیل  $140 \text{ mV}$ ، مدار معادل الکتریکی و نمودار نایکوئیست شبیه‌سازی شده.

یک مدار معادل الکتریکی برای مدل سازی نمودار نایکوئیست استفاده شد که در شکل ۱۶ به همراه نمودار نایکوئیست به دست آمده براساس این مدل، ارایه شده است. در این مدار،  $R_s$ ،  $R_{ct}$ ،  $CPE_{dl}$ ،  $CPE_{ads}$  و  $R_{ads}$  به ترتیب مقاومت محلول، عنصر فاز ثابت مربوط به خازن دو لایه الکتریکی، مقاومت انتقال بار فرایند ردوکس  $Co(II)/Co(III)$  و عنصر فاز ثابت و مقاومت مربوط به جذب سطحی فرکانس‌های کم است.

در پتانسیل  $140 \text{ mV}$  (شکل ۱۷) قطر نیم دایره فرکانس‌های کم، کمتر شده است (نسبت به شکل ۱۶). این به دلیل وابستگی فرایند جذب سطحی گونه‌های دارای اکسیژن در سطح نانوپوسته‌های کبات اکسید (II)، به پتانسیل است. همچنین، یک مشخصه دیگر نیز در نمودار نایکوئیست در فرکانس‌های بسیار کم ظاهر شده است. در پتانسیل  $180 \text{ mV}$  (شکل ۱۸)، الگوی همانند آنچه در پتانسیل  $140 \text{ mV}$  دیده شد، دیده می‌شود، به جز آن که قطر نیم دایره‌ها باز هم کاهش یافته است. همچنین مشخص می‌شود که علامت ظاهر شده در فرکانس‌های کم یک مشخصه خازنی است. خط به تقریب عمودی در فرکانس‌های کم به رفتار خازن - ردوکسی کبات اکسید (II) مربوط است [۶۲]. مدار معادل الکتریکی که می‌توان با آن نایکوئیست‌های شکل‌های ۱۶ و ۱۷ را توصیف کرد، به همراه نایکوئیست‌های برآزش شده با استفاده از این مدار معادل، در آن شکل‌ها نشان داده شده است. در این مدار،  $R_s$ ،  $CPE_{dl}$  و  $R_{ct}$  مقاومت محلول، یک عنصر فاز ثابت مربوط به خازن دو لایه الکتریکی و مقاومت انتقال بار زوج ردوکس  $Co(II)/Co(III)$  است.

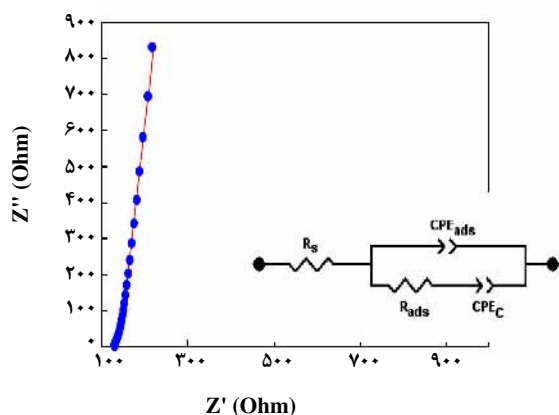


شکل ۱۶- نمودار نایکوئیست نانوپوسته‌های کبات اکسید در پتانسیل  $110 \text{ mV}$ ، مدار معادل الکتریکی و نمودار نایکوئیست شبیه‌سازی شده.

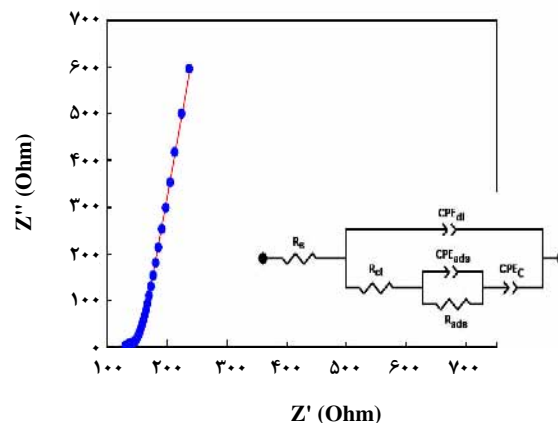
با مدار معادل الکتریکی قیاس و مدل شد. برای مدل‌سازی بهتر نمودارهای نایکوئیست، از عنصر فاز ثابت به جای خازن کامل استفاده شد. این المان در مورد نیم دایره‌هایی استفاده می‌شود که مرکز آنها در پایین محور امپدانس حقیقی قرار می‌گیرد. امپدانس این المان چنین است [۶۰]:

