بررسی سطح الکترودهای نازک فتالوسیانین به روش کرونوکولومتری

ابراهیم بهلولی: پژوهشگاه صنعت نفت

چکیده

الکترودهای نازک فتالوسیانین(PC) شامل فلزهای روی، آهن و منیزیم فتالوسیانین به روش نشست در خلأ[1] تهیه شده است. انتقال بارالکتریکی ذرات یون‌ها به درون فیلم‌های نازک با روش کرونوکولومتری بررسی گردید. نتایج نشان داد که عمل‌کرد فیلم‌های مزبور همانند الکترودهای نیمه‌هادی است وعمل انتقال بارالکتریکی بر سطح الکترود فتالوسیانین به دو نوع صورت می‌پذیرد. در نوع اول الکترود نازک فتالوسیانین همانند الکترود نیمه‌هادی عمل می‌کند و عمل انتقال بار الکتریکی بر روی سطح فتالوسیانین صورت می‌گیرد. در روش دوم ذرات بار الکتریکی از سطح فیلم به داخل الکترولیت (نیترات، پرکلرات و یون کلراید) درون فیلم نازک نفوذ می‌کند. ضخامت فیلم نازک تهیه شده محدود بوده و فاکتور مهمی به شمار می‌آید. بنابراین برای ضخامت‌های کمتر از ۱۰۰Å نفوذ یون‌ها از غشای نازک فتالوسیانین صورت گرفته، و در ضخامت‌های بالاتر از ۱۰۰Å عمل نیمه هادی بودن مشاهده میشود. ضخامت فیلم نازک فتالوسیانین ۱۰۰ الی ۳۰۰۰ Å بررسی شدند.

مقدمه

بررسی و مطالعه الکترودهای نازک فتالوسیانین در واکنش‌های فتوشیمیایی بسیار جالب توجه است؛ زیرا این الکترودها پایدارند، و به دلیل قابلیت جذب نور مناسب مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند. همچنین رفتار واکنش‌های احیای آن‌ها قابل مطالعه است[۱]. رفتار فتالوسیانین‌ها با انتشارگزارشی از«جسینسکی[2] در سال ۱۹٦٤» مبنی بر نقش کاتالیزوری آن‌ها در احیای اکسیژن، مورد توجه وعلاقه قرار گرفت[۲]،[۳]. انواع گوناگونی نیز از الکترودهای فتالوسیانین ساخته شده است [۴]،[۵]. بدین صورت که از کربن و یا فلز پودر شده با فتالوسیانین به صورت بخار شیمیایی، تبخیر حلال و الکتروفورز رسوب داده شده‌اند. که پودرها با کریستال‌های فتالوسیانین در ترکیب الکترودهای فشرده می‌شوند[٦]. در اغلب کارها تشخیص این که فرآیند فارادی بر سطح فتالوسیانین و یا نزدیک سطح آن درمحلول اتفاق می‌افتد مشکل است[۷]. تحقیقات اخیر حاکی است که سطح فتالوسیانین قابلیت اجرای واکنش‌های فارادی را دارد[۸]،[۹]؛ زیرا با تحریک فوتون اکسیداسیون اگزالات بر فیلم فتالوسیانین مس(CuPC) با ضخامت ۱۰۰۰۰آنگسترم که برسطح فلز پلاتین ثبت

۱-vacuum deposition ۲-Jasinski

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

شده مشاهده گردیده است، درحقیقت نتایج، ناشی از فعالیت فارادی برسطح CuPC است[۱۰].

این امکان نیز وجود دارد که همانند نیمه‌هادی‌های درونی نیزعمل می‌کند. واکنش‌های احیا بر سطح فتالوسیانین‌های ثبت شده بر سطح آهن، روی نقش آن‌چنان جالبی ندارند. در حالی‌که فرآیند احیا بر روی سطح طلا در پتانسیل‌های منفی(کم‌تراز صفر ولت نسبت بهSCE) سریع‌تر صورت می‌گیرد. عموماً نتایج نشان داده است که رفتار فتالوسیانین‌ها شبیه الکترودهای نیمه‌هادی از نوع (p) است که دارای باند مسطح تا پتانسیل نزدیک صفر ولت نسبت به الکترود مرجع کالومل است[٦].

تحقیقات گسترده‌ای راجع به فتالوسیانین‌ها صورت گرفته است وعملکرد احیای آن‌ها درمحلول تقریباً شناخته شده است[۱۱]. فعالیت کاتالیتکی الکترودهای فتالوسیانین و خواص نوری آن‌ها طیف وسیعی را شامل می‌شود [۱۲]،[۱۳]. که با توجه به خصوصیات آن‌ها برای مصرف در الکترودهای نیمه‌هادی پیشنهاد شده است[۱۴]. ویژگی آن‌ها به شرح زیر است:

- قد رت جذب آن‌ها در ناحیه نورمرئی زیاد است
- به سهولت قابل تهیه هستند
- بسیار پایدار و غیر قابل حل در آب هستند
- انواع گوناگون آن‌ها دارای تراز انرژی مختلف است
- واکنش‌های احیای آن‌ها قابل مطالعه و بررسی است
- همانند نیمه‌هادی‌ها عمل می‌کنند

