

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه کردستان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

عنوان:

طراحی و ساخت حسگرها و زیست حسگرها بر پایه الکترودهای اصلاح شده با
نانوذرات تیتانیوم دی اکسید

پژوهشگر:

نسبیه حقیقی

استاد راهنما:

دکتر رحمان حلاج

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه

اسفندماه ۱۳۹۲

کلیه حقوق مادی و معنوی مترتب بر نتایج مطالعات،

ابتکارات و نوآوری های ناشی از تحقیق موضوع این

پایان نامه (رساله) متعلق به دانشگاه کردستان است.

*** تعهد نامه ***

اینجانب نسیبه حقیقی دانشجوی کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه گرایش آنالیز عددی دانشگاه کردستان، دانشکده علوم پایه گروه شیمی تعهد می نمایم 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

نسیبه حقیقی

۱۳۹۲ / ۱۲ / ۲۰



دانشگاه کردستان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته شیمی گرایش تجزیه

عنوان:

طراحی و ساخت حسگرها و زیست حسگرها بر پایه الکترودهای اصلاح شده با
نانوذرات تیتانیوم دی اکسید

پژوهشگر:

نسبیه حقیقی

در تاریخ ۱۳۹۲/۱۲/۲۰ توسط کمیته تخصصی و هیات داوران زیر مورد بررسی قرار گرفت و با نمره ۱۹/۸۸ و درجه عالی به تصویب رسید.

امضاء	مرتبه علمی	نام و نام خانوادگی	هیات داوران
	استادیار	دکتر رحمان حلاج	۱- استاد راهنما
	استاد	دکتر عبدالله سلیمی	۲- استاد مشاور
	استادیار	دکتر سلیمان بهار	۳- استاد داور داخلی
	دانشیار	دکتر غلامرضا خیاطیان	۴- استاد داور داخلی

مهر و امضاء معاون آموزشی و تحصیلات تکمیلی دانشکده

مهر و امضاء مدیر گروه

یا ذوالجلال والاکرام

این پایان نامه را در کمال افتخار تقدیم می‌نمایم به:

خدایی که در این نزدیکیست

خدای که از روی کرم، پدر و مادری فداکار نصیبم ساخته تا در سایه درخت پر بار وجودشان بیایم و از ریشه آنها شاخ و برگ بگیرم و از سایه وجودشان در راه کسب علم و دانش تلاش نمایم. والدینی که بودنشان تاج افتخاری است بر سرم و نامشان دلیلی است بر بودنم، چرا که این دو وجود، پس از پروردگار، مایه هستی ام بوده اند وستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی زندگی پر از فراز و نشیب آموختند. آموزگارانانی که برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند...

پروردگارا:

نه می‌توانم مویشان را که در راه عزت من سفید شد، سیاه کنم و نه برای دستهای پینه بسته‌شان که شمره تلاش برای افتخار من است، مرهمی دارم. پس توفیقم ده که هر لحظه سگر گزارشان باشم و ثانیه‌های عمرم را در عصای دست بودنشان بگذرانم.

سپاسگزاری

شایسته است که بدینوسید سپاس گزار زحمات استادانه‌های بزرگوارم، جناب آقای دکتر حلاج باشم که بدون شک نمی توانم همه الطاف ایشان را در اینجا ذکر کنم. بی تردید آشنایی و مصاحبت با ایشان، تاثیر شگرفی بر حیات علمی و زندگی شخصی ام گذاشت و از ایشان بهره علمی و اخلاقی فراوان نصیبم کردید. تعهد، اخلاق علمی، نظم، صبر، بردباری، دغدغه و مسئولیت پذیری فراتر از تصور و عشق و مهربانی و دلسوزی بی حد و مرز، تنها بخشی از فضایی بود که در ایشان به کمال دیدم و به حدوص خود، در آموختن آن کوشیدم. اکنون عده داشته‌های خود را مومن انگیزه بخشی، هم فکری، هدایت و آموزش‌های بی دریغ ایشان می دانم. از جناب آقای دکتر سلیمی که مشاوره‌ی این رساله را قبل فرمودند نهایت تشکر را دارم.

از دوستان عزیزم آقایان ناسونوایی، دکتر خیر تیموریان، بهزاد ثیانی، فریدون جعفری، محمد نادری، عباس عرب زاده و خانم‌ها بهمنوش خاموشی، میگردد کاوسی، سمیه خضریان، نعیمه جستانی، مرضیه مرادی، سمیه یوسفوند، سعیده چراغعلی، فاطمه کرمی، سمیه قاسمیان، مهسا بابایی، آذین اسفندیاری، سونیا امید نیاکان، بهاره نیک روش، اعظم کورانی، نشین حسینی، سمیه فیروزی، پرستو ابراهیمی کمال تشکر را دارم به ویژه هم اتاقیان عزیزم سارا ایوانی، مریم قاسمیان، سمانه کانی، الهام جمور، سوسن کنجی، پروین حسینی، زهرا غفاری، سمانه قادری. از دوستان گرامی که شاید نشان در این فهرست از قلم افتاده است ولی در پیشبرد این پژوهش یاری ام داده اند، از صمیم قلب سپاسگزارم و برایشان بهترین آرزوها را دارم.

