



وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه تربیت معلّم آذربایجان

دانشکده علوم پایه

گروه شیمی

پایان نامه جهت اخذ درجه‌ی کارشناسی ارشد

رشته شیمی گرایش تجزیه

تهیه‌ی الکترودهای آنزیمی برای کاربردهای بیوالکتروتجزیه‌ای

استاد راهنما:

دکتر حبیب رزمی

استاد مشاور:

دکتر حسین عبدالمحمدزاده

پژوهشگر:

آرزو تقویمی

مرداد ۱۳۸۸

تبریز / ایران

این مختصر را تقدیم می‌کنم به:

پدر بزرگووارم که اسوه‌ی استقامت و بردباری است، عزیزی که وجودش تکیه‌گاه زندگی من است و حضورش چون کوهی استوار همراه من در فراز و نشیب‌های زندگی است.

مادر عزیزم، که هرچه دارم مدیون محبت و فداکاری اوست، بزرگواری است که مرا با شیرهی جان خود پرورد و مهربانی، متانت و صبر کردن در برابر سختی‌ها را به من آموخت.

خانواده‌ی مهربان همسرم که حضورشان باعث دلگرمی من و دعای خیرشان بدرقه‌ی راهم بوده است.

همسر وفادارم که حضورش مایه‌ی آرامش من و مهرش همراه همیشگی من در سختی‌هاست، عزیزی است که شوق زندگی‌ام عشق به اوست.

یگانه خواهرم که در تمامی مراحل زندگی‌ی‌ام یاور مهربانم است و سادگی و صفایش الگوی زندگی من است.

تشکر و قدردانی

* از استاد ارجمندم، جناب آقای دکتر حبیب رزمی که سرپرستی این پروژه را بر عهده داشتند و همواره با جدیت تمام یاریم نمودند و در اجرای تمامی مراحل پایانامه و در نوشتن سطر به سطر آن در کنارم بودند بسیار متشکرم. از خداوند آرزوی سلامتی و طول عمر را برای این عزیز بزرگوار خواهانم.

* از استاد مشاور بزرگوارم جناب آقای دکتر حسین عبدالمحمدزاده که همواره مرا مورد راهنمایی و لطف خود قرار دادند سپاسگزارم.

* از هیئت محترم داوران، استاد بزرگوار جناب آقای دکتر حبیبی و استاد ارجمند جناب آقای دکتر ولی‌زاده که زحمت مطالعه‌ی این پایانامه را تقبل نموده و مسئولیت سنگین داوری را بر عهده گرفتند کمال تشکر را دارم.

* کلیه‌ی اساتید گروه شیمی که از محضر علمی ایشان بهره‌مند شده‌ام نهایت تشکر را دارم.

* از مسئولین محترم آزمایشگاه‌های شیمی جناب آقای اسماعیلی، جناب آقای دکتر سلطانی و سرکار خانم و خشوری که در طول تحصیل از کمک‌ها و یاری آنها بهره‌مند شده‌ام بسیار ممنونم.

* از دوستان مهربانم در آزمایشگاه‌های تحقیقاتی آلی، معدنی و شیمی فیزیک که در مراحل مختلف در کنارم بودند و از هیچ کمکی دریغ نکردند سپاسگزارم.

* از دوستان عزیزم در آزمایشگاه تحقیقاتی تجزیه، برادران بزرگوارم آقایان اجاکه، حیدری، حبیبی، محمدرضائی، رمضانخانی، پژهان، صادقی، نصیری، رضائی، سرکار خانم حمیدی و سرکار خانم ابراهیم‌زاده که در طول این مدت در سخت‌ترین لحظات در کنارم بودند و در مراحل مختلف یاریم نمودند بسیار ممنونم.

چکیده

در بخش اول کار پژوهشی حاضر، الکتروود کربن سرامیک با استفاده از تکنولوژی سل - ژل ساخته شد. اصلاح این الکتروود توسط فیلم نازک قلع هگزا سیانو فرات (SnHCF) صورت گرفت. بدین منظور پودر فلزی قلع در ماتریکس الکتروود قبل از ژله شدن وارد شد و مشتق سازی توسط محلول هگزا سیانو فرات و با اعمال پتانسیل صورت گرفت. الکتروود اصلاح شده دو مرکز ردوکس الکترواکتیو نشان داد. ضریب انتقال بار (α)، ثابت انتقال بار در فصل مشترک الکتروود و فیلم اصلاح گر (K_s) محاسبه گردید. در بخش دوم، فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با SnHCF برای احیاء هیدروژن پراکسید، اکسایش فنیل هیدرازین و هیدرالازین موجود در قرص به عنوان نمونه‌ی حقیقی مورد بررسی قرار گرفت و پارامترهای الکتروشیمیائی برای فرآیند الکتروودی این ترکیبات محاسبه گردید. در بخش سوم، آنزیم گلوکز اکسیداز بر سطح الکتروود اصلاح شده SnHCF با استفاده از روش‌های شیمیائی و الکتروشیمیائی تثبیت گردید و ثابت میکائیلیس و منتون برای الکتروود آنزیمی محاسبه گردید.

