

سورة

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.  
This page will not be added after purchasing Win2PDF.



وزارت علوم تحقیقات و فناوری  
دانشگاه تربیت معلم آذربایجان  
دانشکده علوم پایه  
گروه شیمی

پایان نامه مقطع کارشناسی ارشد  
رشته شیمی گرایش تجزیه

عنوان :

استفاده از انواع نانوتیوب های کربنی جهت اصلاح الکتروود  
کربن سرامیک و مقایسه خواص الکتروکاتالیزی آنها با هم

استاد راهنما :

دکتر بیوک حبیبی

استاد مشاور :

پروفسور محمد حسین پورنقی آذر

پژوهشگر :

مهری اباذری

بهمن ماه ۹۰

تبریز - ایران

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.  
This page will not be added after purchasing Win2PDF.

تقدیرم به عزیزانم که :

لطفات ناب بودم، لذت و غرور دانستن، جسارت خواستن، عظمت  
رسیدن و تمام تجربه هارکتا و زیبارزندگیم دریغ حضور سبز آنتهاست.

پدر و مادر

مهربانم

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.  
This page will not be added after purchasing Win2PDF.

سپاس و آفرین، آفریننده‌ای را که داد و دهش او عین داد است و ندادنش نیز اصل حکمت.

بر خود لازم می‌دانم از تمامی کسانی که در انجام این پایان نامه به من کمک نموده‌اند تشکر و قدردانی نمایم. از استاد ارجمندم، جناب آقای دکتر بیوک حبیبی، که در این مدت، راهنمایی‌های ارزنده ایشان چراغ راهم بود و آنچه از ایشان آموختم، بدون شک، مطلعی بر راه عظیمی که در پیش دارم خواهد بود، کمال تشکر و قدردانی را دارم.

از زحمات و دقت نظر استاد مشاور بزرگوارم جناب آقای دکتر پورنقی آذر که از راهنمایی‌های ارزشمند ایشان بهره‌جستم نهایت تشکر و قدردانی را دارم.

از جناب آقای دکتر رزمی، که زحمت مطالعه و داوری پایان نامه را تقبل فرمودند کمال تقدیر و تشکر را دارم.

از همه اساتیدی که از محضر شریفشان علم و ادب آموختم مخصوصاً جناب آقای دکتر عبدالمحمدزاده و مدیر محترم گروه شیمی جناب آقای دکتر قلعه اسدی به خاطر تمام زحماتشان تشکر می‌کنم.

از دوستان عزیزم در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی تجزیه، معدنی، آلی، شیمی فیزیک و به ویژه از تمامی دوستان عزیزم در آزمایشگاه الکتروشیمی بخاطر تلاش‌ها و پیشنهادات سازنده‌شان تشکر می‌کنم و از صمیم قلب امیدوارم در کارهایشان موفق باشند.

همچنین از دوست بسیار عزیزم، سرکار خانم مریم دادخواه بخاطر تمام فداکاری‌هایش و تمام با من بودن‌هایش تشکر و قدردانی می‌کنم. در انتها خدا را شاکرم برای پدر و مادری که نامشان دلیلی است بر بودنم، چرا که وجودشان مایه‌ی هستی‌ام بوده، دستم را گرفتند و راه رفتن را در این وادی پر فراز و نشیب زندگی به من آموختند. آموزگاران که برایم زندگی، بودن و انسان بودن را معنا کردند.

خدا را شاکرم که برادرانی عزیز نصیبم ساخته که همواره وجودشان مایه‌ی آرامش و دلگرمی است.

باشد که این یادآوری نمایانگر سپاس بی‌پایان من به کمک‌های بی‌دریغ آنان به‌شمار آید.

مهری اباذری

بهمن ۱۳۹۰





This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.  
This page will not be added after purchasing Win2PDF.

