

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

پایان نامه

برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته شیمی تجزیه

عنوان

بررسی رفتار الکتروشیمیایی و اندازه گیری ال - تیروزین بر روی الکترود سل - ژل اصلاح شده  
با نانولوله های کربنی

استاد راهنما

دکتر میر رضا مجیدی

استاد مشاور

دکتر حسین داستانگو

پژوهشگر

سعید خردپرور

شهریور ۹۲

با تقدیر و تشکر از:

• جناب آقای دکتر میر رضا مجیدی به خاطر سرپرستی و راهنمایی‌های ارزنده‌شان در طول مراحل

انجام پایان‌نامه

• جناب آقای دکتر حسین داستانگو به خاطر راهنمایی‌های سازنده‌شان

• جناب آقای دکتر اسدپور به خاطر قبول زحمت داوری

• جناب آقای دکتر محمد امجدی، مدیریت محترم گروه شیمی تجزیه

• جناب آقای دکتر حسینی ریاست محترم دانشکده شیمی

• جناب آقای دکتر ارسلانی معاونت محترم آموزشی دانشکده شیمی

• جناب آقای دکتر نجار معاونت محترم پژوهشی دانشکده شیمی

• استاد محترم دانشکده شیمی که در مراحل مختلف تحصیل از محضر ایشان بهره‌مند شده‌ام

• کارکنان محترم دانشکده در بخش‌های مختلف اداری، آموزشی و خدماتی

• دوستان هم آزمایشگاهی خانم مهدی پور و قادری و آقای فداکار

## تقدیم به پدر و مادر مهربانم:

به نام مادر

بوسه ای باید زد

دست هایی را

می شویند غبار خستگی روزگار را

و سیراب می کنند روح تشنه را

به نام پدر

بوسه ای باید زد

دست هایی را که می تابانند

نیرو را

و محکم می کنند

استواری پایه های زیستن را

نام خانوادگی: خردپور	نام: سعید
عنوان پایان نامه: بررسی رفتار الکتروشیمیایی و اندازه گیری ال - تیروزین بر روی الکترود سل - ژل اصلاح شده با نانولوله های کربنی	
استاد راهنما: دکتر حسین داستانگو	استاد مشاور: دکتر میر رضا مجیدی
قطع تحصیلی: کارشناسی ارشد دانشگاه: تبریز	گرایش: شیمی رشته: شیمی
تاریخ فارغ التحصیلی: شهریور ۹۲	تعداد صفحه: ۶۵
کلید واژه ها: تیروزین ، سل - ژل، نانولوله های کربنی، الکترود اصلاح شده، ولتا مترا چرخه ای ولتا مترا پالس تفاضلی،	
چکیده	
<p>ال - تیروزین یک اسید آمینه نیمه ضروری است و جزء اصلی تشکیل دهنده ی برخی پروتئین ها در بدن انسان است که برای حفظ و برقراری تعادل نیتروژن ضروری است. این اسید آمینه در سنتر انتقال دهنده های عصبی و هورمون هایی مانند دوپامین، اپی نفرین، ملانین و تیروئید حضور دارد و کمبود این اسید آمینه باعث بیماری هایی مانند زالی و آلکاپتونوریا می شود.</p> <p>رفتار الکتروشیمیایی تیروزین روی الکترود سل - ژل اصلاح شده با نانولوله های کربنی با استفاده از تکنیک ولتا مترا چرخه ای مورد بررسی قرار می گیرد. پیک اکسایش تیروزین در الکترود سل - ژل بر هنر در ۶۷ میلی ولت قرار دارد در حالی که پیک اکسایش در الکترود اصلاح شده در ۵۷ میلی ولت و با افزایش میزان جریان ظاهر می شود. بررسی های ولتا مترا نشان داد که اکسایش تیروزین روی الکترود سل - ژل اصلاح شده برگشت ناپذیر است. محدوده خطی غلظتی تیروزین <math>M^{10^{-7}} - M^{26 \times 10^{-7}}</math> و حد تشخیص آن <math>2/07 \times 10^{-7}</math> که با استفاده از تکنیک ولتا مترا پالس تفاضلی به دست آمده است. در این پژوهش اثرات pH و سرعت روبش پتانسیل نیز بررسی شد. خصوصیات این الکترود عبارتند از: هزینه پایین، آماده سازی ساده، پاسخ دهی سریع، پایداری حساسیت و تکرار پذیری بالا. این الکترود برای اندازه گیری تیروزین در سرم خون استفاده شد.</p>	