کلید واژه: کربن سرامیک، قلع هگزا سیانو فرات، هیدروژن پراکسید، فنیل هیدرازین، گلوکز اکسیداز

فصل اول: پیش‌زمینه پژوهش

۱-۱- مقدمه	۱
۱-۲- لزوم اصلاح سطوح الکترودی	۱
۱-۳- الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیائی	۲
۱-۴- معرف‌های اصلاح کننده‌ی معدنی	۲
۱-۵- معرف‌های اصلاح کننده‌ی آلی	۲
۱-۶- انواع روش‌های اصلاح الکترودها	۲
۱-۶-۱- خمیر کربن	۲
۱-۶-۲- الکترودهای سل-ژل	۳
۱-۷- سل-ژل	۳
۱-۸- تکنولوژی سل-ژل	۴
۱-۹- انواع سل-ژل بر پایه‌ی حالت فیزیکی فرم جامد آن	۶
۱-۱۰- الکتروشیمی سل-ژل	۹
۱-۱۱- الکترودهای کربن سرامیک (CCES)	۱۱
۱-۱۲- مقایسه‌ی الکترودهای خمیر کربن با الکترودهای کربن سرامیک	۱۳
۱-۱۳- استفاده از متالو سیانیدهای فلزات واسطه برای اصلاح الکترودهای کربن سل-ژل	۱۳
۱-۱۴- طرز تهیه‌ی الکترودهای اصلاح شده بر پایه‌ی متالو سیانیدها	۱۴
۱-۱۵- آنزیم‌ها	۱۶
۱-۱۵-۱- نام گذاری و طبقه‌بندی آنزیم	۱۶
۱-۱۵-۲- فعال کننده‌ی آنزیمی	۱۸
۱-۱۵-۳- اصول کلی واکنش‌های آنزیمی	۱۸
۱-۱۵-۴- سد انرژی	۱۹
۱-۱۵-۵- نحوه‌ی عمل آنزیم‌ها	۲۰

- ۱-۱۵-۶- جایگاه کاتالیز ۲۱
- ۱-۱۵-۷- سینتیک آنزیمی ۲۳
- ۱-۱۵-۸- رابطه‌ی میکائیلیس و متتون ۲۷
- ۱-۱۵-۹- کاربرد آنزیم‌ها در شیمی تجزیه ۲۹
- ۱-۱۵-۱۰- تثبیت آنزیم‌ها بر روی الکتروود ۳۰
- ۱-۱۵-۱۱- روش‌های تثبیت آنزیم ۳۲
- ۱-۱۵-۱۱-۱- جذب سطحی ۳۲
- ۱-۱۵-۱۱-۲- پیوند کووالانسی (اتصال به حامی) ۳۲
- ۱-۱۵-۱۱-۳- روش اتصال عرضی (کراس لینک) ۳۳
- ۱-۱۵-۱۱-۴- روش تله اندازی (اینتریپمنت) ۳۳
- ۱-۱۵-۱۱-۴-۱- میکرو اینکپسولیشن ۳۳
- ۱-۱۵-۱۲- کیتوسان ۳۵
- ۱-۱۵-۱۳- کلیاتی درباره‌ی هیدروژن پراکسید ۳۶
- ۱-۱۵-۱۴- کلیاتی درباره‌ی هیدرازین و مشتقات آن ۳۶
- ۱-۱۵-۱۵- کلیاتی درباره‌ی هیدرالازین ۳۷
- ۱-۱۶- اهداف پروژه‌ی پژوهشی حاضر ۳۷

فصل دوم:

مواد و روش‌ها

- ۲-۱- مواد شیمیایی ۳۸
- ۲-۲- وسایل و تجهیزات ۳۸
- ۲-۳- الکتروودها ۳۹
- ۲-۴- روش ساخت الکتروود کربن سرامیک ۳۹
- ۲-۵- الکترولیت‌ها ۴۰
- ۲-۶- تهیه‌ی الکتروود اصلاح شده ۴۰

- ۷-۲- تهیهی الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با SnHCF به روش الکتروشیمیائی ۴۰
- ۸-۲- تهیهی الکتروود آنزیمی به روش شیمیائی ۴۱
- ۹-۲- تهیهی الکتروود آنزیمی به روش الکتروشیمیائی ۴۱

فصل سوم:

نتایج و بحث

- ۱-۳- مطالعهی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با فیلم نازک قلع هگزا سیانوفرات (SnHCF) ۴۳
- ۱-۱-۳- مقدمه ۴۳
- ۲-۱-۳- تهیه الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با فیلم نازک SnHCF ۴۴
- ۳-۱-۳- تهیهی قلع هگزا سیانو فرات در سطح الکتروود کربن سرامیک ۴۵
- ۴-۱-۳- مطالعهی رفتار الکتروشیمیائی الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با قلع هگزا سیانو فرات به روش ولتامتری چرخه‌ای ۴۸
- ۵-۱-۳- تاثیر pH روی جریان پیک ۵۲
- ۶-۱-۳- تأثیر کاتیون الکتروولیت حامل ۵۳
- ۷-۱-۳- تأثیر غلظت الکتروولیت حامل ۵۵
- ۸-۱-۳- سرعت انتقال بار در درون فیلم ۵۸
- ۸-۱-۳- فرآیندهای الکتروشیمیایی دماغه‌ها ۶۰
- ۱۰-۱-۳- پایداری الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با فیلم SnHCF ۶۱
- ۲-۳- مطالعه رفتار الکتروکاتالیتیکی SnHCF/CC ۶۳
- ۱-۲-۳- الکتروکاتالیز و اندازه‌گیری هیدروژن پراکسید ۶۳
- ۱-۱-۲-۳- احیا الکتروکاتالیتیکی H_2O_2 در سطح الکتروود اصلاح شده با SnHCF ۶۳

