

شکافت الکتروکاتالیتیکی کارآمد آب با یک کمپلکس روتنیم(II) بر پایه ی لیگاند کینولینی جذب شده بر سطح الکتروکاتالیزور TiO_2

زهرآ گلبدافی و بابک نعمتی بیده*

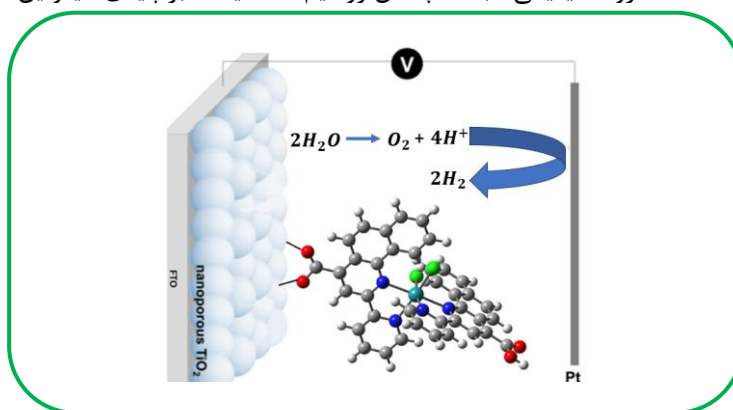
گروه شیمی معدنی، دانشکده شیمی و علوم نفت، دانشگاه بوعلی سینا، همدان، ایران

تاریخ پذیرش: ۲۹ آذر ۱۴۰۴

تاریخ دریافت: ۹ تیر ۱۴۰۴

چکیده: یک لیگاند دودندانه‌ای بر پایه‌ی کینولین و کمپلکس جدید روتنیم(II) متناظر با آن با نام RuQuin، سنتز و با روش‌های طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌های هیدروژن و کربن، طیف‌سنجی زیرقرمز و طیف سنج جرمی-کروماتوگرافی مایع مشخصه‌یابی شدند. ویژگی‌های الکتروشیمیایی کمپلکس RuQuin با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای بررسی شد. این کمپلکس یک رفتار شبه برگشت‌پذیر را در پتانسیل‌های مثبت نشان داد که پایداری الکتروشیمیایی آن را در محلول تایید می‌کند. فعالیت الکتروکاتالیتیکی این کمپلکس برای واکنش شکافت آب با تهیه‌ی یک الکتروکاتالیزور با ساختار $\text{FTO/TiO}_2\text{@RuQuin}$ بررسی شد. بررسی ریخت سطح الکتروکاتالیزور تهیه شده، با میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نشان‌دهنده توزیع مناسب و یکنواخت الکتروکاتالیزور بر سطح نانوذرات TiO_2 می‌باشد. این کمپلکس فعالیت قابل توجهی در شکافت الکتروکاتالیزی آب در بافر اسیدی نشان داد به‌طوری‌که در $\text{pH} = 5$ جریان ۱۳ میلی‌آمپری (در ۲ ولت) برای آن ثبت شد. همچنین بیشترین پایداری را در محیط اسیدی و خنثی نسبت به محیط بازی نشان داد.

کلید واژه: الکتروکاتالیزور TiO_2 ، شکافت الکتروکاتالیتیکی آب، کمپلکس روتنیم(II)، لیگاند بر پایه‌ی کینولین



۱- مقدمه

برای تولید سوخت، الکترولیز آب (اکسایش آب: تولید H_2 و O_2) است [۱ و ۲]. مطالعه‌ها نشان داده‌اند که استفاده از هیدروژن تولیدشده با الکترولیز آب، به دلیل انرژی قابل توجه (تقریباً ۱۴۰ کیلو ژول برمول) می‌تواند بحران انرژی را تا حد

آینده انرژی و نگرانی‌های زیست‌محیطی باعث تقاضای تولید سوخت‌های پایدار و سازگار با محیط‌زیست برای جایگزینی سوخت‌های فسیلی شده است. یک دیدگاه الهام‌بخش

