



دانشکده‌ی علوم
گروه آموزشی شیمی کاربردی

پایان‌نامه برای دریافت درجه‌ی کارشناسی ارشد
در رشته‌ی شیمی گرایش شیمی تجزیه

عنوان:

**طراحی، ساخت و مشخصه‌یابی الکترودهای قالب زنی شده با استفاده از
روش سل-ژل**

استاد راهنما:

دکترماندانا امیری

استاد مشاور:

دکتر سعید لطیفی نوید

پژوهشگر:

حامد جعفری

دی ۱۳۹۶

نام خانوادگی دانشجو: جعفری		نام: حامد	
عنوان پایان‌نامه: طراحی، ساخت و مشخصه‌یابی الکترودهای قالب‌زنی شده با استفاده از روش سل-ژل			
استاد راهنما: دکتر ماندانا امیری			
استاد مشاور: دکتر سعید لطیفی نوید			
مقطع تحصیلی: کارشناسی ارشد		رشته: شیمی کاربردی	
گرایش: شیمی تجزیه		دانشگاه: محقق اردبیلی	
دانشکده: علوم پایه		تاریخ دفاع: ۱۳۹۶/۱۰/۹	
		تعداد صفحات: ۸۳	
چکیده:			
<p>در این پژوهش، از روش سل-ژل برای ایجاد فیلم نازک قالب‌زنی بر روی سطح زیرلایه طلا به منظور ساخت حسگر قالب‌زنی استفاده شد. محلول سل-ژل با استفاده از پیش‌ماده‌های تترااتوکسی سیلان و تری مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان در شرایط کاتالیز اسیدی با موفقیت تهیه شد. سوسپانسیونی از محلول سل-ژل و باکتری ای-کولای به عنوان قالب تهیه و برای ایجاد فیلم نازک قالب‌زنی بر روی زیرلایه طلا از طریق روش غوطه‌ورسازی مورد استفاده قرار گرفت. پارامترهای موثر بر روی کیفیت و ضخامت فیلم ایجاد شده بر روی زیرلایه طلا از قبیل غلظت پیش‌ماده‌ها، نوع پیش‌ماده‌ها، شرایط کاتالیز، سرعت و زمان غوطه‌ورسازی با هدف ساخت حسگری مطلوب که بتواند آنالیت هدف را با موفقیت به دام اندازد و رها کند مورد مطالعه قرار گرفت. مشخصه‌یابی حسگر ایجاد شده از طریق روش‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، اسپکتروسکوپی پراش اشعه X و اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی انجام شد. توانایی کاربردی حسگر ساخته شده در به دام‌اندازی و رهاسازی باکتری ای-کولای با روش اندازه‌گیری اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی موفقیت‌آمیز بود.</p>			
کلید واژه‌ها:			
باکتری ای-کولای، پوشش‌دهی با روش غوطه‌ورسازی، حسگر الکتروشیمیایی، سل-ژل، روش قالب‌زنی			

فصل اول: مقدمه

۱-۱- حسگرهای الکتروشیمیایی	۲
۲-۱- ضرورت اصلاح الکترودها	۲
۳-۱- الکترودهای اصلاح شده	۳
۴-۱- روش‌های تهیه‌ی انواع مختلف الکترودهای اصلاح شده	۴
۱-۴-۱ اصلاح شیمیایی	۴
۲-۴-۱ جذب سطحی	۴
۳-۴-۱ جذب سطحی الکتریکی	۴
۴-۴-۱ پلاسما	۵
۵-۴-۱ یک رویکرد جدید اصلاح الکترودها	۶
۵-۱- روش سل-ژل	۷
۱-۵-۱ تاریخچه	۷
۲-۵-۱ فرایند سل-ژل	۸
۳-۵-۱ مراحل فرایند سل-ژل	۹
۱-۳-۵-۱ هیدرولیز	۹
۲-۳-۵-۱ تراکم	۱۰
۴-۵-۱ پارامترهای موثر بر روی فرایند سل-ژل	۱۱
۱-۴-۵-۱ پیش‌ماده‌ها	۱۲

- ۱۲ ۱-۴-۵-۲- کاتالیزور (pH)
- ۱۳ ۱-۴-۵-۳- نسبت گروه الکوکسو به آب (Rw)
- ۱۳ ۱-۴-۵-۴- حلال
- ۱۴ ۱-۴-۵-۵- الکترولیت‌ها
- ۱۴ ۱-۵-۵-۵- کاربردهای مواد سل-ژل
- ۱۵ ۱-۶-۶-۶- روش‌های قالب‌زنی
- ۱۵ ۱-۶-۶-۱- تاریخچه قالب‌زنی مولکولی
- ۱۶ ۱-۶-۶-۲- اصول و مزایای قالب‌زنی مولکولی
- ۱۷ ۱-۶-۶-۳- مسیرهای سنتز و خواص مواد: جنبه‌های کلی
- ۱۷ ۱-۶-۶-۴- روش‌های تهیه پلیمرهای قالب‌زنی شده مولکولی
- ۱۷ ۱-۶-۶-۱- روش کوالانسی
- ۱۸ ۱-۶-۶-۲- روش غیرکوالانسی
- ۱۸ ۱-۶-۶-۵- استفاده از پلیمرهای قالب‌زنی شده مولکولی در تهیه نمونه
- ۱۹ ۱-۶-۶-۶- قالب‌زنی با استفاده از مواد معدنی
- ۱۹ ۱-۶-۶-۷- کاربردهای مختصری از روش‌های قالب‌زنی مولکولی
- ۲۰ ۱-۷-۷-۷- پاتوژن
- ۲۰ ۱-۷-۷-۱- لزوم و روش‌های اندازه‌گیری باکتری‌ها

فصل دوم: پیشینه‌ی پژوهش

- ۲۳ ۲-۱-۱- تحقیقات انجام شده برای الکترودهای اصلاح شده به روش سل-ژل
- ۲۶ ۲-۲-۲- الکترودهای اصلاح شده به روش قالب‌زنی مولکولی به عنوان حسگرهای الکتروشیمیایی
- ۲۹ ۲-۳-۲- الکترودهای اصلاح شده با استفاده از پلیمرهای قالب‌زنی مولکولی با روش سل-ژل
- ۳۱ ۲-۴-۲- تحقیقات انجام شده بر روی باکتری ای-کولای با روش‌های سل-ژل و قالب‌زنی