- ۶۴..... H_2O_2 تاثیر pH بر روی فرآیند الکتروکاتالیتیکی
- ۶۵..... اثر غلظت هیدروژن پراکسید بر ارتفاع دماغه‌ی ولتاموگرام چرخه‌ای
- ۶۶..... نمودارهای تافل برای فرآیند الکتروکاتالیز احیاء هیدروژن پراکسید
- ۶۷..... تاثیر سرعت روبش پتانسیل بر پتانسیل دماغه‌ی ولتاموگرام چرخه‌ای
- ۷۰..... بررسی‌های مبتنی بر کرنوآمپرومتری
- ۷۳..... اندازه‌گیری آمپرومتری H_2O_2 در سطح الکتروود اصلاح شده با SnHCF
- ۷۶..... تاثیر مزاحم‌های الکترواکتیو بر روی پاسخ سنسور
- ۷۸..... مطالعه اکسایش الکتروکاتالیستی فنیل‌هیدرازین بر روی الکتروود کربن‌سرامیک اصلاح شده با SnHCF
- ۷۹..... مطالعه به روش ولتامتری چرخه‌ای
- ۷۹..... رفتار ولتامتری چرخه‌ای فنیل‌هیدرازین بر روی الکتروود SnHCF/CC
- ۸۰..... تاثیر pH بر اکسایش الکتروکاتالیزی فنیل‌هیدرازین
- ۸۱..... تاثیر غلظت فنیل‌هیدرازین بر ولتامتری چرخه‌ای
- ۸۲..... تاثیر سرعت روبش پتانسیل بر ولتاموگرام چرخه‌ای اکسایش الکتروکاتالیستی فنیل‌هیدرازین
- ۸۵..... نمودار تافل برای فرآیند الکتروکاتالیزی اکسایش فنیل‌هیدرازین
- ۸۷..... آمپرومتری هیدرودینامیکی الکتروود اصلاح شده SnHCF/CC نسبت به اکسایش فنیل‌هیدرازین
- ۸۸..... مطالعه‌ی ولتامتری چرخه‌ای هیدرالازین
- ۸۸..... رفتار ولتامتری چرخه‌ای هیدرالازین بر روی الکتروود SnHCF /CC
- ۸۹..... اندازه‌گیری هیدرالازین در نمونه قرص به روش آمپرومتری
- ۹۱..... بی‌حرکت‌سازی آنزیم‌ها
- ۹۳..... بررسی‌های کرنوآمپرومتری هیدرودینامیک الکتروود آنزیمی اصلاح شده‌ی SnHCF به روش شیمیایی

۳-۴-۳- بررسی‌های کرنوآمپرومتری هیدرودینامیک الکتروود اصلاح شده‌ی آنزیمی به روش تثبیت

الکتروشیمیائی..... ۹۳

نتیجه‌گیری و پیشنهادات ۹۶

منابع..... ۹۷

فهرست جداول

صفحه

عنوان

- ۱-۱- تقسیم بندی حامی های به کار رفته در تثبیت آنزیم..... ۳۱
- ۱-۳- مشخصات سینتیکی الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با SnHCF..... ۵۹
- ۲-۳- مقادیر بازیابی..... ۹۰

- ۱-۱- نمایش شبکه‌ی سیلسیم اکسید (ژل) به صورت دو بعدی..... ۵
- ۲-۱- ساختار شبکه‌ی پلیمری محصول به دست آمده از فرآیند سل-ژل..... ۶
- ۳-۱- طرح کلی از شرایط و محصولات مختلف فرآیند سل-ژل..... ۸
- ۴-۱- استخراج حوزه‌های منفذدار از یک ژل..... ۸
- ۵-۱- الکتروود کربن سرامیک..... ۱۲
- ۶-۱- جایگاه قالب مانند برای جایگزینی مولکول سوبسترا..... ۲۲
- ۷-۱- فرضیه‌ی کوشلاند یا قالب القاء شده..... ۲۳
- ۸-۱- منحنی تغییرات سرعت واکنش بر حسب درجه‌ی حرارت..... ۲۴
- ۹-۱- منحنی حاصل از رابطه‌ی میکائلیس و متون..... ۲۸
- ۱۰-۱- شماتیک روش‌های تثبیت..... ۳۴
- ۱-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای متوالی بر روی الکتروود کربن سرامیک دوپه شده با قلع..... ۴۶
- ۲-۳- تصویر SEM از سطح الکتروود..... ۴۸
- ۳-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود کربن سرامیک اصلاح نشده و اصلاح شده..... ۴۹
- ۴-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود کربن سرامیک اصلاح شده با SnHCF در سرعت‌های روبش مختلف..... ۵۰
- ۵-۳- نمودار جریان‌های دماغه نسبت به سرعت روبش..... ۵۱
- ۶-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود کربن سرامیک در pH های مختلف..... ۵۳
- ۷-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود کربن سرامیک در الکتروولیت‌های مختلف..... ۵۴
- ۸-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود کربن سرامیک در غلظت‌های مختلف الکتروولیت حامل..... ۵۷
- ۹-۳- تغییرات قدر مطلق جریان‌های دماغه‌ی آندی و کاتدی..... ۵۸
- ۱۰-۳- منحنی E_p در مقابل $\log v$ ۶۰
- ۱۱-۳- بررسی پایداری الکتروود..... ۶۲
- ۱۲-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود در حضور و عدم حضور هیدروژن پراکسید..... ۶۴
- ۱۳-۳- پاسخ ولتامتری الکتروود اصلاح شده به هیدروژن پراکسید در pH های مختلف..... ۶۵