## چکیده

هدف از این کار پژوهشی، اصلاح الکتروود کربن سرامیک (CCE) با دو نوع متفاوت از نانولوله‌های کربنی (MWCNT، SWCNT) و مقایسه خصوصیات الکتروشیمیایی آنها بوده است. نانولوله‌های کربنی (CNTs) خصوصیات الکتریکی، مکانیکی و ساختاری منحصر به فردی از خود به نمایش می‌گذارند. در بخش اول، رفتار الکتروشیمیایی و پایداری الکتروود اصلاح شده با CNTها با استفاده از گونه فعال فری سیانید ( $K_3Fe(CN)_6$ ) بررسی شد.

در بخش دوم، رفتار الکتروشیمیایی کافئین (CAF) روی SWCNT/CCE و MWCNT/CCE با هم مقایسه شد؛ که ولتاموگرام چرخه‌ای CAF نشان داد که جریان پیک اکسیداسیون روی SWCNT/CCE از جریان مربوط به MWCNT/CCE بزرگتر است، که از خصوصیات کاتالیتیکی بهتر SWCNTها ناشی می‌شود. نتایج حاصل از این مطالعات نشان می‌دهد، که این الکتروود می‌تواند به عنوان حسگری مناسب، برای تعیین مقدار CAF در نمونه‌های گیاهی و صنعتی از قبیل چای، نوشابه و آب معدنی به کار رود. اندازه‌گیری CAF به دو روش CV و پالس ولتامتری تفاضلی (DPV) انجام شد که محدوده خطی، حد تشخیص و حساسیت به روش DPV،  $0.32-0.8 \mu M$ ،  $480 \text{ nM}$  و  $0.49 \mu A \text{ cm}^{-2} \mu M^{-1}$  می‌باشد. این الکتروود برای تعیین مقدار کدئین (CD) و مورفین (MO) نیز بکار گرفته شده و کمیت‌های محدوده خطی، حد تشخیص و حساسیت برای هر دو گونه محاسبه شدند.

در بخش سوم، اندازه‌گیری همزمان CAF و CD با استفاده از SWCNT/CCE انجام شد. ولتاموگرام چرخه‌ای همزمان CAF و CD نشان داد که جریان پیک اکسیداسیون این دو ترکیب روی SWCNT/CCE به طور چشمگیری از جریان روی CCE برهنه بزرگتر می‌باشد. در این اندازه‌گیری محدوده خطی برای CAF،  $5-100 \mu M$  ( $R^2=0.9842$ ) و برای CD،  $1.5-198 \mu M$  ( $R^2=0.9989$ ) بدست آمدند. حد تشخیص به ترتیب برای CAF و CD عبارت است از  $2/9 \mu M$  و  $1.37 \mu M$ . در این قسمت، از روش افزایش استاندارد برای تعیین CAF و CD در نمونه دارویی تجاری استفاده شد.

در پایان، اندازه‌گیری همزمان CAF و CD و MO با الکتروود ذکر شده، انجام شد. پیک‌های آندی CAF، CD و MO افزایش منظمی با افزایش غلظت در محدوده  $70-15 \mu M$  برای CAF،  $80-7 \mu M$  برای CD و  $150-15 \mu M$  برای MO از خود نشان دادند. حساسیت و حد تشخیص این روش برای CAF، CD، MO و به ترتیب عبارتند از:  $2/65 \mu A \text{ cm}^{-2} \mu M^{-1}$  و  $8/5 \mu M$ ،  $1/96 \mu A \text{ cm}^{-2} \mu M^{-1}$  و  $10/5 \mu M$ ، و  $9/8 \mu M$  و  $3/04 \mu M^{-1} \text{ cm}^2$ .

**کلید واژه‌ها:** الکتروود کربن-سرامیک، الکتروود اصلاح شده، نانولوله‌های کربنی، نانولوله‌های تک‌دیواره، کافئین، کدئین، مورفین.

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.  
This page will not be added after purchasing Win2PDF.

