

بررسی سطح الکترودهای نازک فتالوسیانین به روش کروئوکولومتری

ابراهیم بهلولی: پژوهشگاه صنعت نفت

چکیده

الکترودهای نازک فتالوسیانین (PC) شامل فلزهای روی، آهن و منیزیم فتالوسیانین به روش نشست در خلأ^۱ تهیه شده است. انتقال بار الکتريکی ذرات یون‌ها به درون فیلم‌های نازک با روش کروئوکولومتری بررسی گردید. نتایج نشان داد که عمل‌کرد فیلم‌های مزبور همانند الکترودهای نیمه‌هادی است و عمل انتقال بار الکتريکی بر سطح الکترودهای فتالوسیانین به دو نوع صورت می‌پذیرد. در نوع اول الکترودهای نازک فتالوسیانین همانند الکترودهای نیمه‌هادی عمل می‌کند و عمل انتقال بار الکتريکی بر روی سطح فتالوسیانین صورت می‌گیرد. در روش دوم ذرات بار الکتريکی 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 100 \AA نفوذ یون‌ها از غشای نازک فتالوسیانین صورت گرفته، و در ضخامت‌های بالاتر از 100 \AA عمل نیمه‌هادی بودن مشاهده می‌شود. ضخامت فیلم نازک فتالوسیانین 100 \AA الی 3000 \AA بررسی شدند.

مقدمه

بررسی و مطالعه الکترودهای نازک فتالوسیانین در واکنش‌های فتوشیمیایی بسیار جالب توجه است؛ زیرا این الکترودها پایداری، و به دلیل قابلیت جذب نور مناسب مورد توجه فراوان قرار گرفته‌اند. همچنین رفتار واکنش‌های احیای آن‌ها قابل مطالعه است [۱]. رفتار فتالوسیانین‌ها با انتشار گزارشی از «جسینسکی^۲ در سال ۱۹۶۴» مبنی بر نقش کاتالیزوری آن‌ها در احیای اکسیژن، مورد توجه و علاقه 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 [۶]. در اغلب کارها تشخیص این که فرآیند فارادی بر سطح فتالوسیانین و یا نزدیک سطح آن در محلول 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 آگزالات بر فیلم فتالوسیانین مس (CuPC) با ضخامت 10000 \AA آنگسترم که بر سطح فلز پلاتین ثبت

۱-vacuum deposition

۲-Jasinski

شده مشاهده گردیده است، در حقیقت نتایج، ناشی از فعالیت فارادی بر سطح CuPC است [۱۰].

این امکان نیز وجود دارد که همانند نیمه‌های درونی نیز عمل 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 (کم‌تر از صفر ولت نسبت به SCE) سریع‌تر صورت می‌گیرد. عموماً نتایج نشان داده است که رفتار فتالوسیانین‌ها شبیه الکترودهای نیمه‌های از نوع (p) است که دارای باند مسطح تا پتانسیل نزدیک صفر ولت نسبت به الکتروود مرجع کالومل است [۶].

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

- قدرت جذب آن‌ها در ناحیه نور مرئی 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 نیمه‌های 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 بار این مواد قابلیت برگشت‌پذیری دارد [۱۶]. اندازه گیری‌هایی که به روش کروئوکولومتری بر روی الکترودهای نازکی از فتالوسیانین منیزیم، روی و آهن صورت گرفته است طیف وسیعی از عمل‌کرد آن‌ها را مشخص نموده است و نتایج نیز نشان می‌دهد که همانند نیمه‌های عمل می‌کنند [۱۷].

مطالعات حاکی است که بار الکتريکی الکتروولیت به سهولت از ضخامت‌های کم ۱۰۰ و ۳۰۰ آنگستریم عبور می‌کند، ولی در ضخامت‌های بیشتر سرعت عبور کاهش می‌یابد به طوری که در ضخامت ۱۰۰۰ آنگستریم عبور بار الکتريکی بسیار ناچیز می‌شود و به نظر می‌رسد در ضخامت ۳۰۰۰ آنگستریم با عدم عبور بار الکتريکی واکنش بر سطح الکتروود صورت می‌گیرد. روش کروئوکولومتری برای تشخیص فرآیند مزبور و مطالعه مکانیزم سرعت واکنش‌های عمل انتقال بار الکتريکی و همچنین فرآیند جذب اطلاعات مفیدی به دست می‌دهد. این روش توسط «آنسون^۱ در سال ۱۹۶۰» به کار گرفته شد [۱۰]. بعدها توسط دیگران از جمله فالکنر^۲ و تاجیکاو^۳

