بسم الله الرحمن الرحيم
الحمد لله رب العالمين الرحمن الرحيم مالك يوم الدين
اياك نعبد واياك نستعين اهدنا الصراط المستقيم
صراط الذين انعمت عليهم غير المغضوب عليهم
ولا الضالين

دانشگاه کردستان

دانشکده علوم

گروه شیمی

عنوان:

۱- طراحی و ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی کلروکربنی با تثبیت فتالوسیانین آهن (II) بر روی نانولوله‌های چند لایه کربن. ۲- ساخت و مطالعه نانوکامپوزیت IL-NH_2-SiC یونی و بکارگیری آن در اندازه‌گیری نیتریت در غلظت‌های نانومولار

پژوهشگر:

معصومه کرد

استاد راهنما:

دکترعبدالله سلیمی.

استاد مشاور:

دکتر رئوف قوامی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه

اسفند ماه ۱۳۸۸

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایـج مطالعات،

ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع

این پایان‌نامه (رسـاله) متعلق به دانشـگاه کردستان است.

تعهد نامه

اینجانب معصومه کرد دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه دانشگاه کردستان، دانشکده علوم گروه شیمی تعهد می نماییم که محتوای این پایان نامه نتیجه تلاش و تحقیقات خود بوده و از جایی کپی برداری نشده و به پایان رسانیدن آن نتیجه تلاش و مطالعات مستمر اینجانب و راهنمایی و مشاوره اساتید بوده است.

با تقدیم احترام

معصومه کرد

۱۳۸۸/ ۱۲/ ۲۳

دانشگاه کردستان
دانشکده علوم
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه

عنوان:

۱- طراحی و ساخت حسگرهای الکتروشیمیایی کلروکربنی با تثبیت فتالوسیانین آهن(II) بر روی نانولوله‌های چند لایه کربن. ۲- ساخت و مطالعه نانوکامپوزیت $IL\text{-}NH_2\text{-}SiC$ یونی و بکارگیری آن در اندازه‌گیری نیتریت در غلظت‌های نانومولار

پژوهشگر:
معصومه کرد

در تاریخ۱۳۸۸/۱۲/۲۳ توسط کمیته تخصصی وهیات داوران زیر مورد بررسی قرار گرفت و با نمره ..... و درجه ..... به تصویب رسید.

هیات داوران	نام و نام خانوادگی	مرتبه علمی	امضاء
۱ـ استاد راهنما	دکتر عبدالله سلیمی	استاد	
۲ـ استاد مشاور	دکتررئوف قوامی	استادیار	
۳ـ استاد داور خارجی	دکتر محمد باقر قلیوند	استاد	
۴ـ استاد داور داخلی	دکتر غلامرضا خیاطیان	دانشیار	

مهر و امضاء گروه دانشکده

مهر و امضاء معاون پژوهشی و تحصیلات تکمیلی

چکیده

قسمت اول: یک روش ساده برای اصلاح الکترودهای کربن شیشه‌ای با نانولوله‌های چند لایه کربن و ترکیبات فتالوسیانین-آهن پیشنهاد شده است. در این روش ابتدا سطح الکترود با ۲۵میکرولیتر محلول DMF-MWCNTs(۰/۴میلی‌گرم بر میلی‌لیتر) پوشیده شده سپس در هوای آزاد خشک شود تا فیلمی از نانولوله‌های کربن در سطح الکترود تشکیل شود. سپس الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربن برای مدت زمان یک ساعت داخل محلول فتالوسیانین شناور می‌شود. در پایان الکترود اصلاح شده با نانولوله‌های کربن و فتالوسیانین را برای مدت زمان یک ساعت در محلول آهن(II) شناور می‌شود. ولتاموگرام‌های الکترود اصلاح شده، یک زوج پایدار و برگشت‌پذیر برای زوج (Fe(II)/Fe(I)) با سیستم جذب سطحی شده نشان می‌دهد. ضرایب انتقال بار(α) و ثابت انتقال الکترون هتروژن (Ks) و غلظت سطحی برای الکترودهای کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌های چند لایه کربن، فتالوسیانین و آهن(II) با تکنیک ولتامتری چرخه‌ای محاسبه شد. الکترودهای اصلاح شده پاسخ الکتروکاتالیزوری مناسب، جوابدهی بسیار سریع و حساسیت بالا بر ای احیای تری کلرواستیک اسید و پراکسید هیدروژن در بافر فسفات (۰/۱ مولار) در pHهای ۱۱-۲ نشان داده و این الکترودهای اصلاح شده به عنوان حسگرهای آمپرومتری برای اندازه‌گیری غلظت‌های میکرومولارو کمتر تری‌کلرواستیک‌اسید و پراکسید هیدروژن بکار رفتند.

