



وزارت علوم تحقیقات و فناوری
دانشگاه شهید مدنی آذربایجان
دانشکده علوم پایه
گروه شیمی

پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد
رشته شیمی گرایش تجزیه

عنوان :

اندازه‌گیری الکتروتجزیه‌ای دوپامین در حضور ترکیبات بیولوژیکی دیگر بر
پایه‌ی الکترودهای اصلاح شده با مایعات یونی و نانوتیوب‌های کربنی

استاد راهنما:

دکتر بیوک حبیبی

استاد مشاور :

دکتر حبیب رزمی

پژوهشگر :

یوسفعلی جباری

دی ماه ۹۱

تبریز - ایران

فصل اول

پیش‌زمینه پژوهش

۱-۱-۱	مقدمه	۱
۲-۱	حسگرها	۲
۱-۲-۱	حسگرهای الکتروشیمیایی	۲
۲-۲-۱	اساس و نحوه کار حسگرها	۳
۳-۱	الکترودهای اصلاح شده شیمیایی	۴
۴-۱	تاریخچه فلورن‌ها و نانوتیوب‌های کربن	۵
۱-۴-۱	بررسی ساختاری CNTها	۶
۲-۴-۱	ویژگی‌ها و خصوصیات CNTها	۷
۳-۴-۱	حلالیت CNTها	۸
۵-۱	کاربرد CNTها در شیمی تجزیه	۱۰
۶-۱	کاربرد CNTها در ولتامتری	۱۱
۱-۶-۱	کاربرد CNTها در سنسورها	۱۱
۱-۱-۶-۱	الکترودهای اصلاح شده با CNTها	۱۲
۲-۱-۶-۱	الکترودهای اصلاح شده با مواد کامپوزیتی تشکیل شده از CNT و بعضی مواد دیگر مثل پلیمرها و نانوذرات فلزی	۱۳
۳-۱-۶-۱	الکترودهای اصلاح شده با سایر کامپوزیت‌ها	۱۳
۴-۱-۶-۱	الکترودهای اصلاح شده با ترکیبات مایع یونی	۱۴
۲-۶-۱	کاربرد CNTها در بیوسنسورها	۱۴
۷-۱	مایعات یونی	۱۵
۱-۷-۱	ساختار مایعات یونی	۱۶
۲-۷-۱	خواص فیزیکی و شیمیایی	۱۷
۸-۱	کاربرد مایعات یونی	۱۷
۱-۸-۱	مروری بر الکترودهای اصلاح شده با مایعات یونی	۱۸

صفحه	عنوان
۱۸	۱-۸-۲- الکترودهای اصلاح شده با مایعات یونی
۱۹	۱-۸-۲-۱- الکترودهای اصلاح شده با قطرات ریز یا فیلم مایعات یونی
۲۰	۱-۸-۲-۲- الکترودهای لایه ای با مایعات یونی به عنوان یکی از اجزای آن
۲۳	۱-۸-۲-۳- الکترودهای خمیرکربن با مایع یونی به عنوان چسباننده
۲۵	۱-۸-۲-۴- الکترودهای تهیه شده از ژل نانولوله‌های کربن - مایع یونی
۲۶	۱-۸-۲-۵- الکترودهای اصلاح شده با مایعات یونی متصل شده به آن
۲۷	۱-۹-۹- معرفی تعدادی از ترکیبات شیمیایی و بیولوژیکی
۲۷	۱-۹-۱- دوپامین
۲۷	۱-۹-۲- آسکوربیک اسید
۲۸	۱-۹-۳- استامینوفن
۲۸	۱-۹-۴- لزوم اندازه‌گیری همزمان سه ترکیب دوپامین، آسکوربیک اسید و استامینوفن
۲۹	۱-۱۰- اهداف پژوهشی کار حاضر

فصل دوم

مواد و روشها

۳۰	۲-۱- مواد شیمیایی
۳۰	۲-۲- وسایل و تجهیزات
۳۱	۲-۳- الکترودها
۳۱	۲-۴- روش تهیه الکترودهای کار
۳۱	۲-۴-۱- چگونگی تهیه CCE برهنه
۳۲	۲-۴-۲- تولید الکترودهای کربن سرامیک اصلاح شده با MWCNT و IL
۳۲	۲-۵- الکترولیت‌ها

فصل سوم

نتایج و بحث

صفحه	عنوان
۳۳	۱-۳- بررسی خواص الکتروشیمیایی الکتروود کربن سرامیک (CCE)
۳۴	۱-۱-۳- بررسی مورفولوژی سطحی الکتروود کربن سرامیک
۳۵	۲-۱-۳- اصلاح الکتروود کربن سرامیک CCE
۳۵	۲-۱-۳- الف- اصلاح الکتروود کربن سرامیک با نانولوله‌های کربن چند دیواره
۳۶	۲-۱-۳- ب- اصلاح الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نانولوله‌های کربن چند دیواره و مایع یونی
۳۷	۳-۱-۳- بررسی تاثیر الکتروولیت حامل و pH بر روی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود /MWCNT/CCE/IL
۳۹	۳-۱-۴- بررسی خواص الکتروشیمیایی الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با نانوتیوب کربنی چند دیواره و مایع یونی (IL/MWCNT/CCE)
۳۹	۳-۱-۵- مطالعه رفتار الکتروشیمیایی IL/MWCNT/CCE توسط $[K_3Fe(CN)_6]$
۴۱	۳-۱-۶- بررسی پایداری IL/MWCNTs/CCE در قبال چرخه پتانسیل و زمان
۴۲	۳-۲- کاربرد الکتروود اصلاح شده با IL/MWCNTs
۴۲	۳-۲-۱- الکتروکاتالیز دوپامین DA
۴۳	۳-۲-۱-۱- تاثیر pH
۴۵	۳-۲-۱-۲- تاثیر سرعت روبش
۴۷	۳-۲-۱-۳- اندازه‌گیری دوپامین
۴۷	۳-۲-۱-۳- الف- ولتامتری چرخه‌ای
۴۸	۳-۲-۱-۳- ب- پالس ولتامتری تفاضلی
۵۰	۳-۲-۱-۴- بهینه سازی عوامل تاثیر گذار
۵۰	۳-۲-۱-۴-۱- بهینه سازی ضخامت فیلم IL/MWCNT
۵۱	۳-۲-۱-۵- تعیین دوپامین DA در آمپول
۵۳	۳-۲-۲- الکتروکاتالیز اسکوربیک اسید AA
۵۴	۳-۲-۲-۱- تاثیر pH
۵۶	۳-۲-۲-۲- تاثیر سرعت روبش
۵۷	۳-۲-۳- الکتروکاتالیز استامینوفن ACOP
۵۷	۳-۲-۳-۱- تاثیر pH
۵۹	۳-۲-۳-۲- تاثیر سرعت روبش