در نهایت ولی بی نهایت از خانواده عزیزم که همواره حامی و پشتیبانم بودند، و بدون فداکاری‌های آن‌ها تأمین این مهم امکان پذیر نبود از صمیم قلب سپاس گزارم.

چکیده

بخش اول: اندازه گیری فوتوالکتروشیمیایی به عنوان یک روش تجزیه‌ای نویدبخش و با کارایی بالا برای طراحی حسگرها و زیست حسگرها توسعه یافته است. در این کار، در ابتدا ۳- آمینو پروپیل تری اتوکسی سیلان برای اصلاح سطح TiO_2 مورد استفاده قرار گرفته است. از تیتانیوم دی اکسید و گرافن دیسپرس شده برای اصلاح سطح الکتروود کربن شیشه‌ای استفاده شده است. الکتروود آماده شده (GC/ TiO_2 -AS) برای اصلاحات بیشتر به کار برده شد. نتایج نشان داده است که در نتیجه اعمال ولتاموگرام‌های چرخه‌ای پی‌درپی یک زوج ردوکس شناخته شده و واضح بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانو کامپوزیت جذب می‌شود. عملکرد الکتروود اصلاح شده (GO/ TiO_2 -AS/O-Ph-NHOH) ساخته شده توسط ولتامتری چرخه‌ای در حضور و عدم حضور یون سیانید مورد بررسی قرار گرفت. نتایج ثبت شده نشان داده است که الکتروود اصلاح شده فعالیت کاتالیزوری خوبی نسبت به اکسیداسیون الکتروشیمیایی یون سیانید دارد. بررسی رفتار الکتروود در حضور غلظت معینی از یون سیانید نشان داده است که بهترین رفتار الکتروکاتالیتیکی در $pH=7$ مشاهده می‌شود. آمپرومتری هیدرودینامیک با چرخش الکتروود و در پتانسیل ثابت برای کسب بهترین نتایج آنالیزی مورد استفاده قرار گرفت. بر اساس این آزمایشات حد تشخیص، حساسیت و محدوده‌ی خطی پاسخ الکتروود به ترتیب 500 nM و $7/5\ \mu\text{A/nM}$ تا $5/75$ میلی‌مولار به دست آمد. پایداری خوب، محدوده کالیبراسیون خطی وسیع، حساسیت بالا، زمان پاسخ کوتاه و حد تشخیص پایین به همراه سرعت و ساده گی تهیه، قابل تکرار بودن، و ارزان بودن از مزایای حسگر ساخته شده است.

بخش دوم: در این کار یک نانو کامپوزیت آلی- معدنی جدید برای تثبیت آنزیم فراهم شده است. این کامپوزیت شامل TiO_2 اصلاح شده با ۲-۲ دی اکسان-۳' و ۳- بیس (۳- تری توکسیلیل) پروپیل-۲- هیدروژن و ۲' هیدروژن- [۵'و۵- بی تiazولالیدین]-۴ و ۴' و ۳' و ۳' هیدروژن (دیون OS) و گرافن است. OS به طریق کوالانسی به سطح نانوذرات TiO_2 اتصال می‌یابد و برای به دست آوردن یک سطح جامد مناسب برای اتصال آنزیم به کار گرفته شده است. در این کار گلوکز اکسیداز (GO_x) با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای متوالی به صورت غیر برگشت پذیر بر روی نانوذرات تیتانیوم دی اکسید (TiO_2/OS) تثبیت می‌شود. تثبیت آنزیم و رفتار آن با استفاده از اسپکتروسکوپی UV-vis و روش‌های الکتروشیمیایی بررسی شد. نتایج رضایت بخش حاکی از نقش موثر OS به کار گرفته شده در تثبیت آنزیم است. الکتروشیمی مستقیم و فعالیت الکتروکاتالیتیکی الکتروود اصلاح شده با تکنیک‌های ولتامتری بررسی شده است. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای ثبت شده وجود یک زوج پیک اکسایش- کاهش متقارن و نزدیک بهم را در پتانسیل فرمال 430 - میلی‌ولت و ثابت سرعت انتقال الکترون $1/28\text{ s}^{-1}$ نشان داده است. الکتروود اصلاح شده با GO_x/TiO_2-OS می‌تواند اکسیداسیون و کاهش هیدروژن پر اکسید تولید شده در جریان اکسیداسیون گلوکز را در حضور آنزیم کاتالیز کند. همچنین الکتروود اصلاح شده به طور موفقیت آمیزی برای اکسیداسیون مستقیم گلوکز در حضور فروسن به عنوان حد واسط مصنوعی انتقال الکترون به کار رفته است. زیست حسگر گلوکز طراحی شده، پاسخ آمپرومتری سریع (۱ ثانیه) با پایداری مناسب، محدوده کالیبراسیون خطی (۴۰ تا ۵۶۰ میکرومولار)، حساسیت بالا ($0/8\ \mu\text{A/nM}$) و حد تشخیص پایین (290 نانومولار) را نشان می‌دهد. کامپوزیت آلی- معدنی طراحی شده به سادگی و به طور موفقیت آمیزی برای تهیه یک الکتروود اصلاح شده چند لایه از آنزیم گلوکز اکسید و کامپوزیت به کار رفته است. فرایند اتصالات لایه به لایه با ولتامتری چرخه‌ای، طیف سنجی اسپکتروسکوپی امپدانس و طیف سنجی جذب اتمی UV مرئی تایید شده است. زیست حسگر گلوکز اکسیداز LBL نتایج الکتروشیمی مستقیم و فعالیت الکتروکاتالیتیکی بهتری نسبت به زیست حسگر گلوکز نشان می‌دهد.