## فهرست مطالب

### فصل اول: مقدمه و بررسی منابع

۱.....	۱-۱- مقدمه
۲.....	۱-۲- الکترودهای اصلاح شده و جایگاه آن در الکتروشیمی تجزیه ای
۳.....	۱-۳- فرایند سل - ژل
۴.....	۱-۳-۱ نحوه ای تهیه سل - ژل
۶.....	۱-۳-۲- مزایا و کاربردهای سل - ژل
۶.....	۱-۴- نانو لوله های کربنی
۷.....	۱-۴-۱- روش‌های تولید نانولوله های کربنی
۸.....	۱-۴-۲- ساختار نانولوله ها
۸.....	۱-۴-۳- ویژگی نانو لوله های کربنی
۹.....	۱-۴-۴- تصفیه نانولوله ها
۹.....	۱-۴-۵- کاربردهای نانولوله های کربنی
۹.....	۱-۴-۶- الکتروشیمی نانولوله های کربنی
۱۰.....	۱-۵- اسیدهای آمینه
۱۲.....	۱-۶- اسید آمینه تیروزین
۱۳.....	۱-۷- مروری بر تحقیقات انجام شده در زمینه تجزیه تیروزین
۱۳.....	۱-۷-۱- روش های جداسازی
۱۵.....	۱-۷-۲- روش های اسپکتروسکوپی

۱۸ .....	۳-۷-۱- روش های الکتروشیمیایی
۲۱ .....	۱-۸- اهداف پژوهش حاضر

## فصل دوم: مواد و روش ها

۲۳ .....	۱-۲- معرف ها و مواد شیمیایی
۲۴ .....	۲-۲- دستگاه های دستگاه هوری
۲۴ .....	۲-۳- الکترودهای به کار رفته
۲۵ .....	۲-۴- پیش تیمار نانولوله های کربنی
۲۵ .....	۲-۵- تهیه محلول یکنواخت و همگن نانولوله های کربنی
۲۶ .....	۲-۶- تهیه الکترود سل - ژل اصلاح شده
۲۶ .....	۲-۷- اندازه گیری ولتاوی چرخه ای تیروزین
۲۶ .....	۲-۸- ولتاوی پالس تفاضلی
۲۷ .....	۲-۹- کرنوآمپرومتری
۲۷ .....	۲-۱۰- آماده سازی نمونه حقیقی

## فصل سوم: نتایج و بحث

۲۸ .....	۳-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی تیروزین بر روی الکترود سل - ژل
۲۹ .....	۳-۲- خصوصیات ریخت شناسی سطح الکترود سل - ژل اصلاح شده با نانولوله های کربنی
۳۱ .....	۳-۳- بهینه سازی پارامترهای مختلف موثر در اندازه گیری تیروزین در سطح الکترود اصلاح شده
۳۱ .....	۳-۳-۱- بررسی تاثیر pH محیط
۳۲ .....	۳-۳-۲- بررسی اثر نوع بافر
۳۳ .....	۳-۳-۳- بررسی غلظت بافر