قسمت دوم:

یک روش ساده برای اصلاح الکترودهای کربن شیشه‌ای با نانوذرات سیلیکون کاربید و مایع یونی بکار رفته است. در این روش ابتدا ۲۵ میکرولیتر از محلول نانو ذراتDMF و 1 -(3-Aminopropyl)-3-methylimidazolium bromide و سیلیکون کاربید روی الکترود قرار داده می‌شود با خشک شدن سطح الکترود و تبخیر حلال ، کامپوزیتی از نانوذرات سیلیکون کاربید و مایع یونی روی سطح الکترود تشکیل می‌شود. سپس با اعمال چرخه پتانسیل در محدوده صفر تا ۲ولت در محلول بافر فسفات، با اکسید شدن گروه‌های آمینی مایع یونی، $IL\text{-}NH_2$ به صورت پیوند کووالانسی د رسطح الکترود قرار می‌گیرد. الکترودهای اصلاح شده پاسخ الکتروکاتالیزوری عالی، جوابدهی بسیار سریع و حساسیت بالا بر ای اکسید نیتریت در بافر فسفات(۰/۱ مولار) در pHهای(۱۱-۱) نشان داده و این الکترودهای اصلاح شده به عنوان حسگرهای آمپرومتری برای اندازه‌گیری غلظت‌های 10^{-8}مولار جهت آشکارسازی نیتریت بکار رفتند. مزاحمت گونه‌های متفاوت مانند گلوکز، اوره و ... در غلظتهای ۱۰۰ برابر و بیشتر صرفنظر کردن است.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول(مروری بر الکترودهای اصلاح شده شیمیایی با نانو ذرات) ۱۱