فصل سوم: بخش تجربی

- ۳-۱- مواد مورد استفاده ۳۶
- ۳-۲- وسایل و دستگاه‌های مورد استفاده ۳۷
- ۳-۳- تهیه‌ی محلول سل-ژل ۳۸
- ۳-۴- تهیه‌ی محلول باکتری ای-کولای ۳۹
- ۳-۵- لایه‌نشانی ۳۹
- ۳-۵-۱- ایجاد حسگر قالب‌زنی شده باکتری ای-کولای بر روی زیرلایه‌ی طلا ۳۹
- ۳-۵-۲- ایجاد حسگر قالب‌زنی نشده بر روی زیرلایه‌ی طلا ۴۰
- ۳-۵-۳- حذف باکتری ای-کولای از سطح حسگر قالب‌زنی شده ۴۰
- ۳-۶- اندازه‌گیری‌های اسپکتروسکوپی امپدانس الکتروشیمیایی ۴۰
- ۳-۶-۱- اصول اولیه امپدانس ۴۰
- ۳-۷- مورفولوژی سطوح الکترودهای قالب‌زنی شده و قالب‌زنی نشده ۴۵
- ۳-۷-۱- توصیف کلی تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی ۴۵

فصل چهارم: نتایج و بحث

- ۴-۱- مشخصه‌یابی لایه‌های طلای قالب‌زنی شده و قالب‌زنی نشده ۴۶
- ۴-۱-۱- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۴۶
- ۴-۱-۲- پراش اشعه X ۴۸
- ۴-۲- تاثیر نوع پیش‌ماده اولیه سل-ژل و میانجی اسیدی و بازی در ساخت الکترودهای قالب‌زنی شده و قالب‌زنی نشده ... ۵۰
- ۴-۲-۱- میانجی بازی برای تهیه‌ی محلول سل-ژل ۵۰
- ۴-۲-۱-۱- ترکیب درصد A ۵۰
- ۴-۲-۱-۲- ترکیب درصد B ۵۱

- ۳-۱-۲-۴- ترکیب درصد C ۵۱
- ۳-۱-۲-۴- ترکیب درصد D ۵۱
- ۲-۲-۴- میانجی اسیدی برای تهیهی محلول سل-ژل ۵۱
- ۱-۲-۲-۴- ترکیب درصد E ۵۱
- ۲-۲-۲-۴- ترکیب درصد F ۵۲
- ۳-۲-۲-۴- ترکیب درصد G ۵۲
- ۴-۲-۲-۴- ترکیب درصد H ۵۳
- Error! Bookmark not defined.** بررسی سازش پذیری ترکیب درصد های مطلوب فوق برای ایجاد فیلم های قالب زنی نشده ۳-۲-۴
- ۴-۲-۴- بررسی سازش پذیری ترکیب درصد های مطلوب فوق با ای-کولای برای ایجاد فیلم های قالب زنی شده ۵۴
- ۵-۲-۴- علت استفاده از تری مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان به عنوان پیش ماده محلول سل-ژل ۵۵
- ۳-۴- تاثیر پارامترهای مختلف بر روی کیفیت فیلم های قالب زنی شده و قالب زنی نشده ۵۵
- ۱-۳-۴- تاثیر غلظت پیش ماده ها بر روی کیفیت و ضخامت فیلم های قالب زنی نشده ۵۵
- ۲-۳-۴- تاثیر سرعت غوطه وری و یا سرعت خروج زیر لایه طلا بر روی کیفیت و ضخامت فیلم های قالب زنی نشده ۵۶
- ۳-۳-۴- تاثیر زمان غوطه وری بر روی کیفیت و ضخامت فیلم های قالب زنی نشده ۵۸
- ۴-۳-۴- تاثیر غلظت پیش ماده های محلول سل-ژل بر روی کیفیت فیلم های قالب زنی شده ۶۱
- ۵-۳-۴- مقایسه فیلم های قالب زنی شده و قالب زنی نشده ۶۳
- ۴-۴- انتخاب مناسب ترین روش حذف باکتری از سطح فیلم قالب زنی شده ۶۵
- ۱-۴-۴- بررسی حذف باکتری با استفاده از اتانول خالص همراه با اولتراسونیک ۶۵
- ۲-۴-۴- بررسی حذف باکتری با استفاده از حرارت و سپس اتانول ۷۰٪ ۶۶
- ۳-۴-۴- بررسی حذف باکتری با استفاده از سورفکتانت سدیم دو دسیل سولفات ۵٪ (C) ۶۷
- ۴-۴-۴- بررسی حذف باکتری با استفاده از سورفکتانت سدیم دو دسیل سولفات ۵٪ (C') ۶۸
- ۵-۴-۴- بررسی حذف باکتری با استفاده از سورفکتانت ستریمونیوم بروماید ۲/۵٪ ۶۸

۶۹	۴-۴-۶- بررسی حذف باکتری با استفاده از بافر پتاسیم دی هیدروژن فسفات ۰/۱ مولار با pH ۷
۶۹	۴-۴-۷- بررسی حذف باکتری با استفاده از سورفکتانت سدیم دو دسیل سولفات ۱٪ همراه با استیک اسید ۵٪
۷۲	۴-۵- مطالعه کاربرد حسگری الکتروود ساخته شده
۷۴	۴-۶- تکرارپذیری
۷۵	۴-۷- محاسبه‌ی مقاومت انتقال بار فیلم‌های قالب‌زنی نشده و قالب‌زنی شده
۷۷	۴-۸- نتیجه‌گیری کلی
۷۷	۴-۹- پیشنهادات
۷۸	فهرست منابع و مأخذ

فهرست جداول

صفحه	عنوان
	جدول ۴-۱: محاسبه‌ی R_{ct} مقاومت انتقال بار (قطر نمودار نایکوئیست) و مدار معادل تمامی نمودارهای نایکوئیست ارائه شده در بخش‌های ۴-۳، ۴-۴ و ۴-۵ برای انواع فیلم‌های قالب‌زنی نشده و قالب‌زنی شده با استفاده از نرم‌افزار ZView
۷۶	

فهرست اشکال

صفحه	عنوان
۳	شکل ۱-۱: عملکرد الکتروود اصلاح شده سطحی. از کاهش O_2 به R_2 جلوگیری شده است.
۹	شکل ۲-۱: (A) کاتالیز اسیدی و اتصال خطی عرضی ضعیف، (B) کاتالیز بازی و خوشه‌های بسیار شاخه‌دار
۱۰	شکل ۳-۱: واکنش هیدرولیز کاتالیز شده‌ی اسیدی
۱۰	شکل ۴-۱: واکنش تراکم کاتالیز شده‌ی اسیدی
۱۱	شکل ۵-۱: واکنش هیدرولیز کاتالیز شده بازی