۳۴ .....	۴-۳-۳-۴- بهینه سازی مقدار اصلاح گر
۳۶ .....	۳-۳-۵- بررسی اثر سرعت روش پتانسیل بر جریان و پتانسیل دماغه اکسایش تیروزین
۳۷ .....	۱-۳-۵-۱- اثر سرعت روش پتانسیل بر جریان دماغه اکسیداسیون تیروزین و تشخیص ماهیت جریان الکترودی.
۳۸ .....	۲-۳-۵-۲- تخمین تعداد الکترون های شرکت کننده در مرحله تعیین کننده سرعت در الکترواکسایش تیروزین..
۴۲ .....	۳-۴- مطالعه اکسایش الکتروکاتالیزی تیروزین به روش کرنوآمپرومتری.....
۴۳ .....	۱-۴-۳- محاسبه ای ضریب انتشار تیروزین .....
۴۵ .....	۳-۵- بررسی رفتار ولتاوری پالس تفاضلی تیروزین بر روی الکترود اصلاح شده.....
۴۷ .....	۳-۶- تاثیر غلطت تیروزین بر جریان اکسایشی آن با استفاده از ولتاوری چرخه ای .....
۴۸ .....	۳-۷- حد تشخیص تکنیک های تجزیه ای.....
۴۹ .....	۳-۷-۱- تعیین حد تشخیص روش ولتاوری پالس تفاضلی.....
۵۰ .....	۳-۷-۲- تعیین حد تشخیص روش ولتاوری چرخه ای .....
۵۱ .....	۳-۸- بررسی تجدیدپذیری پاسخ الکترود سل - ژل اصلاح شده.....
۵۳ .....	۳-۹- اندازهگیری تیروزین در نمونه ای حقیقی سرم خون به روش ولتاوری پالس تفاضلی.....
۵۵ .....	۳-۱۰- بررسی صحت روش .....
۵۷ .....	نتیجه گیری.....
۵۸ .....	پیشنهادهایی برای ادامه ای کار پژوهشی.....
۵۹ .....	منابع .....

## فهرست شکل ها

### فصل اول

۱۰.....	شکل ۱-۱. شکل عمومی یک اسید آمینه
۱۲.....	شکل ۱-۲. ساختار مولکولی تیروزین

### فصل سوم

۲۹.....	شکل ۳-۱. ولتاموگرام های چرخه ای الکترود سل - ژل
۳۰.....	شکل ۳-۲. تصاویر SEM الکترود سل - ژل
۳۲.....	شکل ۳-۳. نمودار (A) تغییرات پتانسیل دماغه اکسایش تیروزین
۳۳.....	شکل ۳-۴. ولتاموگرام چرخه ای الکترود سل - ژل اصلاح شده
۳۴.....	شکل ۳-۵. تغییرات جریان دماغه ولتاموگرام
۳۵.....	شکل ۳-۶. تغییرات جریان دماغه آندی ولتاموگرام چرخه ای
۳۶.....	شکل ۳-۷. ولتاموگرام چرخه ای الکترود سل - ژل
۳۸.....	شکل ۳-۸. نمودار تغییرات جریان دماغه آندی
۴۰.....	شکل ۳-۹. نمودار تافل به دست آمده از آنالیز داده های
۴۱.....	شکل ۳-۱۰. نمودار تغییرات پتانسیل دماغه آندی تیروزین
۴۴.....	شکل ۳-۱۱. کرنوآمپروگرام های الکترود اصلاح شده
۴۴.....	شکل ۳-۱۲-۳. نمودار I بر حسب $t^{-1/2}$ به دست آمده از کرنوآمپروگرام شکل (۳-۱۱).
۴۵.....	شکل ۳-۱۳-۳. نمودار تغییرات شب خطوط $(I-t^{-1/2})$
۴۶.....	شکل ۳-۱۴-۳. ولتاموگرام های پالس تفاضلی الکترود سل - ژل
۴۶.....	شکل ۳-۱۵-۳. نمودار تغییرات جریان دماغه ولتاموگرام
۴۷.....	شکل ۳-۱۶-۳. نمودار (A) ولتاموگرام های چرخه ای الکترود سل - ژل
۵۲.....	شکل ۳-۱۷-۳. ولتاموگرام چرخه ای الکترود سل - ژل
۵۴.....	شکل ۳-۱۸-۳. نمودار (A) ولتاموگرامهای پالس تفاضلی الکترود سل - ژل

## فهرست جداول

### فصل دوم

جدول ۲-۱. مشخصات مواد شیمیایی به کار رفته ..... ۲۳

### فصل سوم

جدول ۳-۱. داده های آماری وابسته به اجرای روش ولتامتری پالس تفاضلی با بکارگیری الکترود اصلاح شده ..... ۵۰

جدول ۳-۲. داده های آماری وابسته به اجرای روش ولتامتری چرخه ای با بکارگیری الکترود اصلاح شده ..... ۵۱