چکیده..... یک

فصل اول

پیش زمینه‌ی پژوهش

۱-۱) مقدمه.....	۱
۱-۱-۱) تجزیه شیمیایی.....	۱
۲-۱) الکترودهای کار.....	۳
۳-۱) الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی.....	۳
۱-۳-۱) روش‌های تهیه الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی.....	۴
۲-۳-۱) الکترودهای اصلاح شده با نانو مواد.....	۴
۱-۲-۳-۱) نانو ذرات صفر بعدی.....	۴
۲-۲-۳-۱) نانو ذرات یک بعدی.....	۵
۴-۱) حسگرها و انواع آنها.....	۵
۱-۴-۱) حسگرهای الکتروشیمیایی.....	۵
۲-۴-۱) اساس و نحوه عملکرد حسگرها.....	۶
۵-۱) نانولوله‌های کربنی.....	۷
۱-۵-۱) تاریخچه فولرن‌ها.....	۷
۲-۵-۱) ساختار نانولوله کربنی و عیوب آن.....	۸
۳-۵-۱) خواص ویژه‌ی نانولوله‌های کربنی.....	۱۱
۱-۳-۵-۱) واکنش پذیری شیمیایی.....	۱۱
۲-۳-۵-۱) هدایت الکتریکی.....	۱۲
۳-۳-۵-۱) فعالیت ایتیکی.....	۱۲
۴-۳-۵-۱) استحکام مکانیکی.....	۱۲
۵-۳-۵-۱) حلالیت CNTها.....	۱۳

۱۴	..... ساخت نانولوله‌های کربنی (۴-۵-۱)
۱۴	..... مکانیسم رشد (۱-۴-۵-۱)
۱۵	..... روش تخلیه‌ی قوس الکتریکی (۲-۴-۵-۱)
۱۶	..... ساخت نانولوله‌های تک‌دیواره (۱-۲-۴-۵-۱)
۱۹	..... ساخت نانولوله‌های چنددیواره (۲-۲-۴-۵-۱)
۲۰	..... سایش لیزری (۳-۴-۵-۱)
۲۲	..... نانولوله‌های تک‌دیواره در مقابل نانولوله‌های چنددیواره (۱-۳-۴-۵-۱)
۲۳	..... تولید انبوه نانولوله‌های تک‌دیواره (۲-۳-۴-۵-۱)
۲۳	..... روش پالس‌های فوق سریع از یک لیزر الکترون آزاد (۲-۳-۴-۵-۱ الف)
۲۳	..... روش لیزر با موج پیوسته و پودر (۲-۳-۴-۵-۱ ب)
۲۴	..... رسوب‌گذاری بخار شیمیایی (۴-۴-۵-۱)
۲۴	..... CVD با آئروژل (۱-۴-۴-۵-۱)
۲۵	..... رسوب‌گذاری بخار شیمیایی گرمایی با لیزر (۲-۴-۴-۵-۱)
۲۵	..... سنتز با شعله (۳-۴-۴-۵-۱)
۲۶	..... کاربردهای نانولوله‌ها (۵-۵-۱)
۲۶	..... ذخیره‌سازی انرژی (۱-۵-۵-۱)
۲۶	..... الکترونیک مولکولی با نانولوله‌ها (۲-۵-۵-۱)
۲۶	..... قطعه‌های گسیلنده میدان (۱-۲-۵-۵-۱)
۲۶	..... نانوجستجوگرها و حسگرها (۳-۵-۵-۱)
۲۷	..... مواد مرکب (۴-۵-۵-۱)
۲۷	..... کاربرد نانولوله‌های کربنی در الکتروشیمی (۵-۵-۵-۱)
۲۸	..... سنسورهای گازی (۱-۵-۵-۵-۱)
۲۸	..... ولتامتری (۲-۵-۵-۵-۱)
۳۱	..... بیوسنسورها (۶-۵-۵-۱)

۳۱	..... (۶-۱) فرآیند سل - ژل
۳۲	..... (۷-۱) معرفی ترکیبات مورد مطالعه
۳۲	..... (۱-۷-۱) کافئین
۳۳	..... (۱-۱-۷-۱) اهمیت اندازه گیری کافئین
۳۴	..... (۲-۷-۱) کدئین
۳۴	..... (۱-۲-۷-۱) اهمیت اندازه گیری کدئین
۳۵	..... (۳-۷-۱) مورفین
۳۵	..... (۱-۳-۷-۱) اهمیت اندازه گیری مورفین
۳۵	..... (۸-۱) اهداف پژوهشی کار حاضر