الکترونیکی و اکسایش/کاهش تنظیم‌پذیرشان از طریق مهندسی طراحی لیگندهای مختلف، پتانسیل بالایی برای دسترسی به یک الکتروکاتالیست موثر ارائه می‌دهند [۳، ۶ و ۷]. بر این اساس، کمپلکس‌های زیادی بر پایه فلزاتی مانند Cu, Fe, Mn, Co, Ir, Ru و Ni به عنوان یک الکتروکاتالیست در شکافت آب گزارش شده‌اند [۳، ۶ و ۷]. کمپلکس‌های پلی‌پیریدیلی Ru(II) به داشتن خواص الکتروشیمیایی، فوتوفیزیکی و فوتوشیمیایی غنی مشهور هستند و به همین دلیل کاربردهای گوناگونی در زمینه‌های سلول‌های خورشیدی حساس شده به رنگدانه، فوتوکاتالیست‌ها، تصویربرداری، دیودهای نورگسیل، حسگرهای شیمیایی و شکافت آب نشان داده‌اند [۶ و ۷]. لیگندهای پلی‌پیریدینی به دلیل تشکیل کی‌لیت‌های پایدار با روتنیم(II) و همچنین تنظیم آسان خواص اکسایش/کاهش کمپلکس مربوطه از طریق جایگزینی گروه‌های الکترون‌دهنده و الکترون‌کشنده، می‌توانند در طراحی و سنتز یک الکتروکاتالیست ملکولی پایدار و کارآمد، نقش منحصربفردی را ایفا کنند. به همین دلیل همواره سنتز لیگندهای پلی‌پیریدینی جدید مورد توجه محققان بوده است. در ادامه به مرور بهترین پژوهش‌های انجام‌شده در خصوص خواص الکتروکاتالیستی کمپلکس‌های روتنیم(II) در واکنش الکتروکاتالیتیکی شکافت آب پرداخته می‌شود. در سال ۲۰۲۰، ورشچوک و همکاران یک کمپلکس روتنیم(II) بر پایه لیگاند ترپیریدینی حاوی گروه‌های فسفاتی گزارش کردند که نرخ تبدیل (TOF) 16000 s^{-1} را نشان می‌داد [۸]. در همین سال، تاناهاشی و همکاران یک کمپلکس دوهسته‌ای روتنیم(II) بر پایه لیگندهای ترپیریدینی سنتز و با جذب آن بر سطح الکترواد آند تیتانیوم‌دی‌اکسید، اضافه ولتاژ ۵۳۰ میلی‌ولت را برای الکترولیز آب گزارش کردند [۹]. در تحقیقی مشابه، با الکترواد آند تیتانیوم‌دی‌اکسید، تسوبونچی و همکاران، یک کمپلکس تک هسته‌ای روتنیم(II) بر پایه لیگاند ترپیریدینی حاوی زنجیره آلیفاتیک، سنتز و چگالی جریان 0.39 mA.cm^{-2} را برای شکافت الکتروکاتالیتیکی آب گزارش کردند [۱۰]. در سال ۲۰۲۲، همین گروه یک کمپلکس دوهسته‌ای روتنیم(II) با لیگندهای ترپیریدینی گفته‌شده در کار قبلی، سنتز و با جذب آن بر سطح الکترواد آند کاغذ کربنی، اضافه ولتاژ پایین ۰/۲۶ ولت را برای شکافت الکتروکاتالیتیکی

زیادی حل کند [۱۱]. از چندین روش شامل الف) شکافت فوتوالکتروشیمیایی آب، ب) تبدیل هیدروکربن‌ها با بخار آب، ج) هیدرولیز هیدریدهای فلزی، و د) شکافت الکتروکاتالیتیکی برای تولید H_2 و O_2 از آب استفاده می‌شود [۳-۵]. به دلیل وابستگی بالای چگالی جریان به شدت منبع نور، آزاد کردن مقدار زیاد گرما و تولید مقدار زیادی از گاز CO_2 به ترتیب در سه روش اول، استفاده از این روش‌ها تا حدود زیادی محدود شده است. در بین این روش‌ها، شکافت الکتروکاتالیتیکی آب به دلیل دوست‌دار محیط‌زیست بودن آن، بیشترین توجه محققان را به خود جلب کرده است [۱ و ۳]. زیرا تنها محصول جانبی این روش O_2 است که خود می‌تواند به صورت خالص جمع‌آوری و برای مصارف گوناگون استفاده شود. شکافت الکتروکاتالیتیکی آب شامل تشکیل ملکول هیدروژن (واکنش تکامل هیدروژن، HER) در کاتد ($2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$) و تشکیل ملکول اکسیژن (واکنش تکامل اکسیژن، OER) در آند ($2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$) با اعمال ولتاژ است. برای تشکیل نیم مول O_2 و یک مول H_2 ، پتانسیل استاندارد الکترواد ۱/۲۳ ولت برحسب الکترواد برگشت‌پذیر هیدروژن (RHE) مورد نیاز است. با این وجود، به دلیل سد سینتیکی نیم‌واکنش‌ها، واکنش با محدودیت سرعت مواجه می‌شود. برای جبران این سرعت کم، نیاز است که ولتاژ بیشتری که اضافه ولتاژ نامیده می‌شود، نسبت به پتانسیل محاسبه شده ترمودینامیکی، اعمال شود [۱-۳]. این اضافه ولتاژ، به طور قابل توجهی کاربردهای صنعتی شکافت الکتروکاتالیتیکی آب را برای تولید هیدروژن ملکولی با مشکل مواجه کرده است. الکتروکاتالیست‌ها با کم کردن این سد سینتیکی، اضافه ولتاژ را کاهش داده و باعث افزایش بازدهی شکافت الکتروکاتالیتیکی آب می‌شوند. بنابراین، طراحی یک الکتروکاتالیست کارآمد برای دستیابی به یک سد سینتیکی کم و تولید سریعتر O_2 و H_2 بسیار مورد توجه محققان است [۱-۳]. مواد بر پایه فلزاتی مانند پلاتین، ایریدیم و روتنیم خواص الکتروکاتالیستی قابل توجهی در واکنش تکامل هیدروژن و واکنش تکامل اکسیژن از خود نشان داده‌اند. به عنوان نمونه ترکیب‌های RuO_2 و IrO_2 به عنوان یک الکتروکاتالیست موثر در واکنش تکامل اکسیژن معرفی شده‌اند [۳]. یک دسته مهم از الکتروکاتالیست‌ها، کمپلکس‌های فلزات واسطه هستند که به دلیل خواص

پژوهش، از شرکت‌های سیگما آلد ریچ و مرک خریداری شدند و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند. طیف‌های زیر قرمز و رزونانس مغناطیسی هسته ترکیب‌ها به ترتیب با استفاده از دستگاه‌های پرکین/المر ۶۵/اسپکتروم و بروکر ۲۵۰ ثبت شدند. تصاویرهای میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی با استفاده از دستگاه جئول جیم ۲۰۱۰ تهیه شدند. طیف‌سنجی جرمی کمپلکس نیز با استفاده از دستگاه شیمادزو $SI/MS-2010$ ای ثبت شد. طیف جذبی فرابنفش-مرئی از محلول کمپلکس جدید سنتز شده با استفاده از دستگاه آنالیتیک جنا ثبت شد. آنالیز الکتروشیمیایی در این پژوهش با استفاده از دستگاه ساما ۵۰۰ با استفاده از یک سامانه سه الکترودی شامل الکترود مرجع $Ag/AgCl$ ، الکترود کمکی سیمی پلاتین و الکترود کربن شیشه‌ای انجام شد. الکترودهای آند برای آنالیز شکافت آب نیز با استفاده از قطعه‌های شیشه رسانی FTO با مساحت 2 cm^2 و مقاومت ۱۵ امگا بر سانتی‌متر مربع تهیه شدند.