جدول ۳-۳. مقادیر جریان دماغههای ولتامتری ..... ۵۳

جدول ۳-۴. نتایج حاصل از سه بار آنالیز سرم خون ..... ۵۵

جدول ۳-۵. نتایج مربوط به اندازه گیری مقدار تیروزین ..... ۵۶

## فصل اول

مقدمه و بررسی منابع

### ۱-۱- مقدمه

اجرای روش های ولتاوتمتری به شدت تحت تاثیر مواد الکترود کار قرار می گیرند. الکترود کار باید ویژگی هایی مانند نسبت جواب به نوفه ی بزرگ و نیز پاسخ تکرارپذیر را فراهم آورد. بنابراین، انتخاب آن در وهله اول به دو عامل بستگی دارد: رفتار ردوكس ماده آزمایشی مورد نظر و جریان زمینه در محدوده ی پتانسیل لازم برای اندازه گیری. امروزه الکترود های جامد به صورت گستردۀ ای در کارهای تجزیه ای استفاده می شوند. یک نوع از این الکترود ها الکترودهای فلزی هستند در حالی که انتخاب گستردۀ ای از فلزات نجیب امکان پذیر است، پلاتین و طلا در الکترود های فلزی بیشترین کاربرد را دارند. این چنین الکترود هایی سنتیک انتقال الکترونی مناسب و محدوده ی پتانسیل بزرگی را فراهم می کنند اما دو مشکل بزرگ آن ها عبارتند از پایین بودن فوق پتانسیل هیدروژنی در این الکترودها، که محدوده ی پتانسیل کاتدی را محدود می کند و مشکل جدی تر، وجود جریان های زمینه بالا مربوط به تشکیل اکسید سطحی یا لایه های هیدروژن جذب سطحی شده می باشد. امروزه، الکترودهای بر پایه کربن در سطح وسیعی جهت تجزیه ی الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار می گیرند. این امر به دلیل دامنه ی وسیع پتانسیل آن ها با جریان زمینه ای کمتر، ارزان قیمت بودن، بی اثری شیمیایی، مناسب بودن آن ها برای کاربرد های حسی و تشخیصی می باشد. در مقابل، سرعت های انتقال الکترون مشاهده شده در سطوح کربنی، اغلب از سرعت های مشاهده شده در الکترود های فلزی کمتر می باشد. فعالیت انتقال الکترونی به شدت از منشأ و تاریخچه سطح کربن متأثر می شود. در حالی که اغلب الکترودهای با مواد کربنی از ساختاری بر اساس حلقه های آروماتیک شش عضوی و پیوند  $sp^2$  برخوردارند، از لحاظ تراکم نسبی لبه ها و صفحات قاعده در سطوح خود از یکدیگر اختلاف دارند. جهت گیری لبه در گرافیت، بیشتر از سطح قاعده در برابر انتقال الکترون و جذب سطحی فعال است. بنابراین مواد کربنی با نسبت لبه بر سطح قاعده متفاوت، در برابر گونه ردوكس معین، سینتیک انتقال بار متفاوتی را نشان می دهند [۱].

### ۱-۲- الکترودهای اصلاح شده و جایگاه آن در الکتروشیمی تجزیه ای

استفاده از الکترودهای بدون اصلاحگر(برهنه) همواره دارای معایبی است. این معایب عبارتند از حساسیت پایین، گزینش پذیری کم، تکرار پذیری ضعیف، پایداری کم، سرعت پایین انتقال الکترون و پتانسیل مازاد برای انتقال الکترون. این دلایل باعث طراحی و توسعه الکترود های اصلاح شده در فرایند های تجزیه ای شد. در این وضعیت، الکترودها را با قرار دادن اصلاح گر روی سطح الکترود به منظور بهبود رفتار الکترود، اصلاح می کنند. بنابراین، چنین تعویض عمدى سطوح الکترود می تواند بسیاری از مشکلات الکتروشیمی تجزیه ای را از بین برد و باعث انتقال سریع الکترون بین آنالیت و الکترود و کاهش قابل توجهی در پتانسیل مازاد الکترود می شود [۲].

یک الکترود اصلاح شده با استفاده از پوشاندن سطح الکترود برهنه با لایه نازکی از یک ماده با ویژگی انتخابی و تسهیل کننده انتقال بار و یا به منظور تغییر بعضی ویژگی های آن الکترود به دست می آید. این گونه عامل دار کردن سطوح الکترودها می توانند کاربردهای مفید تجزیه ای داشته باشند. از آن جمله، شتابدهی واکنش های انتقال الکترون، تجمع ترجیحی و یا تراوایی انتخابی غشا می باشند. چنین مراحلی می توانند برگزیدگی و حساسیت بالا و پایداری در ابزارهای الکتروشیمیایی را به وجود آورند [۱].