۱-۱ مقدمه ۱۱

۱-۲ هدف از اصلاح سطوح الکترودی ۱۲

۱-۳ خصوصیات لازم برای یک اصلاح کننده مناسب ۱۲

۱-۴ مزایای الکترودهای اصلاح شده.....۱۳

۱-۵ کاربرد الکترودهای اصلاح شده ۱۳

۱-۶ استفاده از نانومواد در اصلاح سطح الکترودها ۱۴

۱-۶-۱ مقدمه‌ای بر نانوذرات ۱۴

۱-۶-۲- نانوذرات فلزی و اکسید فلزی.....۱۵

۱-۶-۳ نانوذرات نیمه‌رسانا (نقاط کوانتومی) ۱۵

۱-۷ نحوه به‌کارگیری و نقش نانوذرات در طراحی حسگرها، زیست‌حسگرها ۱۶

۱-۷-۱ تثبیت‌ملکولهای‌زیستی ۱۶

۱-۷-۲ کاتالیست واکنش‌های الکتروشیمیایی ۱۷

۱-۷-۳ بهبود و تسریع فرایند انتقال الکترون ۱۷

۱-۷-۴ نشان‌دار کردن مولکول‌های زیستی.....۱۸

۱-۷-۵ کاربرد نانوذرات به‌عنوان واکنشگر فرآیند انتقال بار ۱۸

۱-۸ استفاده از نانو ذرات در اصلاح سطح الکترودها ۱۸

۱-۸-۱ استفاده از نانوذرات طلا برای ساخت الکترودهای اصلاح شده ۱۹

۱-۸-۲ استفاده از SiC در ساخت الکترودهای اصلاح شده ۲۰

۱-۸-۳ استفاده از نانوذرات نیکل برای ساخت زیست‌حسگرها ۲۱

۱-۹ استفاده ازکامپوزیت نانو ذرات-مایعات یونی در اصلاح سطح الکترودها ۲۲

۱-۹-۱ بررسی خصوصیات و الکتروشیمی مایعات یونی.....۲۲

۱-۹-۲ ویژگی‌های مهم مایعات یونی ۲۴

۱-۹-۳ خصوصیات شیمیایی و فیزیکی مایعات یونی ۲۴

۱-۱۰ استفاده از نانولوله‌های کربن در اصلاح سطح الکترودها ۲۵

۱-۱۰-۱ بررسی خصوصیات و الکتروشیمی نانولوله‌های کربن ۲۵

۱-۱۱ شیمی فتالوسیانین ۲۷

۱-۱۱-۱ خصوصیات الکتروشیمیایی کمپلکس فتالوسیانین‌آهن ۲۸
فصل دوم : (مواد، تجهیزات و روش‌ها) ۳۲
۲-۱ مواد و تجهیزات ۳۲
۲-۲ سنتز $IL\text{-}NH_2$ ۳۳
۲-۳ روش تهیه الکترودهای اصلاح شده ۳۵
۲-۳-۱ روش تهیه الکترودهای اصلاح شده ۳۵
۲-۳-۲ روش تهیه الکترودکربن شیشه‌ای اصلاح شده با مایع‌یونی و نانوذرات SiC.....۳۵
فصل سوم: (حسگر تری‌کلرواستیک‌اسید و هیدروژن پراکسید).....۳۹
۳-۱ مقدمه ۳۹
۳-۲ بررسی فعالیت الکتروشیمیایی الکترود GC/MWCNTs/Pc/Fe(II) ۳۹
۳-۳ بررسی اثر pH روی رفتار الکتروشیمیایی الکترود GC/MWCNTs/Pc/Fe(II) ۴۱
۳-۴ بررسی پایداری الکترودهای اصلاح شده GC/MWCNTs/Pc/Fe(II) ۴۳
۳-۵ مطالعه فعالیت الکتروشیمیایی الکترود اصلاح شده GC/MWCNTs/Pc/Fe(II).....۴۴
۳-۶ اندازه‌گیری تری‌کلرواستیک‌اسید با الکترودهای اصلاح شده GC/MWCNTs/Pc/Fe(II) ...۴۷
۳-۷ مروری بر اندازه‌گیری تری‌کلرواستیک‌اسید با روش‌های الکتروشیمیایی.....۴۹
۳-۸ مطالعه فرایند احیای الکتروکاتالیتیکی تری‌کلرواستیک‌اسید در سطح الکترود GC/MWCNTs/Pc/Fe(II).....۵۰
۳-۹- بررسی pH بر روی احیای الکتروکاتالیتیکی تری‌کلرواستیک‌اسید ۵۱
۳-۱۰ بررسی رفتار الکترود اصلاح شده GC/MWCNTs/Pc/Fe(II) در غلظت‌های مختلف تری‌کلرواستیک‌اسید ۵۳
۳-۱۱ مطالعه سینتیک فرایندهای احیای الکتروکاتالیزوری تری‌کلرواستیک‌اسید.....۵۶
۳-۱۲ استفاده از روش آمپرومتری در تعیین تری‌کلرواستیک‌اسید توسط الکترود اصلاح شده GC/MWCNTs/Pc/Fe(II).....۵۸
۳-۱۳ محاسبه حد تشخیص، حساسیت و محدوده خطی الکترود اصلاح شده برای آنالیز تری‌کلرو-استیک‌اسید ۵۹
۳-۱۴ مقایسه‌ی تحقیق حاضر با بقیه‌ی تحقیقات.....۶۱
۳-۱۵ اندازه‌گیری هیدروژن پراکسید با الکترودهای اصلاح شده GC/MWCNTs/Pc/Fe(II).....۶۳
۳-۱۶ احیای الکتروکاتالیتکی هیدروژن پراکسید در سطح الکترود اصلاح شده GC/MWCNTs/Pc/Fe(II) ۶۴
۳-۱۷ اندازه‌گیری آمپرومتری هیدروژن پراکسید درسطح الکترود GC/MWCNTs/Pc/Fe(II).....۶۷

۳-۱۸ محاسبه حد تشخیص، حساسیت و محدوده خطی الکترودهای اصلاح شده برای اندازه‌گیری هیدروژن پراکسید ۶۹
۳-۱۹ مقایسه‌ی تحقیق حاضر با بقیه‌ی تحقیقات ۷۲
۳-۲۰ **نتیجه‌گیری** ۷۳
فصل چهارم (حسگر یون نیتریت) ۷۵
۴-۱ مقدمه ۷۵
۴-۲ مطالعه فرایند الکتروکاتالیتیکی یون نیتریت در سطح الکترود اصلاح شده با مایع یونی و SiC ۷۶
۴-۳ بررسی pH بر روی اکسایش الکتروکاتالیتیکی یون نیتریت ۷۸
۴-۴ بررسی رفتار الکترود اصلاح شده GC/ SiC/ILs-NH_2 در حضور غلظت‌های مختلف یون نیتریت ۷۹
۴-۵ مطالعه سینتیک فرآیند اکسایش الکتروکاتالیتیکی یون نیتریت ۸۰
۴-۶ - تعیین آمپرومتری نیتریت توسط الکترود اصلاح شده GC/ SiC/ILs-NH_2 ..... ۸۱
۴-۷ محاسبه حد تشخیص GC/ SiC/IL-NH_2 ..... ۸۳
۴-۸ بررسی پایداری پاسخ الکترود اصلاح شده GC/SiC/IL-NH_2 نسبت به اکسایش الکتروکاتالیتیکی یون نیتریت ۸۱
۴-۹ بررسی اثر مزاحمت گونه‌ها با الکترود اصلاح شده نسبت به اکسایش الکتروکاتالیتیکی یون نیتریت ۸۵
۴-۱۰ مقایسه‌ی داده‌های حاصل از این با سایر حسگرهای الکتروشیمیایی به‌کار رفته برای آنالیز یون نیتریت ۸۷
۴-۱۱ – نتیجه‌گیری ۸۷
مراجع ۸۹