۲-۲- تهیه‌ی الکترود تیتانیوم دی‌اکسید

برای تهیه‌ی این الکترود، در ابتدا مقدار ۰/۱ گرم پودر TiO_2 در مقیاس نانو (۱۲۱ نانومتر) در ۱ میلی‌لیتر اتانول مطلق به مدت ۴۰ دقیقه در حمام فراصوت پراکنده شد. سپس، ۱۴ میکرو لیتر تیتانیوم‌تراپروپوکساید به مخلوط حاصله اضافه و مجدداً به مدت ۱۰ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. خمیر حاصله با روش دکتر بلید و مساحت مورد نظر بر سطح شیشه رسانی لایه نشانی و سپس به مدت ۱ ساعت در دمای ۴۵۰ سانتی‌گراد درون کوره قرار داده شد. برای تهیه‌ی الکترود آند مبتنی بر کمپلکس روتنیم، شیشه پوشش داده شده، به مدت یک شب در محلول متانولی ۱ میلی‌مولار کمپلکس سنتز شده به همراه ۱۰ میکرو لیتر تری‌اتیل آمین قرار داده شد. سپس برای حذف کمپلکس جذب سطحی شده، شیشه پوشش داده شده، به خوبی با متانول شست‌وشو داده شد. الکترود نهایی در دمای ۴۰ سانتی‌گراد به مدت ۱ ساعت خشک شد.

۲-۳- سنتز لیگاند (پیریدین-۲-یل) بنزو[h]کینولین-

۴- کربوکسیلیک اسید

این ماده با اصلاح روش سنتزی گفته شده در منابع که برای

آب در $pH = 7$ گزارش کردند [۱۱]. در سال ۲۰۲۲، لی و همکاران دو کمپلکس روتنیم (II) تک هسته‌ای بر پایه‌ی لیگاند سه دندانه ایمیدازولی حاوی گروه‌های کربوکسیلی، سنتز و با جذب آن بر سطح الکترود آند کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های کربن، اضافه ولتاژ ۳۹۵ میلی‌ولت را برای شکافت الکتروکاتالیتیکی آب در $pH = 7$ گزارش کردند [۱۲]. در همین سال داس و همکاران، با ساختار کمپلکسی مشابه و جذب آن بر سطح پارچه کربنی کاتد و آند، اضافه ولتاژهای ۲۱۵ و ۳۳۰ میلی‌ولتی را برای به ترتیب، واکنش تکامل اکسیژن و واکنش تکامل هیدروژن گزارش کردند [۱۳]. کمپلکس‌های روتنیم (II) به دلیل ویژگی‌های اکسایش/کاهش برگشت‌پذیر (پایداری الکتروشیمیایی بالا) همواره به عنوان یک الکتروکاتالیست مؤثر برای واکنش‌های شکافت آب در pH های مختلف مورد مطالعه در گذشته بوده است [۱۳-۶]. بر این اساس، در این پژوهش یک کمپلکس روتنیم (II) جدید بر پایه‌ی یک لیگاند کینولینی دو دندانه‌ای حاوی گروه کربوکسیلی سنتز و با جذب بر آن بر سطح الکترود آند TiO_2 ، به عنوان یک الکتروکاتالیست مؤثر در واکنش شکافت آب مورد بررسی قرار گرفت. لیگاند سنتز شده در این پژوهش (با نام $Quin$) دارای دو ویژگی مهم است که ما را به استفاده از آن برای سنتز یک الکتروکاتالیست بر پایه‌ی روتنیم ترغیب کرد. این دو ویژگی عبارتند از: ۱- حضور یک گروه کربوکسیلی جهت اتصال پایدار کمپلکس سنتز شده بر سطح نیمه رسانای اکسیدی از طریق پیوند شیمیایی و قابلیت نسبی قابل توجه در انتقال الکترون به نیمه رسانای اکسیدی، و ۲- اشغال سه جایگاه کوئوردیناسیون در اطراف فلز روتنیم با وجود داشتن دو جایگاه قابل کوئوردینه شدن به فلز مرکزی ($N^{\wedge}N$)، که به نظر می‌رسد بتواند با ایجاد ممانعت فضایی، نقش قابل توجهی در جدا شدن یون کلر از یک کمپلکس بی‌اثر و اتصال آب جهت انجام فرایند واکنش تکامل اکسیژن ایفا کند. نتایج بررسی‌ها نشان داد که این کمپلکس می‌تواند در محیط اسیدی به عنوان یک الکتروکاتالیست مؤثر در الکترولیز آب عمل کند.