عنوان	صفحه
۱۴-۳- ولتاموگرام الکتروود اصلاح شده در حضور غلظت فزاینده‌ی هیدروژن پر اکسید.....	۶۶
۱۵-۳- نمودار تافل	۶۷
۱۶-۳- وابستگی پتانسیل دماغه به $\text{Log}v$	۶۸
۱۷-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده در سرعت‌های روبش مختلف	۶۹
۱۸-۳- کرنوآمپروگرام به دست آمده در غیاب و حضور هیدروژن پر اکسید	۷۱
۱۹-۳- وابستگی جریان نسبت به معکوس مجذور زمان برای غلظت‌های مختلف هیدروژن پر اکسید.....	۷۳
۲۰-۳- ولتاموگرام‌های هیدروودینامیکی در حضور و عدم حضور هیدروژن پر اکسید	۷۴
۲۱-۳- پاسخ آمپرومتری الکتروود کربن سرامیک تحت شرایط هم زدن مداوم.....	۷۵
۲۲-۳- پاسخ آمپرومتری الکتروود کربن سرامیک در حضور و عدم حضور مزاحم‌های الکترواکتیو.....	۷۷
۲۳-۳- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود در حضور و عدم حضور فنیل هیدرازین	۸۰
۲۴-۳- تاثیر pH بر جریان‌های پیک ولتاموگرام	۸۱
۲۵-۳- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود در حضور غلظت فزاینده‌ی فنیل هیدرازین	۸۲
۲۶-۳- ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروود در سرعت‌های روبش مختلف	۸۴
۲۷-۳- تغییرات پتانسیل دماغه‌ی آندی بر حسب $\text{Log} v$	۸۶
۲۸-۳- نمودار کرنوآمپروگرام الکتروود اصلاح شده در غلظت‌های مختلف فنیل هیدرازین	۸۷
۲۹-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود در حضور و عدم حضور هیدرالازین	۸۹
۳۰-۳- آمپرومتری الکتروود اصلاح شده برای هیدرالازین و هیدرالازین استاندارد	۹۰
۳۱-۳- ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود آنزیمی.....	۹۲
۳۲-۳- کرنوآمپروگرام الکتروود آنزیمی تهیه شده به روش شیمیائی.....	۹۳
۳۳-۳- کرنوآمپروگرام الکتروود آنزیمی تهیه شده به روش الکتروشیمیائی.....	۹۵

۱-۱- مقدمه

امروزه اکثر سنسورهای شیمیایی که مورد استفاده‌ی محققین قرار می‌گیرند مدیون انعطاف پذیری و سازگاری روش‌های الکتروشیمی با شیمی سل-ژل می‌باشند. تحقیقات بنیادی و اساسی که در تلفیق این دو زمینه انجام گرفته است منجر به تولید یک سری از مواد جدید و کاربردهای تازه برای آنها شده است.

در سال‌های اخیر، تهیه و بکارگیری الکترودهای اصلاح شده به خصوص با روش سل-ژل به منظور افزایش حساسیت، تکرارپذیری و تجدیدپذیری در الکتروشیمی تجزیه‌ای مورد توجه الکتروشیمیست‌ها واقع شده است. روش‌های مرسوم برای تهیه‌ی الکترودهای اصلاح شده بر مبنای سل-ژل عمدتاً قرار دادن گونه‌های الکترو فعال به درون بافت سل-ژل با استفاده از تکنیک‌های مختلف است. در این میان محدودیت‌های متعددی مانند پایداری ترکیب مورد نظر در شرایط آزمایش، واکنش شیمیایی گونه‌ی الکترو فعال با مواد دیگر سازنده‌ی الکترودها، ضریب انتشار نامناسب برای ترکیب مورد نظر در رسیدن به سطح الکترودها و وارد شدن در واکنش مبادله‌ی الکترون و بالاخره مناسب نبودن میزان سطح الکترودها به منظور افزایش جریان و به تبع آن کاهش میزان سیگنال به نویز (S/N) باعث شده است که روش‌های متفاوتی برای محدودیت‌های فوق انجام گیرد. در این کار تحقیقاتی نیز سعی شده است که با تهیه و ساخت الکترودهای مبتنی بر سل-ژل مشکلات مذکور تا حدی مرتفع گردد.