### فصل دوم

#### بخش تجربی

۳۹	..... (۱-۲) مواد شیمیایی
۳۹	..... (۲-۲) وسایل و تجهیزات
۴۰	..... (۳-۲) الکترودها
۴۰	..... (۱-۳-۲) تهیه الکترودهای کار
۴۰	..... (۱-۱-۳-۲) روش ساخت الکتروود کربن - سرامیک برهنه
۴۱	..... (۲-۱-۳-۲) اصلاح الکتروود کربن - سرامیک با انواع نانولوله های کربنی
۴۱	..... (۴-۲) الکتروولیت ها
۴۱	..... (۵-۲) تهیه محلول های نمونه حقیقی
۴۱	..... (۱-۵-۲) چای
۴۲	..... (۲-۵-۲) نوشابه
۴۲	..... (۳-۵-۲) قرص نوافن
۴۳	..... (۴-۵-۲) قرص استامینوفن کدئین

### فصل سوم

#### نتایج و بحث

۴۵	..... (۱-۳) بررسی خواص الکتروشیمی الکتروود کربن - سرامیک
۴۶	..... (۲-۳) بررسی خواص مورفولوژی الکتروود کربن - سرامیک

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۳-۳) بررسی خواص الکتروشیمیایی الکتروود کربن - سرامیک اصلاح شده با نانولوله‌های کربنی.....	۴۶
۴-۳) بررسی خواص مورفولوژی الکتروود کربن - سرامیک اصلاح شده با SWCNT.....	۴۷
۵-۳) مقایسه رفتار الکتروشیمیایی CNTs/CCE (SWCNT/CCE و MWCNT/CCE).....	۴۸
۶-۳) بررسی پایداری SWCNT/CCE و MWCNT/CCE در قبال چرخه پتانسیل و زمان.....	۵۰
۷-۳) تاثیر الکتروولیت حامل در عملکرد الکتروود.....	۵۱
۸-۳) بررسی خواص الکتروکاتالیزی الکتروودهای اصلاح شده در قبال کافئین.....	۵۲
۱-۸-۳) تاثیر pH در عملکرد CNTs/CCE.....	۵۳
۲-۸-۳) مکانیسم واکنش.....	۵۵
۳-۸-۳) تاثیر سرعت روبش پتانسیل.....	۵۵
۴-۸-۳) تاثیر ضخامت فیلم SWCNT.....	۵۹
۵-۸-۳) اندازه‌گیری کافئین.....	۶۰
۱-۵-۸-۳) ولتامتری چرخه‌ای.....	۶۰
۲-۵-۸-۳) پالس ولتامتری تفاضلی.....	۶۱
۶-۸-۳) بررسی اثر مزاحمت‌های احتمالی.....	۶۳
۷-۸-۳) تعیین الکتروشیمیایی کافئین در نمونه‌های حقیقی روی SWCNT/CCE.....	۶۴
۱-۷-۸-۳) تعیین کافئین در چای.....	۶۴
۲-۷-۸-۳) تعیین کافئین در نوشابه.....	۶۵
۹-۳) بررسی خواص الکتروکاتالیزی الکتروودهای اصلاح شده در قبال کدئین.....	۶۶
۱-۹-۳) بررسی اثر pH در رفتار الکتروشیمیایی کدئین.....	۶۶
۲-۹-۳) مکانیسم واکنش الکتروشیمیایی کدئین.....	۶۷
۳-۹-۳) تاثیر سرعت روبش پتانسیل.....	۶۸
۴-۹-۳) اندازه‌گیری کدئین.....	۷۰
۱-۴-۹-۳) ولتامتری چرخه‌ای.....	۷۰
۲-۴-۹-۳) پالس ولتامتری تفاضلی.....	۷۱
۵-۹-۳) تعیین کدئین در قرص استامینوفن کدئین.....	۷۳
۱۰-۳) بررسی خواص الکتروکاتالیزی الکتروودهای اصلاح شده در قبال مورفین.....	۷۵