$$Z_{CPE} = 1/[T_0(j\omega)^n] \quad (36)$$

که  $T_0$  ضریب عنصر فاز ثابت و  $n$  یک نماد است. وقتی که  $n$  برابر واحد باشد، عنصر فاز ثابت به یک خازن معمولی تبدیل می‌شود. در نمودار نایکوئیست ثبت شده در پتانسیل  $110 \text{ mV}$  (شکل ۱۶)، دو نیم دایره خازنی منحرف شده از محور امپدانس حقیقی دیده می‌شود. پتانسیل  $110 \text{ mV}$  در حدود پتانسیل ابتدایی پیک  $I_a$  است. در این پتانسیل واکنش‌هایی که در پیک  $I_a$  انجام می‌شوند (واکنش‌های (۱)، (۲) و (۴)) آغاز می‌شود. در نمودار نایکوئیست، نیم‌دایره فرکانس‌های زیاد به فرایند ردوکس زوج  $Co(II)/Co(III)$  ربط داده می‌شود و نیم دایره فرکانس‌های کم، به جذب سطحی گونه‌های اکسیژن دار مربوط می‌شود. ترتیب این فرایندها، به دلیل ثابت زمانی بزرگتر فرایند جذب سطحی، در مقایسه با فرایند ردوکس است. در نتیجه نیم دایره جذب سطحی، در فرکانس‌های کم در نمودار نایکوئیست ظاهر می‌شود [۶۱]. نکته دیگر در نمودار نایکوئیست این است که قطر نیم دایره فرکانس‌های زیاد، به نسبت کوچک است که نشان می‌دهد سرعت واکنش تبدیل  $Co(II)/Co(III)$  بسیار زیاد است. این حقیقت قبلاً توسط روش ولتامتری چرخه ای نیز تأیید شد (جدول ۱).



شکل ۱۹- نمودار نایکوئیست نانوپوسته‌های کبات اکسید در پتانسیل  $210 \text{ mV}$  مدار معادل الکتریکی و نمودار نایکوئیست شبیه‌سازی شده.



شکل ۱۸- نمودار نایکوئیست نانوپوسته‌های کبات اکسید در پتانسیل  $180 \text{ mV}$  مدار معادل الکتریکی و نمودار نایکوئیست شبیه‌سازی شده.

شیب واحد) بیشتر و شیب بخش خطی در فرکانس‌های کم، از یک خط خازنی (با شیب بی نهایت) کمتر است. بر اساس معادله (۳۰)، پاسخ تئوری در نایکوئیست باید خطی با شیب بی نهایت به دنبال خطی با شیب واحد باشد. بنابراین هر دو بخش نمودار نایکوئیست در این بازه پتانسیل از الگوی تیوری انحراف دارند. این رفتار را می‌توان ناشی از انتشار غیر عادی دانست [۶۳]: شیب‌های بیشتر از واحد هنگامی دیده می‌شود که گونه انتشار کننده در زمان انتشار (پرش‌های متوالی) قبل از پرش بعدی، باید مدتی منتظر بماند. این اثر به گونه‌ای است که گونه انتشار کننده در مسیر انتشار متوقف می‌شود و انتشار کند می‌شود. مدار معادل الکتریکی متناظر با این نایکوئیست‌ها و نایکوئیست‌های برازش شده بر این مدار، در شکل نشان داده شده است. در این مدار،  $R_s$  مقاومت محلول و  $W_0$  المان واربرگ باز است. مقدارهای به دست آمده برای المان‌های مدارهای معادل الکتریکی در جدول ۲ ارائه شده اند. با استفاده از معادله (۳۰) و مقدارهای المان‌های مدار معادل، مقدار ضریب انتشار یون هیدروکسید در کبات اکسید در هر پتانسیل به دست آمد که در جدول ۲ گزارش و در شکل ۲۱ ارائه شده است. بر این اساس، ضریب انتشار یون هیدروکسید به پتانسیل وابسته بوده و مقدار بیشینه‌ای در  $390 \text{ mV}$  دارد. پیش‌تر رفتار همانندی برای انتشار یون در حالت جامد نیز گزارش شده است [۶۴،۶۵]. در پتانسیل  $390 \text{ mV}$  ضریب انتشار، بیشینه بوده و انتقال یون با بیشترین سرعت انجام می‌شود. بنابراین کمترین تجمع یون در این پتانسیل وجود دارد و ظرفیت خازنی در این پتانسیل