۱-۲- لزوم اصلاح سطوح الکترودی

در حین انجام و مطالعه‌ی بسیاری از واکنش‌ها روی سطح الکترودهای بی‌اثر، واکنش‌گرهای مورد مطالعه ممکن است بر روی الکترودها جذب سطحی شوند و یا بر روی آن رسوب کنند که استفاده‌ی مجدد از آن مستلزم تمیز نمودن سطح الکترودها می‌باشد.

در این مورد الکترودهای کربنی برای بسیاری از زوج ردوکس‌هایی که بر روی سایر الکترودها رفتار برگشت پذیر دارند انتقال الکترون کندی نشان می‌دهند که نیاز به ولتاژ اضافی^۱ را موجب می‌گردد. لذا اصلاح سطوح الکترودها نارسایی‌هایی را که به واسطه‌ی آلودگی اتفاق می‌افتد تا حدودی بر طرف کرده و نیز موجب افزایش سرعت فرآیند انتقال بار (الکتروکاتالیز) می‌شود.

۳-۱- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی^۲

الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی با قرار دادن یک معرف جدید بر سطح الکترود، به منظور استفاده از خواص و رفتار آن معرف حاصل می‌گردد که نتیجه آن بالا رفتن انتخابگری و حساسیت می‌باشد. در یک دسته‌بندی کلی معرف‌های اصلاح گر را به دو دسته‌ی آلی و معدنی تقسیم می‌نمایند.

۴-۱- معرف‌های اصلاح کننده‌ی معدنی

تاکون ترکیبات معدنی مانند زئولیت‌ها [۱]، خاک‌های رس [۲]، اکسیدهای فلزی [۳] و ذرات فلزی واسطه [۴] و ترکیبات خانواده‌ی آبی پروس مانند هگزا سیانو فرات‌ها و پنتاسیانو نیتروزیل فرات‌های فلزات واسطه برای اصلاح سطوح الکترودی استفاده شده است.

۵-۱- معرف‌های اصلاح کننده‌ی آلی

این معرف‌ها به صورت تک لایه و یا چند لایه می‌باشند. الکترودهای اصلاح شده‌ی تک لایه نسبت به چند لایه از پایداری کمتری برخوردارند [۶-۵]. لایه‌های پلیمری را می‌توان در سه گروه زیر قرار داد: پلیمرهای ردوکس [۷]، پلیمرهای مبادله کننده یون و پلیمرهای هادی [۸].

۶-۱- انواع روش‌های اصلاح الکترودها

روش‌های متفاوتی جهت تثبیت اصلاح کننده‌ها بر سطح الکترودها وجود دارد که مهم‌ترین آنها عبارتند از:

جذب شیمیایی [۹-۱۰]، تشکیل پیوند کووالانس [۱۱-۱۳]، الکترودهای پوشیده شده با فیلم نازک پلیمری [۱۴-۱۵] و تشکیل لایه‌های ناهمگن [۱۶-۱۷]. همچنین می‌توان با استفاده از خمیر کربن و سل-ژل سطح الکترود را اصلاح کرد.

1- Overvoltage

2- Chemically modified electrode (CME)

۱-۶-۱- خمیر کربن

در این نوع الکترودها ترکیب مورد نظر همراه پودر گرافیت و انواع ترکیبات آلی غیر محلول در آب مانند پارافین یا روغن نجول مخلوط کرده و در یک لوله شیشه‌ای یا پلاستیکی پر می‌کنند [۱۸].

۱-۶-۲- الکترودهای سل-ژل

اصلاح سطح در این نوع الکترودها می‌تواند به صورت نشانیدن فیلم اصلاح‌گر بر سطح الکترودها [۱۹]، قرار دادن انواع اصلاح‌کننده‌ها به صورت پودر در ساختارسل-ژل [۲۰-۲۱] یا ترکیبات فلزی که ممکن است به صورت پودر باشد [۲۲-۲۳] و انواع ترکیبات آلی [۲۴-۲۶] باشد.

۱-۷- سل-ژل

اصطلاح سل-ژل برای تشریح یک گروه گسترده از فرآیندهایی که در آنها ژل‌ها از سوسپانسیون کلوئیدی یا سل‌ها تهیه می‌شود، به کار برده می‌شود. واکنش‌های سل-ژل یکی از فرآیندهایی است که سال‌های گذشته در زمینه تهیه شیشه و سرامیک کاربرد فوق‌العاده‌ای داشته است. از طریق این واکنش‌ها می‌توان به تهیه شبکه‌های معدنی متنوعی از پیش معرف‌های منومر سلیکون و یا آلکوکسید فلزات اقدام نمود [۲۷-۲۸]. این فرآیند در اواخر سال ۱۸۰۰ میلادی کشف شده و از سال ۱۹۳۰ به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته است اما تنها از سال ۱۹۷۰ یعنی از وقتی که ژل‌های معدنی تک پارچه در دمای پائین تهیه گردیده و بدون استفاده از فرآیند ذوب و دمای بالا به فرم شیشه درآمدند، مجدداً مورد توجه دانشمندان قرار گرفته است. از طریق این فرآیند می‌توان مواد اکسیدی معدنی با خواص مطلوب از قبیل سختی، شفافیت نوری، پایداری شیمیایی مناسب، درجه تخلخل و مقاومت دلخواه در برابر حرارت را در دمای اتاق تهیه کرد، در حالی که برای تهیه شیشه‌های معدنی معمولی دماهای ذوب خیلی بالا مورد نیاز است [۲۹].