صفحه	عنوان
۶۱	۳-۳-۲-۳- اندازه گیری استامینوفن
۶۲	۳-۳- اندازه گیری همزمان دوپامین (DA)، اسکورییک اسید (AA) و استامینوفن (ACOP) با الکتروود IL/MWCNT/CCE
۶۲	۳-۳-۱- اکسایش الکتروشیمیایی DA، AA و ACOP در روی الکتروود IL/MWCNT/CCE
۶۵	۳-۳-۲- اثر pH روی جریان، پتانسیل و جداسازی پیکها
۶۶	۳-۳-۳- اندازه گیری همزمان DA، AA و ACOP
۶۹	۳-۴- نتیجه گیری
۷۰	۳-۵- پیشنهادات
۷۱	منابع

چکیده انگلیسی

فصل اول

پیش زمینه پژوهش

۱-۱) مقدمه

شیوه‌های کلاسیک تجزیه‌ی شیمیایی و بیولوژیکی دربرگیرنده‌ی واکنش‌هایی هستند که در محلول و با افزایش معرف‌ها و نمونه‌ها انجام می‌گیرند. امروزه تلاش بر آن است که بتوان تجزیه را در سیستم بدون معرف انجام داد. استفاده از روشهای دستگاهی که بیشتر از سیگنال حاصل از یک دستگاه برای رسیدن به چنین داده‌هایی استفاده می‌شود. مثلاً^۱ در روشهای الکتروشیمیایی، معرف یا واکنشگر روی بستر الکترودی و به صورت تثبیت شده قرار گرفته و در نتیجه نیازی به اضافه نمودن آن توسط کاربر نمی‌باشد. برای اندازه‌گیری گونه‌های تجزیه‌ای می‌توان از روشهایی نظیر روشهای نوری^۱، گر-ماسنجی^۲، پیزوالکتریکی و الکتروشیمیایی استفاده کرد. هر یک از روش‌های ذکر شده دارای نارسایی‌هایی هستند که کاربرد آنها را با محدودیت روبرو می‌سازد. مثلاً^۱ وجود واحد پیش تغلیظ و... فنون الکتروشیمیایی تجزیه، تاثیر متقابل شیمی و الکتریسته، یعنی اندازه‌گیری کمیت‌های الکتریکی مانند جریان، پتانسیل و بار و ارتباط آنها با پارامترهای شیمیایی را شامل می‌شوند. دو نوع اساسی از اندازه‌گیری‌های الکتروشیمیایی تجزیه، شامل پتانسیومتری و پتانسیواستایی است. هر دو نوع حداقل احتیاج به دو الکتروُد (هادی) و یک نمونه در تماس با الکتروُد ها (الکترولیت) دارند که پیل الکتروشیمیایی را تشکیل می‌دهند. بنابراین سطح الکتروُد، محل ارتباط یک هادی یونی و یک هادی الکترونی می‌باشد. یکی از این دو الکتروُد به ماده یا مواد مورد اندازه‌گیری جواب می‌دهد و بنابراین به نام الکتروُد

1 -Optical

2 -Calorimetry

شناساگر یا کار نامیده می‌شود. الکتروود دوم که الکتروود شاهد نامیده می‌شود، دارای پتانسیل ثابت است (پتانسیل آن مستقل از خواص محلول می‌باشد). پیل‌های الکتروشیمیایی را می‌توان به پیل‌های الکتروولیزی (وقتی که پیل از یک منبع خارجی الکتریسیته دریافت می‌کند) و یا گالوانیک (اگر به عنوان منبع تولید الکتریسیته به کار روند) طبقه‌بندی کرد. پتانسیومتری که اهمیت عملی بالایی دارد، فنی ایستا (با جریان صفر) است که در آن اطلاعات لازم درباره‌ی ترکیب نمونه، از اندازه‌گیری پتانسیل به وجود آمده در سرتاسر یک غشا حاصل می‌شود.

پتانسیواستایی بر وضعیت‌های پویا (جریان غیر صفر) استوار است. در اینجا پتانسیل الکتروود برای انجام یک واکنش انتقال الکترون به کار می‌رود و جریان حاصل اندازه‌گیری می‌شود. این چنین پارامترهای قابل کنترل را می‌توان به منزله‌ی فشار الکترون در نظر گرفت که گونه‌های شیمیایی را به گرفتن یا دادن الکترون مجبور کند. بنابراین جریان حاصل بیانگر سرعت حرکت الکترون در حد فاصل الکتروود- محلول است.

۱-۲) حسگرها

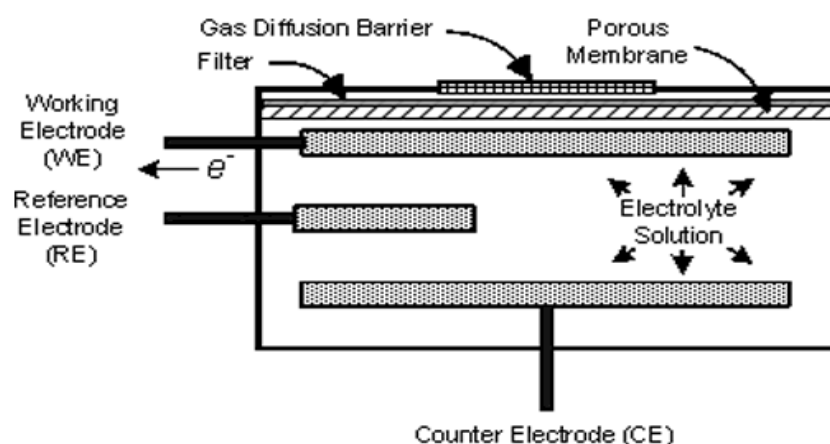
بطور کلی حسگرها را می‌توان به عنوان ابزارهایی که یک کمیت فیزیکی و یا شیمیایی مرتبط با آنالیت را به علائم قابل آشکارسازی تبدیل می‌کنند، تعریف کرد. حسگرها بسته به آنالیت هدف، انواع متفاوتی دارند که از میان آنها حسگرهای شیمیایی (بخصوص حسگرهای الکتروشیمیایی) و بیوشیمیایی دارای اهمیت خاصی هستند.