## فهرست مطالب

عنوان	صفحه
۱-۱۰-۳) بررسی اثر pH.....	۷۶
۲-۱۰-۳) مکانیسم واکنش.....	۷۸
۳-۱۰-۳) اندازه‌گیری مورفین.....	۷۹
۱-۳-۱۰-۳) ولتامتری چرخه‌ای.....	۷۹
۲-۳-۱۰-۳) پالس ولتامتری تفاضلی.....	۸۰
۴-۱۰-۳) تعیین مورفین در قرص نوافن.....	۸۲
۱۱-۳) اندازه‌گیری‌های همزمان.....	۸۴
۱-۱۱-۳) تعیین همزمان کافئین و کدئین.....	۸۴
۱-۱-۱۱-۳) رفتار الکتروشیمیایی کافئین و کدئین در حضور هم در سطح SWCNT/CCE.....	۸۴
۲-۱-۱۱-۳) اندازه‌گیری همزمان کافئین و کدئین.....	۸۶
۳-۱-۱۱-۳) آنالیز نمونه حقیقی (قرص نوافن).....	۹۰
۲-۱۱-۳) تعیین همزمان کافئین و کدئین و مورفین.....	۹۲
۱-۲-۱۱-۳) رفتار الکتروشیمیایی کافئین و کدئین و مورفین در حضور هم در سطح SWCNT/CCE.....	۹۲
۲-۲-۱۱-۳) اکسیداسیون همزمان کافئین و کدئین و مورفین در سطح SWCNT/CCE.....	۹۳
۱۲-۳) نتیجه‌گیری.....	۱۰۲
۱۳-۳) پیشنهادات.....	۱۰۳
منابع.....	۱۰۴



This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.  
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.  
This page will not be added after purchasing Win2PDF.

# فصل اول

پیش زمینه پژوهش

## ۱-۱) مقدمه

### ۱-۱-۱) تجزیه شیمیایی

در قلمرو الکتروآنالیز یکی از بزرگترین چالش‌ها، طراحی و ساخت الکترودهایی است که در حالت ایده‌آل بتوانند به یک گونه شیمیایی خاص به صورت کاملاً گزینش‌پذیر و با حساسیت بالا پاسخ دهند.

طی ۳۰ سال گذشته، پیشرفت‌های چشم‌گیری در زمینه اصلاح شیمیایی سطح الکترودها به منظور افزایش حساسیت و گزینش‌پذیری آنها در رابطه با آنالیزهای متفاوت صورت گرفته است، به عبارت بهتر این پیشرفت‌ها شامل فرم خاصی از مهندسی مولکولی می‌باشد که در آن فرد محقق به جهت دستیابی به هدف خاص و از روی آگاهی سطح الکتروود را به گونه‌ای تغییر می‌دهد که پاسخ سطح را نسبت به گونه‌ای خاص و یا دسته‌ی ویژه‌ای از مولکول‌ها کنترل کند.

به طور کلی امروزه ۴ نوع متفاوت از پوشش‌های گزینش‌پذیر الکتروودی مورد استفاده قرار می‌گیرند که عبارتند از: تک‌لایه‌های خود سامان‌یافته<sup>۱</sup>، پوشش‌های پلیمری<sup>۲</sup>، فیلم‌های تهیه شده طی فرآیند لانگمویر- بلاگت<sup>۳</sup> و پوشش‌های تثبیت شده آنزیمی<sup>۴</sup>.