اخیراً رفتار فتالوسیانین‌ها با توجه به نقش الکتروکاتالیستی آن‌ها در احیای مولکول اکسیژن بیشتر مورد توجه قرار گرفته است[۶]،[۱۵]. شناخت مکانیزم کاتالیستی آن‌ها مورد علاقه و نظر محققان است و دلایل قوی وجود دارد که انتقال باراین مواد قابلیت برگشت‌پذیری دارد[۱۶]. اندازه گیری‌هایی که به روش کرونوکولومتری بر روی الکترودهای نازکی از فتالوسیانین منیزیوم، روی و آهن صورت گرفته است طیف وسیعی از عملکرد آن‌ها را مشخص نموده است و نتایج نیز نشان می‌دهد که همانند نیمه‌هادی‌ها هستند[۱۷].

مطالعات حاکی است که بارالکتریکی الکترولیت به سهولت از ضخامت‌های کم ۱۰۰ و ۳۰۰ آنگسترم عبور می‌کند، ولی درضخامت‌های بیشتر سرعت عبور کاهش می‌یابد به طوری که در ضخامت ۱۰۰۰ آنگسترم عبور بارالکتریکی بسیار ناچیز می‌شود و به نظر می‌رسد در ضخامت ۳۰۰۰ آنگسترم با عدم عبور بارالکتریکی واکنش برسطح الکترود صورت می‌گیرد. روش کرونوکولومتری برای تشخیص فرآیند مزبور ومطالعه مکانیسم سرعت واکنش‌های عمل انتقال بار الکتریکی و همچنین فرآیند جذب اطلاعات مفیدی به دست می‌دهد. این روش توسط « آنسون[۱] در سال۱۹٦۰» به کار گرفته شد [۱۰]. بعدها توسط دیگران از جمله فالکنر[۲] و تاچیکاو[۳]

۱-Anson ۲-Faulkner ۳-Tachikawa

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

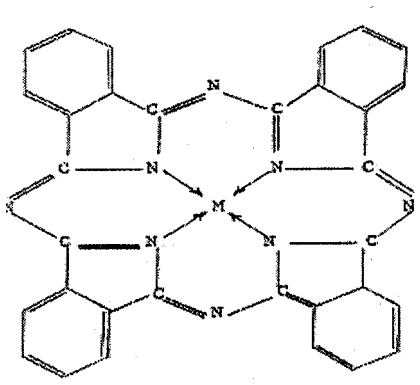
به منظور مطالعه انتقال بار الکتریکی برالکترود حاوی فیلم نازک ادامه یافت. دراین تحقیق از الکترود نازک طلا و نقره تثبیت شده برسطح شیشه پیرکس استفاده شد و فتالوسیانین فلزی با ضخامت‌های ۱۰۰ تا۳۰۰۰ آنگسترم به کار گرفته شد[۱۱]،[۱۸]. مطالعه اسپکتروسکپی رامان[۱] نیز حرکت ذرات یون‌ها و انتقال بارالکتریکی بر روی فیلم‌های نازک فتالوسیانین دارای اطلاعات مفیدی هستند[۱۹].

نتایج تجربی

مواد شیمیایی

شیشه پیرکس به ابعاد یک اینچ مربع و به ضخامت ۱/۱۶ اینچ از شرکت ESCO وکمپانی ERIC تهیه شد. شیشه با مایع صابون و آب تمیز شد و سپس با آب دیونیزه شستشو داده شد، و در پایان از الکل اتیلیک ۱۰۰ % برای تمیز کردن و برطرف ساختن لکه‌ها استفاده شد و در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد داخل آون قرار داده شد تا خشک گردند.

طلا با خلوص ۹۹/۹ % از شرکت مواد شیمیایی گلد اسمیت مت[۲] خریداری شد. نقره با درجه خلوص ۹۹/۹۹۹ % از شرکت مواد شیمیایی فیشر[۳] و کروم به صورت سیم از شرکت آر.دی. ماتیس[۴] تهیه شده و برای پوشش فیلم نازکی از کروم بر روی سطح شیشه استفاده گردید. الکل اتیلیک ۱۰۰ % از شرکت مواد شیمیایی U.S. خریداری شد. لیتیوم پرکلرات از شرکت آلدریچ[۵] و نیترات پتاسیم و نیترات سد یم از شرکت مواد شیمیایی فیشر تهیه شد. فتالوسیانین روی، فتالوسیانین آهن و فتالوسیانین منگنز(شکل ۱) از شرکت مواد شیمیایی ایستمن کداک[۶] خریداری شد ند. آب د یونیزه (مقاومت الکتریکی ۲۰ M Ω) از شرکت(Continented Water Cond.) تهیه شد. کلیه محلول‌های الکترولیت با آب دیونیزه فوق آماده شدند وبرای خارج کردن هوای داخل رآکتور از گاز نیتروژن خالص استفاده گردید.