۱-Anson

۲-Faulkner

۳-Tachikawa

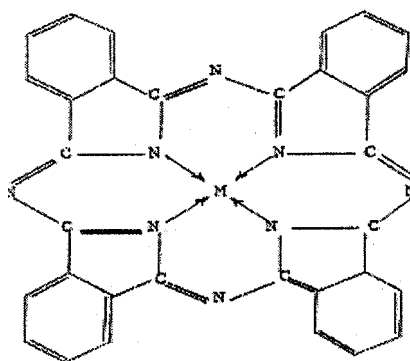
به منظور مطالعه انتقال بار الکترونی بر الکتروود حاوی فیلم نازک ادامه یافت. در این تحقیق از الکتروود نازک طلا و نقره تثبیت شده بر سطح شیشه پیرکس استفاده شد و فتالوسیانین فلزی با ضخامت‌های ۱۰۰ تا ۳۰۰۰ آنگسترم به کار گرفته شد [۱۱]، [۱۸]. مطالعه اسپکتروسکوپی رامان^۱ نیز حرکت ذرات یون‌ها و انتقال بار الکترونی 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 و کمپانی 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 آن 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. لیتیم پرکلرات از شرکت آلدیج^۵ و نیترات پتاسیم و نیترات سدیم از شرکت مواد شیمیایی فیشر تهیه شد. فتالوسیانین روی، فتالوسیانین آهن و فتالوسیانین منگنز (شکل ۱) از شرکت مواد شیمیایی ایستمن کداک^۶ خریداری شدند. آب دیونیزه (مقاومت الکترونیکی $20 \text{ M } \Omega$) از شرکت (Continented Water Cond.) تهیه شد. کلیه محلول‌های الکتروولیت با آب دیونیزه فوق آماده شدند و برای خارج کردن هوای داخل راکتور از گاز نیتروژن خالص استفاده گردید.



شکل ۱- ساختار منی فلز فتالوسیانین

^۱-Raman

^۲-Gold Smith Mat.

^۳-Fisher

^۴-R. D. Mathis

^۵-Aldrich

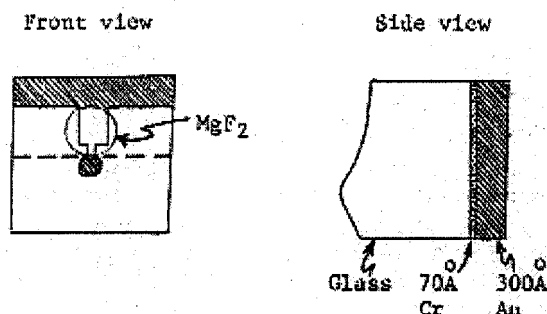
^۶-Eastman Kodak

روش کار - ساخت الکتروده نازک

فیلم نازکی به ضخامت 70 \AA از فلز کروم و سپس 300 \AA 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 ۶ اینچ و پمپ مکانیکی مدل ۱۳۷۶ شرکت سارژن ولش^۲ از عمده 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 کوآرتز تا دمای 500°C حرارت می‌دهیم. کنترل ضخامت لایه فتالوسیانین به وسیله سیستم میکروبالانس نوع کوآرتز^۴ مدل Sloan DTM-200 موجود در دستگاه خلأ صورت می‌گیرد [۱۸]، [۲۰]، [۲۱].

الکتروده نازک در حقیقت از سه لایه تشکیل شده است: لایه نازک کروم برای چسبندگی به شیشه و لایه دوم فلز طلا یا پلاتین و روی سطح کروم که در مرکز الکتروده دایره‌ای به سطح 0.2 cm^2 قرار می‌گیرد. فتالوسیانین تمام سطح الکتروده را که به شکل T است به جز قسمت بالای T شکل را می‌پوشاند (شمای مقابل و جانی آن در شکل ۲ نشان داده شده است).