- شکل ۱-۶: واکنش تراکم کاتالیز شده بازی..... ۱۱
- شکل ۱-۷: وابستگی سرعت‌های نسبی واکنش‌های هیدرولیز و تراکم $Si(OR)_4$ ها به pH ۱۳
- شکل ۱-۸: شمای کلی مکانیسم تهیه و شناسایی روش‌های قالب‌زنی مولکولی..... ۱۶
- شکل ۳-۱: (a) تترااتوکسی سیلان (b) تری مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان..... ۳۸
- شکل ۳-۲: A و B- شیوه اعمال پتانسیل متناوب و پاسخ جریان متناوب یا بالعکس در امپدانس الکتروشیمیایی C- مدار معادل رندلز برای سیستم‌های الکتروشیمیایی ساده، D- نمودار نایکوئیست ایجاد شده از مدار معادل رندلز (C)، E و F- نمودار بد ایجاد شده از مدار معادل رندلز (C)..... ۴۴
- شکل ۴-۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای الکترودهای (A) زیرلایه‌ی طلا (B) الکترودهای فیلم نازک سل-ژل قالب‌زنی نشده و (C) قالب‌زنی شده روی زیرلایه‌ی طلا..... ۴۷
- شکل ۴-۲: الگوی پراش اشعه X فیلم نازک قالب‌زنی نشده بر روی زیرلایه‌ی طلا تهیه شده از تترااتوکسی سیلان و تری مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان به عنوان پیش‌ماده‌های محلول سل-ژل در شرایط کاتالیز اسیدی..... ۴۸
- شکل ۴-۳: الگوی پراش اشعه X: (a) فیلم نازک قالب‌زنی نشده بر روی زیرلایه‌ی طلا تهیه شده از تترااتوکسی سیلان و تری مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان به عنوان پیش‌ماده‌های محلول سل-ژل در شرایط کاتالیز اسیدی و (b) فیلم نازک قالب‌زنی شده بر روی زیرلایه‌ی طلا تهیه شده از تترااتوکسی سیلان و تری مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان به عنوان پیش‌ماده‌های محلول سل-ژل در شرایط کاتالیز اسیدی و باکتری ای-کولای به عنوان قالب..... ۴۹
- شکل ۴-۴: تاثیر حضور آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان در فرایند تهیه‌ی محلول سل-ژل..... ۵۲
- شکل ۴-۵: تصویر میکروسکوپ نوری با قدرت تفکیک ۴۰۰ از سطح فیلم قالب‌زنی نشده ایجاد شده با ترکیب درصد A بر روی زیرلایه‌ی طلا با سرعت غوطه‌ورسازی ۱۵۰ mm/min و زمان ماند در داخل محلول سل به مدت ۶۰ ثانیه..... ۵۳
- شکل ۴-۶: مخلوط ۰/۵ میلی لیتر از ترکیب درصد‌های میانجی بازی مختلف یعنی A، B، C و D با ۳ میلی لیتر از باکتری ای-کولای با غلظت 10^6 CFU/mL که مخلوط حاصل به ترتیب MA، MB، MC و MD نام گرفتند و مخلوط میانجی اسیدی F با غلظت 10^8 CFU/mL از باکتری ای-کولای که MF نام گرفته است..... ۵۴
- شکل ۴-۷: تصاویر SEM فیلم‌های نازک قالب‌زنی نشده بر روی زیرلایه‌ی طلا تهیه شده از (A) تترااتوکسی سیلان و (B) تترااتوکسی سیلان و تری مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان به عنوان پیش‌ماده‌های محلول سل-ژل..... ۵۵

شکل ۴-۸: نمودار نایکوئیست فیلم‌های قالب‌زنی نشده تهیه شده در دو غلظت متفاوت از پیش‌ماده‌ها (C : ۲/۶۰۸ مولار تتراآتوکسی سیلان و ۰/۲۶۱ مولار تری مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان و C'=C/2 : ۱/۳۰۴ مولار تتراآتوکسی سیلان و ۰/۱۳۰ مولار تری مرکاپتو پروپیل تری متوکسی سیلان) با سرعت غوطه‌ورسازی ۱۵۰ mm/min و زمان غوطه‌ورسازی ۶۰ ثانیه در محلول ۵ میلی مولار $\text{Fe(CN)}_6^{-3}/\text{Fe(CN)}_6^{-4}$ و ۰/۱ مولار KCl و محدوده‌ی فرکانس ۱۰۰۰۰۰ Hz - ۰/۱ و پتانسیل ۰/۱۷ ولت. ۵۷

شکل ۴-۹: نمودار نایکوئیست فیلم‌های قالب‌زنی نشده تهیه شده در دو سرعت متفاوت غوطه‌ورسازی (۲۰۰ و ۱۵۰ mm/min) در غلظت C پیش‌ماده‌ها و زمان غوطه‌ورسازی ۶۰ ثانیه در محلول ۵ میلی مولار $\text{Fe(CN)}_6^{-3}/\text{Fe(CN)}_6^{-4}$ و ۰/۱ مولار KCl و محدوده‌ی فرکانس ۱۰۰۰۰۰ Hz - ۰/۱ و پتانسیل ۰/۱۷ ولت. ۵۸

شکل ۴-۱۰: نمودار نایکوئیست فیلم‌های قالب‌زنی نشده تهیه شده در دو زمان غوطه‌ورسازی متفاوت (۳۰ و ۶۰ ثانیه) در غلظت بالای پیش‌ماده‌ها C و سرعت غوطه‌ورسازی ۱۵۰ mm/min در محلول ۵ میلی مولار $\text{Fe(CN)}_6^{-3}/\text{Fe(CN)}_6^{-4}$ و ۰/۱ مولار KCl و محدوده‌ی فرکانس ۱۰۰۰۰۰ Hz - ۰/۱ و پتانسیل ۰/۱۷ ولت. ۶۰

شکل ۴-۱۱: نمودار نایکوئیست فیلم‌های قالب‌زنی نشده تهیه شده در دو زمان غوطه‌ورسازی متفاوت (۳۰ و ۶۰ ثانیه) در غلظت پایین پیش‌ماده‌ها C'=C/2 و سرعت غوطه‌ورسازی ۱۵۰ mm/min در محلول ۵ میلی مولار $\text{Fe(CN)}_6^{-3}/\text{Fe(CN)}_6^{-4}$ و ۰/۱ مولار KCl و محدوده‌ی فرکانس ۱۰۰۰۰۰ Hz - ۰/۱ و پتانسیل ۰/۱۷ ولت. ۶۰