کلمات کلیدی: نانوذرات تیتانیوم دی اکسید، گلوکز، سیانید، زیست حسگر، حسگر، الکتروشیمی

فهرست مطالب

عنوان.....	صفحه.....
فصل اول: بررسی نقش نانوذرات در اصلاح الکتروود، تثبیت زیست مولکول‌ها و آنزیم‌ها و ساخت حسگرها و زیست حسگرها	۱
۱-۱- مروری بر پیشینه‌ی کاربرد نانوذرات در الکتروشیمی	۱
۲-۱- نانو ذرات فلزی و اکسید فلزی.....	۴
۱-۲-۱- به کارگیری نانوذرات فلزی و اکسید فلزی در اصلاح سطوح	۴
۲-۲-۱- سیلانیزه کردن	۵
۳-۲-۱- کاربردهای الکتروشیمی نانوذرات فلزی و اکسید فلزی	۷
۳-۱- شبه‌رساناها: خواص - کاربردها.....	۷
۱-۳-۱- فلزات و نانوساختارهای شبه رسانا	۷
۲-۳-۱- فرایندهای انتقال بار در رساناهای نوری سیستم‌های نانوذرات شبه‌رسانا.....	۸
۳-۳-۱- کاربرد نیمه‌هادی‌های فوتوکاتالیست در الکتروشیمی	۹
۴-۱- علت اصلاح سطح الکتروودها و انواع روش‌های آن	۱۰
۵-۱- معرفی نانوذرات دی اکسید تیتانیوم (TiO_2).....	۱۱
۶-۱- خواص فوتوکاتیایی دی اکسید تیتانیوم (TiO_2).....	۱۱
۱-۶-۱- خاصیت فوتوکاتالیستی	۱۲
۲-۶-۱- خواص فوق آب دوستی	۱۳
۷-۱- لزوم مهندسی نوار انرژی به منظور اصلاح مناسب سطح الکتروود.....	۱۳
۸-۱- نانوورقه‌های گرافنی و گرافن اکسیدی - خصوصیات	۱۳
۱-۸-۱- گرافن اکسید	۱۵
۹-۱- مروری بر حسگرها و زیست حسگرهای الکتروشیمیایی	۱۶
۱-۹-۱- حسگر.....	۱۶
۲-۹-۱- زیست حسگر	۱۷
۱۰-۱- برخی از کاربردهای تیتانیوم دی اکسید در طراحی فوتوحسگرها و فوتوزیست حسگرهای الکتروشیمیایی.....	۱۸

فصل دوم: طراحی حسگر الکتروشیمیایی جدید و حساس برای اندازه گیری یون سیانید بر اساس نانوذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده..... ۲۱

- ۲-۱-۱- مقدمه..... ۲۱
- ۲-۲- بخش تجربی..... ۲۴
- ۲-۲-۱- مواد و معرف‌های مورد نیاز..... ۲۴
- ۲-۲-۲- دستگاه‌های مورد نیاز..... ۲۴
- ۲-۲-۳- مراحل اصلاح الکتروود..... ۲۴
- ۲-۲-۴- مطالعه رفتار الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده با (GCE/GO/TiO₂- AS/O-NPh)..... ۲۹
- ۲-۲-۵- اثر سرعت رویش بر رفتار الکتروود اصلاح شده با (GCE/GO/TiO₂- AS/ Ph-NHOH) و محاسبه پارامترهای سینتیکی..... ۳۲
- ۲-۲-۶- اثر pH بر روی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود کربن شیشه ای اصلاح شده با (GCE/GO/TiO₂- AS/Ph-NHOH)..... ۳۴
- ۲-۲-۸- مطالعه پایداری الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (GCE/GO/TiO₂- AS/Ph-NHOH) با ولتامتری چرخه‌ای..... ۳۵
- ۲-۲-۹- بررسی اثر الکتروکاتالیتیکی و فتوالکتروکاتالیتیکی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده GO/TiO₂-AS/Ph-NHOH..... ۳۶
- ۲-۲-۱۰- بررسی مکانیسم اکسیداسیون فتوالکتروکاتالیتیکی سیانید در الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با GO/TiO₂-AS/ Ph-NHOH..... ۳۸
- ۲-۲-۱۱- بررسی اثر pH بر روی فرایند الکتروکاتالیزوری اکسیداسیون سیانید..... ۳۹
- ۲-۲-۱۲- بررسی رفتار الکتروود اصلاح شده با GO/TiO₂-AS/O-Ph-NHOH در غلظت‌های مختلف سیانید..... ۴۰
- ۲-۲-۱۳- اندازه گیری یون سیانید در سطح الکتروود اصلاح شده به روش آمپرومتری..... ۴۱
- ۲-۲-۱۳- بررسی اثر On-Off جریان فتوالکتروکاتالیتیکی الکتروود اصلاح شده..... ۴۴
- ۲-۲-۱۴- بررسی اثر مزاحمتها روی اکسیداسیون الکتروشیمیایی سیانید..... ۴۵
- ۲-۳- نتیجه گیری..... ۴۶