۱-۲-۱) حسگرهای الکتروشیمیایی

از نظر تاریخی قدیمی‌ترین حسگر الکتروشیمیایی به دهه ۱۹۵۰ برمی‌گردد و مربوط به حسگرهای گازی می‌باشد که در اندازه‌گیری‌های اکسیژن موجود در هوا استفاده می‌شدند. پس از آن و در اواسط دهه ۱۹۸۰ حسگرهای الکتروشیمیایی در ابعاد بسیار کوچک جهت شناسایی و اندازه‌گیری گازهای سمی مختلف با حساسیت و گزینش‌پذیری بالا طراحی شدند. گرچه بسیاری از حسگرهای الکتروشیمیایی از لحاظ ظاهری مشابه یکدیگر هستند، عملکرد آنها اساساً متفاوت است. در نتیجه می‌توان کارایی این حسگرها را بر اساس عواملی چون گزینش‌پذیری، حساسیت، زمان پاسخ و طول عمر حسگر طبقه‌بندی کرد.

۱-۲-۲) اساس و نحوه کار حسگرها

بطور کلی حسگرهای الکتروشیمیایی از طریق واکنش ردوکس گونه مورد نظر روی سطح الکتروود و تولید علامت الکتریکی متناسب با غلظت گونه آنالیت عمل می‌کنند. یک حسگر الکتروشیمیایی نوعی شامل یک الکتروود حسگر^۱ (الکتروود کار) و یک الکتروود کمکی^۲ است که بوسیله لایه نازکی از الکتروولیت از یکدیگر جدا شده‌اند (شکل ۱-۱). گونه مورد نظر پس از آنکه از یک سوراخ ورودی موئینه داخل حسگر شد از یک سد آبگریز^۳ عبور کرده و نهایتاً به سطح الکتروود می‌رسد. این امر باعث می‌شود که گونه مورد نظر در سطح الکتروود کار طی مکانیسم اکسایشی - کاهش‌ی وارد واکنش ردوکس شده و یک علامت الکتریکی تولید می‌شود که با غلظت گونه متناسب است. بوسیله یک مقاومت خارجی که الکتروودها را به هم متصل می‌کند، جریانی متناسب با غلظت گونه بین الکتروود کاتد و آند جریان می‌یابد. این جریان می‌تواند به منظور برآورد و تعیین غلظت گونه آنالیت مورد اندازه‌گیری قرار بگیرد.



شکل (۱-۱): ساختار یک حسگر الکتروشیمیایی با فیلتر

در واقع، پتانسیل الکتروود کار در اثر واکنش‌های الکتروشیمیایی متناوبی که در روی سطح الکتروود صورت می‌گیرد همواره متغیر است. این امر موجب زوال کارایی و عملکرد حسگر با گذشت زمان می‌شود. بنابراین به منظور بهبود کارایی حسگرها حضور یک الکتروود مرجع الزامی می‌باشد. این

-
- 1-Sensing electrode
 - 2-Counter electrode
 - 3-Hydrophobic barrier

الکتروود مرجع در داخل محلول الکتروولیت و بسیار نزدیک به الکتروود کار قرار داده می‌شود و وظیفه آن این است که پتانسیل پایداری را که به الکتروود کار اعمال می‌شود ثابت نگه دارد. در حالت ایده‌آل هیچ جریان خالصی بین الکتروود کار و الکتروود مرجع عبور نمی‌کند. در نهایت علامت الکتریکی تولید شده در اثر انجام واکنش‌های اکسایش - کاهش روی سطح الکتروود کار که متناسب با غلظت گونه مورد نظر است اندازه‌گیری می‌شود. میزان ولتاژ مورد نیاز جهت اعمال به الکتروود کار هر حسگر را برای گونه مورد نظر اختصاصی می‌کند. بطور کلی و بر اساس مطالب عنوان شده در فوق، انواع حسگرهای الکتروشیمیایی را می‌توان به ۴ دسته کلی زیر طبقه بندی کرد:

- ۱) حسگرهای پتانسیومتری
- ۲) حسگرهای آمپرومتری
- ۳) مبدل‌های رسانایی سنجی
- ۴) حسگرهای مبتنی بر ترانزیستورهای اثر میدان

۱-۳) الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی¹

در سال‌های اخیر این حوزه از الکتروشیمی بسیار فعال بوده و مقالات فراوانی در زمینه تهیه، توصیف و مطالعه رفتار الکتروشیمیایی الکتروودهای اصلاح شده در دسترس می‌باشد. این الکتروودها کاربردهای متنوع و بی‌شماری در زمینه‌های مختلف، از قبیل سلول‌های خورشیدی، حسگرها و زیست حسگرها، الکتروستتز، وسایل الکترونیکی مولکولی و بررسی‌های الکتروتجزیه‌ای پیدا کرده‌اند. توانایی و قابلیت ایجاد تغییراتی در ساختار مولکولی، بافت توده الکتروود و ویژگی‌های سطح آن، که توسط اصلاحگر انتخابی (مونومری یا پلیمری) صورت می‌گیرد، تعیین کننده خواص این الکتروودها می‌باشد. تا سال ۱۹۶۰، در فرایندهای الکتروشیمیایی تنها از الکتروودهایی مانند طلا، پلاتین، نقره، جیوه، گرافیت، کربن شیشه‌ای و ... به عنوان الکتروود کار استفاده می‌شد. مشکل عمده این الکتروودها توانایی کم آنها در انجام انتخابی یکی از چند واکنش الکتروشیمیایی ممکن و تکرارپذیری کم (به جز الکتروود جیوه) می‌باشد. از طرف دیگر جذب قوی و در برخی موارد جذب برگشت ناپذیر یک گونه خاص به سطح الکتروود، اغلب خصوصیات الکتروشیمیایی سطح را تغییر می‌دهد و گاهی کاربرد الکتروود را محدود می‌کند. برای مثال جذب یون سیانید (CN^-) بر سطح الکتروود پلاتین سبب بالا رفتن اضافه ولتاژ آزاد شدن هیدروژن در سطح الکتروود شده و پنجره پتانسیل قابل استفاده آن را به سمت مقادیر منفی