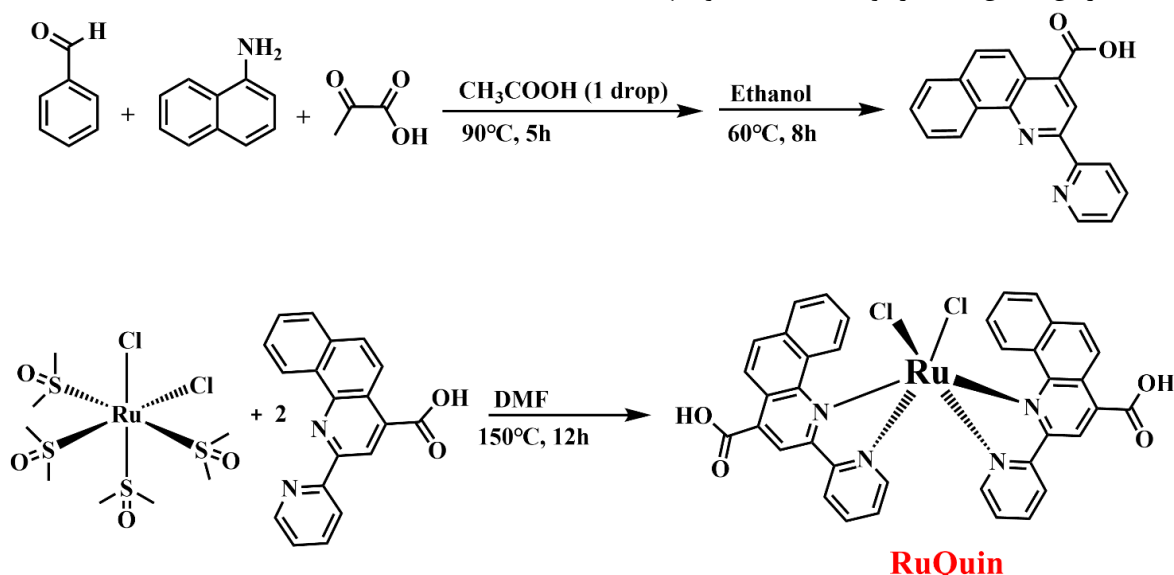
۲- روش‌های تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

همه‌ی حلال‌ها و مواد شیمیایی مورد استفاده در این

خالص سازی، با استون و اتانول سرد ۳ بار شست و شو داده شد. در نهایت پس از تبخیر حلال، ۰/۱ گرم رسوب سفید مایل به قهوه‌ای به دست آمد (طرح واره ۱). داده‌های طیفی این لیگاند به شرح ذیل می‌باشد.

Yield: 15%. M.p: >300 °C. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3441 (O-H), 3170 (C-H aromatic), 1698 (C=O), 1629 (C=N) cm^{-1} . ^1H NMR (250 MHz, DMSO- d_6) δ 13.92 (s, 1H), 9.49–9.35 (m, 1H), 9.05 (s, 1H), 8.85 (d, 1H), 8.78 (d, 1H), 8.63 (d, 1H), 8.08 (dd, 3H), 7.88–7.77 (m, 2H), 7.55 (dd, 1H). ^{13}C NMR (63 MHz, DMSO- d_6) δ 168.2, 157.8, 155.1, 154.1, 150.0, 146.6, 138.1, 137.8, 133.5, 131.2, 129.8, 129.4, 128.4, 128.0, 125.4, 125.0, 123.7, 122.9, 121.7, 119.7.



طرح واره ۱. سنتز لیگاند دودندانه‌ای بر پایه کینولین و کمپلکس روتنیم متناظر با آن.

می‌باشد.

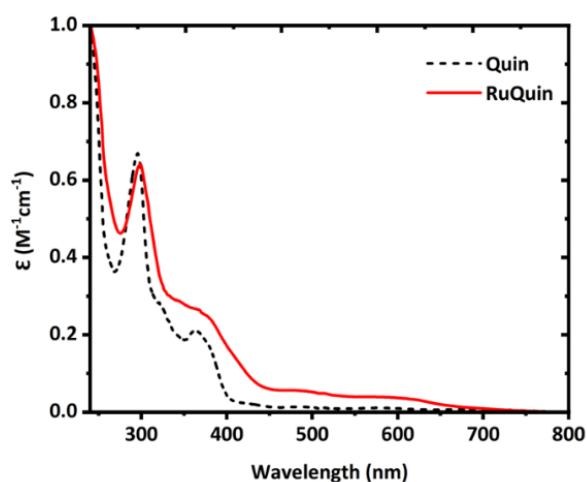
Yield: 18%. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 3063 (C-H aromatic), 1711 (C=O), 1632 (C=N) cm^{-1} . ^1H NMR (250 MHz, DMSO- d_6) δ 9.41 (d, J = 7.5 Hz, 1H), 9.05 (s, 1H), 8.87–8.73 (m, 2H), 8.63 (d, J = 9.4 Hz, 1H), 8.05 (d, J = 8.2 Hz, 3H), 7.86–7.76 (m, 2H), 7.55 (s, 1H). ^{13}C NMR (63 MHz, DMSO- d_6) δ 168.3, 155.1, 154.1, 150.0, 146.6, 138.1, 133.5, 131.2, 129.7, 129.4, 128.4, 128.0, 127.5, 125.3, 124.9, 123.7, 123.0, 121.7, 119.6, 29.4.