فصل اول

مروری بر الکترودهای اصلاح شده شیمیایی با نانو ذرات

فصل اول

مقدمه

۱-۱- مقدمه

الکترودها محلی برای انجام واکنش‌های انتقال الکترون بوده و به عنوان حسگر سنجش پتانسیل و جریان کاربردهای فراوانی در مطالعات الکتروشیمی پیدا نموده‌اند. به دلیل این‌که برای انجام واکنش‌های انتقال الکترون در سطح الکترودهای معمولی پتانسیل مازاد وجود دارد بنابراین برای رفع این مشکل و سرعت بخشیدن به فرایندهای انتقال الکترون و انجام واکنش‌ها در پتانسیل‌های مدنظر سطح الکترود را تغییر داده یا به اصطلاح الکترود را اصلاح می‌نمایند.

الکترودهای اصلاح شده[1] (CMEs) نتیجه اصلاح هدفمند سطوح هادی می‌باشد که در نتیجه آن می‌توان واکنش‌های به خصوصی را در سطح الکترود انجام داد که در روی الکترودهای معمولی انجام این واکنش‌ها انجام‌پذیر نخواهد بود. الکترودهای اصلاح شده برای بسیاری از فرایندهای الکتروشیمیایی از قبیل انتقال

[1]. Chemical Modified Electrodes

الکترون هتروژن، جداسازی سیگنال گونه‌های الکتروفعال از هم‌دیگر و رفع مزاحمت‌های گونه‌های الکتروفعال و غیرالکتروفعال بکار می‌رود. به طور کلی الکترودهای اصلاح شده از یک ماده رسانا یا نیمه‌رسانا ساخته شده‌اند که در آن یک ترکیب شیمیایی خاص مثل فیلم پلیمری و گونه یونی یا خنثی به وسیله پیوند کووالانسی یا یونی در روی سطح الکترود قرار گرفته و باعث ایجاد خصوصیات شیمیایی و الکتروشیمیایی ویژه برای تسریع فرایند انتقال الکترون در سطح الکترود می‌شود و می‌تواند به صورت مستقیم یا غیرمستقیم باعث تسریع فرایند انتقال الکترون شود. یکی از مهم‌ترین خصوصیات الکترودهای اصلاح شده، خواص الکتروکاتالیتیکی آن‌ها است که در اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی بسیار کاربرد دارند [۱].

۱-۲- هدف از اصلاح سطوح الکترودی

هدف از این کار کم کردن پتانسیل مازاد سیستم در حین مبادله الکترون بین گونه الکترون‌دهنده و الکترون‌گیرنده، افزایش تکرارپذیری، رفع مزاحمت‌ها، افزایش پایداری، افزایش طول عمر الکترود و کاهش آلودگی سطح الکترود می‌باشد.

۱-۳- خصوصیات لازم برای یک اصلاح کننده مناسب

الف) پایداری مکانیکی، شیمیایی و حرارتی در حین انجام آزمایش

ب) نزدیکی پتانسیل ردوکس آن به پتانسیل ردوکس گونه مورد مطالعه

ج) واکنش انتقال الکترون برگشت‌پذیر و سینتیک انتقال الکترون آن بسیار سریع باشد

د) ساده، ارزان و غیرسمی باشد

۱-۴- مزایای الکترودهای اصلاح شده

الف) کم نمودن پتانسیل مازاد در واکنش‌های مدنظر

ب) تسریع سینتیک کند واکنش‌ها

ج) جلوگیری از آلوده شدن سطوح الکترودی

د) افزایش حساسیت

ه) افزایش گزینش‌پذیری

و) اندازه‌گیری هم‌زمان دو یا چند ترکیب در حضور هم

ز) افزایش عمر الکترود و تکرارپذیری آن

۱-۵-کاربرد الکترودهای اصلاح شده

در دو دهه اخیر استفاده از الکترودهای اصلاح شده توسعه فراوان یافته است که از آن جمله می-توان به مواردی همچون تسهیل واکنش‌های الکتروشیمیایی، افزایش گزینش‌پذیری و حساسیت در اندازه‌گیری‌ها، سنتز انتخابی ترکیبات آلی[1] انجام برخی از واکنش‌های تقریبا غیرممکن، اندازه‌گیری هم‌زمان چندین ترکیب در حضور هم و یا کاهش خوردگی اشاره نمود [۱]. از ترکیبات متفاوت آلی و معدنی فلزی وغیرفلزی، پلیمری در ساخت الکترودهای اصلاح شده استفاده شده است یک دسته از مواد که در ساخت و اصلاح الکترودها بکارمی‌رود نانومواد هستند این مواد به صورت فلزی، غیرفلزی و اکسیدفلزی ترکیبات نانوکربنی بکار می‌روند در چند سال اخیر با توجه به خواص منحصر بفرد نانوذرات کاربرد آن‌ها در اصلاح الکترودها به شدت در حال افزایش است.