نتایج کلی این انتقال الکترونی شامل کاهش پتانسیل اضافی به پتانسیل فرمال واسطه گر و افزایش در چگالی جریان است. بنابراین یکی از کاربردهای مهم الکترود های اصلاح شده در الکتروکاتالیز واکنش های الکتروشیمیایی کند می باشد.

تاریخچه اصلاح الکترود عمدها به سال ۱۹۷۰ برمی گردد از اولین روش های اصلاح الکترود می توان به جذب اصلاح گر روی سطح الکترود با ایجاد پیوند کووالانسی و استفاده از فیلم های پلیمری اشاره کرد [۳و۲]. که از جمله روش های ساخت نانولوله های کربنی می توان به موارد زیر اشاره کرد.

روش های جذبی: اصلاح سطح الکترود می تواند باروش های جذبی انجام شود. برای این منظور، ماده اصلاح گر

دریک حلال مناسب حل می شود سپس سطح الکترود مورد نظر را یا در محلول حاوی اصلاح گر شناور کرده یا محلول را به صورت قطره بر روی سطح آن قرار می دهند<sup>[۴]</sup>. روش جذبی خود به دو دسته تقسیم می شوند که عبارتند از روش های جذب فیزیکی و روش های جذب شیمیایی. پیوند کووالانسی : در این روش اصلاح گر با برقراری یک پیوند کووالانسی با سطح الکترود خود را روی سطح الکترود ثبیت می کند. در این روش الکترود های کربنی به دلیل ویژگی های سطحی که دارند بیشتر مورد توجه قرار گرفته اند. قرار دادن لایه های همگن : این کار به وسیله قرار دادن یک پلیمر یون گزین خاص یا قرار دادن غشا بر روی الکترود انجام می شود که این روش باعث می شود که الکترود به صورت بسیار گزینش پذیر به یک یون خاص جواب دهد. قراردادن لایه های ناهمگن : در این روش اصلاح گر مورد نظر در ماتریس الکترود قرار می گیرد. که بارزترین مثال برای این روش استفاده از الکترود خمیر کربن است که می توان اصلاح گر را در ماتریس این الکترود جای داد<sup>[۲ و ۳ و ۵]</sup>.

### <sup>۱</sup>-۳- فرایند سل - ژل<sup>۱</sup>

سل - ژل عبارت است از ذرات معلق جامد در مایع که شکل خود را حفظ کند. فرایند سل - ژل از ۱۵۰ سال پیش تا به امروز مورد استفاده قرار گرفته است. که در سال های اخیر کاربرد آن در اصلاح الکترود مورد بررسی قرار گرفته است. فرآیند سل - ژل یک روش شیمیایی تر برای سنتز انواع نانوساختارها به ویژه نانوذرات اکسید فلزی می باشد. در سال ۱۸۴۶ ابلمن<sup>۲</sup> به طور اتفاقی مشاهده کرد که تتراکلرید سیلیکون (SiCl<sub>4</sub>) که در ظرفی رها شده بود، ابتدا هیدرولیز و سپس به ژل تبدیل شد. در سال ۱۹۵۰ مطالعات گسترهای در زمینه سنتز سرامیکها و ساختارهای شیشه‌ای با استفاده از این روش آغاز شد. شایان ذکر است که با این روش، بسیاری از اکسیدهای غیرآلی مانند ZrO<sub>۲</sub>, TiO<sub>۲</sub>, SiO<sub>۲</sub> سنتز شدند. سل - ژل می تواند در فرآیند ساخت سرامیک‌ها به عنوان ماده قالب گیری یا به عنوان حد واسط فیلم‌های نازک از اکسیدهای فلزی برای فرآیندهای مختلف

<sup>1</sup> Sol-gel

<sup>2</sup> Ebelmen

استفاده شود. مواد حاصل از روش تهیه سل-ژل می توانند در کاربردهای متفاوت نوری الکترونیک، انرژی، سطح، سنسورهای زیستی، دارویی و تکنولوژی جداسازی به کار برد شود [۷۶].