شکل ۲ - تصویر از کنار و مقابل الکتروده نازک فتالوسیانین

روش کروئوکولومتری

مطالعه بر روی الکترودهای نازک فلزاتی چون طلا و نقره بر روی شیشه و فلزات فتالوسیانین به ضخامت‌های ۱۰۰ - ۳۰۰۰ آنگستریم برای الکتروده ZnPC و FePC انجام گرفت. از الکتروده طلا برای اندازه‌گیری مقدار charge استفاده شد. سطح مورد آزمایش 0.2 cm^2 بوده و از الکترولیت‌های پرکلرات لیتیم 0.1 mol و نیترات سدیم 0.1 mol 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

۴-Quartz Crystal Microbalance

روش کروئوکولومتری برای پتانسیل اکسیداسیون (مثبت) برای الکترودهای نازک فتالوسیانین در محلول سدیم- پرکلرات ۱ مول صورت گرفت. برای ساخت الکترود مقدار ۷۰ آنگستریم کروم و ۵۰۰ آنگستریم طلا و همچنین ۱۵۰۰ آنگستریم منیزیم فلوراید استفاده شد. این مواد به ترتیب بر روی شیشه پیرکس در خلأ می‌نشانیم و سپس از فلزات 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 در مدت 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 از برنامه‌ریز 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 مدل 4662 استفاده شد.

نتایج و بحث

تئوری

در این روش که شامل اندازه‌گیری پتانسیل بار الکتریکی 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 بر این بار الکتریکی تابع زمان $Q(t)$ خواهد بود.

روش کروئوکولومتری دارای نکات جالبی است و به همین دلیل جایگزین کروئوآمپرومتری قرار گرفت [۲۲]. روش کروئوکولومتری برای مطالعه پروسه‌های سطح بسیار با اهمیت است. تأثیر موارد مصرف در ذرات الکتروداکتیو 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 تعیین می‌کند. ساده‌ترین فرم کروئوکولومتری در فرمول Cottrell به صورت زیر است:

$$Q = \frac{2nFAC_o^*D_o^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \quad (1)$$

در این فرمول برای در نظر گرفتن ترکیبات نفوذپذیر به دو جزء دیگر نیاز خواهد بود که برای اندازه‌گیری سطح مازاد T_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

شده در پروسه سریع بکار رود.

$$Q = \frac{2nFAC_o^*D_o^{\frac{1}{2}}t^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} + Q_{dl} + nFA\tau_o \quad (2)$$

Q مقدار بار برحسب کولمب که در مدت زمان t عبور می‌کند و مقادیر C_o غلظت، A سطح الکتروده، n تعداد الکترون‌های شرکت کننده در واکنش و F ثابت فارادی می‌باشد. D_o ضریب نفوذ الکترولیت، Q_{dl} ظرفیت لایه دوگانه الکتريکی بین الکتروده- الکترولیت هستند، که به ترتیب مقادیر شیب منحنی و عرض از مبدأ هستند. τ_o nFA مقادیر کمیت‌های فارادی است برای احیا (mol/cm^2) 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 الکتريکی که در مرحله صعودی اضافه شده بود در مرحله نزولی کاهش خواهد داشت:

$$Q(t > \tau) = \frac{2nFAC_o^*D_o^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left[\tau^{\frac{1}{2}} - (t - \tau)^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}} \right] + Q_{dl} \quad (3)$$

مقادیر داخل آکولاد را θ فرض می‌کنیم بنابراین خواهیم داشت:

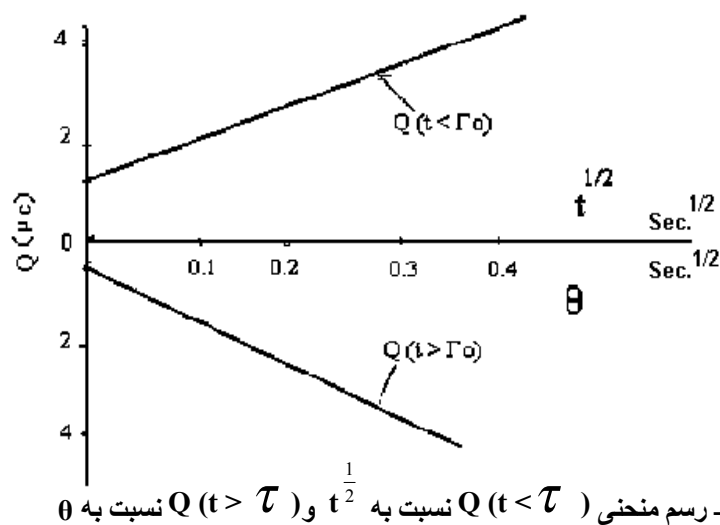
$$Q(t > \tau) = \frac{2nFAC_o^*D_o^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \theta + Q_{dl} \quad (4)$$

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 مقادیر $Q_{dl} + nFA\tau_o$ 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 و احیا هیچ‌گونه جذبی صورت نگیرد بنا براین مقادیر $Q(t)$ به صورت زیر خواهد بود:

$$Q(t < \tau) = \frac{2nFAC_o^*D_o^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} t^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