شکل ۴-۱۲: نمودار نایکوئیست فیلم‌های قالب‌زنی شده (C) با غلظت بالا و (C') با غلظت پایین پیش‌ماده‌های سل-ژل و سرعت غوطه‌ورسازی ۱۵۰ mm/min و زمان غوطه‌ورسازی ۶۰ ثانیه و غلظت باکتری ای-کولای 10^8 CFU/mL در محلول ۵ میلی مولار $\text{Fe(CN)}_6^{-3}/\text{Fe(CN)}_6^{-4}$ و ۰/۱ مولار KCl و محدوده‌ی فرکانس ۱۰۰۰۰۰ Hz - ۰/۱ و پتانسیل ۰/۱۷ ولت. ۶۲

شکل ۴-۱۳: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای فیلم قالب‌زنی شده تهیه شده با غلظت بالای پیش‌ماده‌های سل-ژل (C) و سرعت غوطه‌ورسازی ۱۵۰ mm/min و زمان غوطه‌ورسازی ۶۰ ثانیه و غلظت باکتری ای-کولای 10^8 CFU/mL. ۶۲

شکل ۴-۱۴: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای فیلم قالب‌زنی شده تهیه شده با غلظت پایین پیش‌ماده‌های سل-ژل (C') و سرعت غوطه‌ورسازی ۱۵۰ mm/min و زمان غوطه‌ورسازی ۶۰ ثانیه و غلظت باکتری ای-کولای 10^8 CFU/mL. ۶۳

شکل ۴-۱۵: نمودار نایکوئیست فیلم‌های (A) قالب‌زنی نشده، (B) قالب‌زنی شده تهیه شده با غلظت بالای پیش‌ماده‌های سل-ژل (C) و سرعت غوطه‌ورسازی ۱۵۰ mm/min و زمان غوطه‌ورسازی ۶۰ ثانیه و غلظت باکتری ای-کولای 10^8 CFU/mL در

محلول ۵ میلی مولار $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ و ۰/۱ مولار KCl و محدوده‌ی فرکانس $100000 \text{ Hz} - 1000000 \text{ Hz}$ و پتانسیل ۰/۱۷ ولت. ۶۴

شکل ۴-۱۶: نمودار نایکوئیست زیرلایه بدون پوشش طلا در محلول ۵ میلی مولار $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3}/\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$ و ۰/۱ مولار KCl و محدوده‌ی فرکانس $100000 \text{ Hz} - 1000000 \text{ Hz}$ و پتانسیل ۰/۱۷ ولت. ۶۴

شکل ۴-۱۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای فیلم‌های قالب‌زنی شده تهیه شده با غلظت بالای پیش‌ماده‌های سل-ژل (C) و سرعت غوطه‌ورسازی 150 mm/min و زمان غوطه‌ورسازی ۶۰ ثانیه و غلظت باکتری ای-کولای 10^8 CFU/mL (A) قبل از حذف باکتری ای-کولای و (B) بعد از حذف باکتری ای-کولای با استفاده از اتانول خالص همراه با اولتراسونیک. ... ۶۶

شکل ۴-۱۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای فیلم‌های قالب‌زنی شده تهیه شده با سرعت غوطه‌ورسازی 150 mm/min و زمان غوطه‌ورسازی ۶۰ ثانیه و غلظت باکتری ای-کولای 10^8 CFU/mL بعد از حذف باکتری به روش حرارت تحت دمای 120°C درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۸ ساعت و سپس هم‌زدن با سرعت 600 rpm در اتانول ۷۰٪ به مدت ۳۰ دقیقه برای (C) غلظت بالای پیش‌ماده‌ها و (D) غلظت پایین پیش‌ماده‌ها. ۶۷

شکل ۴-۱۹: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای فیلم قالب‌زنی شده تهیه شده با غلظت بالای پیش‌ماده‌های سل-ژل (C) و سرعت غوطه‌ورسازی 150 mm/min و زمان غوطه‌ورسازی ۶۰ ثانیه و غلظت باکتری ای-کولای 10^8 CFU/mL بعد از حذف باکتری ای-کولای با استفاده از سورفکتانت سدیم دو‌دسیل سولفات ۵٪ تحت شرایط هم‌زدن با سرعت 600 rpm به مدت ۱ ساعت. ۶۸

شکل ۴-۲۰: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای فیلم‌های قالب‌زنی شده تهیه شده با غلظت پایین پیش‌ماده‌های سل-ژل (C') و سرعت غوطه‌ورسازی 150 mm/min و زمان غوطه‌ورسازی ۶۰ ثانیه و غلظت باکتری ای-کولای 10^8 CFU/mL پس از حذف باکتری با استفاده از غوطه‌ورسازی در داخل A و A' محلول سورفکتانت سدیم دو‌دسیل سولفات ۵٪ تحت شرایط هم‌زدن با سرعت 500 rpm به مدت ۲۴ ساعت، B و B' محلول سورفکتانت ستریمونیوم بروماید ۲/۵٪ تحت شرایط هم‌زدن با سرعت 500 rpm و کنترل دما بین $24-26^\circ \text{C}$ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت، C محلول بافر پتاسیم دی‌هیدروژن فسفات ۰/۱ مولار با $\text{pH} 7$ تحت شرایط هم‌زدن با سرعت 500 rpm به مدت ۲۴ ساعت و D محلول سدیم دو‌دسیل سولفات ۱٪ استیک اسید ۵٪ تحت شرایط هم‌زدن با سرعت 500 rpm به مدت ۲۴ ساعت. ۷۰

شکل ۴-۲۱: نمودار نایکوئیست فیلم قالب‌زنی شده تهیه شده با غلظت پایین پیش‌ماده‌های محلول سل-ژل (C') و سرعت غوطه‌ورسازی ۱۵۰ mm/min و زمان غوطه‌ورسازی ۶۰ ثانیه و غلظت باکتری ای-کولای 10^8 CFU/mL در محلول ۵ میلی مولار $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ و ۰/۱ مولار KCl و محدوده‌ی فرکانس 100000 Hz - ۰/۱ و پتانسیل ۰/۱۷ ولت (A) قبل از حذف باکتری ای-کولای و (B) بعد از حذف باکتری ای-کولای با استفاده از محلول سورفکتانت ستریومنیوم بروماید ۲/۵٪ تحت شرایط همزدن با سرعت ۵۰۰ rpm و کنترل دما بین ۲۴-۲۶ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت. ۷۱