سنتز مواد مشابه به کار رفته بود، سنتز شد. طبق بررسی‌های انجام شده سنتز این لیگاند در منابع تا به امروز گزارش نشده است [۱۴]. ۱ میلی‌مول (۰/۲۶ گرم) ۲-پیریدین کربالدهاید، ۱ میلی‌مول (۰/۱۷۶ گرم) پیروویک اسید و ۱ میلی‌مول (۰/۲۸۶ گرم) نفتیل آمین به همراه ۱ قطره استیک اسید به عنوان کاتالیزت، درون یک ظرف شیشه‌ای به مدت ۱۵ دقیقه در شرایط بدون حلال توسط همزن مکانیکی هم‌زده شد. سپس، مخلوط قرمز رنگ حاصل به مدت ۵ ساعت در دمای ۹۰ درجه سانتی گراد حرارت داده شد. پس از پایان واکنش، به مخلوط واکنش ۳ میلی‌لیتر اتانول اضافه و به مدت ۵ دقیقه در حمام فراصوت قرار داده شد. در مرحله‌ی بعد، این مخلوط به مدت ۸ ساعت در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد هم زده شد. بعد از گذشت مدت زمان تعیین شده، رسوب حاصله جدا و جهت

۲-۴- سنتز کمپلکس RuQuin

۰/۴۷ میلی‌مول (۰/۰۲۳ گرم) کمپلکس پیش ماده‌ی $\text{Ru}(\text{DMSO})_4\text{Cl}_2$ و ۰/۰۹۶ میلی‌مول (۰/۰۲۹ گرم) لیگاند Quin در ۲ میلی‌لیتر دی‌متیل‌فرمالدهید حل و به مدت ۱۲ ساعت در جو نیتروژن و تاریکی در دمای ۱۵۰ سانتی‌گراد بازروانی شد. پس از این مدت، مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد، و به تدریج تا کامل شدن رسوب‌گذاری به آن ۱۰ میلی‌لیتر آب مقطر اضافه شد. رسوب سبز رنگ حاصله با سانتریفیوژ جدا و طی ۴ مرحله بار با آب مقطر شست‌وشو و در دمای اتاق خشک شد. (طرح واره ۱). داده‌های طیفی این کمپلکس به شرح ذیل

کاهش لیگاندهای Quin در ساختار این کمپلکس مربوط می‌شود (شکل ۲-ب). همچنین این کمپلکس در پتانسیل منفی نیز رفتاری برگشت ناپذیر را نشان می‌دهد. شبه برگشت-پذیر بودن فرآیندهای اکسایش نشان دهنده‌ی پایداری الکتروشیمیایی کمپلکس در حالت‌های اکسایش جدید می‌باشد. از این رو می‌توان انتظار داشت که این کمپلکس بتواند عملکرد مؤثری در واکنش شکافت آب (OER) داشته باشد.



شکل ۱. طیف فرابنفش-مرئی مربوط به لیگاند Quin و کمپلکس متناظر.

۳-۴- مطالعه ریخت‌شناسی الکتروآند

ریخت‌شناسی الکتروآند تیتانیم دی‌اکسید حساس شده با کمپلکس RuQuin توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدان مطالعه شد. مطابق با تصویر نشان داده شده در شکل ۳-الف، اندازه‌ی ذرات در محدوده نانومتر و به صورت کروی، یکنواخت و فشرده در کنار یکدیگر بر سطح FTO قابل مشاهده است.

۳-۵- بررسی طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس و نقشه برداری عنصری الکتروآند

با توجه به نتایج نشان داده شده طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (شکل ۳-ب) حضور عناصر Ru, C, N, O, Cl و Ti در سطح الکتروآند، وجود الکتروکاتالیست بر سطح آند تأیید می‌شود.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی ساختاری لیگاند و کمپلکس مربوطه

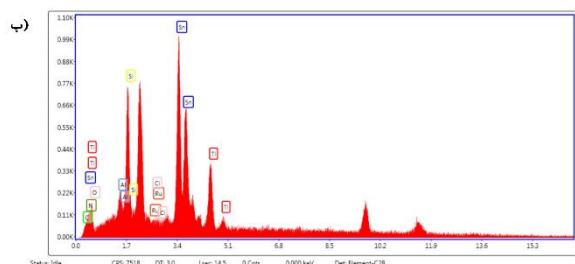
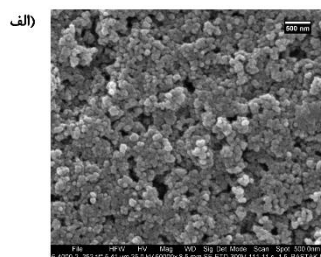
وجود نوارهای شاخص مربوط به ارتعاش کششی کربونیل گروه کربوکسیلی در طیف زیرقرمز لیگاند (1698 cm^{-1}) و کمپلکس (1711 cm^{-1})، پیک‌های مربوط به هیدروژن اسیدی گروه کربوکسیلی در طیف $^1\text{H NMR}$ ، پیک‌های مربوط به کربونیل گروه کربوکسیلی در طیف $^{13}\text{C NMR}$ و دیگر پیک‌های مشخص شده در طیف‌ها (طیف‌های فایل ضمیمه)، و همچنین وجود پیکی با نسبت جرم به بار ۷۷۱ در طیف‌سنجی جرمی مربوط به گونه‌ی $[\text{Ru}(\text{N}^{\wedge}\text{N})_2\text{Cl}_2+\text{H}]^+$ ، همگی نشان دهنده سنتز موفقیت آمیز لیگاند و کمپلکس مربوطه است.