1 - Chemically Modified Electrodes (CMEs)

گسترش می‌دهد. بر عکس، جذب پروتئین‌ها روی الکتروود جیوه، اضافه ولتاژ تولید هیدروژن را کاهش می‌دهد. همچنین پوشاندن سطح الکتروود با لایه‌های جذب شده و یا فیلم‌ها، سرعت انتقال الکترون را تحت تأثیر قرار می‌دهد. الکترودهای اصلاح شده با قرار دادن یک معرف بر روی سطح با هدف استفاده از رفتار آن معرف در سطح اصلاح شده به دست می‌آیند. استفاده از اصلاحگر به دو دلیل صورت می‌گیرد که عبارتند از:

- ۱- کسب اطلاعات پایه‌ای در مورد مکانیسم انتقال الکترون در سطح الکترودها
- ۲- تغییر و القاء برخی ویژگی‌های الکتروشیمیایی کنترل شده در سطح الکتروود، که الکترودهای اصلاح نشده فاقد آنها هستند.

از جمله مزایای برجسته اصلاح سطح الکتروود می‌توان به کاهش اضافه ولتاژ فرایند، تجمع انتخابی در سطح، بهبود حساسیت، بهبود گزینش‌پذیری و افزایش پایداری الکتروود اشاره نمود. به طور کلی اصلاح شیمیایی سطح الکتروودها و ایجاد تغییرات در ترکیب مولکولی الکتروود در راستای بهبود خواص و رفتار الکتروشیمیایی الکتروودها، به روش‌های مختلفی صورت می‌گیرد.

۱-۴) تاریخچه فلورن‌ها و نانوتیوب‌های کربن

در سال ۱۹۸۵ دانشمندانی بنام کروتو و اسمالی^۱ به نتایج عجیبی در بررسی طیف جرمی نمونه‌های تبخیرشده کربنی دست پیدا کردند. آنها در بررسی این نتایج به ترکیباتی با خصوصیات منحصر به فرد و ویژه رسیدند که این خصوصیات قبل از آن در هیچ ترکیب شیمیایی دیگری یافت نشده بود. آنها این ترکیبات را فلورن نام نهادند که ترکیبات کلاستر کربنی به شکل قفسه بسته با فرمول‌های مولکولی C_{60} ، C_{70} و ... می‌باشند. در ابتدا فرض بر این بود که این مولکول‌های بزرگ کروی ناپایدار می‌باشند ولی بعداً "پایداری فلورن‌ها در فاز گازی به اثبات رسید. در سال ۱۹۹۱ دانشمند ژاپنی بنام ایجیما^۲ و همکارانش درحالی که مشغول مطالعه سطوح الکترودهای کربنی در هنگام تخلیه قوس الکتریکی بودند بصورت کاملاً اتفاقی ترکیبات جدید با خصوصیات ویژه را بنام نانوتیوب‌های کربن (CNTs)^۳ کشف کردند. این ترکیبات نانولوله‌های کربنی توخالی بودند که در ابتدا بصورت چند دیواره بودند و به اسم نانوتیوب‌های کربن چند دیواره (MWCNT)^۴ شناخته می‌شدند

1 - Kroto and Smalley

2 - Iijima

3 - Carbon NanoTubes

4 - Multi Wall Carbon NanoTube

ولی در سال ۱۹۹۳ همین گروه نانوتیوب کربن تک دیواره (SWCNT)^۱ را با قطر یک نانومتر و طول چندین ده نانومتر کشف کردند. از آن زمان تحقیق و بررسی بیشتر در مورد این مواد شروع شد و CNT های با ساختارهای گوناگون بوجود آمده‌اند [۱].

۱-۴-۱) بررسی ساختاری CNTها

CNTها مولکول‌های کربنی به شکل استوانه‌های توخالی با دو انتهای سرپوشیده شبه فلورنی می‌باشند که در دیواره کناری از حلقه‌های شش ضلعی اتم‌های کربن و در دو سر انتهایی شبه فلورنی از مجموع حلقه‌های شش ضلعی و پنج ضلعی اتم‌های کربن تشکیل شده‌اند. وجود حلقه‌های پنج ضلعی از اتم‌های کربن برای بسته شدن دوسر انتهایی CNT لازم می‌باشند. پیوندها در CNTها اساساً sp^2 می‌باشند. انحنا دایره‌ای شکل این ساختارها سبب می‌شود که سه پیوند سیگما بطور جزئی بیرون از صفحه مسطح sp^2 قرار بگیرند و این باعث می‌شود که اوربیتال‌های π بیرون از صفحه غیر مستقرتر و آزادتر باشند و هدایت پذیری بالای گرمایی و الکتریکی CNTها را سبب شوند و همچنین باعث می‌شوند که این ساختارها نسبت به گرافیت از لحاظ شیمیایی و بیولوژیکی فعالتر باشند [۲]. در یک تقسیم بندی کلی CNTها را به دو دسته عمده تقسیم می‌کنیم:

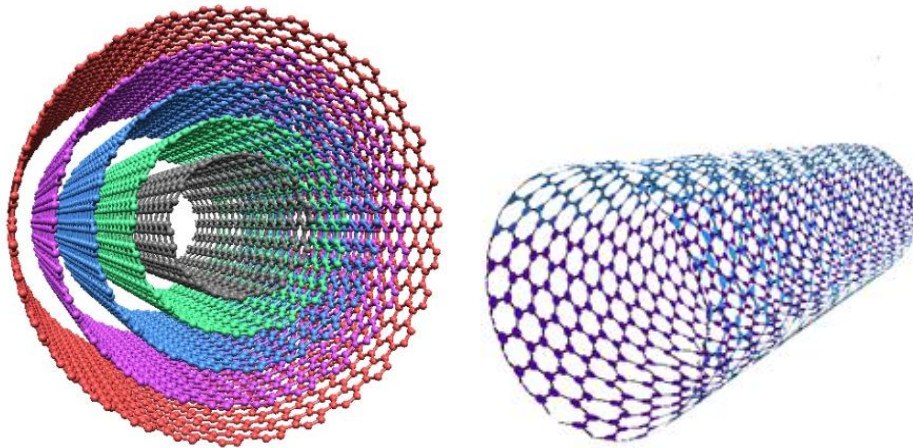
۱) CNTهای تک دیواره (SWCNT)