شکل ۴-۲۲: نمودار نایکوئیست فیلم‌های قالب‌زنی شده تهیه شده با غلظت پایین پیش‌ماده‌های محلول سل-ژل (C') و سرعت غوطه‌ورسازی ۱۵۰ mm/min و زمان غوطه‌ورسازی ۶۰ ثانیه و غلظت باکتری ای-کولای 10^8 CFU/mL (A) قبل از حذف باکتری ای-کولای و (B) بعد از حذف باکتری ای-کولای با استفاده از محلول سورفکتانت ستریومنیوم بروماید ۲/۵٪ تحت شرایط همزدن با سرعت ۵۰۰ rpm و کنترل دما بین ۲۴-۲۶ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ ساعت و فیلم‌های قالب‌زنی حذف شده باکتری بعد از ۲۰ دقیقه بارگذاری در داخل محلول‌های حاوی باکتری ای-کولای در حال همزدن با سرعت ۲۵۰ rpm به ترتیب با غلظت‌های (C) 10^1 CFU/mL، (D) 10^2 CFU/mL، (E) 10^3 CFU/mL و (F) 10^4 CFU/mL در محلول ۵ میلی مولار $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$ و ۰/۱ مول KCl و محدوده‌ی فرکانس 100000 Hz - ۰/۱ و پتانسیل ۰/۱۷ ولت. ۷۳

شکل ۴-۲۳: منحنی کالیبراسیون به صورت تابعی از مقاومت انتقال بار (R_{ct}) هر کدام از غلظت‌های باکتری ای-کولای بارگذاری شده (10^1 ، 10^2 ، 10^3 و 10^4 CFU/mL) بر حسب لوگاریتم غلظت‌های مربوطه. ۷۴

شکل ۴-۲۴: مدارهای معادل نمودارهای نایکوئیست: (A) با یک بازه زمانی (تشکیل شده از یک نیم دایره)، (B) با دو بازه زمانی (تشکیل شده از یک نیم دایره و یک خط راست ۴۵ درجه) و (C) با دو بازه زمانی (تشکیل شده از دو نیم دایره). ۷۵

فصل اول

مقدمه

۱-۱- حسگرهای الکتروشیمیایی

یک حسگر الکتروشیمیایی، دارای یک گیرنده انتخاب‌پذیر نسبت به آنالیت هدف است که مورد اندازه‌گیری و یک مبدل که عمدتاً بوسیله یک ساختار الکترودی تشکیل شده، می‌باشد. مبدل معمولاً واکنش شیمیایی بین آنالیت هدف و گیرنده را به یک سیگنال قابل اندازه‌گیری تبدیل می‌کند. این سیگنال الکتریکی معمولاً یک فرایند انتقال الکترون در فصل مشترک حسگر و محلول است، اما می‌تواند مبتنی بر تغییرات در خواص الکتریکی محلول از قبیل هدایت یا ظرفیت ایجادشده در اثر برهمکنش حسگر با آنالیت هدف نیز باشد. برای انجام آنالیز، حسگر الکتروشیمیایی (الکتروود کار) بایستی در داخل یک سل الکتروشیمیایی دارای الکتروود دوم (مرجع/مخالف) یا دو الکتروود دیگر (الکتروودهای مخالف و مرجع مجزا) انجام شود [۱].

حسگرهای الکتروشیمیایی به دلیل هزینه پایین، اندازه کوچک، زمان پاسخ سریع، قابلیت اجرای بالا و امکان دستیابی به حدود آشکارسازی پایین به طور گسترده در اندازه‌گیری نمونه‌های مختلف کاربرد دارند [۲].

۱-۲- ضرورت اصلاح الکتروودها

سودمندی حسگرهای برپایه الکتروود جامد اغلب از طریق رسوب گرفتن^۱ تدریجی سطح به علت جذب سطحی سورفکتانت‌های آلی بزرگ یا محصولات واکنش مختل می‌شود. علاوه بر این، حسگرهای آمپرومتری توانایی تمییز بین حل شونده‌های دارای مشخصات ردوکس مشابه را ندارند. در نهایت، آشکارسازی بسیاری از گونه‌های مهم اغلب به دلیل سنتیک انتقال الکترون آهسته‌شان دشوار است [۳]. یک حوزه که پتانسیل بالقوه‌ای را برای کم کردن مشکلات بالا و افزایش قدرت و میدان حسگرهای الکتروشیمیایی دارد، الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی است [۴]. الکتروودهای اصلاح شده به روش‌های مختلف می‌توانند کاربردهای مفید تجزیه‌ای از جمله، شتابدهی واکنش‌های انتقال الکترون، تجمع ترجیحی، نفوذ انتخابی غشاء^۲ و کاهش اضافه ولتاژ واکنش ردوکس داشته باشند. چنین مراحل

¹ fouling

² Preferential accumulation, Selective membrane permeation

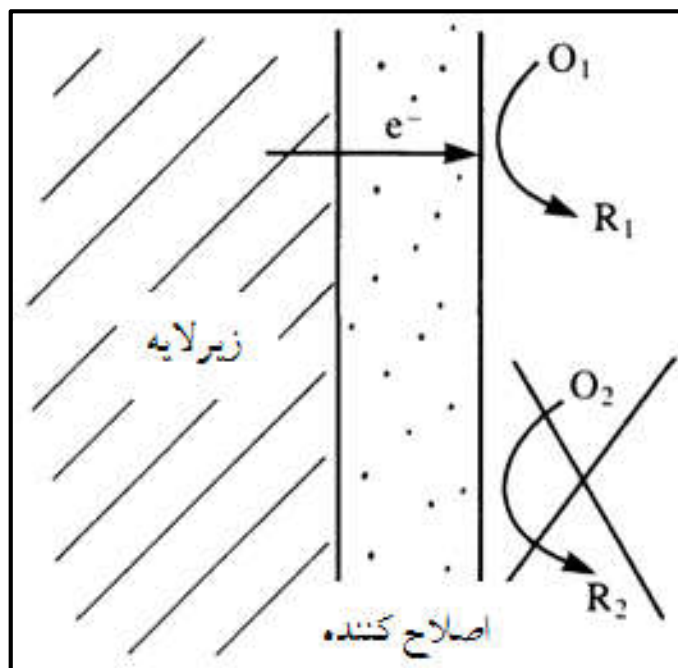
می‌توانند انتخاب‌پذیری، حساسیت بالا و پایداری در ابزارهای الکتروشیمیایی را بوجود آورند که هدف اصلی از اصلاح الکترودها نیز می‌باشند [۵].