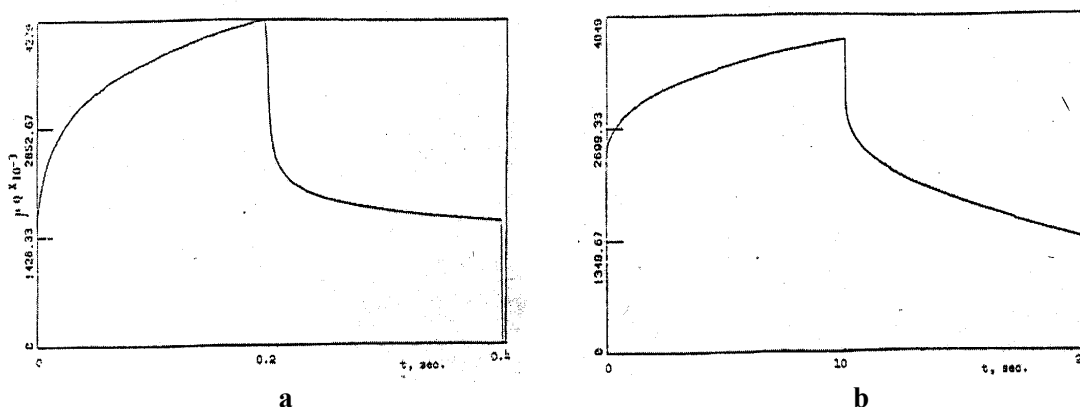
$$Q(t > \tau) = \frac{2nFAC_o^*D_o^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}}} \left[\tau^{\frac{1}{2}} - (t - \tau)^{\frac{1}{2}} \right] \quad (6)$$

منحنی کروئوکولومتری خطی بر اساس روابط ۲ و ۴ 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

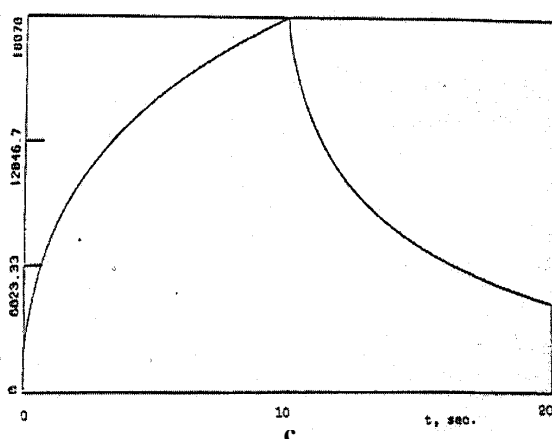


شکل ۳- رسم منحنی $Q(t < \tau)$ نسبت به $t^{1/2}$ و $Q(t > \tau)$ نسبت به θ

جدول ۲ و مندرج است. شکل ۴ (a,b,c) شامل منحنی‌های طلا (300 \AA) به عنوان شاهد و ZnPC با ضخامت‌های 1000 \AA و 3000 \AA هستند. ضریب زاویه و عرض از مبدأ الکتروده 100 \AA از ZnPC کوچکتر از طلا است. مقدار Q_{dl} الکتروده ZnPC در الکترولیت LiClO_4 با افزایش ضخامت فتالوسیانین کاهش می‌یابد. نتایج جدول نشان‌گر آن است که بار الکتریکی الکتروده ZnPC به ضخامت 100 \AA همچون الکتروده طلا رفتار مشابه دارد. و به عبارت دیگر یون‌ها از داخل سوراخ‌های ریز ZnPC عبور می‌کنند. در الکتروده 1000 \AA ZnPC 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 3000 \AA الکتروده ZnPC مقدار پیر ضریب زاویه و عرض از مبدأ بسیار کوچک است. به هر حال، 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).