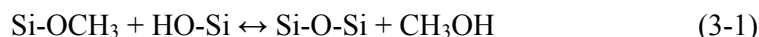
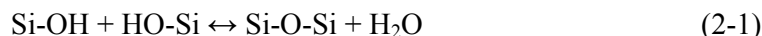
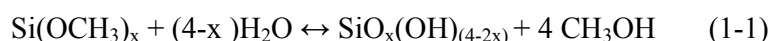
در تهیه سل-ژل از پیش معرف‌هایی که شامل یک فلز یا شبه فلز پوشیده با لیگاندهای فعال است استفاده می‌شود که پرکاربردترین آنها الکوکسیدهای فلزی شامل تترا متوکسی سیلان^۱ (TMOS) و تترا اتوکسی سیلان^۲ (TEOS) و تری متوکسی سیلان^۳ (TMOHS) می‌باشد و از آلکوکسیدهای دیگر آلومینات، تیتانیات و بورات اغلب به صورت مخلوط استفاده می‌شود.

1- Tetra Methoxy Silane
2- Tetra Ethoxy Silane
3- Tree Methoxy Silane

نگهداری ذره‌های معدنی به خصوص ماتریکس‌های سیلیکاتی مزایای فراوانی از قبیل توانایی تشکیل باندهای Si-C، پایداری و مقاومت در برابر اکسیژن هوا، آماس خیلی جزئی و قابل صرف‌نظر در محلول‌های آبی و ناآبی، بی‌تاثیر بودن از نظر شیمیائی و حرارتی و غیره را نسبت به پلی‌مرهای آلی از خود نشان می‌دهند. البته ماتریکس‌های سیلیکاتی دارای معایبی از قبیل هیدرولیز در pH های خیلی بالا، شکنندگی، دمای ژله شوندگی بالا، ظرفیت مبادله کاتیونی بالا و غیره هستند. نوع انتقالات الکترونی سیلیکات‌ها با اکسیدهای فلز متفاوت است زیرا در انتقالات یاد شده فقط حالت چهار ظرفیتی سیلیکون تعیین کننده است. از طرفی به دلیل اینکه سیلیس موجود در سیلیکون در حالت چهار ظرفیتی است به هیچ وجه وارد واکنش‌های احیائی نمی‌شود. الکتروفعال نبودن سیلیکات‌ها آنها را تبدیل به یک نگهدارنده بی اثر عالی می‌کند که برای گروه‌های عاملی متغیر و گونه‌ای ردوکس به عنوان نگهدارنده‌ی مناسب می‌باشد که به حمایت شبکه از مزاحمت الکتروشیمی جلوگیری می‌کنند. بنابراین می‌توان برای نشان دادن اثر الکتروشیمیائی آلی سیلیکات‌ها، گروه‌های ردوکس به این ترکیب اضافه نمود، که در طول چند سال اخیر بیشتر فعالیت به سوی ترکیبات ردوکس و اصلاح گره‌های شیمیائی دیگر در داخل سیلیکات به عنوان ماتریکس است.

۱-۸- تکنولوژی سل-ژل

تولید سل-ژل شامل تشکیل مواد شیشه مانند یا مواد سرامیکی با هیدرولیز و تراکم مناسب آلکوکسید فلزات است. برای تهیه‌ی مواد سیلیکاتی، TMOS یکی از بهترین آلکوکسیدهاست که با هیدرولیز و تراکم شدن به سیلیکات تبدیل می‌شود.

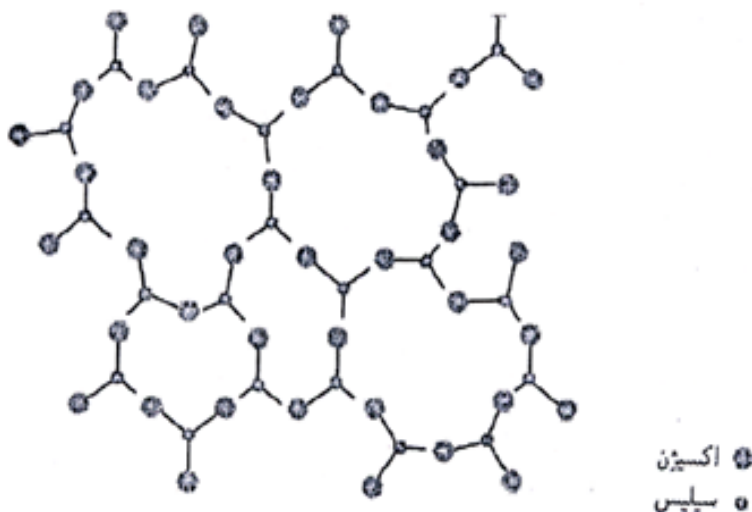


واکنش (۱-۱) مرحله هیدرولیز تشکیل سل را نشان می‌دهد. در مرحله‌ی واکنش آب با آلکوکسید فلز، گروه‌های هیدروکسیل جانشین گروه آلکوکسید می‌شوند. این جانشینی می‌تواند به صورت کامل و یا جزئی صورت گیرد، هیدرولیز باعث ایجاد ذرات کلئیدی معلق (به ابعاد ۱ تا ۱۰۰۰ نانومتر) در