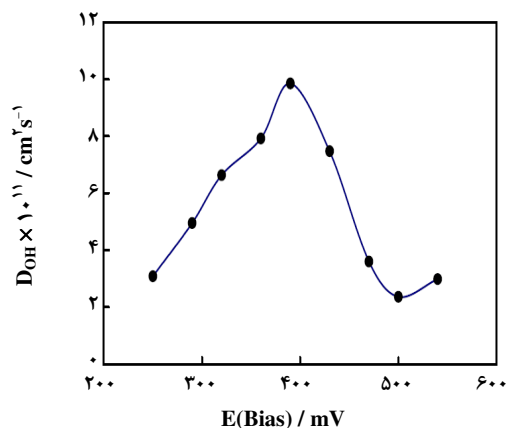
همچنین  $R_{ads}$  و  $CPE_{ads}$  به ترتیب یک عنصر فاز ثابت و مقاومت مربوط به فرایند جذب سطحی و  $CPE_C$  خط فرکانس‌های بسیار کم را توصیف می‌کند.

نمودار نایکوئیست ثبت شده در پتانسیل  $210 \text{ mV}$  در شکل ۱۹ ارائه شده است. این پتانسیل به اندازه‌ای مثبت است که باعث رخداد فرایند ردوکس  $(\text{Co(II)/Co(III)})$  با سرعت بسیار زیاد می‌شود. در این پتانسیل، واکنش جذب سطحی به سرعت انجام، باعث کاهش قطر نیم دایره مربوطه شده و این نیم دایره به یک خط عمودی ختم می‌شود. نمودار نایکوئیست در این پتانسیل با مدار معادل ارائه شده در شکل آن مدل می‌شود که در آن  $R_s$ ،  $CPE_{ads}$  و  $R_{ads}$  مقاومت محلول و عنصر فاز ثابت و مقاومت فرایند جذب سطحی و  $CPE_C$  مبین خط فرکانس‌های بسیار کم است.

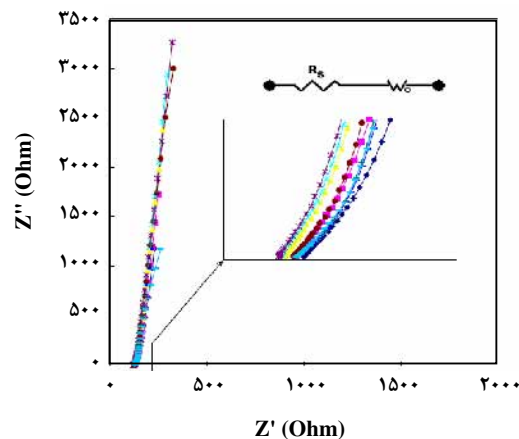
در یک بازه بزرگی از پتانسیل، از  $250 \text{ mV}$  تا  $540 \text{ mV}$  دو ناحیه خطی در نمودارهای نایکوئیست دیده می‌شود (شکل ۲۰). در این نایکوئیست‌ها، یک خط با شیب حدود ۴ در فرکانس‌های زیاد به یک خط دیگر عمودی در فرکانس‌های کم ختم می‌شود. این پدیده را می‌توان به جفت شدن فرایند انتشار و تجمع بار در فیلم ربط داد. انتقال جرم در نانوپوسته‌ها برای حفظ خنثی بودن بار انجام می‌شود. گزارش شده است که یون انتشار کننده در کبات اکسید، آنیون هیدروکسید است [۴۶] (مکانیسم حامل)، مختصات ظاهر شده در نایکوئیست‌های این شکل، رفتار نوعی یک ابر خازن است [۶۲] که در آن، بار پس از انتشار در توده اکسید تجمع می‌یابد. شیب بخش خطی در فرکانس‌های زیاد از یک خط واربرگ

جدول ۲- مقدارهای به دست آمده برای المان‌های مدارهای معادل الکتریکی در هر پتانسیل.