فصل سوم، بخش اول: طراحی زیست حسگر فوتوالکتروشیمیایی گلوکز، بر پایه تثبیت کارآمد آنزیم گلوکز اکسیداز بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با کامپوزیت آلی-معدنی (GO/TiO₂-Organic Support)..... ۴۸

۳-۱- مقدمه..... ۴۸

۳-۲- بخش تجربی..... ۵۱

۳-۲-۱- مواد و معرفهای مورد نیاز..... ۵۱

۳-۲-۲- روش تهیه بستر آلی..... ۵۱

۳-۲-۳- دستگاه‌های مورد نیاز..... ۵۳

۳-۲-۴- روش اصلاح نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید با بستر آلی

OS[2,2'dithioxo3,3'bis(3(triethoxysilyl)propyl)2H,2'H[5,5'bithiazolylidene4,4'(3H,3'H)dione(OS)]..... ۵۳

۳-۲-۵- روش تهیه الکتروود کربن شیشه‌ای با کامپوزیت آلی-معدنی و انباشت آنزیم گلوکز

اکسیداز..... ۵۶

۳-۲-۶- بررسی میزان پایداری الکتروود GO/TiO₂-OS/GO_x..... ۶۱

۳-۲-۷- بررسی اثر سرعت روبش بر رفتار الکتروود GO/TiO₂-OS/GO_x و محاسبه ثابت

سرعت (k_s) و ضریب انتقال بار (α)..... ۶۱

۳-۲-۸- اثر pH بر روی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با

GO/TiO₂-OS/GO_x..... ۶۵

۳-۲-۹- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده GO/TiO₂-OS/GO_x در حضور

اکسیژن و هیدروژن پراکسید..... ۶۷

۳-۲-۱۰- بررسی امکان استفاده از حدواسطه‌ای انتقال الکترون برای ساخت یک زیست حسگر

نسل دوم برای سنجش گلوکز..... ۷۰

۳-۲-۱۱- ساخت زیست حسگر گلوکز بر پایه‌ی الکتروود اصلاح شده

(GC/GO/TiO₂- OS/Go_x)..... ۷۴

۳-۲-۱۲- بررسی کارایی الکتروود در طراحی و ساخت حسگرهای آمپرومتری..... ۷۶

۳-۲-۱۳- محاسبه ثابت Michaelis-Menten برای واکنش بین آنزیم گلوکز اکسیداز تثبیت

شده بر روی الکتروود GO/TiO₂-OS/GO_x و گلوکز..... ۸۱

۱۴-۲-۳- بررسی اثر فتوالکتروکاتالیتیکی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با	۸۲.....
GO/TiO ₂ -OS/GO _x	
۱۵-۲-۳- بررسی اثر روشن و خاموش شدن نور بر جریان الکتروکاتالیتیکی	۸۳.....
۱۶-۲-۳- بررسی مکانیسم اثر نور بر جریان الکتروکاتالیتیکی در الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح	
شده با GO/TiO ₂ -OS	۸۳.....
۳-۳- بخش دوم : طراحی زیست حسگر فوتوالکتروشیمیایی گلوکز، بر پایه تثبیت بسیار کارآمد	
آنزیم گلوکز اکسیداز بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با	
GO/TiO ₂ -OS به روش لایه به لایه	۸۵.....
۱-۳-۳- مقدمه	۸۵.....
۲-۳-۳- بخش تجربی	۸۶.....
۱-۲-۳-۳- مراحل تهیه الکتروود اصلاح شده چند لایه GO/(TiO ₂ -OS/GO _x) _n	۸۶.....
۲-۲-۳-۳- بررسی مراحل تثبیت لایه‌ها با امپدانس الکتروشیمیایی	۸۸.....
۳-۲-۳-۳- بررسی طیف جذب UV-vis زیست حسگر GO/(TiO ₂ -OS/GO _x) _n	۸۹.....
۴-۲-۳-۳- بررسی افزایش کارایی الکتروود با افزایش تعداد لایه‌ها	۹۰.....
۵-۲-۳-۳- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود چند لایه GO/(TiO ₂ -OS/GO _x) _n در	
اکسایش الکتروکاتالیتیکی گلوکز در حضور حد واسط فروسن	۹۱.....
۶-۲-۳-۳- بررسی اثر نور بر پاسخ الکتروود با افزایش تعداد لایه‌ها	۹۱.....
۷-۲-۳-۳- بررسی پاسخ الکتروکاتالیتیکی الکتروود با تکنیک آمپرومتری با افزایش تعداد	
لایه‌ها	۹۳.....
۳-۳-۳- نتیجه گیری	۹۵.....