محللول می‌شود که اصطلاحاً سل نامیده می‌شود. هیدرولیز یک واکنش خود بخودی بوده و عواملی همچون بار فلز، اندازه گروه آلکوکسی، دما، اسیدیته‌ی محلول، pH و مقدار آب بر سرعت هیدرولیز تاثیر می‌گذارند [۳۰-۳۲].

در $\text{pH} = 7$ ثابت سرعت هیدرولیز به حداقل مقدار خود می‌رسد و با افزایش یا کاهش اسیدیته محلول، سرعت هیدرولیز نیز افزایش می‌یابد. بنابراین برای تسریع در هیدرولیز از اسید یا باز به عنوان کاتالیزور استفاده می‌شود.

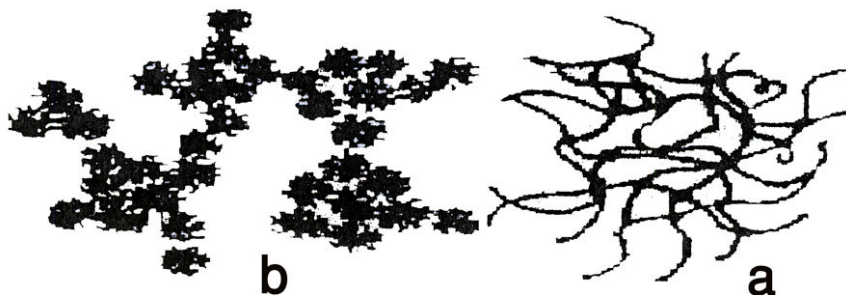
در مرحله‌ی تراکم گونه‌های هیدرولیز شده با یکدیگر و یا با گروه‌های هیدرولیز شده واکنش داده و پل‌های Si-O-Si تشکیل می‌شود. این پل‌ها با از دست دادن آب و الكل به ترتیب واکنش‌های (۱-۱) و (۳-۱) را موجب می‌شوند. ادامه‌ی این واکنش‌ها یک شبکه‌ی پلیمری ایجاد می‌نماید، که به علت وجود آب و حلال در داخل شبکه، اصطلاحاً آن را ژل خیس می‌نامند. در شکل (۱-۱) تصویر دو بعدی از شبکه‌ی سیلیسیم اکسید با پل‌های Si-O-Si نشان داده شده است. در صورت استفاده از دو یا چند آلکوکسید فلزی، در شبکه پلیمرهای M-O-M بوجود خواهد آمد (مثلاً Zr-O-Ti) [۳۳-۳۴].



شکل (۱-۱) نمایش شبکه‌ی سیلیسیم اکسید (ژل) به صورت دو بعدی

در مرحله‌ی تراکم عواملی همچون نسبت مولی آب به آلکوکسید فلز (r) و نوع کاتالیزور بر ساختار و سرعت تشکیل شبکه‌ی پلیمری تاثیر می‌گذارند. زمان تشکیل ژل در $r=4$ حداقل و در نسبت‌های بزرگتر و کوچکتر از ۴ طولانی‌تر خواهد بود. از نظر پلیمری شدن کاهش میزان آب باعث پیشرفت

پلیمریزاسیون به صورت خطی (تراکم با حذف آب) می‌شود و نیز افزایش میزان آب (افزایش r) موجب تشکیل پلیمرهائی با تعداد انشعابات جانبی بیشتر و شاخه دار (تراکم با حذف الکل) می‌گردد. یکی دیگر از عوامل موثر بر ساختار شبکه‌ی پلیمری، نوع کاتالیزور (اسید یا باز) مورد استفاده در فرآیند سل-ژل است. در محیط اسیدی شرایط برای پلیمر شدن خطی مهیا بوده و همانند حالت کم آب ژل نرم بدست می‌آید، اما در محیط بازی تشکیل شاخه‌های پلیمری جانبی ارجح بوده و ساختار متخلخل و خشن‌تر حاصل می‌شود. چگونگی تاثیر نوع کاتالیزور بر ساختار شبکه پلیمری در شکل (۲-۱) آمده است [۳۵].



شکل (۲-۱) ساختار شبکه‌ی پلیمری محصول بدست آمده از فرآیند سل-ژل (a) کاتالیزور اسیدی، (b) کاتالیزور بازی

علاوه بر موارد ذکر شده انتخاب نوع حلال نیز در فرآیند سل-ژل مهم است. حلال با توجه به نوع منومری که استفاده می‌کنند انتخاب می‌شود، مثلاً اگر از $MTMOS^1$ به عنوان منومر استفاده کنند حلال متانول و اگر از $TEOS^2$ استفاده شود حلال اتانول انتخاب می‌شود.