E(Bias)/mV	$R_s / \Omega$	$W_o-R(R_{FLW})/\Omega$	$W_o-\tau/s$	W-n	$D_{\text{eff}} \times 10^{11} / \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$W_o-C(C_{FLW}) / \text{mF}$
۲۵۰	۱۲۱,۳ (%۰,۵۲)	۳۱,۳۹ (%۸,۰)	۰,۱۳ (%۸,۹)	۰,۴۶ (%۰,۲۴)	۳,۰۸	۴,۱۴
۲۹۰	۱۱۹,۸ (%۰,۵)	۲۸,۱۷ (%۸,۱)	۰,۰۸ (%۸,۹)	۰,۴۷ (%۰,۱۹)	۴,۹۵	۲,۸۷
۳۲۰	۱۱۸,۲ (%۰,۵۱)	۲۸,۴ (%۷,۸)	۰,۰۶۰ (%۸,۵)	۰,۴۷ (%۰,۱۶)	۶,۶۳	۲,۱۲
۳۶۰	۱۲۰,۱ (%۰,۵۲)	۲۹,۳۴ (%۷,۶)	۰,۰۵ (%۸,۱)	۰,۴۷۸ (%۰,۱۵)	۷,۹۲	۱,۷۲
۳۹۰	۱۱۹,۵ (%۰,۴۶)	۲۶,۱۳ (%۷,۷)	۰,۰۴۱ (%۸,۳)	۰,۴۸ (%۰,۱۴)	۹,۸۵	۱,۵۵
۴۳۰	۱۱۹,۱ (%۰,۴۸)	۳۱,۴۱ (%۶,۹)	۰,۰۵۳ (%۷,۵)	۰,۴۸ (%۰,۱۵)	۷,۴۷	۱,۷۰
۴۷۰	۱۲۰ (%۰,۴۰)	۳۶,۶۱ (%۵,۶)	۰,۱۱ (%۶,۱)	۰,۴۸ (%۰,۱۹)	۳,۶۰	۳,۰۳
۵۰۰	۱۱۹,۶ (%۰,۴۳)	۳۷,۱۱ (%۶,۰)	۰,۱۷ (%۶,۵)	۰,۴۸ (%۰,۲۳)	۲,۳۶	۴,۵۷
۵۴۰	۱۲۰,۳ (%۰,۴۶)	۳۰,۶۶ (%۷,۳)	۰,۱۳ (%۸,۰)	۰,۴۷ (%۰,۲۲)	۲,۹۸	۴,۳۷



شکل ۲۱- وابستگی ضریب انتشار یون هیدروکسید در توده نانوپوسته‌های کبالت اکسید به پتانسیل.



شکل ۲۰- نمودارهای نایکوئیست نانوپوسته‌های کبالت اکسید در پتانسیل‌های ۲۵۰، ۲۹۰، ۳۲۰، ۳۶۰، ۳۹۰، ۴۳۰، ۴۷۰، ۵۰۰، ۵۴۰ mV مدار معادل الکتریکی و نمودارهای نایکوئیست شبیه سازی شده.

در پتانسیل‌های ۵۷۰ تا ۶۵۰ mV یک رفتار خطی در فرکانس‌های زیاد با یک نیم دایره خازنی در فرکانس‌های کم دنبال می‌شود (شکل ۲۲). تحلیل پاسخ فرکانس‌های زیاد همانند قبل است. پاسخ فرکانس‌های کم مربوط به واکنش آزاد شدن اکسیژن، ناشی از اکسایش حلال است که در این بازه پتانسیل رخ می‌دهد. با افزایش پتانسیل از ۵۷۰ به ۶۵۰ mV مقاومت انتقال بار فرایند اکسایش آب کاهش می‌یابد. مدار معادل برای نایکوئیست‌های ثبت شده در این بازه پتانسیل شامل  $R_s$  به عنوان مقاومت اهمی محلول،  $W$  به عنوان المان واربرگ و  $CPE_{\text{dl}}$  و  $R_{\text{ct}}$

کمینه خواهد بود (جدول ۲). نکته دیگر در نمودارهای نایکوئیست ثبت شده در بازه پتانسیل ۲۵۰ تا ۵۴۰ mV آن است که هیچ نیم دایره خازنی مرتبط به فرایند ردوکس  $\text{Co(III)/Co(IV)}$  دیده نمی‌شود. به نظر می‌رسد که در این پتانسیل، سرعت این فرایند ردوکس به اندازه ای زیاد است که در نمودار نایکوئیست پاسخی (امپدانس) ایجاد نمی‌کند. این مطلب با ثابت سرعت بزرگ این فرایند (جدول ۱) همخوانی دارد. بنابراین نانوپوسته‌های کبالت اکسید بهترین رفتار ابرخازنی را در بازه پتانسیل ۲۵۰ تا ۵۴۰ mV خواهند داشت.