شکل ۱ـ شکل ساختمانی فلز فتالوسیانین

۱-Raman ۲-Gold Smith Mat. ۳-Fisher ٤-R. D. Mathis ٥-Aldrich ٦-Eastman Kodak

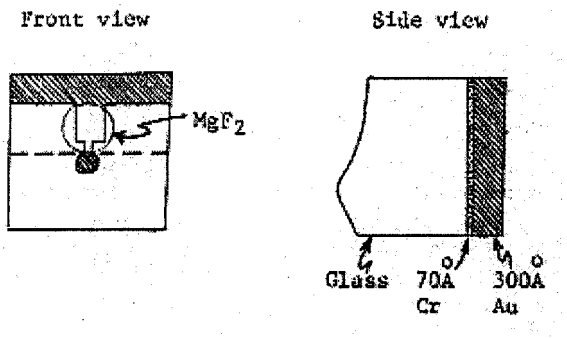
[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

روش کار- ساخت الکترود نازک

فیلم نازکی به ضخامت ۷۰Å از فلز کروم و سپس ۳۰۰Å فلز طلا به روش نشست در خلأ توسط دستگاه «وارین[۱] مدل ۳۱۱۸» تهیه شد. دستگاه محفظه خلأ تشکیل شده از محفظه‌ای استوانه‌ای به ارتفاع ۳۰ اینچ و قطر ۱۸ اینچ. پمپ روغن به قطر ٦ اینچ و پمپ مکانیکی مدل ۱۳۷٦ شرکت سارژن ولش[۲] ازعمده وسایل دستگاه خلأ در داخل محفظه خلأ استوانه‌ای شکل، صفحه تحتانی دوم مدور و از جنس آلومینوم قرار گرفته که قطب منفی(کاتد) را تشکیل می‌دهد و برای تخلیه جریان الکتریسته می‌باشد. دو عدد فیلمان که نزدیک صفحه تحتانی قرار داده شده است برای جریان الکتریکی بالا و حرارت دادن نمونه نصب شده است. نشست در خلأ در فشار حدود $3*10^{-6}$ تور[۳] انجام می‌گیرد.

فلز فتالوسیانین را جهت نشست در بوته کوارتز تا دمای ۵۰۰°C حرارت می‌دهیم. کنترل ضخامت لایه فتالوسیانین به وسیله سیستم میکروبالانس نوع کوارتز[٤] مدل Sloan DTM-۲۰۰ موجود در دستگاه خلأ صورت می‌گیرد[۱۸]،[۲۰]،[۲۱].

الکترود نازک در حقیقت از سه لایه تشکیل شده است: لایه نازک کروم برای چسبندگی به شیشه و لایه دوم فلزطلا یا پلاتین و روی سطح کروم که در مرکز الکترود دایره‌ای به سطح $0/2\ Cm^2$ قرار می‌گیرد. فتالوسیانین تمام سطح الکترود را که به شکل T است به جز قسمت بالای T شکل را می‌پوشاند(شمای مقابل و جانبی آن در شکل ۲ نشان داده شده است).



شکل ۲ - تصویر از کنار و مقابل الکترود نازک فتالوسیانین

روش کرونوکولومتری

مطالعه بر روی الکترودهای نازک فلزاتی چون طلا و نقره بر روی شیشه و فلزات فتالوسیانین به ضخامت‌های ۱۰۰- ۳۰۰۰ آنگسترم برای الکترود ZnPC و FePC انجام گرفت. از الکترود طلا برای اندازه‌گیری مقدار charge استفاده شد. سطح مورد آزمایش $0/2\ Cm^2$ بوده و از الکترولیت‌های پرکلرات لیتیوم ۰/۱ مول و نیترات سد یم ۰/۱ مول برای مدت زمان‌های ۲۰۰ و ۵۰۰ میلی ثانیه ، ۱ و ۱۰ ثانیه به روش پالس استفاده شد. سپس مقایسه‌ای بین لایه دوگانه برای ضخامت‌های مختلف فلزات فتالوسیانین به عمل آمد.

۱-Varian ۲-Sargent-Welch ۳- Torr ٤-Quartz Crystal Microbalance

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

روش کرونوکولومتری برای پتانسیل اکسیداسیون(مثبت) برای الکترودهای نازک فتالوسیانین درمحلول سدیم- پرکلرات ۱ مول صورت گرفت. برای ساخت الکترود مقدار ۷۰ آنگسترم کروم و ۵۰۰ آنگسترم طلا و همچنین ۱۵۰۰ آنگستروم منیزیم فلوراید استفاده شد. این مواد به ترتیب بر روی شیشه پیرکس در خلأ می‌نشانیم و سپس از فلرات فتالوسیانین چون فتالوسیانین روی (ZnPC) و یا فتالوسیانین منیزیم (MgPC) بر روی سطح الکترود می‌نشانیم. به محلول الکترولیت، گاز نیتروژن خالص را به مدت ۲۰ دقیقه برای خارج کردن اکسیژن می‌دمیم. گاز نیتروژن درمدت زمان آزمایش در داخل سل باقی می‌ماند. الکترود مرجع از الکترود اشباع کالومل و الکترود کمکی از پلاتین انتخاب شد.