شکل ۴- (a) منحنی کروئوکولومتری الکتروده نازک طلا 300 \AA در الکترولیت 0.1 M LiClO_4 ، تغییرات پتانسیل از 0.5 به 0.35 ولت نسبت به SCE
(b) منحنی کروئوکولومتری الکتروده نازک (1000 \AA ZnPC) در الکترولیت 0.1 M LiClO_4 ، تغییرات پتانسیل از 0.5 به 0.35 ولت نسبت به SCE



شکل ۴- c) منحنی کروئوکولومتری الکتروده نازک (ZnPC ۳۰۰۰ Å) در الکترولیت ۰/۱ مول LiClO_4 ، تغییرات پتانسیل از ۰/۵ به ۰/۳۵ ولت نسبت به SCE

جدول ۱- شیب و عرض از مبدا الکتروده طلا، ZnPC و FePC (۱۰۰ Å-۳۰۰۰ Å) در محلول ۰/۱ مول LiClO_4 در مدت زمان ۰/۲ و ۱ ثانیه

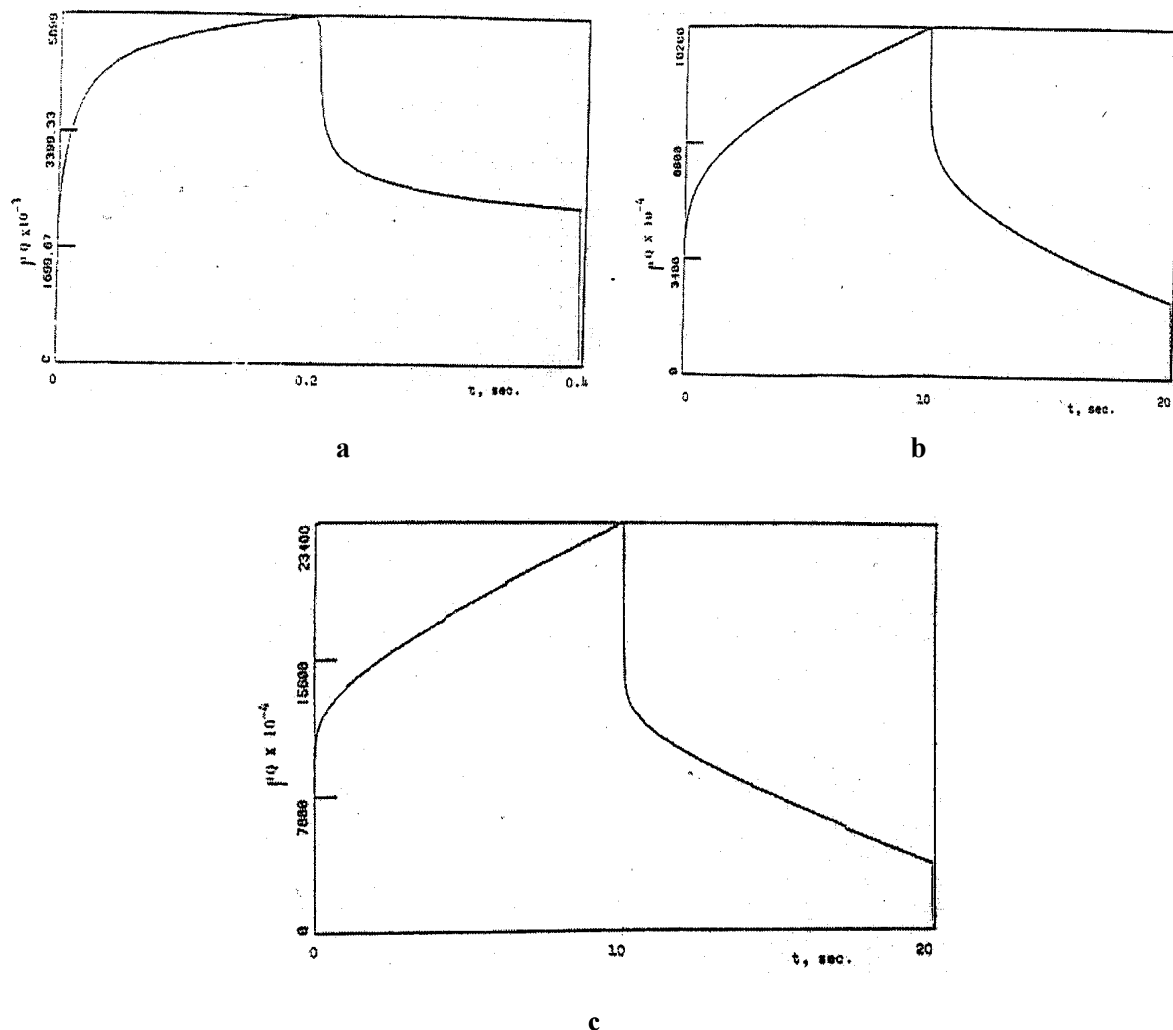
| نوع الکتروده | مدت زمان پالس ۰/۲ ثانیه | | مدت زمان پالس ۱ ثانیه | |
|-------------------|-------------------------|-------------|-----------------------|-------------|
| | شیب | عرض از مبدأ | شیب | عرض از مبدأ |
| Cr 70Å, Au 300Å | 4.55 | 2.11 | 3.66 | 2.70 |
| Cr/Au, ZnPC 100Å | 0.54 | 0.43 | 0.75 | 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 LiClO_4 و KNO_3 با الکتروده ZnPC متفاوت است. اختلاف در اندازه آنیون‌های NO_3^- بوده زیرا بسیار کوچکتر از آنیون‌های ClO_4^- است که می‌تواند سریعتر به داخل فیلم نفوذ کنند. برای الکتروده ZnPC ۳۰۰۰ Å فاکتورهای دیگر نیز مؤثر هستند، چون اندازه زمان پالس هر چه بزرگتر باشد ضریب زاویه بیش‌تر خواهد شد. (جدول ۲)