در تکنیک اول از یک سری تک‌لایه‌های خود سامان‌یافته به صورت آرایه‌های منظمی از مولکول‌ها که از طریق پیوندهای شیمیایی قوی و یا به صورت جذب سطحی به سطح الکتروود متصل شده‌اند استفاده می‌شود. هنگامی که سطح یک الکتروود (به عنوان سوپسترا) در محلولی از یک جاذب سطحی<sup>۵</sup> مناسب غوطه‌ور شود، در اثر برهم‌کنش‌های شیمیایی قوی بین بستر الکتروود و گروه‌های عاملی مولکول آلی انتخاب شده (جاذب سطحی) یک لایه‌ی کاملاً منظم به صورت خود به خود در سطح الکتروود تشکیل می‌شود [۱-۳]. از دیدگاه الکتروآنالیز یکی از مثال‌های برجسته در زمینه فرآیند شکل‌گیری این تک‌لایه‌های خود سامان‌یافته تشکیل فیلم نازکی از آلکان تیول‌های عامل‌دار در سطح الکتروود طلا می‌باشد [۴،۵]. گرچه مشخص شده است که تک‌لایه‌های خود سامان‌یافته روی سطح هر الکتروود معمولی از قبیل نقره، طلا، جیوه و نیکل به استثنای کربن تشکیل می‌شوند. این روش یک

<sup>1</sup> Self Assembled Monolayers

<sup>2</sup> Polymer coating

<sup>3</sup> Langmuir-Blodgett films

<sup>4</sup> Immobilized enzymes

<sup>5</sup> Surfactant

تکنیک بسیار مناسب جهت تهیه فیلم‌های فوق‌العاده نازک آلی با ضخامت کنترل شده، در سطح الکترودهای متفاوت می‌باشد [۶،۷].

پس از آنکه در سال ۱۹۷۸ گروه میلر<sup>۱</sup> و بارد<sup>۲</sup> مستقلاً نشان دادند که الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی می‌توانند بوسیله پوشش سطح الکتروود با فیلم‌های پلیمری تهیه شوند [۸،۹]، تحقیقات فراوانی در زمینه بکارگیری پوشش‌های گزینش‌پذیر از پلیمرها صورت گرفته است [۱۰،۱۱]. الکترودهای پوشش داده شده بوسیله فیلم‌های پلیمری به طور کلی طی دو مکانیسم متفاوت قابل تهیه هستند:

الف) بوسیله الکتروپلیمریزاسیون<sup>۳</sup> مستقیم منومرهای مناسب (عمدتاً عامل‌دار شده) در سطح یک الکتروود

ب) از طریق رسوب‌دادن یک لایه مناسب پلیمری در سطح الکتروودی خاص (روش غیرمستقیم).

از امتیازات برجسته‌ی فیلم‌های پلیمری به عنوان عوامل اصلاح الکتروودها می‌توان به سهولت تهیه و آماده‌سازی فیلم‌های پلیمری در حلال‌های مختلف و القاء گزینش‌پذیری‌های متفاوت از طریق افزودن گروه‌های عاملی مختلف به پلیمر اشاره کرد.

از طرف دیگر یک فیلم لانگمویر- بلاگت، متشکل از یک تک‌لایه منظم از مولکول‌های آمفی-فیلیک<sup>۴</sup> (شامل سر آبدوست و دم آبگریز) است که در فصل مشترک مایع/گاز (معمولاً آب/هوا) تشکیل شده و متعاقباً این فیلم به صورت مکانیکی به سطح الکتروود منتقل می‌گردد. جذب در این مورد ضعیف است و نظم ساختاری خاص مربوط به نیروهای بین مولکولی می‌باشد.

در آخرین روش، یک پوشش آنزیمی مناسب طی یکی از فرایندهای توضیح داده شده در فوق در سطح الکتروود تثبیت می‌گردد. فرایند تثبیت<sup>۵</sup> آنزیم باید به گونه‌ای باشد که از فعالیت آن به دلیل گرفته‌شدن جایگاه‌های فعال آنزیم کاسته نشود. یکی از اولین انواع زیست‌حسگرهای<sup>۶</sup> آنزیمی توسط کلارک و لیوتر در سال ۱۹۶۲ برای اندازه‌گیری گلوکز ساخته شد. اساس کار این حسگر بر پایه اکسایش گلوکز توسط گلوکز اکسیداز تثبیت‌شده در سطح الکتروود می‌باشد که باعث مصرف اکسیژن

<sup>1</sup> Miller

<sup>2</sup> Bard

<sup>3</sup> Electro polymerization

<sup>4</sup> Amphiphilic

<sup>5</sup> Immobilization

<sup>6</sup> Biosensors