[1]. Selective Electrode Synthesis Organic compounds

۱-۶- استفاده از نانومواد در اصلاح سطح الکترودها

۱-۶-۱-مقدمه‌ای بر نانوذرات

با گذر از میکروذرات به نانوذرات، تغییراتی در خواص فیزیکی مواد ایجاد شده که دو مورد مهم آن‌ها عبارتند از افزایش نسبت مساحت سطح به حجم و ورود اندازه ذره به قلمرو اثرات کوانتومی افزایش نسبت مساحت سطحی به حجم که به تدریج با کاهش اندازه ذره رخ می‌دهد، باعث غلبه یافتن رفتار اتم‌های واقع در سطح ذره به رفتار اتم‌های درونی می-شود. مساحت سطحی زیاد عاملی کلیدی در کارکرد کاتالیزورها و ساختارهایی هم‌چون الکترودها یا افزایش کارایی فناوری‌هایی چون پیل سوختی و باتری‌ها است. مساحت سطحی زیاد نانوذرات باعث تعاملات زیاد بین مواد مخلوط شده در نانوکامپوزیت‌ها می‌شود و خواص ویژه‌ای چون افزایش استحکام یا افزایش مقاومت حرارتی یا شیمیایی را موجب می‌شوند. در سال‌های اخیر استفاده از نانوذرات در زمینه‌های مختلف کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده است و پیدایش تکنولوژی استفاده از مواد در مقیاس نانو پیشرفت‌های شگرفی را در زمینه پزشکی، مهندسی و سایر علوم به وجود آورده است. در پزشکی از نانوذرات برای انتقال داروها در قسمت‌های خاص و در سلول‌های خاصی از بدن استفاده می‌شود. در این راستا داروها با لایه هایی از نانوذرات پوشانیده شده و می‌توانند به قسمت‌های خاصی از بدن برسند و در درمان بیماری‌هایی از قبیل سرطان بدون صدمه زدن به بافت‌های سالم بکار بروند. علاوه بر این نانوذرات در تهیه و توسعه حسگرها و زیست‌حسگرها نیز کاربردهای گسترده‌ای پیدا کرده‌اند، با قرار دادن و تثبیت آنزیم‌ها در بسترهایی در مقیاس نانو راه برای توسعه و ساخت زیست‌حسگرها و رآکتورهای زیستی در مقیاس نانو هموار شده است [۶-۲]. توسعه ذرات در مقیاس نانو امکان ساخت وسایل ذخیره‌سازی اطلاعات انبوه، حسگرهای بسیار کوچک و پردازشگرهای اطلاعات در ابعاد بسیار کوچک را فراهم کرده است، البته هدف مهمتر کوچک‌سازی وسایل و استفاده از نانوذرات، دستیابی به خواص مواد در ابعاد نانو می‌باشد که در اندازه‌های بزرگتر مواد این خواص را از خود نشان نمی‌دهند [۷]. علاوه بر آن اصلاح کردن سطح نانوذرات با گروه‌های عاملی مختلف، اجازه اتصالات کووالانسی، خود تجمعی و

سازمان‌دهی آن‌ها روی سطح را می‌دهد [۸]، با توسعه دانش نانوتکنولوژی امکان ساخت دیمرها و تریمرها [۱۰و۹]، توده‌های کنترل شده از نانوذرات [۱۱]، سیم‌های در مقیاس نانو [۱۲]، تک لایه‌های منظم [۱۳]، و چند لایه‌هایی[۱۴]، از نانوذرات فراهم شده است، هم‌چنین قابلیت تجمع نانوذرات اصلاح شده توسط گروه‌های مختلف، روی سطح امکان ساخت وسایل در مقیاس نانو را فراهم آورده است [۱۵]. با توجه به خواص فیزیکی و شیمیایی بی‌نظیر نانوذرات بسیاری از آن‌ها از جمله نانوذرات فلزی، اکسید و نانوذرات نیمه‌رسانا، کامپوزیت نانوذرات و ترکیبات کربنی برای ساخت حسگر و زیست‌حسگرهای الکتروشیمیایی بکار رفته‌اند [۱۶].