۳-۲- بررسی طیف فرابنفش-مرئی مربوط به لیگاند Quin و کمپلکس متناظر

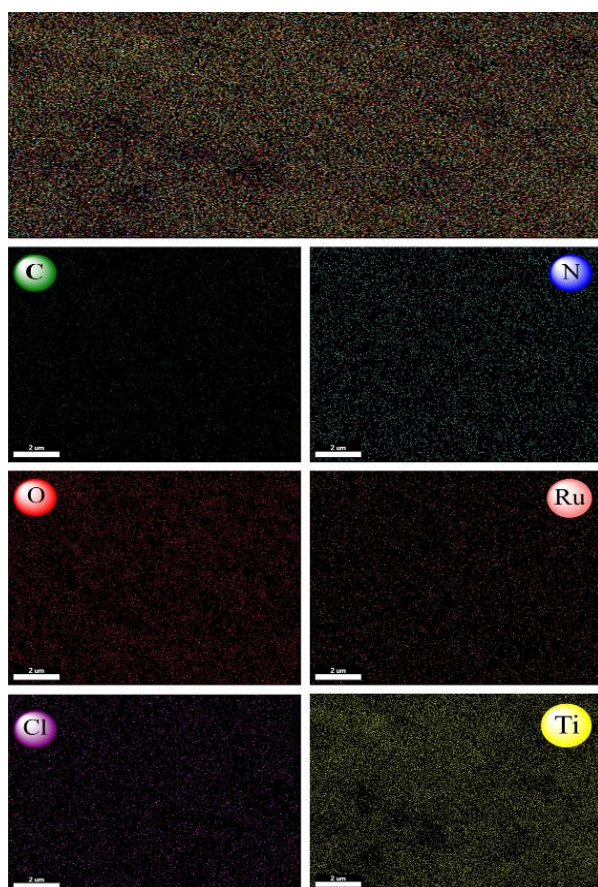
شکل ۱ طیف جذبی فرابنفش-مرئی مربوط به لیگاند و کمپلکس Ru(II) مربوطه را نشان می‌دهد. مطابق با این دو طیف، نوار جذبی نشان داده شده در بیشترین انرژی (محدوده‌ی طول موج ۳۲۰-۲۶۰ نانومتر) مربوط به انتقال‌های مجاز لیگاند محور $\pi-\pi^*$ است. نوارهای جذبی بعدی که با شدت کمتر در طول موج‌های بلندتر در محدوده‌ی ۳۹۰-۳۵۰ نانومتر حضور دارند به انتقال‌های مجاز $^1\text{LLCT}$ و $^1\text{MLCT}$ نسبت داده می‌شوند. همچنین نوار جذبی با شدت بسیار کم (در محدوده‌ی ۵۷۰-۶۵۰ نانومتر) به انتقال‌های غیر مجاز $^3\text{MLCT}$ نسبت داده می‌شود [۹].

۳-۳- بررسی خواص الکتروشیمیایی کمپلکس RuQuin

برای بررسی خواص اکسایش/کاهش کمپلکس سنتز شده، ولتاموگرام ولتامتری چرخه‌ای آن در حلال DMF ثبت شد. همان‌طور که در شکل ۲-الف دیده می‌شود، در پتانسیل‌های مثبت، پیکی در ۱/۱۵ ولت وجود دارد که به اکسایش Ru(II)/Ru(III) نسبت داده می‌شود. مقدار ΔE_p (فاصله پیک تا پیک) برای فرآیند اکسایش ۹۰ میلی‌ولت محاسبه شد که نشان دهنده‌ی شبه برگشت‌پذیر بودن این فرآیند است. در روبش کاتدی نیز پیکی که ۱/۴۳ ولت مشاهده می‌شود به

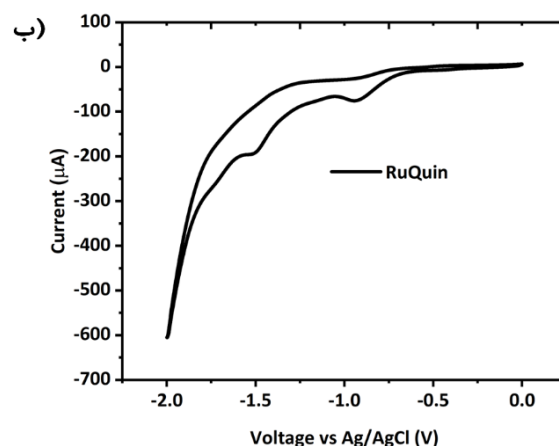
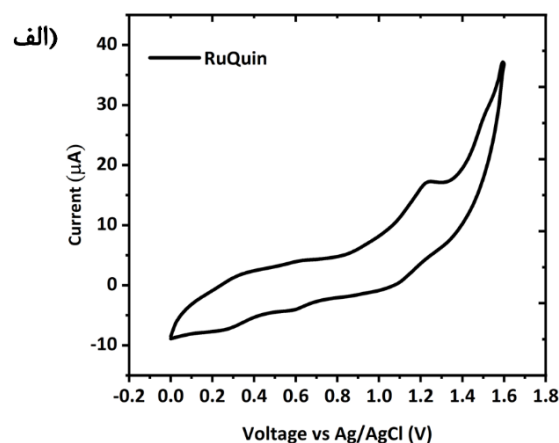


شکل ۳. الف) تصویر SEM مربوط به ساختار کمپلکس RuQuin پوشیده شده بر سطح FTO ب) نتیجه‌ی EDX مربوطه.



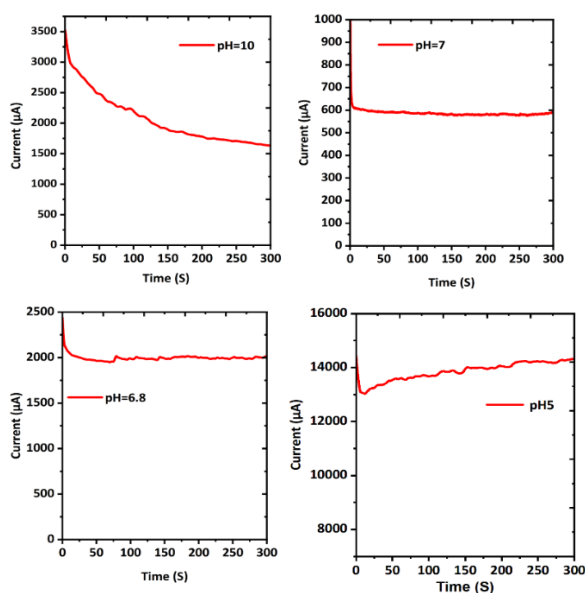
شکل ۴. نقشه عنصری کمپلکس RuQuin تثبیت شده بر سطح FTO.