نتایج در مورد الکتروده FePC در الکترولیت LiClO_4 و KNO_3 با الکتروده ZnPC کمی متفاوت است. آهن در مرکز مولکول فتالوسیانین دارای فرم پایدار دیگری به صورت Fe^{+3} می باشد. با افزایش پتانسیل بار مثبت بر روی آهن ممکن است باعث تسریع آنیون ها در الکتروده فتالوسیانین گردد. که موجب افزایش جذب آنیون ها بر روی الکتروده 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 آنیون ها بر روی الکتروده FePC بیشتر خواهد بود. آنیون های کوچکتر دارای سرعت نفوذ زیادی هستند. آنیون NO_3^- سریعتر از ClO_4^- می تواند از سوراخ های ریز الکتروده FePC عبور کند و دارای ضریب زاویه بزرگتری خواهد بود. بنابراین انتقال بار الکتریکی بر روی سطح الکتروده FePC انجام می گیرد. منحنی های کروئوکولومتری برای الکترودهای FePC (۲۰۰ - ۱۰۰۰ - 3000 \AA) در شکل ۵ (a,b,c) نشان داده شده است.

جدول ۲- شیب و عرض از مبداء الکتروده طلا، ZnPC و FePC (100 \AA - 3000 \AA) در محلول ۰/۱ مول KNO_3 در مدت زمان ۰/۲ و ۱ ثانیه

| نوع الکتروده | 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 |



شکل ۵- a- منحنی کروئوکولومتری الکترودهای نازک FePC (200 Å) در الکترولیت 0.1 مول KNO_3 ، تغییرات پتانسیل از 0.5 به 0.35 ولت نسبت به SCE.
 b- منحنی کروئوکولومتری الکترودهای نازک FePC (1000 Å) در الکترولیت 0.1 مول KNO_3 ، تغییرات پتانسیل از 0.5 به 0.35 ولت نسبت به SCE.
 c- منحنی کروئوکولومتری الکترودهای نازک FePC (3000 Å) در الکترولیت 0.1 مول KNO_3 ، تغییرات پتانسیل از 0.5 به 0.35 ولت نسبت به SCE.

نتایج

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

است، همچنین قدرت نفوذ آنیون‌ها به داخل فیلم به اندازه آن‌ها بستگی دارد. بنا براین اندازه آنیون‌ها روی سرعت و درجه اکسیداسیون مؤثر خواهند بود. عمل‌کرد الکتروُد فتالوسیانین آهن (FePC) همانند الکتروُد 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 اسپکتروسکوپی رامان^۱ در مورد الکترودهای نازک فتالوسیانین و آنیون‌ها 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 الکتروُد که در قسمت زیرین فیلم فتالوسیانین است انجام می‌گردد. کروئوکولومتری روش مناسبی برای تشخیص این دو مکانیسم به توسط آنالیز شیب منحنی و عرض از مبدأ آن است. بررسی‌های انجام شده بر روی الکتروولیت‌های مختلف نشان می‌دهد که در الکترودهای نازک فتالوسیانین، بار الکتریکی (آنیون‌ها) از فیلم فتالوسیانین به ضخامت 100 \AA به آسانی عبور می‌کند، اما در ضخامت‌های بالاتر مانند 1000 \AA انتقال بار بسیار ناچیز است و در الکترودهای فتالوسیانین به ضخامت 3000 \AA واکنش در سطح الکتروُد 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, Elektrokimiya, 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

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 Tool”, *Vacuum Technology and Coating* (2002) 22.
22. J.H. Christie, R.A. Osteryoung, 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.