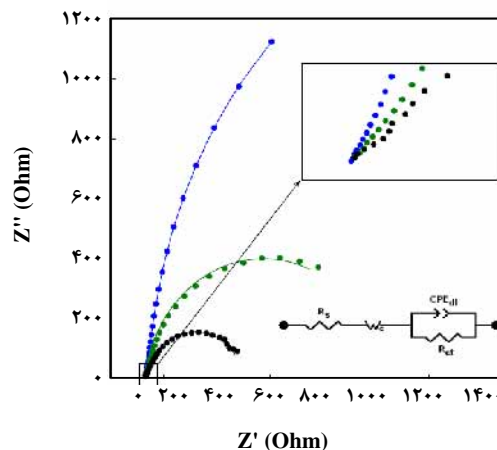


در این روش، از هیچ قالب سخت یا نرمی استفاده نشد. سادگی، ارزانی و زمان کوتاه سنتز، از برتری‌های این روش است. پارامترهای سینتیکی فرایندهای ردوکس نانوپوسته‌ها در محیط بازی با جزییات کامل بررسی شد. تحلیل جامعی از داده‌های امپدانس در بازه گسترده‌ای از فرکانس و پتانسیل dc انجام شد. سرعت زیاد انتقال الکترون، رفتار ابر خازنی بسیار جالب و نبود محدودیت‌های سینتیکی انتقال بار، از نتیجه‌های اصلی تحلیل نمودارهای نایکوئیست است. نانوپوسته‌های کبالت اکسید (II)، خصلت الکتروکاتالیتیکی بسیار مؤثری نیز دارند. روش ساخت شاید قابل توسعه به سنتز نانوپوسته‌های برخی اکسیدهای فلزی دیگر نیز باشد و نانوپوسته‌های کبالت اکسید (II) ساخته شده را می‌توان در ساخت ابزارهای دیگر الکتروشیمیایی نظیر ابرخازن‌ها، باتری‌های لیتیومی و ابزارهای الکتروکرومیک به کار برد.

### قدردانی

نویسندگان این مقاله مراتب قدردانی خود را از دانشگاه آزاد اسلامی، دانشگاه صنعتی خواجه نصیرالدین طوسی و بنیاد ملی نخبگان به دلیل حمایت از این پژوهش اعلام می‌دارند.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۰/۹/۲۶ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۱/۱/۲۸



شکل ۲۲- نمودارهای نایکوئیست نانوپوسته‌های کبالت اکسید در پتانسیل‌های ۵۷۰، ۶۱۰، ۶۵۰ mV مدار معادل الکتریکی و نمودارهای نایکوئیست شبیه‌سازی شده.

به عنوان خازن دو لایه الکتریکی و مقاومت انتقال بار واکنش آزاد شدن اکسیژن می‌باشند.

### نتیجه گیری

نانوپوسته‌های کبالت اکسید (II) به روش ترسیب الکتروشیمیایی به سادگی در سطح الکتروکود پلاتین ساخته شد.

### مراجع

- [1] Tvarusko A., Investigation of Manganese Dioxides, *J. Electrochem. Soc.*, **111**, 125 (1964).
- [2] Lund H., Hammerich O. (Eds.), "Organic Electrochemistry", Marcel Dekker, New York, (2001).
- [3] Beer H. B., The Invention and Industrial Development of Metal Anodes, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, p. 303C (1980).
- [4] Daggetti A., Lodi G., Trasatti S., Interfacial Properties of Oxides Used as Anodes in the Electrochemical Technology, *Mater. Chem. Phys.*, **8**, p.1 (1983).
- [5] Smith P.B., Bernasek S.L., The Adsorption of Water on TiO<sub>2</sub> (001), *Surf. Sci.*, **188**, p. 241 (1987).
- [6] Clarke N.S., Hall P.G., Adsorption of Water Vapor by iron Oxides. 2. Water Isotherms and X-Ray photoelectron Spectroscopy, *Langmuir*, **7**, p. 678 (1991).
- [7] Ardizzzone S., Trasatti S., Interfacial Properties of Oxides with Technological Impact in Electrochemistry, *Adv. Colloids Interf. Sci.*, **64**, p. 173 (1996).
- [8] Henderson M.A., The Influence of Oxide Surface Structure on Adsorbate Chemistry: Desorption of Water from the Smooth, the Microfaceted and the ion Sputtered Surfaces of TiO<sub>2</sub> (100), *Surf. Sci.*, **319**, p. 315 (1994).