۱-۶-۲- نانوذرات فلزی و اکسید فلزی

نانوذرات فلزی، ذراتی به ابعاد ۱ تا ۱۰۰ نانومتر هستند. نانوذرات فلزی، به محض قرارگیری در هوا، به سرعت اکسید می‌شوند. مساحت سطحی زیاد، عاملی کلیدی بکارگیری آن‌ها در ساخت الکترودها است ترکیبات اکسید فلزی به دلیل پایداری شیمیایی و مکانیکی بالا و روش تهیه آسان کاربردهای گسترده‌ای پیدا کرده‌اند. از متداول‌ترین نانوذرات اکسید فلزی می‌توان به اکسید کبالت [۱۷]، اکسید روی [۱۸]، اکسید نیکل [۱۹] و اکسید ایریدیم اشاره کرد [۲۰].

۱-۶-۳- نانوذرات نیمه‌رسانا (نقاط کوانتومی)

نقطه کوانتومی یک ناحیه از بلور نیمه‌رسانا است که الکترون‌ها، حفره‌ها یا هر دو آن‌ها را در سه بعد در برمی‌گیرد. این ناحیه از چند نانومتر تا صد نانومتر را شامل می‌شود. نقاط کوانتومی نیمه‌هادی با تحریک الکتریکی یا توسط گستره وسیعی از طول‌موج‌ها در فرکانس‌های کاملاً مشخصی نور فلورسانس تولید می‌کند. به این شکل که فرکانسی از نور را جذب کرده و در فرکانسی مشخص که تابع اندازه آن‌هاست به نشر نور می‌پردازند. این ذرات هم‌چنین می‌توانند بر حسب ولتاژ اعمال شده، به انعکاس، انکسار یا جذب نور بپردازند. این ویژگی کاربردهایی در مواد فتوکرومیک و الکتروکرومیک (موادی که به ترتیب بر اثر اعمال

نـور یـا الکتریسـیته تغییـر رنـگ مـی‌دهنـد) و پیـل‌هـای خورشـیدی خواهـد داشـت. در سـال‌هـای اخیـر، از نـانوذرات نیمـه‌هـادی اسـتفاده گسـترده‌ای بـه عنـوان نشـانگر الکتروشـیمیایی درسـاخت زیست‌حسگرها و مخصوصا زیست‌حسگرهای DNA شده‌است [۲۱].

۱-۷- نحوه بکارگیری و نقش نانوذرات در طراحی حسگرها، زیست‌حسگرها در قالب یکی از موارد زیر است

الف) تثبیت ملکول‌های زیستی

ب) کاتالیست واکنش‌های الکتروشیمیایی

ج) افزایش و بهبود فرایندهای انتقال الکترون

د) نشان‌دار کردن ملکول‌های زیستی

و) کاربرد نانوذرات به عنوان واکنشگر فرایند انتقال بار

۱-۷-۱-تثبیت‌ملکولهای-زیستی

به طور کلی، جذب مستقیم ملکول‌های زیستی بر روی سطوح برهنه غالبا منجر به از دست دادن خواص طبیعی و فعالیت زیستی آن‌ها می‌شود. با این حال، با جذب سطحی ملکول‌های زیستی بر روی سطوح نانوذرات به دلیل سازگاری زیستی نانوذرات این ترکیبات می‌توانند فعالیت زیست کاتالیزوری خود را حفظ کنند [۲۳و۲۲]. از آنجا که بسیاری از نانوذرات می‌توانند باردار شوند، در نتیجه می‌توانند به طور الکترواستاتیکی ملکول‌های زیستی را با بار مخالف جذب نمایند، هم‌چنین برخی از نانوذرات می‌توانند به وسیله برهمکنش‌های دیگر ملکول‌های زیستی را تثبیت کنند (پیوند کوالانسی). بعلاوه منافذ کوچک موجود دراکسیدهای فلزی می‌تواند به عنوان کانال انتقال الکترون عمل کند، هم‌چنین مقاومت انتقال جرم را برای کارایی فرایندهای زیست کاتالیستی، کاهش می‌دهد. تعدادی از نانومواد مثل نانولوله‌های کربن، نانوذرات خاک رس، ذرات کلوئیدی طلا (اندازه نانومتر) برای جذب آنزیم‌ها و پروتئین‌ها مناسب هستند. از جمله نانوذراتی که در تثبیت ملکول‌های زیستی و پروتئین‌ها بسیار بکار

رفته‌اند نانوذرات طلا هستند. به دلیل سازگاری زیستی خوب و سهولت در تهیه این نوع نانوذرات، ماتریس بسیار عالی برای تثبیت ملکول‌های زیستی است [۲۴].