برای اندازه‌گیری‌ها از دستگاه پتانسیواستات PARC مدل 173 شرکت EG&G استفاده شد. همچنین ازبرنامه‌ریز مدل 175 و کولومتر دیجیتالی مدل 179 برای تکمیل کردن وسایل ضروری استفاده گردید. نتایج به صورت بار الکتریکی نسبت به زمان توسط کامپیوتر ثبت شده و برای رسم منحنی از پلاتر تکترومیکس[۱] مدل 4662 استفاده شد.

نتایج و بحث

تئوری

در این روش که شامل اندازه‌گیری پتانسیل بارالکتریکی ما بین الکترود و الکترولیت است وقتی که هیچگونه جریانی وجود ندارد به زمانی که جریان فارادی وجود داشته باشد، جهت ثبت اعمال الکتروشیمی از انتگرال جریان استفاده می‌شود، بنا براین بار الکتریکی تابع زمان Q (t) خواهد بود.

روش کرونوکولومتری دارای نکات جالبی است و به همین دلیل جایگزین کرونوآمپرمتری قرار گرفت [۲۲]. روش کرونوکولومتری برای مطالعه پروسه‌های سطح بسیار با اهمیت است. تأثیر موارد مصرف در ذرات الکترواکتیو نزدیک سطح، توسط عکس $t^{\frac{1}{2}}$ تعیین می‌گردد. فرمول Cottrell پارامترهای مهمی مانند زمان، پتانسیل، غلظت، ضریب تغییر جرم، ضریب دیفیوژن، ظرفیت لایه دو گانه الکتریکی و پارامترهای سینتیکی و غیره را تعین می‌کند. ساده ترین فرم کرونوکولومتری در فرمول Cottrell به صورت زیر است:

$$Q = \frac{2nFAC_O^* D_O^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \qquad (۱)$$

در این فرمول برای در نظر گرفتن ترکیبات نفوذپذیر به دو جزء دیگر نیاز خواهد بود که برای اندازه‌گیری سطح مازاد τ_o در مرحله دوم هیچگونه ترکیبی از بار الکتریکی و ظرفیت نخواهد بود. عوامل مؤثر دیگری چون ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی، احیای مولکول‌های اکسیدکننده ممکن است برای جذب مقدار بار مصرف

۱-Taktromix

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

شده در پروسه سریع بکار رود.

$$Q = \frac{2nFAC_O^* D_O^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} + Q_{dl} + nFA\,\tau_o \qquad (۲)$$

Q مقدار بار برحسب کولمب که در مدت زمان t عبور می‌کند و مقادیر C_o غلظت، A سطح الکترود، n تعداد الکترون‌های شرکت کننده در واکنش و F ثابت فارادی می‌باشد. D_o ضریب نفوذ الکترولیت، Q_{dl} ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی بین الکترود- الکترولیت هستند، که به ترتیب مقادیر شیب منحنی وعرض از مبدأ هستند. τ_o nFA مقادیرکمیت‌های فارادی است برای احیا($\mathrm{mol}/\mathrm{Cm2}$) τ_o جهت اکسیداسیون با دانستن مقادیر A ، C_o شیب خط برای محاسبه D_o ضروری است. در شرایط ($Q(t > \tau_o$ مقدار پتانسیل صفر است. همچنین ظرفیت لایه دوگانه الکتریکی که در مرحله صعودی اضافه شده بود در مرحله نزولی کاهش خواهد داشت:

$$Q\,(t > \tau\,) = \frac{2nFAC_O^* D_O^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} [\,\tau^{\frac{1}{2}} - (t-\tau)^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}}\,] + Q_{dl} \qquad (۳)$$

مقادیر داخل آکولاد را θ فرض می‌کنیم بنابراین خواهیم داشت:

$$Q\,(t > \tau\,) = \frac{2nFAC_O^* D_O^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}}\,\theta + Q_{dl} \qquad (٤)$$

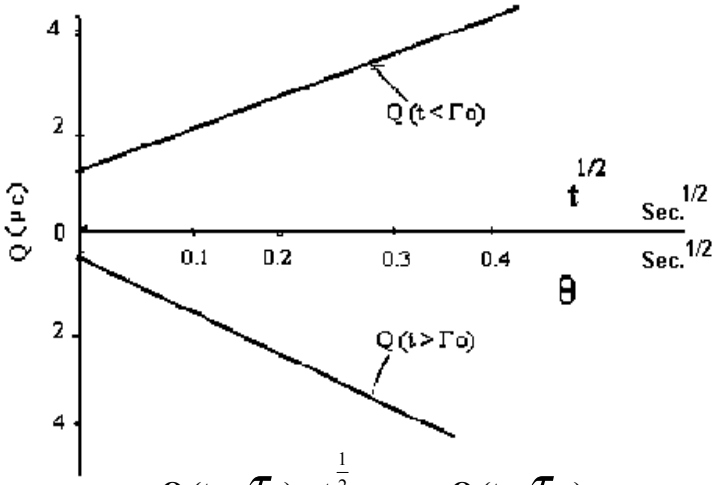
رسم منحنی($Q\,(t < \tau$ نسبت به $t^{\frac{1}{2}}$ و($Q\,(t > \tau$ نسبت به θ برای واکنش‌هایی که عمل جذب صورت می‌گیرد بسیار مفید هستند. محل تلاقی آن‌ها مقاد یر τ_o و $Q_{dl} + nFA$ و Q_{dl} را به ترتیب می‌دهد. در صورت فقدان ذرات جاذب در واکنش، محصول منحنی‌های Q نسبت به $t^{\frac{1}{2}}$ و Q نسبت به θ دارای عرض از مبدأ یکسان خواهند بود. اگر در هر دو مورد اکسیداسیون واحیا هیچگونه جذبی صورت نگیرد بنا براین مقادیر $Q_{(t)}$ به صورت زیر خواهد بود:

$$Q\,(t < \tau\,) = \frac{2nFAC_O^* D_O^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}}\,t^{\frac{1}{2}} \qquad (٥)$$

$$Q\,(t > \tau\,) = \frac{2nFAC_O^* D_O^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} [\,\tau^{\frac{1}{2}} - (t-\tau)^{\frac{1}{2}}\,] \qquad (٦)$$

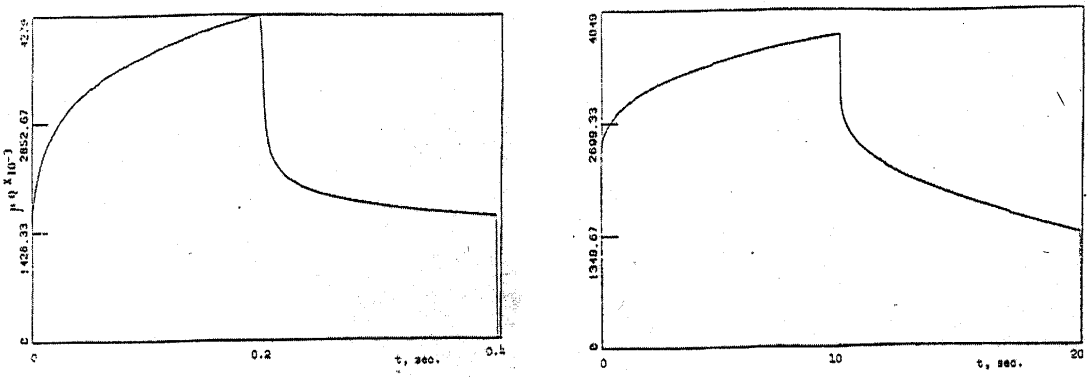
منحنی کرونوکولومتری خطی بر اساس روابط ۲ و۴ در شکل ۳ آمده است، نتایج نشان‌دهنده آن است که با افزایش ضخامت فیلم فتالوسیانین شیب منحنی کاهش می‌یابد . مقادیر شیب و عرض از مبدأ به دست آمده از الکترودهای فتالوسیانین روی و فتالوسیانین آهن در محلول الکترولیت ۰/۱ مول $LiClO_4$ و ۰/۱ مول KNO_3 در

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]



شکل۳- رسم منحنی ($Q\ (t<\tau$) نسبت به $t^{\frac{1}{2}}$ و($Q\ (t>\tau$) نسبت به θ

جداول ۱و۲ مندرج است. شکل٤(a,b,c) شامل منحنی‌های طلا(۳۰۰Å) به عنوان شاهد و ZnPC با ضخامت‌های ۱۰۰۰Åو ۳۰۰۰Å هستند. ضریب زاویه و عرض از مبدأ الکترود ۱۰۰Å از ZnPC کوچکتر از طلا است. مقدارQ_{dl} الکترود ZnPC درالکترولیت $LiClO_4$ با افزایش ضخامت فتالوسیانین کاهش می‌یابد. نتایج جدول نشانگر آن است که بار الکتریکی الکترود ZnPC به ضخامت۱۰۰Å همچون الکترود طلا رفتار مشابه دارد. و به عبارت دیگر یون‌ها از داخل سوراخ‌های ریز ZnPC عبور می‌کنند. درالکترود ZnPC۱۰۰۰Å ضریب زاویه کوچک نشان دهنده آن است که فیلم فتالوسیانین آنیون‌ها را جذب کرده و واکنش غیر فارادی بین ZnPC و آنیون ClO_4^- انجام می‌گیرد. برای ضخامت ۳۰۰۰Å الکترود ZnPC مقاد یر ضریب زاویه و عرض از مبدأ بسیار کوچک است. به هرحال ، این نشان می‌دهد که آنیون‌های الکترولیت قادر به نفوذ به داخل فیلم هستند و واکنش انتقال بار الکتریکی بر روی سطح فیلم انجام می‌گیرد (جدول ۱).