- [9] Ardizzone S., Daggetti A., Franceschi L., Trasatti S., The point of Zero Charge of Hydrous RuO<sub>2</sub>, *Colloids Surf.*, **35**, p. 85 (1989).
- [10] Gellings P.J., Bouwmeester H.J.M., Solid State Aspects of Oxidation Catalysis, *Catal. Today*, **58**, p. 1 (2000).
- [11] Kroger F.A., Vink H.J., Relations Between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids, *Solid State Phys.*, **3**, p. 307 (1956).
- [12] Burke L.D., Murphy O.J., Cyclic Voltammetry as a Technique for Determining the Surface Area of RuO<sub>2</sub> Electrodes, *J. Electroanal. Chem.*, **96**, p. 19 (1979).
- [13] Sarinell K.F., Zeller R.L., Adams J.A., Electrochemically Active Surface Area, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, p. 489 (1990).
- [14] Addi A.A., Douch J., Hamdani M., Electrochemical Characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Thin Films Produced by Chemical Spray Pyrolysis, *Bull. Electrochem.*, **15**, p. 556 (1999).
- [15] Spinolo G., Ardizzone S., Trasatti S., Surface Characterization of Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Electrodes Prepared by the Sol-Gel Method, *J. Electroanal. Chem.*, **423**, p. 49 (1997).
- [16] Miyata S., Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds, *Clays Clay Min.*, **31**, p. 305 (1983).
- [17] Niesen T.P., De Guire M.R., Deposition of Ceramic Thin Films at Low Temperatures from Aqueous Solutions, *J. Electroceram.*, **6**, p. 169 (2001).
- [18] Niesen T.P., De Guire M.R., Review: Deposition of Ceramic Thin Films at Low Temperatures from Aqueous Solutions, *Solid Stat Ion.*, **151**, p. 61 (2002).
- [19] Therese G.H.A., Kamath P.V., Electrochemical Synthesis of Metal Oxides and Hydroxides, *Chem. Mater.*, **12**, p. 1195 (2000).
- [20] Matsumoto Y., Morikawa T., Adachi H., Hombo J., A New Preparation Method of Barium Titanate Perovskite Film Using Electrochemical Reduction, *Mater. Res. Bull.*, **27**, p. 1319 (1992).
- [21] Dobos D., "Electrochemical Data", Elsevier, New York, (1975).
- [22] Dixit M., Kamath P.V., Kumar V.G., Munichandraiah N., Shukla A.K., An Electrochemically Impregnated Sintered-Nickel Electrode, *J. Power Sources*, **63**, p. 167 (1996).
- [23] Wohlfahrt-Mehrens M., Oesten R., Wilde P., Huggins R.A., The Mechanism of Electrodeposition and Operation of Ni(OH)<sub>2</sub> Layers, *Solid State Ion.*, **86-88**, p. 841 (1996).
- [24] Murthy M., Nagarajan G.S., Weidner J.W., Zee J.W.V., A Model for the Galvanostatic Deposition of Nickel Hydroxide, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, p. 2319 (1996).
- [25] Wronski Z.S., Materials for Rechargeable Batteries and Clean Hydrogen Energy Storage, *Int. Mater. Rev.*, **46**, p. 1 (2001).
- [26] Elumalai P., Vasan H.N., Munichandraiah N., Electrochemical Studies of Cobalt Hydroxide-an Additive for Nickel Electrodes, *J. Power Sources*, **93**, p. 201 (2001).
- [27] Srinivasan V., Weidner J.W., Capacitance Studies of Cobalt Oxide Films Formed via Electrochemical Precipitation, *J. Power Sources*, **108**, p. 15 (2002).