فهرست شکل‌ها

عنوان.....	صفحه.....
شکل ۱-۱: اصلاح شیمیایی سطوح به روش سیلانیزه کردن و تجمع نانوذرات	۶
شکل ۲-۱: فرایند جدایی بار در اثر تابش نور در یک نانوساختار نیمه هادی	۸
شکل ۳-۱: (چرخه فوتوکاتالیزی واکنش‌های الکتروشیمیایی)	۱۰
شکل ۴-۱: ساختار گرافن و برخی از آلترودهای دیگر کربن	۱۴
شکل ۵-۱: (A): تبدیل گرافن و گرافن اکسید به هم (B): ساختار پیشنهادی گرافن اکسید	۱۵
شکل ۶-۱: شماتیکی از فرایند فوتوالکتروشیمیایی اکسیداسیون GSH	۱۸
شکل ۷-۱: شماتیکی از ساخت الکتروود اصلاح شده با نانوذرات تیتانیوم دی اکسید و پروب	۱۹
شکل ۸-۱: (A): شماتیکی از مراحل ساخت ایمینو حسگر آلفا فیتوپروتئین	۲۰
شکل ۱-۲: ساختار ترکیب ۳- آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان (AS)	۲۶
شکل ۲-۲: شماتیکی از اصلاح نانوذرات تیتانیوم دی اکسید	۲۷
شکل ۳-۲: تصویر SEM (A): نانوذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده	۲۸
شکل ۴-۲: ساختار O-NPh و جزئیات مربوط به واکنش‌های انباشت آن	۳۰
شکل ۵-۲: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به انباشت نیتروفنول	۳۱
شکل ۶-۲: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکترودهای کربن شیشه‌ای پس از ۳۰ چرخه	۳۲
شکل ۷-۲: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده GO/TiO ₂ -AS/Ph-NHOH	۳۳
شکل ۸-۲: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده	۳۵
شکل ۹-۲: ولتاموگرام‌های الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با GO/TiO ₂ -AS/ Ph-NHOH بعد از دومین	۳۶
شکل ۱۰-۲: مقایسه پاسخ الکتروود به سیانید در حالت‌های متفاوت اصلاح الکتروود (A) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای	۳۷
شکل ۱۱-۲: ولتاموگرام‌های الکتروود اصلاح شده GO/TiO ₂ -AS/ Ph-NHOH (a): در حضور ۰/۶ میلی مولار	۳۸
شکل ۱۲-۲: مکانیسم جدایی و انتقال بار در تیتانیوم دی اکسید و اکسیداسیون	۳۹
شکل ۱۳-۲: ولتاموگرام‌های الکتروود اصلاح شده با GO/TiO ₂ -AS/O-Ph-NHOH	۴۰

- شکل ۲-۱۴: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده در محلول بافر ۰/۱ مولار فسفات ۴۱
- شکل ۲-۱۵: (A) آمپروگرام‌های الکتروود اصلاح شده با GO/TiO₂-AS/O-Ph-NHOH با هر بار ۴۲..
- شکل ۲-۱۶: آمپروگرام‌های الکتروود اصلاح شده با GO/TiO₂-AS/O-NPh به ازای هر بار ۴۳.....
- شکل ۲-۱۷: آمپروگرام الکتروود اصلاح شده با GO/TiO₂-AS/O-Ph-NHOH در سرعت ۴۵
- شکل ۲-۱۸: آمپروگرام‌های الکتروود اصلاح شده با GO/TiO₂-AS/O-Ph-NHOH در غلظت ۱۰۰ میکرومولار..... ۴۶
- شکل ۳-۱: جزئیات مربوط به واکنش تهیه ساپورت آلی ۵۲.....
- شکل ۳-۲: ساختار ساپورت آلی (OS) ۵۲.....
- شکل ۳-۳: شماتیک پیشنهادی برای نانوذرات تیتانیوم اکسید اصلاح شده با ساپورت آلی ۵۲.....
- شکل ۳-۴: تصویر SEM (A): نانوذرات تیتانیوم دی اکسید اصلاح شده..... ۵۲.....
- شکل ۳-۵: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده GO/TiO₂-OS ۵۷.....
- شکل ۳-۶: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروودهای مختلف پس از ۲۰ چرخه ۵۸.....
- شکل ۳-۷: دیاگرام نیکویست (Z_{im} vs Z_{re}) برای اندازه‌گیری امپدانس فارادی در بافر فسفات ۵۹.....
- شکل ۳-۸: طیف uv-vis به کار برده شده برای (a): الکتروود اصلاح نشده ۶۰.....
- شکل ۳-۹: شماتیک مراحل اصلاح الکتروود..... ۶۱.....
- شکل ۳-۱۰: ولتاموگرام‌های الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با GO/TiO₂-OS/GO_x ۶۲.....
- شکل ۳-۱۱: ولتاموگرام‌های الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با GO/TiO₂-OS/GO_x در زمان‌های متفاوت (زمان‌ها در شکل مشخص شده است) ۶۳.....
- شکل ۳-۱۲: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده GO/TiO₂-OS/GO_x در سرعت ۶۴.....
- شکل ۳-۱۳: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با گلوکز اکسیداز ۶۶.....
- شکل ۳-۱۴: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده در ۳۰ میلی لیتر محلول بافر ۶۸.....
- شکل ۳-۱۵: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده GO/TiO₂-OS/GO_x ۶۹.....
- شکل ۳-۱۶: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده GO/TiO₂-OS/GO_x در محلول ۱/۱ مولار بافر فسفات (pH=۷) در سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۷۰.....
- شکل ۳-۱۷: شماتیک مکانسیم عمل در زیست حسگر طراحی شده با یک حد واسط ۷۱.....