۱-۳- الکترودهای اصلاح شده

همان‌طور که در شکل ۱-۱ نیز مشاهده می‌کنید در یک الکتروود اصلاح شده [۶, ۷] سطح الکتروود به طور عمدی از طریق جذب سطحی، پوشش فیزیکی، یا پیوند با گونه‌های خاص اصلاح می‌شود. در نتیجه از دسترسی مستقیم به الکتروود ممانعت شده و از برخی فرایندهای الکتروودی و ترویج برخی فرایندهای دیگر جلوگیری می‌کند. بنابراین اصلاح می‌تواند باعث دستیابی به انتخاب‌پذیری بالاتر شده و از این رو در آنالیزها بسیار مهم باشد [۴]. این اصلاح می‌تواند برای آرایه‌های میکروالکتروودی انجام شود تا حسگرهای شیمیایی ویژه ریز تولید شود. معمولاً لایه اصلاح کننده^۲ الکتروفعال است و به عنوان واسطه‌ای بین محلول و زیرلایه الکتروود^۴ در انتقال الکترون عمل می‌کند [۸].

³ Modifier layer

⁴ electrode-substrate



شکل ۱-۱: عملکرد الکتروود اصلاح شده سطحی. از کاهش O_2 به R_2 جلوگیری شده است.

۱-۴-۱- روش‌های تهیه‌ی انواع مختلف الکترودهای اصلاح شده

اصلاح شیمیایی (پیوند شیمیایی)^۵، جذب سطحی، جذب سطحی الکتریکی^۶ و پلاسما^۷ از انواع روش‌های اصلاح الکترودها می‌باشند که در این مبحث به طور مختصر در مورد آن‌ها صحبت خواهد شد [۸].

۱-۴-۱-۱ اصلاح شیمیایی

مفهوم الکترودهای اصلاح شده شیمیایی در اواسط سال ۱۹۷۰ ایجاد شد که ماری و همکارانش به عامل‌دار کردن سطح الکتروود اکسید سیلیسیم با گروه‌های آمین دست یافتند [۹].

الکترودهای اصلاح شده شیمیایی، نگرش جدیدی به سیستم‌های الکتروودی است. این الکترودها به قراردادن یک معرف در روی سطح با هدف استفاده از رفتار آن معرف در سطح اصلاح شده مربوط می‌شوند. بنابراین، این چنین تعویض عمده‌ی سطوح الکتروودی، می‌تواند بسیاری از مشکلات الکتروشیمی تجزیه‌ای را از بین ببرد و پایه‌ای را برای کاربردهای جدید تجزیه‌ای و حسگرهای مختلف فراهم سازد. این گونه عامل‌دار کردن سطوح الکترودها با معرف‌های

⁵ Chemical modification (chemical bonding)

⁶ Electroadsorption

⁷ Plasma

مولکولی دارای کاربردهای دیگری است که شامل تبدیل انرژی، سنتزهای الکتروشیمیایی و ابزارهای میکروالکترونیک می‌باشد [۱۰].

۱-۴-۲- جذب سطحی

جذب سطحی می‌تواند برگشت‌پذیر یا غیر برگشت‌پذیر باشد. این روش بویژه برای تهیه الکترودهای اصلاح شده‌ی پلیمری استفاده شده است. محلول پلیمر یا روی الکتروود پوشش داده می‌شود و سپس حلال تبخیر می‌شود یا اینکه الکتروود در محلولی از پلیمر غوطه‌ور می‌شود. مثال‌های مناسب پلیمرهایی هستند که اجازه عبور بار از میان فیلم را می‌دهند، مانند، پلی وینیل پیریدین، پلی وینیل فروسن، پورفیرین‌ها و فتالوسیانین‌ها. رسوب‌گیری مستقیم در فاز گازی یا بیرون‌اندازی^۸ نیز امکان‌پذیر است [۸].

۱-۴-۳- جذب سطحی الکتریکی

جذب سطحی از طریق اعمال پتانسیل الکتریکی انجام می‌شود. مقدار رسوب‌شده تابعی از زمان رسوب‌گذاری، امکان‌پذیر بودن تشکیل چندلایه، مثلاً در مورد تیونین است. از طرف دیگر، اعمال پتانسیل، در شرایط درست، در حضور مولکول مستعد پلیمر شدن، می‌تواند رادیکال‌هایی تولید کند که آغازکننده پلیمر شدن و در پی آن اصلاح‌کننده الکتروود باشد. مثال‌هایی از این مونومرهای پلیمری رسانا پیرو، N-فنیل پیرو و N-متیل پیرو، آنیلین و تیوفن است [۸].

۱-۴-۴- پلاسما

پلاسما برای تمیز کردن سطح الکتروود، زدودن اتم‌های پیوند نشده به سطح و بنابراین، ایجاد یک سطح فعال استفاده شده است. برای این منظور کربن زیاد مورد استفاده قرار گرفته است. سپس در معرض آمین‌ها یا آتن‌ها قرار می‌گیرد و به تشکیل پیوند شیمیایی منجر می‌شود. تخلیه بار پلاسما در حضور مونومرهای رادیکالی در محلول، منجر به تشکیل پلیمر روی سطح شده که با فعال‌سازی شیمیایی هم‌ارز می‌باشد. استفاده از لیزرها در این زمینه می‌تواند جذاب باشد، اما هنوز خیلی کم بکار گرفته شده است.

تعیین مشخصات الکترودهای اصلاح‌شده می‌تواند از طریق روش‌های الکتروشیمیایی، طیف بینی و میکروسکوپی انجام شود. روش‌های الکتروشیمیایی مانند ولتامتری چرخه‌ای، کروئوکولومتری^۹ و امپدانس بیشتر مورد توجه می‌-

⁸ sputtering

⁹ chronocoulometry

باشند، که اندازه‌گیری تعدادی از مراکز ردوکس، هدایت فیلم، سنتیک فرایندهای الکترودی و غیره را مورد بررسی قرار می‌دهند [۸].

الکترودهای اصلاح شده نسبت به الکترودهای اصلاح نشده اغلب جریان‌های بیشتری را ایجاد می‌کنند. بعضی مواقع، فقط با قراردادن الکتروود اصلاح شده در محلول حاوی الکتروولیت پشتیبان، مشخصات ولتامتری گونه تثبیت شده قابل مشاهده است که به شدت برای کاربردهای مختلف از جمله، الکتروآنالیز مفید است [۱۱].