۲) CNTهای چند دیواره (MWCNT)

SWCNT شامل یک استوانه می‌باشد که هر دو انتهای استوانه توسط سرپوش شبه فلورنی (نصف فلورن) بسته شده است. این استوانه در واقع همان باریکه‌های مستطیلی شکل می‌باشد که پیچانده شده است و به شکل استوانه تو خالی در آمده است. سپس دو انتهای باز این استوانه را بوسیله سرپوش شبه فلورنی بسته و یک SWCNT را تشکیل می‌دهند. این استوانه ته بسته قطری در حدود ۱-۱۰ نانومتر و طول تا چندین میکرومتر دارد. MWCNT شامل تعدادی استوانه تو در تو و متحدالمرکز می‌باشد که شعاع آن با فاصله گرفتن از مرکز استوانه و حرکت به سمت لایه‌های بیرونی-تر افزایش می‌یابد. فاصله بین لایه‌های گرافیتی حدود 0.34 نانومتر (در حد فاصله بین صفحات گرافیتی) می‌باشد. قطر خارجی MWCNT بین ۲ تا ۲۵ نانومتر و سوراخ داخلی آن در محدوده ۱ تا ۸ نانومتر قرار دارد. طول متوسط این CNTها چندین میکرون (۵۰ تا ۱۰۰) می‌باشد. مساحت

1 -Single Wall Carbon NanoTube

سطحی ویژه آنها به تعداد دیواره‌ها بستگی دارد و تا حدودی به قطر درونی لوله نیز بستگی دارد. مساحت سطحی ویژه یک CNT دو دیواره بین ۷۰۰ تا $800 \text{ m}^2/\text{g}$ و برای یک CNT ده دیواره در حدود $2000 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد. مساحت سطحی ویژه SWCNT مستقل از قطر آنها می‌باشد و برابر با $1315 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشد. نمونه‌ای از SWCNT و MWCNT در زیر به نمایش گذاشته شده است [۳].



شکل (۱-۲): دو نوع CNT، (SWCNT و MWCNT)

۱-۴-۲) ویژگی‌ها و خصوصیات CNTها

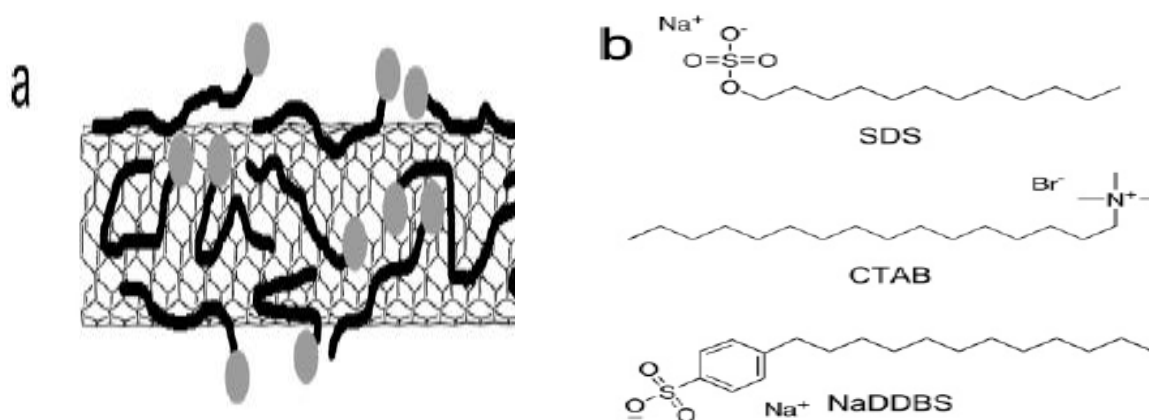
CNTها بدلیل وضعیت خاص ساختاری، ویژگی‌های منحصر به فردی دارند. این لوله‌ها که طولی کمتر از چند میکرومتر دارند بطور کلی نسبت طول به قطر در حدود ۱۰۰۰ دارند بطوریکه می‌توان آنها را به صورت ساختارهای تقریباً "یک بعدی در نظر گرفت. این ساختارهای یک بعدی منشأ خصوصیات مهم و ویژه‌ای در CNT می‌شود. از طرف دیگر بدلیل انحنای ساختاری، اوربیتالهای π تک الکترونی در بیرون دیواره CNT غیرمستقرتر و آزادتر می‌باشند و باعث تقویت خصوصیات مکانیکی، رسانایی، الکتریکی و فیزیکی CNTها می‌شوند. از لحاظ مکانیکی CNTها استحکام بسیار بالایی در عین سبکی وزن دارند بطوریکه استحکامی در حدود ۱۰۰ برابر فولاد دارند و این در حالی است که وزنی در حدود ۱/۶ وزن فولاد دارند. دلیل سبکی CNTها توخالی بودن ساختار لوله‌ای آنهاست. یکی دیگر از ویژگی‌های برجسته این مواد سطح ویژه زیاد (700 تا $1000 \text{ m}^2/\text{g}$) این نانو مواد می‌باشد. CNTها از لحاظ گرمایی تا حدود ۲۸۰۰ درجه سانتیگراد (در خلا) پایدارند و هدایت

گرمایی در حدود دو برابر الماس از خود نشان می‌دهند. CNTها هدایت الکتریکی در حد ۱۰۰۰ برابر سیم مسی از خود نشان می‌دهند و بسته به آرایش اتم های کربن در ساختار خاصیت رسانایی فلزی یا شبه فلزی از خود نشان می‌دهند.