### ۱-۳-۱ نحوه‌ی تهیه سل-ژل

عموماً نحوه‌ی ساخته شدن مواد سل-ژل مطابق مراحل زیر است [۱۱-۶].

۱. مخلوط کردن پیش ماده‌ها (Mixing): این عمل با حل پیش ماده‌ها در یک حلال مناسب امکان پذیر است. پیش ماده‌های مناسب در تشکیل کلوبید عبارتند از: آلکوکسیدهای فلزی، آلکوکسی سیلان‌ها مانند تترامتوکسی سیلان (TMOS) و تترا اتوکسی سیلان (TEOS)، آلومینات‌ها، تیتانات‌ها، کمپلکس‌ها، بورات‌ها، کلرید‌ها، اکسوکلرید‌ها، نیترات‌ها و غیره.

۲. فرآیند آبکافت و شکل دهی (تشکیل سل) (Forming): با استفاده از فرآیند تغليظ یا افزایش ناگهانی  $H_2O$ ، فرآیند آبکافت و متراکم شدن ترکیبات آلکوکسی فلزات آغاز می‌شود. از عوامل موثر بر سرعت آبکافت می‌توان به الکترونگاتیویته اتم‌های فلز، گروه آلکوکسی، نوع حلال، ساختار مولکولی آلکوکسید فلزی اشاره کرد.

۳. ژل شدن (Gelation): در این مرحله سل به حالتی تبدیل می‌شود که می‌تواند شکل ظاهری خود را حفظ کند. ژل عبارت است از یک شبکه پیوسته سه بعدی متخخل که یک فاز مایع را در خود جای داده است. در اکثر سیستم‌های سل-ژل، تشکیل ژل با ایجاد پیوندهای کووالانسی همراه بوده و ژل برگشت پذیر نیست یعنی قابلیت برگشت به حالت سل را ندارد. اگر ژل حاصل دارای پیوندهای دیگری غیر از پیوند کووالانسی باشد می‌تواند برگشت پذیر باشد.

۴. عمل آوری (Aging): این اصطلاح برای رشد پیوند‌ها، بعد از نقطه ژل شدن به کار می‌رود. تغییرات ساختاری بعد از تشکیل ژل تمام نمی‌شود و پایداری تکمیلی ماتریکس در طول دوره رشد اتفاق می‌افتد. ممکن است این فرآیند بیشتر از یک هفته نیز به طول بیانجامد.

۵. خشک کردن (Drying): این عمل زمانی انجام می شود که آب یا حلال از شبکه ژل خارج شود. خشک کردن معمولا به دو صورت انجام می شود خشک کردن به وسیلهٔ تبخیر در شرایط معمولی و خشک کردن در شرایط فوق بحرانی.

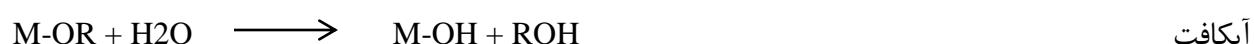
۶. آب زدایی یا پایدارسازی شیمیایی (Dehydration or Chemical Stabilization): در مرحله آبگیری، گروههای M-OH واقع در سطح ژل از بین می روند. این مرحله باعث ناپایداری ژل می شود. معمولا برای پایداری ژل و نیز رسیدن به اکسید فلز، ژل را تا دماهای ۸۰۰ درجه سانتی گراد کلسینه می کنند.

این فرایند ها معمولا از دو مسیر کلی انجام می شود.

الف) فرایند در مسیر کلوئیدی: در این مسیر اصول شیمیایی کلوئید ها برای تولید ذرات کلوئیدی گونه های یونی و غیر یونی در یک محیط آبی استفاده می شود. پیش ماده های مورد استفاده در این مسیر عبارتند از کلریدها، نیترات های فلزات و اکسو کلریدها. مسیر کلوئیدی بسیار ارزان و کاربرد آسان تری نسبت به آلکوکسیدهای فلزی دارند. اما کنترل واکنش های آن ها بسیار سخت تر می باشد.