۱-۷-۲- کاتالیست واکنش‌های الکتروشیمیایی

بسیاری از نانوذرات، بخصوص نانوذرات فلزی از جمله نانوذرات طلا [۲۵]، پلاتین [۲۶]، نیکل [۲۷]، ویژگی‌های الکتروکاتالیزوری قوی دارند. با بکارگیری نانوذرات در ساخت حسگرها و زیست‌حسگرهای الکتروشیمیایی، می‌توان پتانسیل مازاد بسیاری از واکنش‌های الکتروشیمیایی تجزیه‌ای مهم را کاهش داد، و حتی برگشت‌پذیری تعدادی از واکنش‌های ردوکس را که در الکترودهای اصلاح نشده معمول، برگشت‌ناپذیرند، بهبود بخشد. براساس خواص الکتروکاتالیزوری گزینشی نانوذرات ، تجزیه‌های الکتروشیمیایی انتخابی می‌تواند انجام گیرد [۲۸].

۱-۷-۳- بهبود و تسریع فرایند انتقال الکترون

ارتباط الکتریکی آنزیم‌های حاوی گروه‌های الکتروفعال با الکترودها، فرایند کلیدی در ساخت الکترودهای آنزیمی نسل سوم (بدون استفاده از حدواسط) به شمار می‌رود. در حالی که آنزیم‌ها، معمولا فاقد ارتباط الکتریکی مستقیم با سطح الکترود هستند زیرا مراکز فعال آنزیم‌ها به طور قابل توجهی توسط ضخامت پوسته پروتئین، در محاصره هستند و انتقال الکترون بین الکترود و مراکز فعال با محدودیت جدی همراه است [۲۹]. خواص رسانایی نانوذرات (مخصوصا نانوذرات فلزی در ابعاد نانو) آن‌ها را برای بهبود انتقال الکترون بین مراکز فعال آنزیم‌ها و الکترود مهیا می‌سازد. نانوذرات نقره، همانند نانوذرات طلا، به دلیل رسانایی خوب، به‌منظورتسریع انتقال الکترون بین پروتئین‌ها و الکترود بکار روند [۳۰]. بعضی از نانوذرات غیرفلزی مانند اکسید نانوذرات و نانوذرات نیمه‌هادی به عنوان

مثال اکسید تیتانیم [۳۱]، اکسید آهن [۳۲]، اکسید منگنز [۳۳]، نیز می‌توانند موجب افزایش فرایند انتقال الکترون بین پروتئین‌ها و سطح الکترود در برخی از سیستم شوند [۲۸].

۱-۷-۴- نشان‌دار کردن مولکول‌های زیستی

نشان‌دار کردن ملکول‌های زیستی، مانند آنتی‌ژن، آنتی‌بادی و DNA با نانوذرات نقش مهم و فزاینده در توسعه زیست‌حسگرهای الکتروشیمیایی حساس دارد. ملکول‌های زیستی نشان‌دار شده با نانوذرات می‌توان فعالیت زیستی خود را حفظ کنند، در سال‌های اخیر، از نانوذرات نیمه‌هادی استفاده گسترده‌ای به عنوان نشانگر الکتروشیمیایی در زیست‌حسگرها، بویژه DNA حسگرها می‌شود [۳۴].

۱-۷-۵- کاربرد نانوذرات به عنوان واکنشگر فرآیند انتقال بار

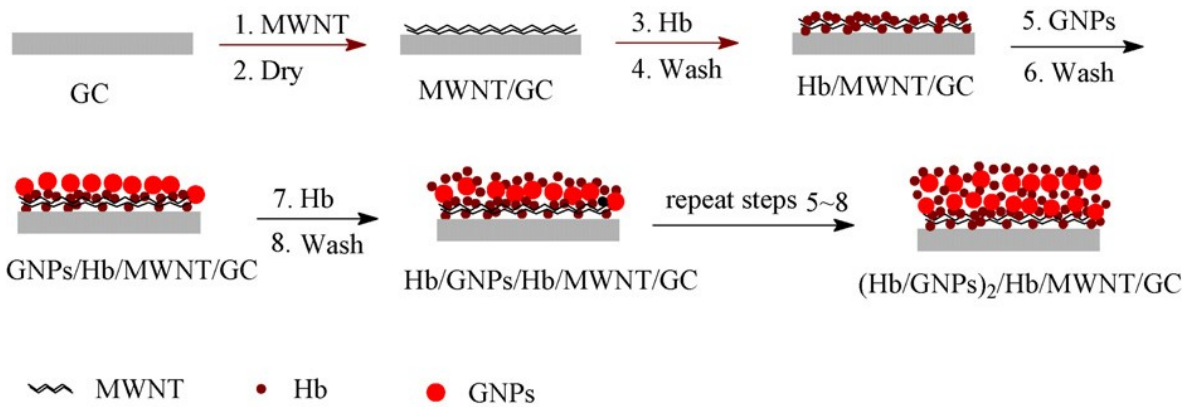
استفاده از نانوذرات، در برخی سیستم‌های آنالیز الکتروشیمیایی نوین به عنوان واکنش‌دهنده ویژه می‌تواند عمل کند. که به طور معمول نانوذرات دی‌اکسید منیزیم [۳۵]، اکسید کبالت [۳۶]، برای فرایندهای الکتروکاتالیزوری هیدروژن پراکسید شناخته شده است.