۱-۴-۳) حلالیت CNTها

CNTهای تولید شده به علت برهمکنش واندروالسی بین لوله‌ها به صورت توده‌های به هم پیوسته و تجمع یافته در محلول می‌باشند. برای اغلب کاربردها بخصوص کاربردهای تجزیه‌ای لازم است که نانولوله‌های منفرد را از توده‌های تجمع یافته CNT جدا کنیم و به فرآورده قابل حل در محیط تبدیل کنیم و توزیع یکنواخت و همگنی از CNT را در محلول ایجاد کنیم. ابتدا حلالیت CNT را در حلال آبی بررسی می‌کنیم و شیوه‌هایی برای بهبود حلالیت CNT در این حلال را ارائه می‌دهیم. CNTها اساساً "در آب حلالیت خیلی پائینی دارند و در آن به صورت توده‌های تجمع یافته در می‌آیند. برای افزایش حلالیت و در نتیجه پخش و پراکندگی CNT در آب از روش‌های مختلفی استفاده می‌شود. یکی از روش‌های افزایش حلالیت CNT در آب، تحت تاثیر قرار دادن اکسایشی CNT توسط عوامل اکسایشی می‌باشد. مخلوط‌های $(\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4)$ و $(\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4)$ از جمله عوامل اکسایشی هستند که باعث افزایش حلالیت CNT در آب می‌شوند. یکی دیگر از روش‌ها برای افزایش حلالیت CNTها در آب استفاده از سورفاکتانت‌ها^۱ می‌باشد. CNTها به کمک سورفاکتانت‌ها در آب حل می‌شوند. سورفاکتانت‌هایی مثل سولفات دودسیل سدیم $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Na})\text{NaDDS}$ ، سولفات دودسیل لیتیم $(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{Li})\text{LiDDS}$ و سولفونات دودسیل بنزن سدیم $(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na})\text{NaDDBS}$ از عمومی‌ترین و ساده‌ترین سورفاکتانت‌های مورد استفاده برای حل کردن CNTها در آب می‌باشند. این سورفاکتانت‌ها بر سطح CNT رسوب می‌کنند و سرآزاد قطبی سورفاکتانت‌ها به سمت حلال قرار می‌گیرد. نیروی دافعه ایجاد شده بوسیله سرهای قطبی سورفاکتانت‌ها بر نیروی جاذبه واندروالسی بین سطوح کربنی غلبه می‌کند و باعث پخش و پراکندگی CNT بصورت ذرات کلوئیدی در محلول می‌شود. نسبت ایده‌ال برای مخلوط CNT به سورفاکتانت ۱ به ۱۰ (درصد وزنی) می‌باشد.

1 - Surfactant

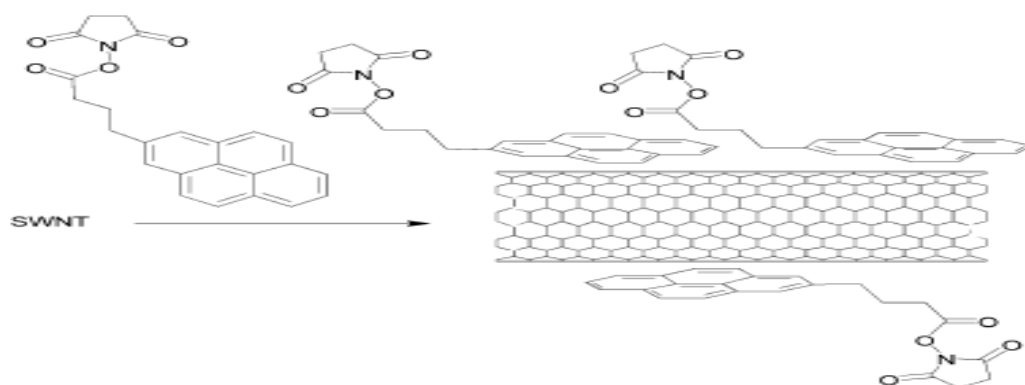


شکل (۱-۳): (a) افزایش حلالیت CNT با استفاده از سورفاکتانت‌ها و (b) انواع سورفاکتانت‌ها

جذب فیزیکی عده‌ای از پلیمرها بر روی CNTها باعث پخش و توزیع آنها در حلال‌های آلی و در نتیجه افزایش حلالیت آنها در این حلال‌ها می‌شود. پلیمرهایی مثل مشتقات پلی فنیلن وینیلن و پلیمرهای وینیلی مثل پلی وینیل الکل و پلی وینیل پیرولیدن تمایل به پخش CNTها در حلال‌های آلی دارند در حالی که دیگر ناخالصی‌های کربن موجود در محلول را حل نمی‌کنند. حلال‌های آمین‌دار بخاطر ایجاد پیوند کووالانسی با گروه‌های عاملی روی CNT حلال‌های مناسب برای پخش CNTهای اکسید شده می‌باشند [۴].

افزایش حلالیت CNTها از طریق برهمکنش‌های غیرکووالانسی نیز به تازگی توجه زیادی را به خود جلب کرده است در این روش، حلالیت بدون برهم زدن سیستم π صفحه‌های گرافیتی CNT اتفاق می‌افتد. این نوع اتصالات از طریق برهمکنش‌های π - π حلقه‌های مسطح آروماتیکی (مثل پیرن^۱) و دیواره جانبی CNT اتفاق می‌افتد. نمونه‌ای از این نوع برهمکنش در زیر نشان داده شده است [۵].