کاربردهای متفاوتی از کاتالیز واکنش‌های آلی و معدنی برای انتقال الکترون گرفته تا مولکول‌های بیولوژیکی قابل-توجه وجود دارند. برای مثال، روتنیوم (۴) تثبیت شده در داخل پلی وینیل پیریدین اکسایش آلی پروپان ۲-اول به استون را کاتالیز می‌کند [۱۲]. کاهش الکتریکی اکسیژن بوسیله متالوپورفیرین‌ها و متالوفتالوسیانین‌ها^۱ کاتالیز شده است [۱۳]. توسعه‌ی الکتروشیمی پروتئین‌ها و آنزیم‌ها به واسطه جذب قوی این ترکیبات به سطح الکتروود به علت تخریب سطح و به اضافه‌ی اثر تخریب آنزیم‌ها توسط مواد الکترودی پیشرفت زیادی نداشته است. میانجی، انتقال الکترون را آسان می‌کند و اثرات دافعه و جاذبه بین مولکول بیولوژیکی و الکتروود را به حداقل می‌رساند. با این وجود، انتخاب دقیق زیرلایه ممکن است منجر به توسعه روش‌هایی شود که به میانجی نیاز ندارند و به تثبیت مستقیم منجر می‌شوند.

در تکنولوژی، پلیمرهای رسانا احتمالاً نقش مهمی خواهند داشت، همچنان که آن‌ها بتوانند اکسایش و کاهش موفقیت‌آمیزی به واسطه تغییر پتانسیل اعمال شده در یک اقدام قطع و وصل^۲ داشته باشند [۱۴] که با یک تغییر رنگ همراه است. به این دلیل پلیمرهای رسانا برای نمایشگرهای الکتروکرومیک^۳، ذخایر انرژی و غیره بررسی شده است. است.

پلیمرهای عایق (خشتی) \longleftrightarrow پلیمر اکسید شده (رسانا)

از آن جایی که آن‌ها رسانا هستند به عنوان پوشش‌های محافظ سطوح فلزی در برابر خوردگی، بویژه محافظت در برابر خوردگی نوری (فوتونی) نیز در نظر گرفته شده‌اند.

در موارد بخصوص، توده الکتروود در برابر اصلاح سطح می‌تواند به کار گرفته شود، همچنان که برای الکترودهای خمیرکربن به کار رفته است [۱۵]. اصلاح کننده، ماده‌ای است که به طور ترجیحی با گونه‌ی مورد اندازه‌گیری واکنش

¹ metalloporphyrins and metallophthalocyanine

² switching action

³ electrochromic displays

می‌دهد و مستقیماً با خمیرکربن مخلوط شده است. شیوه عملکرد به واسطه کاتالیزکردن واکنش آنالیت یا پیش تغلیظ آنالیت روی سطح، قبل از اندازه‌گیری می‌باشد.

۱-۴-۵- یک رویکرد جدید اصلاح الکتروود

مسیر جدید و جالب دیگری برای بازسازی سطوح الکترودی، شامل در پوشش قراردادن گونه‌های تشخیصی در درون لایه‌های نازک سل-ژل است که یکی از روش‌های اصلاح شیمیایی محسوب می‌شود [۱۶]. این چنین لایه‌های نازک سرامیکی، با هیدرولیز یک پیش‌ماده الکوکسیدی، نظیر تترا متوکسی سیلان، تحت تراکم اسیدی یا بازی و به دنبال آن متراکم‌سازی پلیمری مونومر هیدروکسیله شده و یک شبکه متخلخل به هم پیوسته‌ی سه بعدی را تشکیل می‌دهند. ماده‌ی شیشه مانند متخلخل به دست آمده، می‌تواند به طور فیزیکی اصلاحگر دلخواه را در خود نگه دارد و اجازه دهد که مواد آزمایشی منتشرشونده به درون چنین بافتی، با اصلاحگر وارد واکنش شوند. علاوه بر توانایی آن‌ها در به دام انداختن اصلاحگر، فرایندهای سل-ژل، ویژگی‌های فیزیکی مانند تخلخل، پایداری حرارتی و استحکام مکانیکی را هم دارند [۱۷، ۱۸]. حسگرهای الکتروشیمیایی با گزینش‌پذیری بالا می‌توانند با به کارگیری شیوه قالب‌زنی مولکولی در فیلم‌های سل-ژل، توسعه یابند. چنین روشی شامل ایجاد نقاط اتصال انتخابی برای آنالیت موردنظر (هدف) می‌باشد [۱۹].

استفاده از سل-ژل و قالب‌زنی مولکولی برای اصلاح الکتروود روش‌های مورد استفاده در این پایان‌نامه می‌باشند که به طور مفصلتر توضیح داده خواهند شد.

۱-۵-۵- روش سل-ژل

۱-۵-۱- تاریخچه

سل-ژل یک فرآیند پیشرفته و نوین برای تولید انواع سرامیک‌ها و شیشه‌ها است. با استفاده از این روش می‌توان محصولات معدنی متنوع و گوناگونی تهیه نمود. پیش‌ماده‌های اصلی در این فرآیند، اکسیدهای فلزات و سیلیسیوم هستند. اولین کشف این فرآیند، در سال ۱۸۶۰ توسط ایلمن^۱ و گراهام^۲ انجام شد و از سال ۱۹۳۰ به طور وسیعی