- [28] Barrera E., Gonzalez I., Viveros T., A New Cobalt Oxide Electrodeposit Bath for Solar Absorbers, *Solar Energy Mater. Solar Cells*, **51**, p. 69 (1998).
- [29] Zhu J., Kailasam K., Fischer A., Thoma A.S., Supported Cobalt Oxide Nanoparticles as Catalyst for Aerobic Oxidation of Alcohols in Liquid Phase, *ACS Catal.*, **1**, p. 342 (2011).
- [30] Silva G.C., Fugivara C.S., Tremiliosi Filho G., Sumodjo P.T.A., Benedetti A.V., Electrochemical Behavior of Cobalt Oxide Coatings on Cold-Rolled Steel in Alkaline Sodium Sulfate, *Electrochim. Acta.*, **47**, p. 1875 (2002).
- [31] Leslie-Pelecky D.L., Rieke R.D., Magnetic Properties of Nanostructured Materials, *Chem. Mater.*, **8**, p. 1770 (1996).
- [32] Kadam L.D., Pawar S.H., Patil P.S., Studies on Ionic Intercalation Properties of Cobalt Oxide Thin Films Prepared by Spray Pyrolysis Technique, *Mater. Chem. Phys.*, **68**, p. 280 (2001).
- [33] Tench D., Warren L.F., Electrodeposition of Conducting Transition Metal Oxide/Hydroxide Films from Aqueous Solution, *J. Electrochem. Soc.*, **130**, p. 869 (1983).
- [34] Jasem S., Tseung A.C.C., Proc. Symp. on Electrode Materials and Processes for Energy Conversion and Storage, NJ, The Electrochem. Soc., Princeton, p. 414 (1977).
- [35] Cataldi T.R.I., Guerrieri, A. Casella I.G., Desimoni E., Study of a Cobalt-Based Surface Modified Glassy Carbon Electrode: Electrocatalytic Oxidation of Sugars and Alditols, *Electroanalysis*, **7**, p. 305 (1995).
- [36] Fan L.F., Wu X.Q., Guo M.D., Gao Y.T., Cobalt Hydroxide Film Deposited on Glassy Carbon Electrode for Electrocatalytic Oxidation of Hydroquinone, *Electrochim. Acta*, **52**, p. 3654 (2007).
- [37] Fan L.F., Wu X.Q., Guo M.D., Gao Y.T., Cobalt Hydroxide Film Deposited on Glassy Carbon Electrode for Electrocatalytic Oxidation of Hydroquinone, *Electrochim. Acta*, **52**, p. 3654 (2007).
- [38] Salimi A., Hallaj R., Soltanian S., Mamkhezri H., Nanomolar Detection of Hydrogen Peroxide on Glassy Carbon Electrode Modified with Electrodeposited Cobalt Oxide Nanoparticles, *Anal. Chim. Acta*, **594**, p. 24 (2007).
- [39] Houshmand M., Jabbari A., Heli H., Hajjizadeh M., Moosavi-Movahedi A.A., Electrocatalytic Oxidation of Aspirin and Acetaminophen on a Cobalt Hydroxide Nanoparticles Modified Glassy Carbon Electrode, *J. Solid State Electrochem.*, **12**, p. 1117 (2008).
- [40] Casella I.G., Guascito M.R., Electrochemical Preparation of a Composite Gold-Cobalt Electrode and Its Electrocatalytic Activity in Alkaline Medium, *Electrochim. Acta*, **45**, p. 1113 (1999).
- [41] Heli H., Sattarahmady N., Majdi S., A Study of the Charge Propagation in Nanoparticles of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Core-Cobalt Hexacyanoferrate Shell by Chronoamperometry and Electrochemical Impedance Spectroscopy, *J. Solid State Electrochem.*, **16**, p. 53 (2012).
- [42] Inzelt G., in: Bard A.J. (ed.), "Electroanalytical Chemistry", vol. 18. Marcel Dekker, New York, (1994).
- [43] Dalton E.F., Surridge N.A., Jernigan J.C., Willbourn K.O., Facci G.S., Murray R.W., Charge Transport in Electroactive Polymers Consisting of Fixed Molecular Redox Sites, *Chem. Phys.*, **141**, p. 143 (1990).