طول مدت خشک شدن و رطوبت محیطی که در آن خشک می‌شود نیز در پایداری فیلم حاصل از سل-ژل می‌تواند بسیار موثر باشد. هر چه زمان تشکیل ژل زیاد باشد فیلم پایدارتر خواهد بود. ژله شدن و تبخیر حلال، در طول تشکیل و خشک شدن سل-ژل هم‌زمان رخ می‌دهد و نیز مقدار سیلانول‌ها و گروه‌های آلکوکسیدی واکنش نداده، باقی می‌مانند. مقدار پیش ماده واکنش نداده و پایداری ذاتی فیلم سیلیکاتی به زمان خشک شدن و شرایط (رطوبت) وابسته است [۳۶].

۹-۱- انواع سل-ژل بر پایه‌ی حالت فیزیکی فرم جامد آن

1- Methyl Trimethoxy Silane
2-Tetra Ethoxy Silane

شکل (۳-۱) طرح کلی از شرایط و محصولات مختلف فرایند سل-ژل را نشان می‌دهد.

۱- آئروژل^۱

خشک کردن یک ژل و تبخیر حلال با جریان هوای CO₂ فوق بحرانی (سیالی در دما و فشار ابر بحرانی است) می‌باشد. در محصول به دست آمده هیچ انقباضی صورت نمی‌گیرد، این محصول را اصطلاحاً آئروژل گویند. در آئروژل‌ها حدود ۹۵٪ از حجم به صورت حفره و متخلخل بوده و این امر موجب می‌شود که آئروژل‌ها از نظر عبور نور شفاف بوده و رسائی گرمائی بسیار پائینی داشته باشند که در ساخت عایق‌های گرمائی قسمت کنترل موشک برای حفاظت گرمائی استفاده می‌شود (شکل ۱-۴-۱a).

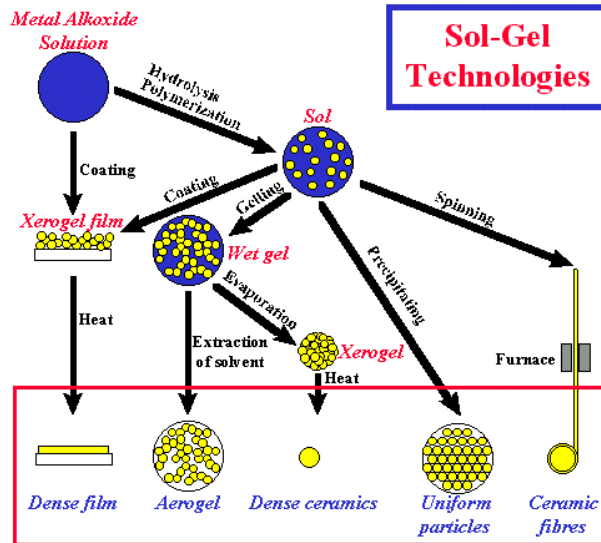
۲- آمبیژل^۲

از خشک کردن یک ژل در محیطی از آلکان حاصل می‌شود و تقریباً مشابه آئروژل است ولی دارای خلل و فرج اندک است و فشار موئینگی کمی دارد (شکل ۱-۴-۱b).

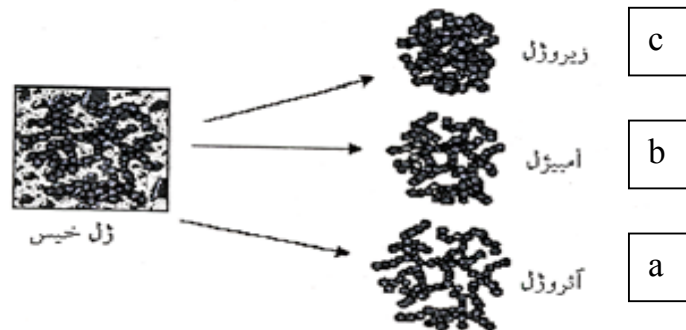
۳- زیروژل‌ها^۳

زیروژل‌ها در اثر خشک کردن طبیعی سل-ژل با هوای محیط حاصل می‌شود، گاهی اوقات خروج حلال با متلاشی شدن شبکه همراه است. اندازه‌ی حفرات آنها در حدود ۲۰ آنگسترم است. در ابتدا میزان خشک شدن سریع بوده و منجر به افزایش پلیمریزاسیون می‌شود که می‌توان با افزایش مواد شیمیائی خشک کننده مانند فرم آمید خشک کردن را بهبود بخشید. در شرایط و دمای متعارف تبخیر حلال باعث انقباض شدید ژل شده و محصول فشرده‌ای ایجاد می‌شود. (شکل ۱-۴-۱c).

1-Airogel
2-Ambigel
3- Xerogel



شکل (۳-۱) طرح کلی از شرایط و محصولات مختلف فرآیند سل-ژل



شکل (۴-۱) استخراج حوزه‌های منفذدار از یک ژل مرطوب را نشان می‌دهد که یک جامد خشک با تخلخل متفاوت را ایجاد می‌کند.

۴- سنوژل‌ها^۱

در اثر خشک کردن سل-ژل در اتوکلاو^۲ تحت امواج ماورای صوت بدست می‌آید [۳۷].

1- Senogel
2- Autoclave