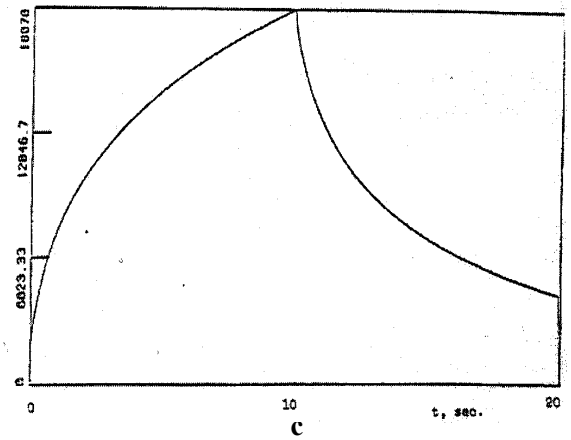


a **b**

شکل ٤- a) منحنی کرونوکولومتری الکترود نازک طلا ۳۰۰ Å در الکترولیت ۰/۱ مول $LiClO_4$، تغیرات پتانسیل از ۰/۵ به ۰/۳۵ ولت نسبت به SCE

b) منحنی کرونوکولومتری الکترود نازک (۱۰۰۰ Å ZnPC) در الکترولیت ۰/۱ مول $LiClO_4$، تغیرات پتانسیل از ۰/۵ به ۰/۳۵ ولت نسبت به SCE

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]



c

شکل ٤- c) منحنی کرونوکولومتری الکترود نازک (ZnPC Å ۳۰۰۰) در الکترولیت ۰/۱ مول $LiClO_4$، تغیرات پتانسیل از ۰/۵ به ۰/۳۵ ولت نسبت به SCE

جدول ۱- شیب و عرض ازمبداء الکترود طلا، ZnPC و FePC (Å ۱۰۰-Å۳۰۰۰) درمحلول ۰/۱ مول $LiClO_4$ در مدت زمان ۰/۲ و ۱ ثانیه

نوع الکترود	مدت زمان پالس ۰/۲ ثانیه		مدت زمان پالس ۱ ثانیه	
	شیب	عرض از مبدأ	شیب	عرض از مبدأ
Cr 70Å, Au 300Å	4.55	2.11	3.66	2.70
Cr/Au, ZnPC 100Å	0.54	0.43	0.75	0.48
Cr/Au, ZnPC 500Å	0.45	0.56	0.48	0.70
Cr/Au, ZnPC 1000Å	0.11	0.15	0.10	0.24
Cr/Au, ZnPC 3000Å	0.70	0.04	0.82	0.04
Cr/Au, FePC 100Å	0.19	0.22	0.26	0.29
Cr/Au, FePC 500Å	0.23	0.33	0.15	0.42
Cr/Au, FePC 1000Å	0.29	0.30	0.33	0.38
Cr/Au, FePC 3000Å	0.74	0.92	0.60	1.03

نتایج الکترولیت‌های KNO_3 و$LiClO_4$ با الکترود ZnPC متفاوت است. اختلاف دراندازه آنیون‌های NO_3^- بوده زیرا بسیار کوچک‌تر از آنیون‌های ClO_4^- است که می‌تواند سریعتر به داخل فیلم نفوذ کنند. برای الکترود ZnPC ۳۰۰۰Å فاکتورهای دیگر نیز مؤثر هستند، چون اندازه زمان پالس هر چه بزرگ‌تر باشد ضریب زاویه بیش‌تر خواهد شد. (جدول۲)

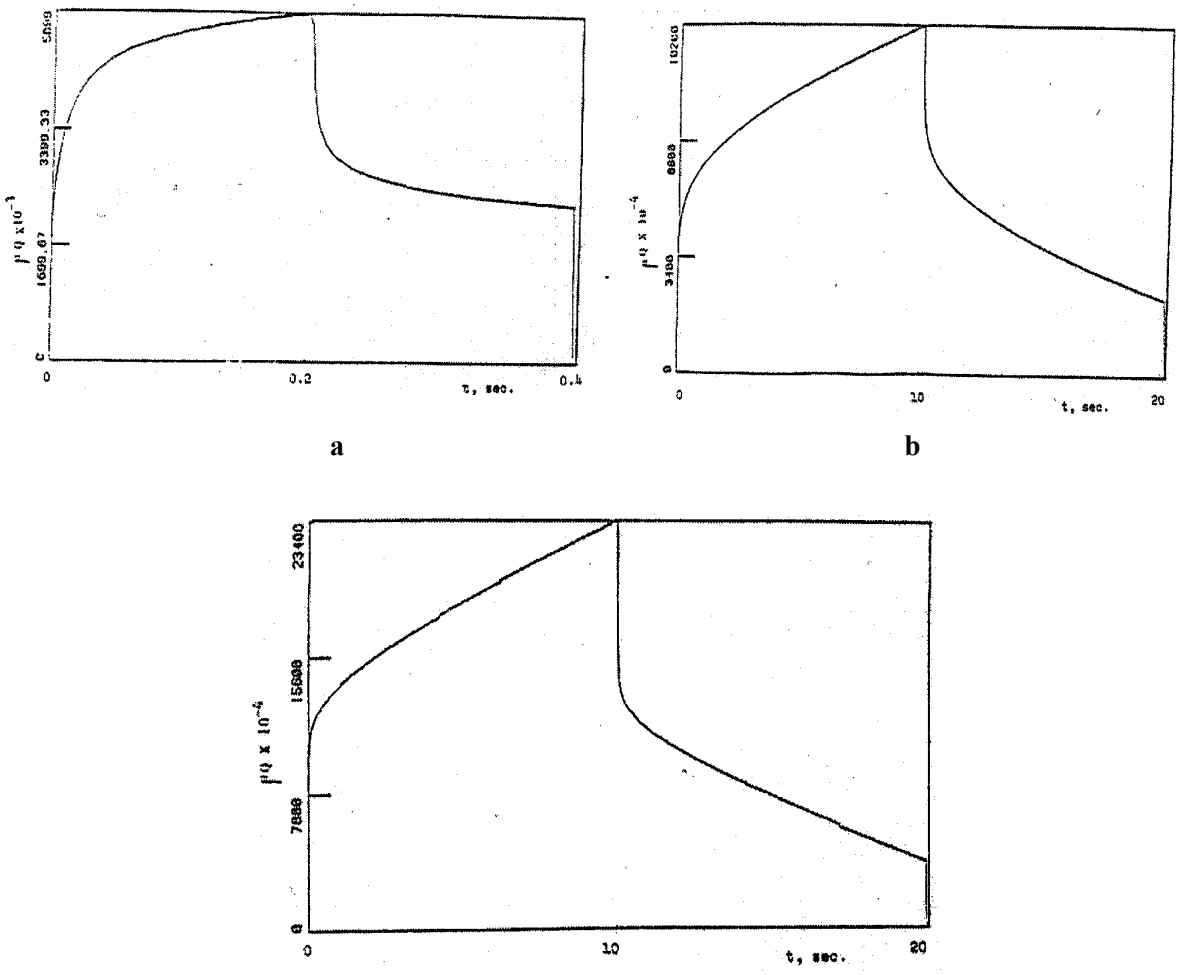
[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