ب) فرایند در مسیر آلكوکسید ها : این فرایند در حلال های آلی انجام می شود و بر اساس رشد اکسو پلیمر های فلزی در حلal می باشد. مرحله واکنش پلیمریزاسیون واکنش آبکافت و تراکم (چگالش) آلكوکسیدهای فلزی  $M(OR)_z$  می باشد ( OR: گروه های آلكوکسیدی M: Si, Ti, Zr, Sn, Ce, Sn ) بازالت اکسید فلز).

در اینجا فرایند آبکافت جایگزینی گروه الكلی با گروه OH است و فرایند چگالش جایگزینی گروه های آلكوکسی باقی مانده با گروه های هیدروکسی می باشد.





### ۲-۳-۱- مزايا و کاربردهای سل - ژل

از جمله مزايا و کاربردهای سل - ژل عبارتند از :

۱. سنتز در دمای پائين.
۲. ابزار انجام آن ساده است.
۳. سنتز ترکيبات به صورت اكسيدهای کامپوزيتی.
۴. راندمان تولید بسيار بالا و تهييه محسولاتي با خلوص بالا.
۵. امكان طراحى ترکيب شيميايى و بهدست آوردن ترکيب همگن وجود دارد.
۶. امكان استفاده از محسول به اشكال خاص مثل الياf ، آئروژل و تهييه پوشش سطوح.
۷. امكان استفاده از اين فرایند برای سنتز مواد در حالت بي شكل و به کارگيري آنها جهت تهييه لایههای نازک.
۸. تولید مواد دارای خواص فيزيکي اصلاح شده مانند ضريب انبساط حرارتى پايین و جذب اشعه UV کم و شفافيت نوري بالا.
۹. تولید مواد متخخلل که اجازه مخلوط شدن با ترکيبات آلی و پلимерی را می دهند.
۱۰. واکنش پذيری شيميايى بالاي پيش ماده ها به دليل انجام فرایند در فاز محلول

### ۴-۱- نانولوله های کربنی

در سال ۱۹۹۱ دانشمندی به نام سومیو ایجیما<sup>۱</sup> به طور کاملا اتفاقی ساختار دیگری از کربن را کشف و تولید کرد که خواص منحصر به فردی دارد. وی در ابتدا اين ساختار را نوعی فولرن تصور کرد که در یک جهت کشیده شده است اما بعدها متوجه شد که اين ساختار خواص متفاوتی از فولرن ها دارد و به همين دليل آن را

<sup>۱</sup> Sumio Iijima

نانولوله‌ی کربنی نامید. نانولوله‌ی کربنی یعنی یک لوله‌ی توحالی که از جنس کربن می‌باشد [۱۲]. در یک نانولوله‌ی کربنی اتم‌های کربن در یک ساختار استوانه‌ای آرایش یافته‌اند که دیواره‌ی آن از اتم‌های کربن است. آرایش اتم‌های کربن در دیواره‌ی این ساختار استوانه‌ای دقیقاً مشابه آرایش کربن در گرافیت است. شش ضلعی‌های منظم کربنی در کنار یکدیگر صفحات گرافیت را می‌سازند این صفحات کربنی (که گرافن نامیده می‌شوند) بر روی یکدیگر انباشته می‌شوند و هر لایه از طریق پیوند‌های ضعیف واندروالس به لایه‌ی زیرین متصل می‌شود. در واقع هنگامی که صفحات گرافیت در هم پیچیده می‌شوند، نانولوله‌های کربنی را تشکیل می‌دهند [۱۳]. اولین کاربرد نانولوله‌های کربنی در الکتروشیمی توسط بریتو<sup>۱</sup> و همکارانش بود که خمیری از نانولوله‌های کربنی چند دیواره در بروموفرم را در داخل یک لوله شیشه‌ای پر کردند و برای مطالعه اکسیداسیون دوپامین استفاده کردند [۱۴ و ۱۵].

### ۱-۴-۱- روش‌های تولید نانولوله‌های کربنی

۱. رسوبگیری شیمیایی فاز بخار: روش رسوبگیری شیمیایی فاز بخار یکی از روش‌های تولید نانولوله‌های کربنی است که برای تولید انبوه (در حد چند کیلوگرم) به کار می‌رود. این روش شامل رشد کاتالیزوری عنصر کربن در دمای بالاست. در این فرآیند ازنانوذرات فلزی که به عنوان کاتالیست عمل می‌کنند، استفاده می‌شود [۱۶].