- شکل ۳-۱۸:** ولتاموگرام‌های الکتروود اصلاح شده با GC/GO/TiO₂-OS/GO_x در محلول ۰/۲ میلی مولار فروسن حل شده در ۵ میلی لیتر بافر فسفات ۰/۱ مولار سرعت روبش ۲۰ میلی ولت..... ۷۲
- شکل ۳-۱۹:** ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده GO/TiO₂-OS/GO_x در محلول ۰/۱ مولار بافر فسفات (pH=۷) در سرعت روبش ۲۰ میلی ولت بر تائیه در غلظت‌های متفاوت از گلوکز ۷۳
- شکل ۳-۲۰:** ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده GO/TiO₂-OS/GO_x ۷۴
- شکل ۳-۲۱:** ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود GO/TiO₂-OS/GO_x در بافر فسفات (pH =۷) ۷۵
- شکل ۳-۲۲:** آمپروگرام‌های الکتروود اصلاح شده با GC/GO/TiO₂-OS/GO_x به ازای هر بار ۷۷
- شکل ۳-۲۳:** آمپروگرام‌های الکتروود اصلاح شده با GC/GO/TiO₂-OS/GO_x به ازای هر بار تزریق ۲۰ میکرومولار H₂O₂ در سرعت چرخش ۱۰۰۰ دور بر دقیقه ۷۷
- شکل ۳-۲۴:** آمپروگرام ثبت شده در پتانسیل ثابت ۰/۶ ولت و سرعت چرخش ۱۰۰۰ دور بر دقیقه در ۱۰۰ میکرومولار آب اکسیژنه ۷۸
- شکل ۳-۲۵:** آمپروگرام‌های الکتروود اصلاح شده با GC/GO/TiO₂/L/GO_x در محلول اشباع ۷۹
- شکل ۳-۲۶:** (a) آمپروگرام‌های الکتروود اصلاح شده با GC/GO/TiO₂-OS/GO_x به ازای ۸۰
- شکل ۳-۲۷:** ولتاموگرام‌های الکتروود اصلاح شده با GC/GO/TiO₂-OS/GO_x در محلول بافر فسفات ۰/۱ مولار و ۸۲
- شکل ۳-۲۸:** آمپروگرام الکتروود اصلاح شده با GC/GO/TiO₂-OS/GO_x در سرعت چرخش ۸۳
- شکل ۳-۲۹:** مکانیسم جدایی و انتقال بار در تیتانیوم دی اکسید در ایجاد جریان فتوالکتروکاتالیتیکی در دو طرح‌واره جداگانه ۸۴
- شکل ۳-۳۰:** مراحل تهیه الکتروود اصلاح شده چند لایه GO/(TiO₂-OS/GO_x)_n ۸۷
- شکل ۳-۳۱:** ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده GO/TiO₂-OS/GO_x در ۵ میلی لیتر محلول بافر ۰/۱ مولار با pH=۷ ۸۸
- شکل ۳-۳۲:** دیاگرام نیکویست (Z_{im} vs Z_{re}) برای اندازه‌گیری امپدانس فارادی در بافر فسفات شامل مخلوط ۵ میلیمولار از Fe(CN)₆^{3-/4-} ۸۹
- شکل ۳-۳۳:** طیف uv-vis به کار برده شده برای (a) الکتروود اصلاح شده GO/(TiO₂-OS/GO_x)_۱ ۹۰

شکل ۳-۳۴: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده $GO/(TiO_2-OS/GO_x)_n$ با تزریق ۰/۵

میلی گلوکز ۹۱

شکل ۳-۳۵: ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده $GO/(TiO_2-OS/GO_x)_n$ محلول بافر ۰/۱

مولار فسفات ۹۲

شکل ۳-۳۶: آمپروگرام الکتروود اصلاح شده با $GC/GO/TiO_2-OS/GO_x$ در سرعت چرخش ۱۰۰۰