1 - Pyrene



شکل (۱-۴): افزایش حلالیت از طریق برهمکنش π - π حلقه‌های مسطح پیرن و سطح CNT

۵-۱) کاربرد CNTها در شیمی تجزیه

کشف مواد جدید تاثیر شگرفی را روی توسعه روش‌ها و وسایل سنجش جدید در تجزیه شیمیایی داشته است. CNT بدلیل ویژگی‌های ساختاری خاص خود و همچنین خصوصیات ویژه فیزیکی، شیمیایی، الکتریکی و گرمایی توجه زیادی را در شیمی تجزیه به خود جلب کرده است. CNTها تا به امروز کاربردهای گوناگونی را در شیمی تجزیه پیدا کرده‌اند و تعداد این کاربردها همچنان در حال زیاد شدن است. استفاده از آنها در انواع حسگرها^۱، حسگرهای زیستی^۲، روش‌های ولتامتری، استخراج، کروماتوگرافی، الکتروفورز، پیل‌های سوختی، طیف‌سنجی جرمی و سایر کاربردهای دیگر به شدت در حال گسترش است. حساسیت بالای روش‌های ولتامتری در صورت استفاده از CNT به وضوح دیده شده است. خصوصیات جذبی مناسب و مساحت سطحی ویژه این مواد باعث شده است که استفاده از آنها در روش‌های استخراج و کروماتوگرافی گسترش یابد. خصوصیات ساختاری، الکتریکی و گرمایی مناسب این مواد کاربرد مناسب آنها را در ساخت حسگرها و حسگرهای زیستی فراهم کرده است بطوریکه که شاید بیشترین استفاده از CNT در ساخت این حسگرها باشد. استفاده از CNTها بعنوان اصلاح‌کننده سطح الکتروود در پیل‌های سوختی کارایی و بازده بالای این پیل‌ها را سبب شده است. اخیراً^۳ کاربرد CNT در طیف‌سنجی جرمی زمان - پرواز^۳ نیز دیده شده است [۷].

1 -Sensors

2 -Bio Sensors

3 -Time-of-flight mass spectrometry

کاربرد CNT ها در کروماتوگرافی به دو شکل عمده صورت می‌گیرد:

(۱) CNT ها بعلاوه خصوصیات جذبی مناسب و امکان جذب مولکول‌های مختلف، می‌توانند بعنوان فاز ثابت در کروماتوگرافی بکار روند.

(۲) CNT ها بعلاوه خصوصیات الکتریکی و مکانیکی مناسب می‌توانند بعنوان اصلاح‌کننده الکتروود در آشکارسازی الکتروشیمیایی در روش‌های کروماتوگرافی مایع با عملکرد بالا (HPLC) ¹ و کروماتوگرافی یونی بکار روند [۱۹].

در استخراج فاز جامد (SPE) ² می‌توان مواد جاذب MWCNT را در کارتریج خالی انباشته کرد و از آن بعنوان فاز ثابت برای استخراج ترکیبات هیدروکربنی آروماتیک و یون‌های فلزی (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} و ...) استفاده کرد. CNT ها اخیراً بعنوان موادی در ساختار فایبرها در روش میکرو استخراج فاز جامد (SPME) ³ بکار رفته‌اند و باعث افزایش کارایی استخراج در این روش شده‌اند [۸].

۱-۶) کاربرد CNT ها در ولتامتری

خصوصیت‌هایی مثل مساحت سطحی بالا (نسبت سطح به حجم بالا)، توانایی در تسریع انتقال بار و مقاومت مکانیکی بالا باعث کارایی و عملکرد مناسب CNT در شیمی الکتروآنالیتیکی شده است. مهمترین کاربرد این مواد نانوکربنی استفاده از اینها بعنوان اصلاحگرهایی مناسب برای اصلاح سطح الکتروودها می‌باشد که باعث افزایش حساسیت سطح الکتروود برای آشکارسازی الکتروشیمیایی گونه‌های الکتروفعال می‌شوند. CNT ها بعنوان اصلاحگر، برگشت پذیری فرآیند الکتروودی را نیز بهبود می‌بخشند.

۱-۶-۱) کاربرد CNT در سنسورها

با اصلاح سطح الکتروودها بوسیله CNT ها می‌توان الکتروودهایی را با خاصیت الکتروکاتالیتیکی مناسب نسبت به اکثر نمونه‌های الکتروشیمیایی تشکیل داد. الکتروودهای اصلاح شده بوسیله این روش را به سه دسته عمده تقسیم‌بندی می‌کنند [۹]

(۱) الکتروودهای اصلاح شده با CNT

1 - High performance liquid chromatography
2 - Solid-phase extraction
3 - Solid-phase microextraction

۲) الکترودهای اصلاح شده با مواد کامپوزیتی تشکیل شده از CNT و بعضی مواد دیگر مثل پلیمرها و نانوذرات فلزی

۳) الکترودهای اصلاح شده با سایر کامپوزیت‌های دیگر

۱-۶-۱) الکترودهای اصلاح شده با CNT ها

روش‌های مختلفی برای اصلاح سطح الکترودها با CNT پیشنهاد شده است که هر کدام کارایی خاص خود را دارند. در زیر به برخی از این روش‌ها اشاره می‌شود.

۱) اصلاح سطح الکترودها با قرار دادن CNT پخش شده در حلال‌های مناسب (مثل DMF, DMSO, استون، استونیتریل، بروموفرم و...) بر روی سطح الکترودها

در این مورد محلولی همگن از CNT در حلال‌های نامبرده تهیه شده و مقداری لازم از محلول بر روی سطح الکترودها قرار می‌دهند خشک شدن سطح الکترودها باعث اصلاح سطح آن می‌شود [۱۰].

۲) گرم کردن سطح الکترودها و مالش آن بر روی CNT های خشک چنین الکترودهایی نقش مهمی را در کاهش فوق پتانسیل برای اکسایش ترکیباتی مثل تیوسیستومین، گلوتامین، L-سیستئین، تیوسولفات‌ها و سولفیت‌ها دارند [۱۱].

۳) استفاده از پلیمرهایی با خاصیت چسبندگی مناسب و حلالیت و نفوذپذیری خوب مثل کیتوسان^۱ و نافیون^۲ برای تثبیت مناسب CNT روی سطح الکترودها

با حل کردن CNT در محلول‌های آبی کیتوسان و یا در محلول یک درصد نافیون در اتانول، و سپس ریختن مقداری مناسب از این محلول‌ها روی سطح الکترودها فیلم‌های با پایداری مناسب برای سنسورهای الکتروشیمیایی فراهم می‌شود [۱۲].

۴) اصلاح سطح الکترودها به کمک روش لایه به لایه (LBL)^۳ و ساختن فیلم‌های پایدار و مناسب روی سطح الکترودها

این روش بر پایه برهمکنش الکتروستاتیک بین CNT باردار شده منفی و پلیمرهای باردار شده مثبت مثل کیتوسان انجام می‌گیرد و فیلم به صورت لایه‌های متوالی روی سطح الکترودها قرار می‌گیرد. برای نمونه می‌توان به الکترودهای اصلاح شده GCE-9 [CHIT-MWCNT] اشاره کرد. این الکترودها از انباشتن

1 - Chitosan

2 - Nafion

3 - layer-by-layer method

لایه به لایه کیتوسان و CNT روی سطح الکتروود بوجود می‌آید و می‌تواند فوق پتانسیل اکسایش NADH را تا ۳۵۰ میلی‌ولت کاهش دهد و یک محدوده خطی مناسب بین $1.6 \text{ mM} - 8 \mu\text{M}$ را موجب شود [۱۳].