نتایج در مورد الکترود FePC درالکترولیت $LiClO_4$ و KNO_3 با الکترود ZnPC کمی متفاوت است. آهن در مرکز مولکول فتالوسیانین دارای فرم پایدار دیگری به صورت Fe^{+3} میباشد. با افزایش پتانسیل بار مثبت بر روی آهن ممکن است باعث تسریع آنیون‌ها در الکترود فتالوسیانین گردد. که موجب افزایش جذب آنیون‌ها برروی الکترود خواهد شد. با اضافه شدن جذب بار الکتریکی بر روی FePC مقدار ضریب زاویه بزرگتر خواهد شد، و همچنین هرچه زمان پالس بیش‌تر باشد مقدار جذب آنیون‌ها بر روی الکترود FePC بیش‌تر خواهد بود. آنیون‌های کوچکتر دارای سرعت نفوذ زیادی هستند.آنیون NO_3^- سریعتر از ClO_4^- می‌تواند از سوراخ‌های ریز الکترود FePC عبور کند و دارای ضریب زاویه بزرگتری خواهد بود. بنابراین انتقال بار الکتریکی بر روی سطح الکترود FePC انجام می‌گیرد. منحنی‌های کرونوکولومتری برای الکترودهای FePC (۲۰۰- ۱۰۰۰ - ۳۰۰۰Å) در شکل۵(a,b,c) نشان داده شده است.

جدول۲- شیب و عرض ازمبداء الکترود طلا، ZnPC و FePC (۱۰۰ Å-۳۰۰۰Å) درمحلول ۰/۱ مول KNO_3 در مدت زمان ۰/۲ و ۱ ثانیه

نوع الکترود	مدت زمان پالس ۰/۲ ثانیه		مدت زمان پالس ۱ ثانیه	
	شیب	عرض از مبدأ	شیب	عرض از مبدأ
Cr 70Å, Au 300Å	2.94	2.87	1.65	2.16
Cr/Au, ZnPC 100Å	2.20	0.13	1.13	0.12
Cr/Au, ZnPC 500Å	0.95	0.58	1.0	0.60
Cr/Au, ZnPC 1000Å	0.07	0.13	0.12	0.16
Cr/Au, ZnPC 3000Å	0.17	0.42	0.27	0.47
Cr/Au, FePC 100Å	0.35	0.55	0.27	0.39
Cr/Au, FePC 500Å	0.20	0.49	0.13	0.30
Cr/Au, FePC 1000Å	0.70	0.01	0.95	0.07
Cr/Au, FePC 3000Å	2.80	0.62	1.83	1.86

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]



شکل ۵- a- *منحنی کرونوکولومتری الکترود نازک* FePC (۲۰۰ Å)*در الکترولیت ۰/۱ مول* KNO_3 ، *تغیرات پتانسیل از ۰/۵ به ۰/۳۵ ولت نسبت به* SCE.

**b - *منحنی کرونوکولومتری الکترود نازک* FePC (۱۰۰۰ Å)*در الکترولیت ۰/۱ مول* KNO_3، *تغیرات پتانسیل از ۰/۵ به ۰/۳۵ ولت نسبت به* SCE.

c- منحنی کرونوکولومتری الکترود نازک FePC (۳۰۰۰ Å) در الکترولیت ۰/۱ مول KNO_3، تغیرات پتانسیل از ۰/۵ به ۰/۳۵ ولت نسبت به SCE.