دور بر دقیقه و پتانسیل ثابت ۰/۶ ولت ۹۳

فهرست جداول

عنوان.....	صفحه
جدول ۱-۲: مقایسه‌ای بین اندازه‌گیری سیانید با الکتروود اصلاح شده با GO/TiO ₂ -AS/O-Ph-NHOH و روش‌های دیگر.....	۴۴
جدول ۱-۳: پتانسیل فرمال به‌دست آمده برای آنزیم گلوکز اکسیداز تثبیت شده بر روی بسترهای مختلف.....	۵۷

فصل اول

بررسی نقش نانوذرات در اصلاح الکتروود، تثبیت زیست مولکول ها و آنزیم ها و ساخت حسگرها و زیست حسگرها

۱-۱- مروری بر پیشینه‌ی کاربرد نانوذرات در الکتروشیمی

در سال‌های اخیر نانوذرات در زمینه‌های مختلف کاربرد گسترده‌ای پیدا کرده اند. علم و فناوری نانو (نانوتکنولوژی) توانایی به دست گرفتن کنترل ماده در ابعاد نانومتری و بهره‌برداری از خواص و ویژگی‌های نانومواد در ابزارها و سیستم‌های نوین است. استفاده از فناوری نانو کاربردهایی غیر قابل تصویری را به منصف ظهور رسانده است که بشر از انجام آن به کلی عاجز بوده و آثار آن بزودی در جای جای زندگی قابل مشاهده خواهد بود.

از زمان فارادی که پیشنهاد کرد که رنگ قرمز یا قوتی طلای کلوییدی در نتیجه‌ی اندازه کوچک ذرات آن است، ذرات فلزی کوچک، موضوع مورد علاقه‌ی علم و تکنولوژی بوده است [۱]. در سال‌های اخیر تعداد زیادی از مطالعات تجربی و نظری به درک ویژگی‌های اساسی نانو مواد از جمله خواص نوری، الکتریکی، شیمیایی و خواص مکانیکی آنها معطوف شده است [۲]. می^۱ سهم اصلی را در توجیه ارتباط خواص نوری ذرات با مقیاس آنها داشت [۳]. کشف خواص وابسته به اندازه ذرات موجب افزایش برنامه‌های کاربردی در چند دهه اخیر شده است. ذخیره‌سازی داده‌ها، دستگاه‌های شناسایی، کاتالیزورها، رابط‌های بیولوژیکی، پدیده‌های کوانتومی سطح، دستگاه الکترومکانیکی نانویی و موارد

^۱ -Mie

متعدد دیگر زمینه‌هایی هستند که در آن‌ها به وضوح رد پای نانوتکنولوژی قابل مشاهده است. الکتروشیمی ذاتا با علم نانو همراه است به‌ویژه زمانی که پایداری و انباشت ذرات با استفاده از گونه‌های محلول مورد بحث است که این روش موسوم به روش از پایین به بالا است. پایداری کلویدها می‌تواند ناشی از نیروی دافعه‌ی الکتریکی لایه‌های دوگانه اطراف آن‌ها با یکدیگر باشد. غلظت پایین الکترولیت همراه با پتانسیل لایه انتشار برای دستیابی به پایداری مناسب ضروری است. لایه دوگانه کروی الکتریکی تشکیل شده در اطراف ذرات، تعیین‌کننده‌ی ماهیت شیمیایی و همچنین کیفیت فرایندهای انتقال الکترون مربوط در ذرات کلوییدی است.

بسیاری از پدیده‌های الکتروشیمیایی در مقیاس و اندازه‌های بسیار کوچک رخ می‌دهد. اثرات اندازه ذرات در سرعت نفوذ، روابط الکتریکی لایه دوگانه، قوانین ابتدایی انتقال بار و تشکیل فاز که به‌تازگی توسط پتری^۱ و تسیرلینا^۲ بررسی شده است به‌خوبی نشان دهنده‌ی همین واقعیت است [۴]. مولوانی^۳ یک بررسی بسیار خوب از لایه‌های دوگانه، خواص نوری و الکتروشیمیایی مرتبط با کلویدهای فلزی انجام داده است [۵] که در آن تاکید ویژه‌ای به پایداری ذرات و پدیده انتقال بار در سیستم‌های کلوییدی فلزی شده است. ویلنر^۴ به بررسی محدوده‌ای از نانوذرات براساس عامل دار کردن سطوح و کاربرد آن‌ها پرداخته است [۶]. هدایت الکتریکی از نیازهای ضروری در مطالعات الکتروشیمیایی است، این خاصیت در مواد نیمه هادی و فلزات قابل توجه است. تهیه نانوساختارها و مطالعات الکتروشیمیایی آن‌ها نیازمند دسترسی به سطح آن‌ها جهت اعمال پتانسیل است. هر دو مهم را می‌توان به‌وسیله استفاده از کلویید فلزی همراه با یک الکترولیت بی‌اثر، و استقرار نانوذرات بر روی یک ماتریکس هادی انجام داد [۷]. به‌عنوان بعضی از کاربردهای الکتروشیمیایی نانوذرات می‌توان به موارد زیر اشاره کرد. الکترودهای اکسید ایندیم قلع (ITO) که به‌طور گسترده‌ای برای اندازه‌گیری‌های هم‌زمان الکتروشیمیایی و اسپکتروسکوپی مورد استفاده قرار می‌گیرد [۸]. سطوح اکسیدی مانند تیتانیوم اکسید و سیلیس اصلاح شده با آمینو یا مرکاپتوسیلان‌ها که بیشتر برای اتصال به ذرات فلزی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۹]. مولکول‌های حاوی گروه‌های کربوکسیلیک اسید نیز اغلب برای عامل دار کردن سطوح تیتانیا و آلومینا مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۰]. طلا یکی از مهم‌ترین مواد به‌کار رفته به‌عنوان الکتروده است که برای مهار مولکول‌های مختلف به‌طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. همچنین تجمع یک تک لایه از گروه‌های دو عاملی که یکی از آن‌ها سولفور و یا نیتروژن است به‌طوری که فلز-گوگرد (نیتروژن) به‌طور خود به خود در تعامل با یکدیگر قرار گرفته و انتهای دیگر از مولکول عامل دار شده برای اتصال به نانوذرات مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۱]. رسوب‌گذاری الکتروفوریک نیز برای تجمع نانوذرات روی ماتریکس‌های