۵) اصلاح سطح الکتروود به کمک برهم‌کنش‌های کووالانسی گروه‌های عاملی روی سطح CNT و گروه‌های عاملی روی سطح الکتروود

۶) اصلاح الکتروشیمیایی سطح الکتروود به کمک CNT عامل‌دار شده در یکی از این روش‌ها الکتروود را در محلول، 0.5 mg/ml CNT عامل‌دار شده در آب، (در شرایط هم‌زدن) تحت پتانسیل $1/70$ ولت به مدت $1/5$ ساعت قرار می‌دهند. سطح الکتروود تحت این شرایط بوسیله CNT اصلاح می‌شود. از این الکتروود در اکسایش و تعیین مقدار غلظت‌های خیلی پائین فنیل‌افرین^۱ استفاده شده است [۱۴].

۱-۶-۱) الکتروودهای اصلاح شده با مواد کامپوزیتی تشکیل شده از CNT و بعضی مواد دیگر مثل پلیمرها و نانوذرات فلزی

تهیه مواد کامپوزیت هیبریدی^۲ برپایه واردسازی و تجمع CNT با بعضی از مواد دیگر اهمیت الکتروشیمیایی گسترده‌ای را پیدا کرده است و منجر به بهبود خصلت الکتروودهای اصلاح شده مختلف شده است. اجزای تشکیل دهنده چنین کامپوزیت‌هایی علاوه بر CNT عمدتاً شامل نانو ذرات فلزی و یا پلیمرهای هادی می‌باشند.

۱-۶-۳) الکتروودهای اصلاح شده با سایر کامپوزیت‌ها

مواد کامپوزیتی تشکیل شده با CNT و اجزاء خاص دیگر که با اجزاء تشکیل دهنده قبلی یعنی پلیمرهای هادی و نانوذرات فلزی متفاوت هستند نیز تهیه شده‌اند. سنسورهای حاصله از آنها خصوصیات عملکردی بهبود یافته‌ای را در حساسیت، پایداری و گزینش‌پذیری از خود نشان می‌دهند. سیکلودکسترین‌ها^۳ و انواع مایعات یونی از جمله مهمترین اجزاء کامپوزیتی هستند که به تازگی استفاده از آنها رو به گسترش است.

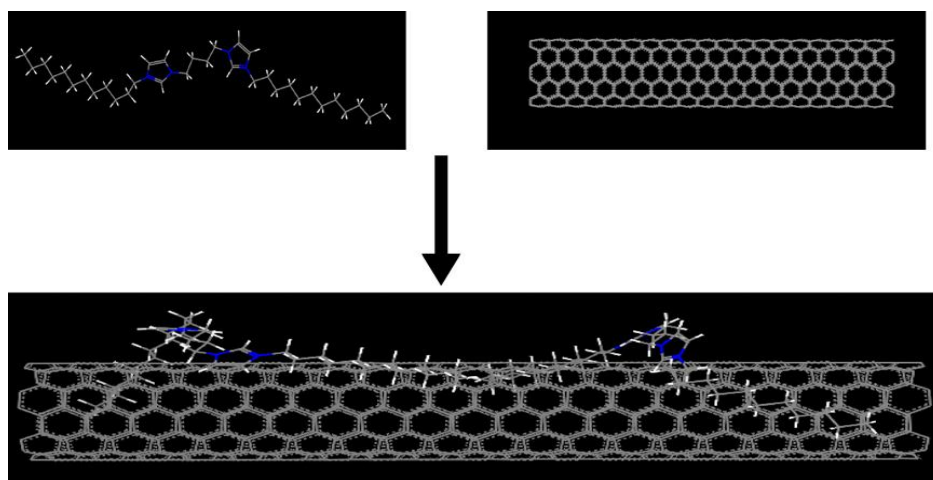
1 - Phenylephrine

2 -Hybrid

3 -Cyclodextrin

۴-۱-۶-۱) الکترودهای اصلاح شده با ترکیبات مایع یونی¹

ترکیب خصوصیات بی نظیر مایعات یونی و CNTها باعث می‌شود که کامپوزیت‌های ترکیبی از این مواد، خواص الکتروشیمیایی فوق‌العاده‌ای از خود نشان دهند، و توجه بسیاری از محققین را به خود جلب کنند. عامل‌دار کردن با این ترکیبات، به علت برهمکنش π بین ساختار آروماتیکی مایعات یونی با بدنه گرافیتی نانو لوله‌ها و به علت آبریزی بدنه نانولوله‌ها، یک جذب سطحی پایداری بین این دو بوجود می‌آورد. این جذب سطحی ایجاد شده خواص جدیدی به CNT می‌دهد که کاملاً با CNT اولیه متفاوت است. در ادامه این بخش به تفصیل در مورد خصوصیات ترکیبات مایع یونی صحبت خواهیم کرد. شکل (۱-۵) برهم کنشی را نشان می‌دهد که میان نوعی ترکیب مایع یونی و MWCNT بکار رفته در کامپوزیت اصلاح‌گر ایجاد می‌شود.



شکل (۱-۵): برهم کنش ایجاد شده بین MWCNT با یک IL

۴-۱-۶-۲) کاربرد CNTها در بیوسنسورها

بیوسنسورها بعنوان وسایل تجزیه‌ای تعریف می‌شوند که مواد بیولوژیکی مثل DNA، آنتی-بادی‌ها، میکروارگانیزم‌ها و غیره را با استفاده از گیرنده‌های موجود در ساختمان خود آشکارسازی می‌کنند. در تفاوت با سنسورهای گازی، بیوسنسورها در فاز آبی بخصوص در محلول‌های فیزیولوژیکی عمل می‌کنند. CNTها بدلیل خصوصیات منحصر به فرد خود نقش عمده‌ای را در

1 -Ionic Liquid