نتایج

مطالعات زیادی بر روی ZnPC انجام گرفته است « فالکنر و گرین» اظهار کردند که اکسیداسیون و احیا بر روی یکی از الکترون‌های حلقه فتالوسیانین صورت می‌گیرد[۱۸]. زیرا فلز Zn درمرکز فتالوسیانین هیچ نوع فعالیتی از خود نشان نمی‌دهد. نفوذ آنیون‌های الکترولیت در مرحله اکسیداسیون به داخل فیلم به اثبات رسیده

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

است، همچنین قدرت نفوذ آنیون‌ها به داخل فیلم به اندازه آن‌ها بستگی دارد. بنا براین اندازه آنیون‌ها روی سرعت و درجه اکسیداسیون مؤثرخواهند بود. عمل‌کرد الکترود فتالوسیانین آهن(FePC) همانند الکترود فتالوسیانین روی (ZnPC) نیست و این رفتار ممکن است به دلیل نیمه پر بودن اربیتال d در یون Fe^{+3} باشد زیرا قادر به قبول بار منفی آنیون‌ها نیست.

نتایج اسپکتروسکپی رامان[۱] در مورد الکترودهای نازک فتالوسیانین وآنیون‌ها بررسی شد و جهت نفوذ آنیون‌ها به داخل فیلم دو نوع مکانیسم پیشنهاد شده است[۲۳]:

- فیلم‌های فتالوسیانین قادر به هدایت سریع انتقال الکترون‌ها هستند.
- دارای حفره‌های بسیار کوچکی هستند که محلول از آن‌ها عبور می‌کند.

بنا براین عمل انتقال بار الکتریکی بر روی سطح الکترود که در قسمت زیرین فیلم فتالوسیانین است انجام می‌گردد. کرونوکولومتری روش مناسبی برای تشخیص این دو مکانیسم به توسط آنالیز شیب منحنی و عرض از مبدأ آن است. بررسی‌های انجام شده بر روی الکترولیت‌های مختلف نشان می‌دهد که درالکترودهای نازک فتالوسیانین، بارالکتریکی (آنیون‌ها) از فیلم فتالوسیانین به ضخامتÅ۱۰۰ به آسانی عبور می‌کند، اما در ضخامت‌های بالاتر مانند Å۱۰۰۰ انتقال باربسیار ناچیزاست و در الکترودهای فتالوسیانین به ضخامتÅ۳۰۰۰ واکنش در سطح الکترود صورت می‌گیرد.

منابع

1. F.C. Anson, Anal. Chem., 36 (1964) 932.

2. R. Jasinski, Nature (Lomdon), 201(1964)1212.

3. R.J. Jasinski, Electrochem. Soc., 112(1965)526.

4. G.A. Alferov and V.I. Sevast'yanov, Elektrokhimiya, 11(1975) 827.

5. R. Faust, J.Eur. Org. Chem. (2001) 2797 – 2803.

6. H. Tachikawa and L.R. Faulkner, Am. Chem. Soc., 100 (1978) 4376.

7. Y.S. Shumor and G.G. Komissarov, Russ, J. Phys. Chem.(Engl.Transl.) 47 (1973) 122.

8. J.P. Meyer, D. Schlettwein, D. Wohrle and N.I. Jaeger, Thin Solid Films, 258(1995).

9. H.R. Kerp, H. Donker,R. Koehorst, T. Schaafsma and von Faassen, E.E., Chem. Phys. Lett. 298(1998).

10. S. Meshitsuka, and K. Tamaru, J. Chem. Soc., Faraday trans. 73 (1977) 236.

۱-Raman Spectroscopic

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]

11. C.D. Jaeger, F.R.F. Fan, and A.J. Bard, J. Am. Chem. Soc., 102 (1980)2592-2598.

12. D.W. Clark, N.S. Hush, I.S. Woolsey, Inorg. Chem. Acta 19 (1976)129.

13. A.Wolberg, J. Manassen, J. Am. Chem.Soc., 92 (1970) 2982.

14. Z.D. Papovic, J.H. Sharp, J. Chem. Phys. 66 (1977) 5076.

15. M. Savy, C. Bernard, and G. Magner, Electrochem. Acta, 20, (1975) 283.

16. F.R.F. Fan, and L.R. Faulkner, J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 4779 -4781.

17. S. Meshitsuka, and K.Tamaru, J. Chem. Soc. Faraday trans., 1, 73, (1977) 236.

18. J.M. Green, and L.R. Faulkner, J. Am. Chem. Soc., 105, (1983) 2950.

19. J.L. Kahl, L.R Faulkner, and H. Tachikawa, J. Am. Chem. Soc., 108, (1986) 5434.

20. E. Benes, M. Schmid, and G. Thorn, "progress in Monitoring Thin Film Thickness by use of Quartz Crystals Microbalance", Thin Film Solids 174 (1989) 307 – 314.

21. B. Langley, and P. LaMarche, " Film Thickness Monitor Basics, Operation and Experimental Too l", Vacuum Technology and Coating (2002) 22.

22. J.H. Christie, R.A. Oste ryoung, and F.C. Anson, J. Electroanal Chem., 13 (1976)236.

23. A.J. Bard, L.R. Faulkner, "Electrochemical Methods" John Wiley & Sons, N.Y. (1980) 135-140.

[Downloaded from c4i2016.khu.ac.ir on 2026-11-03]