هم چنین نقشه عنصری (شکل ۴) نشان دهنده توزیع یکنواخت الکتروکاتالیست RuQuin بر سطح الکترود آند می‌باشد. به طور کلی داده‌های این آنالیز نشان می‌دهد که این کمپلکس از طریق اتصال شیمیایی گروه کربوکسیلی به خوبی و با توزیع مناسب بر سطح نیمه رسانای اکسیدی تثبیت شده است. بنابراین می‌تواند به عنوان الکترود آند جهت شکافت الکتروکاتالیتیکی آب مورد استفاده قرار بگیرد.



شکل ۲. ولتاموگرام‌های چرخه ای کمپلکس در حلال DMF با سرعت روبش ۸۰ میلی‌ولت بر ثانیه در پتانسیل مثبت (الف) و منفی (ب).

استفاده از روش کولومتری با پتانسیل کنترل شده (CPC) در بازه‌ی زمانی ۳۰۰ ثانیه بررسی شد (شکل ۶). جریان تولید شده حاصل از فرایند اکسایش آب در محیط‌های خنثی و اسیدی کاملاً در طول ۳۰۰ ثانیه پایدار است که این نشان‌دهنده پایداری کمپلکس بر سطح الکتروود است. در حالی که در محیط بازی این جریان در طی ۳۰۰ ثانیه حدود ۵۰ درصد کاهش نشان می‌دهد. این ناپایداری به جداسازی کمپلکس از سطح اکسیدی در محیط بازی نسبت داده می‌شود. همان‌طور که در پژوهش‌های گذشته نیز اثبات شده است، گروه‌های کربوکسیلات متصل به سطح نانوذرات TiO_2 در محیط بازی هیدرولیز می‌شوند. نکته جالب در این بررسی‌ها این است که در $\text{pH} = 5$ ، نه تنها کاهشی در جریان دیده نمی‌شود بلکه حدود ۱۰ درصد نیز در این بازه‌ی زمانی افزایش جریان دیده می‌شود. و این در واقع پایداری کمپلکس را در این محیط نشان می‌دهد. فعالیت قابل توجه و پایداری این کمپلکس به عنوان یک الکتروکاتالیست در واکنش شکافت آب به سه دلیل نسبت داده می‌شود: ۱- رفتار برگشت‌پذیری الکتروشیمیایی کمپلکس (پایداری الکتروشیمیایی)، ۲- وجود ممانعت فضایی اطراف فلز روتنیم و خارج کردن سریع اکسیژن تولیدشده از مرکز فلزی، و ۳- عملکرد گروه کربوکسیلات در تثبیت کمپلکس بر سطح TiO_2 و انتقال الکترون موثر از کمپلکس به نیمه رسانا.

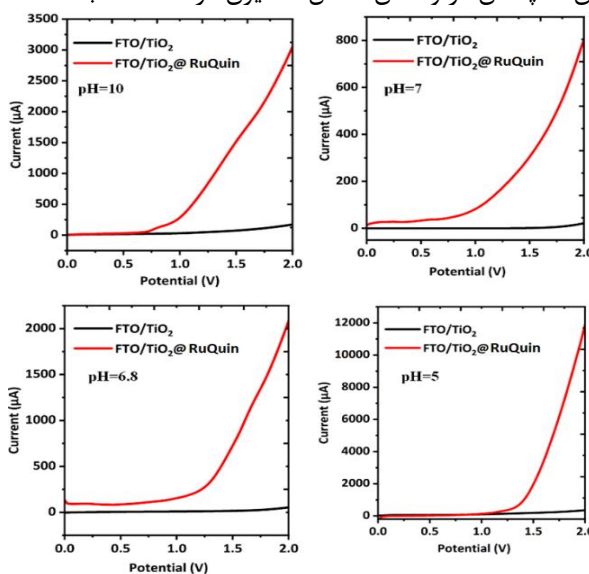


شکل ۶. نمودارهای فعالیت الکتروکاتالیستی کمپلکس RuQuin در واکنش شکافت آب در pH های مختلف.

۳-۶- بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی کمپلکس RuQuin در واکنش شکافت آب

۳-۶-۱- اثر pH بر فعالیت الکتروکاتالیست

RuQuin. بررسی خواص الکتروکاتالیستی کمپلکس روتنیم سنتز شده با قرارگیری الکتروود آند مربوطه در یک سامانه سه الکتروودی و با استفاده از ولتامتری روبش خطی (LSV) در بافرهای فسفات خنثی، اسیدی و بازی مطالعه شد. شکل ۵ نمودارهای ولتامتری روبش خطی به دست آمده در pH های ۱۰، ۷، ۶/۸ و ۵ را نشان می‌دهد. پتانسیل شروع فرآیند اکسایش آب (E_{onset}) بر سطح الکتروود آند در این pH ها به ترتیب ۰/۶۹، ۰/۸۹، ۰/۹۰ و ۰/۸۵ ولت به دست آمدند (Ag/AgCl). با توجه به جریان ایجاد شده، می‌توان گفت که فعالیت الکتروکاتالیستی این کمپلکس در pH های بازی و اسیدی بیشتر از خنثی است. هم چنین در محیط اسیدی فعالیت به مراتب بیشتری نسبت به محیط بازی از خود نشان می‌دهد. در $\text{pH} = 5$ ، مقدار اضافه ولتاژ ۰/۷۵ ولت را از خود نشان می‌دهد که نسبت به بعضی از کمپلکس‌های روتنیم مقدار کمتری است [۱ و ۶] و این نشان دهنده خواص جالب توجه این کمپلکس در واکنش تکامل اکسیژن در شکافت آب است.