۱-۸- استفاده از نانوذرات در اصلاح سطح الکترودها

از نانوذرات فلزی و غیرفلزی در اصلاح سطح الکترودها برای مطالعات الکتروشیمیایی استفاده شده است. اندازه کوچک نانوذرات نه تنها بستر هادی مناسبی را ایجاد می‌کند بلکه امکان نزدیک شدن آن-ها به مراکز فعال ردوکس آنزیم‌ها، برای برقراری ارتباط الکتریکی بین این مراکز فعال و سطح الکترود را به وجود می‌آورد [۲۸]. در این قسمت بعضی از کاربردهای انواع نانوذرات فلزی، اکسید فلزات، کامپوزیت نانوذرات در اصلاح الکترودها بررسی خواهد شد.

۱-۸-۱- استفاده از نانوذرات طلا برای ساخت الکترودهای اصلاح شده

سیستم‌های تک لایه و چند لایه از تثبیت آنزیم‌ها و نانوذرات با استفاده از تکنیک‌های مختلف مانند جذب، تجمع خودبخودی تک لایه‌ها، جذب الکتروستاتیک مرحله به مرحله از چند لایه‌های با بار مخالف، فیلم‌های با مواد فعال سطحی و جذب الکترواستاتیک پلی‌الکترولیت‌های چند شاخه‌ای، ایجاد می‌شوند مقدار آنزیم موجود در تک لایه‌ها کم است و تثبیت مرحله به مرحله چند لایه‌های تجمعی موجب افزایش مقدار آنزیم و در نتیجه، منجر به یک جریان قابل توجه بزرگتر می‌شود. تثبیت لایه به لایه پروتئین‌ها از طریق نیروی جاذبه الکترواستاتیک نیز بررسی شده است. برای این منظور ابتدا الکترود را با نانولوله‌های کربن-نانوذرات طلا اصلاح می‌کنند که در این مرحله بار الکترود منفی است سپس الکترود را در محلول هموگلوبین که دارای بار مثبت است شناور می‌کنند که در اثر بر-همکنش الکترواستاتیکی بین بارهای مخالف هموگلوبین، جذب فیلم نانولوله‌های کربن- نانوذرات طلا می‌شوند. این مواد به عنوان نگه‌دارنده می‌باشند که به دلیل بارهای مخالف تجمع خود به خودی آن‌ها روی نانولوله‌های کربن-نانو ذرات طلا صورت می‌گیرد اگر دوباره نانولوله‌های کربن-نانوذرات طلا به محیط اضافه شود، به دلیل بارهای مخالف به طور الکترواستاتیکی با آن‌ها پیوند برقرار کرده و لایه دوم تشکیل می‌شود. به این ترتیب با افزودن متناوب نانوذرات طلا و هموگلوبین می‌توان تعداد لایه‌های مورد نظر را در سطح الکترود تثبیت نمود [۳۷].



شکل (۱-۱): مراحل آماده‌سازی الکترو اصلاح شده با نانولوله‌های چند لایه کربن و هموگلوبین و نانوذرات طلا.

از کاربردهای الکترود اصلاح شده با نانوذرات طلا می‌توان به ساخت الکترود اصلاح شده با نانوذرات طلا و آهن (III) اشاره نمود که برای آنالیز مقادیر میکرومولار نیتریت به روش ولتامتری پالس تفاضلی و آمپرومتری بکار رفته است [۳۸].

۱-۸-۲- استفاده از SiC در ساخت الکترودهای اصلاح شده

سیلیکون کاربید یک نیمه‌رسانا است وخواص منحصر بفرد فیزیکی، شیمیایی، الکترونیکی و مکانیکی ویژه‌ای را دارا است [۳۹]. الکترودهای اصلاح شده با سیلیکون کاربید که در این کار برای اولین بار از نانوذرات سیلیکون کاربید برای اندازه‌گیری انسولین استفاده شده است. این الکترود اصلاح شده فعالیت کاتالیتیکی خوب و هم‌چنین کاهش فوق پتانسیل را برای اکسیداسیون انسولین نشان می‌دهد. عملکرد تجزیه‌ای الکترود اصلاح شده نشان می‌دهد که می‌توان از آن به عنوان دتکتور آمپرومتری برای تشخیص پیکومولار انسولین زمانی که به سیستم فلو متصل شده باشد، استفاده کرد [۴۰].