- [44] Surridge N.A., Jernigan J.C., Dalton E.F., Buck R.P., Watanabe M., Zhang H., Pinkerton M., Wooster T.T., Longmire M.L., Facci J.S., Murray R.W., The Electrochemistry Group Medal Lecture. Electron Self-Exchange Dynamics Between Redox Sites in Polymers, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **88**, p. 1(1989).
- [45] Markov L., Petrov K., Lyubchova A, Topotactic Preparation of Copper-Cobalt Oxide Spinel by Thermal Decomposition of Double-Layered Oxide Hydroxide Nitrate Mixed Crystals, *Solid State Ion.*, **39**, p. 187 (1990).
- [46] Barbero C., Planes G.A., Miras, M.C. Redox Coupled Ion Exchange in Cobalt Oxide Films, *Electrochem. Commun.*, **3**, p. 113 (2001).
- [47] Casella I.G., Gatta M., Study of the Electrochemical Deposition and Properties of Cobalt Oxide Species in Citrate Alkaline Solutions, *J. Electroanal. Chem.*, **534**, p. 31 (2002).
- [48] Svegl F., Orel B., Svegl I.G., Kaucic C.V., Characterization of spinel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and Li-Doped  $\text{Co}_3\text{O}_4$  thin Film Electrocatalysts Prepared by the Sol-Gel Route, *Electrochim. Acta*, **45**, p. 4359 (2000).
- [49] Palmas S., Ferrara F., Vacca A., Mascia M., Polcaro A.M., Behavior of Cobalt Oxide Electrodes During Oxidative Processes in Alkaline Medium, *Electrochim. Acta*, **53**, p. 400 (2007).
- [50] Laviron E., A Multilayer Model for the Study of Space Distributed Redox Modified Electrodes: Part III. Influence of Interactions Between the Electroactive Centers in the First Layer on the Linear Potential Sweep Voltammograms, *J. Electroanal. Chem.*, **122**, p. 37 (1981).
- [51] Daum P., Lenhard J.R., Rolison D., Murray R.W., Diffusional Charge Transport through Ultrathin Films of Radiofrequency Plasma Polymerized Vinylferrocene at Low Temperature, *J. Am. Chem. Soc.*, **102**, p. 4649 (1980).
- [52] Wrighton M.S., Palazzotto M.C., Bocarsly A.B., Bolts J.M., Fischer A.B., Nadjo L., Preparation of Chemically Derivatized Platinum and Gold Electrode Surfaces. Synthesis, Characterization, and Surface Attachment of Trichlorosilylferrocene, (1,1'-Ferrocenediyl)Dichlorosilane, and 1,1'-Bis(Triethoxysilyl)Ferrocene, *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, p. 7264 (1978).
- [53] Laviron E., General Expression of the Linear Potential Sweep Voltammogram in the Case of Diffusionless Electrochemical Systems, *J. Electroanal. Chem.*, **101**, p. 19(1979).
- [54] Bard A.J., Faulkner L.R., "Electrochemical Methods", John Wiley, New York, (2001).
- [55] Majdi S., Jabbari A., Heli H., Moosavi-Movahedi A.A., Electrocatalytic Oxidation of Some Amino Acids on a Nickel-Curcumin Complex Modified Glassy Carbon Electrode, *Electrochim. Acta*, **52**, p. 4622(2007).
- [56] Motupally S, Streinz C.C., Weidner J.W., Proton Diffusion in Nickel Hydroxide, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, p. 29(1998).
- [57] Gabrielli C., Keddam M., Nadi N., Perrot H., a.c. Electrogravimetry on Conducting Polymers. Application to Polyaniline, *Electrochim. Acta*, **44**, p. 2095 (1999).

- [58] Nemdry A., Rudolf P., Schollhorn R., Topotactic Electrochemical Redox Reactions of the Defect Perovskite  $\text{SrCoO}_{2.5+x}$ , *Chem. Mater.*, **8**, p. 2232 (1996).
- [59] Barsoukov E., Macdonald J.R., "Impedance Spectroscopy", John Wiley, New Jersey, (2005).
- [60] Neves, R.S. Robertis E.D., Motheo A., Capacitance Dispersion in EIS Measurements of Halides Adsorption on Au(2 1 0), *Electrochim. Acta*, **51**, p. 1215 (2006).
- [61] Diard J.P., Le Gorrec B., Montella C., "Cinetique Electrochimique", Hermann, Paris, (1996).
- [62] Gupta V., Kusahara T., Toyama H., Gupta S., Miura N., Potentiostatically Deposited Nanostructured  $\alpha\text{-Co(OH)}_2$ : A High Performance Electrode Material for Redox-Capacitors, *Electrochem. Commun.*, **9**, p. 2315 (2007).
- [63] Bisquert, J. Compte A., Theory of the Electrochemical Impedance of Anomalous Diffusion, *J. Electroanal. Chem.*, **499**, p. 112 (2001).
- [64] Kondratiev, V.V. Tikhomirova A.V., Malev V.V., Study of Charge Transport Processes in Prussian-Blue Film Modified Electrodes, *Electrochim. Acta*, **45**, p. 751 (1999).
- [65] Garcia-Jareno J.J., Navarro-Laboulais J., Sanmatias A., Vicente F., The Correlation Between Electrochemical Impedance Spectra and Voltammograms of PB Films in Aqueous  $\text{NH}_4\text{Cl}$  and  $\text{CsCl}$ , *Electrochim. Acta*, **43**, p. 1045 (1998).