۲. روش تخلیه قوس الکتریکی: این روش نخستین بار توسط ایجیما در سال ۱۹۹۳ برای تولید نانولوله‌های تک دیواره (SWNT) به کار گرفته شد [۱۷].

۳. روش سایش لیزری: این روش به خاطر تولید نانولوله‌های کربنی تک لایه با کیفیت و خلوص بالا مشهور شده است [۱۸].

<sup>۱</sup> Britto

### ۱-۴-۲- ساختار نانولوله ها

نانولوله های کربنی از واحدهای کربنی با هیبریداسیون  $sp^2$  و شبکه بندی شش گوشه و یکپارچه که قطرشان در حدود چند نانومتر ولی طولشان در حدود چندین میکرون می باشد تشکیل یافته اند. نانولوله ها می توانند به دو زیر مجموعه تقسیم شوند: نانولوله های کربنی تک دیواره و نانولوله های کربنی چند دیواره. نانولوله های کربنی تک دیواره (SWNT) همان طور که از اسمش مشخص است، شامل یک تک لوله توخالی با قطری بین ۲-۴ nm است. نانولوله های تک جداره بر حسب آرایش اتم های کربنی مقطع لوله به سه دسته مهم صندلی و کایرال که دارای خاصیت فلزی هستند و زیگزاگ که خاصیت نیم رسانایی دارد تقسیم می شوند. در حالی که نانولوله های کربنی چند دیواره (MWCNT) ترکیبی از چندین نانولوله کربنی متحدم مرکز با فاصله .۱۶ و ۱۲ nm است که قطر آن ها از ۲-۱۰۰ nm است [۳۴].

### ۱-۴-۳- ویژگی نانولوله های کربنی

۱. اندازه بسیار کوچک

۲. رسانایی گرمایی بالا

۳. خواص الکترونیکی و مکانیکی منحصر به فرد

۴. مدول یانگ بالا

۵. حساس به تغییرات کوچک اعمال شده

۶. استحکام و مقاومت کششی بالا

۷. داشتن خاصیت ابر رسانایی

۸. گسیل و جذب نور [۱۲ و ۱۷].

### ۱-۴-۴- تصفیه نanolوله ها

نانولوله های سنتز شده به ناچار دارای ناخالصی های کربنی و فلزی هستند و میزان این ناخالصی ها معمولاً با کاهش قطر افزایش میابد. انواع این ناخالصی ها عبارتند از: فولرن، کربن پلی هدرال، نانوذرات کربن، کربن آمورف و ناخالصی های فلزی. روش‌های تصفیه مختلفی از نظر نسبت ابعادی و میزان اکسیداسیون نانوتیوب ها و نوع ناخالصی ها توسعه یافته اند. روش های اصلی تصفیه عبارتند از:

۱. روش های شیمیایی شامل (الف) اکسایش فاز گازی ب) اکسایش فاز مایع ج) اکسایش الکتروشیمیایی [۱۳].
۲. روش‌های فیزیکی شامل (الف) فیلتراسیون ب) سانتریفوژ ج) انحلال پذیر کردن نanolوله ها با ایجاد گروههای عاملی بر سطح دیواره نanolوله های کربنی د) حرارت دادن در دمای بالا [۱۳].

### ۱-۴-۵- کاربردهای نanolوله های کربنی

۱. به عنوان تقویت کننده در کامپوزیت ها
۲. استفاده در نمایشگرهای نشر میدانی
۳. استفاده از نanolوله های تک دیواره در صنعت الکترونیک
۴. کاربرد به عنوان پیل سوختی
۵. ساخت نانوماشین ها با استفاده از نanolوله های کربنی

### ۱-۴-۶- الکتروشیمی نanolوله های کربنی

در نanolوله های کربنی دو منطقه‌ی سطحی ویژه وجود دارد: دیواره ها و انتهایها. اگر نanolوله های کربنی را بتوان به ورقه های گرافنی که به شکل لوله پیچانده شده‌اند تشبيه نمود آنگاه خواص الکتروشیمیایی دیواره های نanolوله های کربنی را می توان مشابه با صفحات پایه‌ای گرافیت پیرولیتی و انتهای های باز نanolوله های کربنی را