شکل ۵. نمودار LSV مربوط کمپلکس RuQuin در pH های مختلف.

۳-۶-۲- پایداری فعالیت الکتروکاتالیست RuQuin در pH های مختلف

پایداری فعالیت الکتروکاتالیستی کمپلکس RuQuin با

مراجع

- [1] Z. N. Zahran, Y. Tsubonouchi, E. A. Mohamed, M. Yagi, *ChemSusChem*, **12**, 1775 (2019).
- [2] W. Zhang, W. Lai, R. Cao, *Chem. Rev.* **117**, 3717 (2017).
- [3] L. An, C. Wei, M. Lu, H. Liu, Y. Chen, G. G. Scherer, A. C. Fisher, P. Xi, Z. J. Xu, C. H. Yan, *Adv. Mater.* **33**, 2006328 (2021).
- [4] D. L. Ashford, M. K. Gish, A. K. Vannucci, M. K. Brennaman, J. L. Templeton, J. M. Papanikolas, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **115**, 13006 (2015).
- [5] X. Li, L. Zhao, J. Yu, X. Liu, X. Zhang, H. Liu, W. Zhou, *Nano-Micro Lett.* **12**, 1 (2020).
- [6] S. Khatua, M. Rabha, S. Nagappan, B. Sen, K. Baruah, S. Kundu, *Inorg. Chem. Front.* **11**, 1048 (2024).
- [7] M. D. Kärkäs, B. Åkermärk, *Dalton Trans.* **45**, 14421 (2016).
- [8] N. Vereshchuk, R. Matheu, J. Benet-Buchholz, M. Pipelier, J. Lebreton, D. Dubreuil, A. Tessier, C. Gimbert-Suriñach, M. Z. Ertem, A. Llobet, *J. Am. Chem. Soc.* **142**, 5068 (2020).
- [9] Y. Tanahashi, S. Nagai, Y. Tsubonouchi, M. Hirahara, T. Sato, E. A. Mohamed, Z. N. Zahran, K. Saito, T. Yui, M. Yagi, *ACS Appl. Energy Mater.* **3**, 12172 (2020).
- [10] Y. Tsubonouchi, T. Eo, J. Honta, T. Sato, E. A. Mohamed, Z. N. Zahran, K. Saito, T. Yui, M. Yagi, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **400**, 112696 (2020).
- [11] Y. Tsubonouchi, T. Hayasaka, Y. Wakai, E. A. Mohamed, Z. N. Zahran, M. Yagi, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **14**, 15154 (2022).
- [12] L. Li, B. Das, A. Rahaman, A. Shatskiy, F. Ye, P. Cheng, C. Yuan, Z. Yang, O. Verho, M. D. Kärkäs, *Dalton Trans.* **51**, 7957 (2022).
- [13] B. Das, E. A. Toledo-Carrillo, G. Li, J. Stähle, T. Thersleff, J. Chen, L. Li, F. Ye, A. J. Mater. Chem. A, **11**, 13331 (2023).
- [14] P. Ghasemi, M. Yarie, M. A. Zolfigol, A. A. Taherpour, M. Torabi, *ACS Omega*, **5**, 3207 (2020).

۴- نتیجه گیری

به طور خلاصه، در این پژوهش یک لیگاند دودندانه کینولینی، حاوی گروه کربوکسی و کمپلکس روتنیم(II) مربوطه، سنتز، شناسایی و با جذب بر سطح TiO_2 خواص الکتروکاتالیستی آن در واکنش شکافت آب (واکنش تکامل اکسیژن) بررسی شد. بررسی الکتروشیمیایی کمپلکس روتنیم سنتز شده، پایداری الکتروشیمیایی قابل قبول آن را در محلول نشان داد. از طرفی، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی توزیع یکنواخت این کمپلکس را بر سطح نانوذرات TiO_2 (الکتروآند) نشان داد. در نهایت فعالیت الکتروکاتالیستی این کمپلکس در بافر فسفاتی با روش ولتامتری روبش خطی بررسی شد. الکتروآند طراحی شده $(\text{FTO}/\text{TiO}_2/\text{RuQuin})$ در محیط اسیدی فعالیت الکتروکاتالیستی بیشتری نشان داد به طوری که در $\text{pH}=5$ ، جریان ۱۳ میلی آمپر مشاهده شد. همچنین فعالیت الکتروکاتالیستی پایداری در محیط اسیدی نشان داد، به طوری که در بافر بازی جریان تولید شده در اثر واکنش های شکافت آب، طی ۳۰۰ ثانیه از اعمال ولتاژ در حدود ۵۰ درصد کاهش یافت در حالی که در بافر اسیدی ($\text{pH}=5$) طی این مدت، ۱۰ درصد افزایش نشان داد. نتایج این پژوهش، پتانسیل بالای کمپلکس طراحی شده را به عنوان یک الکتروکاتالیست موثر و پایدار در واکنش شکافت آب نشان می دهد.

سپاسگزاری

نویسندگان مقاله از حمایت مالی دانشگاه بوعلی سینا در انجام این تحقیق تشکر می نمایند.

عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، همدان، دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده شیمی و علوم نفت، گروه شیمی معدنی. پیام نگار:

b.nemati@basu.ac.ir