¹ -Petri

² - Tsirlina

³ -Mulvaney

⁴ -Willner

هادی گزارش شده است [۱۲]. بهاراتی^۱ و لو^۲ رسوب گذاری الکتروشیمیایی ذرات طلا را از یک سل به روی بسته مسطحی که آمینوسیلان بر روی آن مستقر شده انجام دادند [۱۳]. که این روش شامل پایداری نانوذرات فلزی در ماتریکس آمینوسیلان از طریق هیدرولیز و تشکیل هم‌زمان یک سل است. سپس سل به صورت یک پوشش از ذرات فلزی حاوی سیلان تثبیت شده، بر روی یک بستر یا لایه رسانا الکترولیز می‌شود. موسیزاک^۳ و همکارانش الکترودهای نانویی را از خودتجمعی و تک لایه‌های طلای کلوییدی روی سطوح شیشه‌ای تهیه کردند [۱۴]. علاوه بر این عامل دار شدن با دو روش متفاوت انجام شده است. روش اول شامل تجمع گام به گام ذرات طلا متصل شده با دو گروه عاملی، که کنترل خوبی بر روی تعداد لایه های طلای رسوب گذاری شده دارد. روش دوم شامل رسوب الکترولسی طلا روی نانوذرات طلا با استفاده از یون‌های هیدروکسیل آمین به‌عنوان آغازگر برای انجام واکنش است [۱۵]. این الکترودها همچنین می‌توانند با تکنیک‌های متفاوتی از جمله طیف سنجی نوری، AFM^۴ (میکروسکوپ نیروی اتمی)، و تکنیک‌های الکتروشیمی شناسایی شوند. رسانایی این الکترودها و خواص الکتروشیمیایی آن‌ها قابل مقایسه با ماکروالکترودهاست و همچنین مزایایی در سهولت آماده سازی و قابلیت کنترل شکل هندسی دارند [۱۴]. آماده سازی الکترودها با استفاده از روش رشد لایه به لایه نشان می‌دهد که در ولتاژ با آرایه میکروالکترودها، رفتار برگشت پذیرتری قابل مشاهده است [۱۴]. یکی دیگر از روش‌های جدید برای کپسوله کردن ذرات طلا به یک ماتریکس الکتروپلیمریزه شده، توسط ویلنر^۵ و همکارانش توسعه داده شد [۱۶].

همان‌طور که مثال‌های آورده شده نشان می‌دهد انواع گوناگونی از نانوذرات، از جمله نانوذرات اکسیدی، نانوذرات فلزی، نانوذرات شبه رسانا و حتی نانوذرات کامپوزیتی کاربرد گسترده‌ای در سیستم‌های الکتروشیمیایی دارند. این نانوذرات به دلیل خصوصیات منحصر به فردشان نقش‌های متفاوتی در سیستم‌های الکتروشیمیایی ایفا می‌کنند که تعدادی از این خواص به شرح زیر است.

۱- تثبیت زیست مولکول‌ها

۲- کاتالیز کردن واکنش‌های الکتروشیمیایی

۳- افزایش سرعت انتقال الکترون

۴- نشان‌دار کردن زیست مولکول‌ها

۵- استفاده از آن‌ها به‌عنوان واکنش دهنده

نانوذرات فلزی و اکسید فلزی در این بین از اهمیت ویژه‌ای برخوردار هستند و امروزه کاربردهای الکتروشیمیایی متعددی پیدا کرده‌اند به همین دلیل به آن‌ها بیشتر پرداخته می‌شود.

¹ - Baharathi

² - Lev

³ - Musick

⁴ - Atomic Force Microscopy

⁵ - Willner