¹ Ebelman

² Graham

مورد مطالعه قرار گرفت. در سال ۱۹۳۹ کارهای تحقیقاتی جینزگلاسورک اسکات^۱، در ساخت لایه سیلیکا، به عنوان اختراع به ثبت رسید و بعداً در سال ۱۹۷۰ روی آن بازننگری شد [۲۰، ۲۱]. روش‌های فراوری سل-ژل از نظر تاریخی ابتدا برای مواد بنیادی^۲ استفاده شده بود. در سی‌ودو سال گذشته، کاربردهای جدید زیادی در این زمینه توسعه یافته است. مهندسين و دانشمندان مواد، علاقه‌ی زیادی را به این تکنولوژی، به عنوان یک روش جایگزین تهیه مواد با خواص جدید نشان داده‌اند. تکنیک‌های سل-ژل در تهیه مواد به طور گسترده استفاده می‌شود و در حوزه چند رشته‌ای^۳ با استفاده از آن شمار زیادی از تحقیقات در زمینه‌های مختلف از قبیل مواد هیبریدی آلی-معدنی، مواد زیستی و مواد زیست محیطی تأیید شده است. تعداد زیادی مقالات مرتبط با مواد سل-ژل در طی پنج سال گذشته (۲۰۱۰-۲۰۱۵) منتشر شده (بیش از ۳۰۰۰۰) که دلیلی برای محبوبیت و ارتباط تکنولوژی سل-ژل در تهیه مواد جدید می‌باشد. تکنولوژی سل-ژل می‌تواند به عنوان یکی از تکنولوژی‌های کلیدی قرن بیست‌ویکم مطرح شود. حوزه مواد هیبریدی یکی از توسعه‌یافته‌ترین زمینه‌های تحقیقاتی در سه دهه‌ی اخیر است. ترکیب اجزای عامل‌دار معدنی با اجزای بیولوژیکی و آلی، مواد هیبریدی جدیدی را ایجاد کرده که سیری فراگیر در هماهنگی علوم مختلف از قبیل فوتونیک و اپتیک، میکروالکترونیک، سرامیک‌ها و مخلوط مرکب پلیمری، کاتالیزورها و مواد متخلخل، پوشش‌های عامل‌دار، انرژی و رشد سریع کاربردهای بیوتکنولوژی فراهم می‌کند. این رویکرد هیبریدی و روش‌های سنتز جدید، انقلاب بزرگی در این زمینه فراهم آورده است. نسل جدیدی از مواد پیشرفته که با روش‌های دیگر ممکن نبود بدست آمده است. مسیرهای متفاوت جدیدی برای مخلوط‌های مرکب جدید و همچنین کنترل ساختار این مواد که از رویکردهای سطح پایین به بالا توسعه یافته منجر به متناسب کردن خواص از بعد طول اتمی تا ماکروسکوپی شد. اما تعدادی از مشکلات مربوط به جایگزینی تکنولوژی موجود، به انجام رساندن کامل برخی از توسعه‌های پیشنهاد شده جدید را سخت کرده است. هنوز کارهای زیادی در تحقیقات چند رشته‌ای در زمینه شیمی و فیزیک برای انجام دادن وجود دارد، تا از این فرصت تخصصی تولید مواد جدید بهره‌بردار و نیازمندی‌های کاربردها و اختراعات متنوع را جبران کند [۱].

۱-۵-۲- فرایند سل-ژل

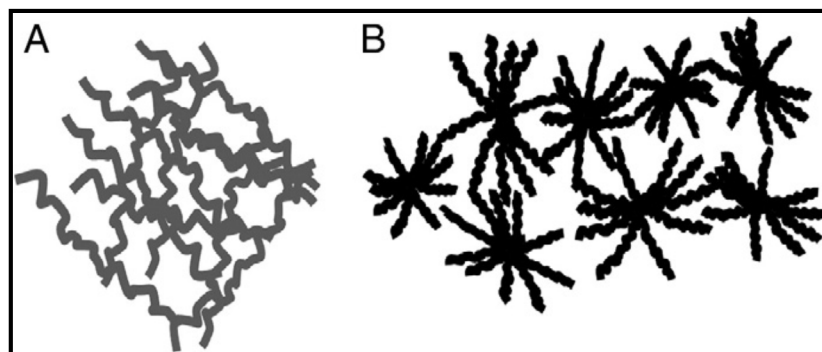
فرایند سل-ژل تکنیکی است که اکثراً برای تهیه نانوذرات سیلیکا استفاده می‌شود، که تشکیل شبکه از میان یک آرایش سوسپانسیون کلوییدی (سل) و ژل شدن برای تشکیل یک سیستم در فاز مایع متوالی (ژل) را شامل می‌شود

1 JinsGlasorkSkatt

2 basic

3 multidisciplinary

[۲۲, ۲۳]. سل اساساً پخش ذرات کلوییدی (۱-۱۰۰ نانومتر) در مایع است و ژل یک شبکه صلب به هم پیوسته با حفره‌های با ابعاد زیر میکرون و زنجیرهای پلیمری است. فرایند سل-ژل، بسته به نوع پیش‌ماده، می‌تواند به دو دسته تقسیم شود یعنی پیش‌ماده‌های معدنی (کلرایدها، نیترا‌تها، سولفیدها و غیره) و پیش‌ماده‌های الکوکسیدی. پیش‌ماده استفاده شده به طور گسترده تترامتوکسی سیلان و تتراتوکسی سیلان است. در این فرایند، واکنش الکوکسیدهای فلزی و آب، در حضور اسید یا باز، محلول تک فازي تشکیل می‌دهد که با انتقال از حالت محلول به ژل به شکل جامد در می‌آید، سیستمی دو فازي که اکسیدهای فلزی جامد و حلال که حفره‌ها را پر کرده شامل می‌شود. همان طور که در شکل ۱-۲ مشاهده می‌شود خواص فیزیکی و الکتروشیمیایی مواد بدست آمده تا حد زیادی به نوع کاتالیزور استفاده شده در واکنش بستگی دارد. در مورد الکوکسیدهای سیلیکا، واکنش کاتالیز شده اسیدی به تشکیل پلیمرهای خطی اتصال یافته عرضی ضعیف منجر می‌شود. این پلیمرها، درهم پیچیده شده و انشعاب‌های^۱ بیشتری را تشکیل می‌دهند که منجر به ژل شدن می‌شود. در حالیکه، واکنش کاتالیز شده بازی، به دلیل هیدرولیز و تراکم سریع سیلان الکوکسیدی، خوشه‌های بسیار انشعاب یافته^۲ تشکیل می‌دهد [۲۴].



شکل ۱-۲: (A) کاتالیز اسیدی و اتصال خطی عرضی ضعیف، (B) کاتالیز بازی و خوشه‌های بسیار شاخه‌دار

این تفاوت در تشکیل کلاستر به علت انحلال‌پذیری اکسیدهای فلزی حاصل در حدواسط واکنش است. انحلال-پذیری اکسید سیلیسیم در حدواسط قلیایی که به اتصال داخلی کلاسترهای سیلیکا کمک می‌کند بیشتر از حدواسط اسیدی است.

¹ branches

² Highly branched clusters

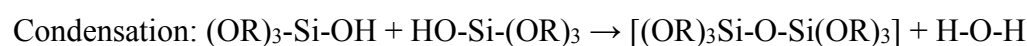
۱-۵-۳- مراحل فرایند سل-ژل

دستورالعمل کلی سل-ژل شامل چهار مرحله است: هیدرولیز، تراکم، رشد و تجمع^۱.

۱-۵-۳-۱- هیدرولیز

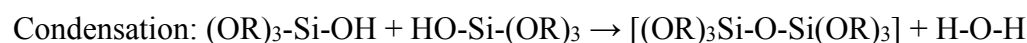


هیدرولیز کامل برای تشکیل M(OH)_4 خیلی سخت بدست می‌آید. در عوض، تراکم هم می‌تواند بین دو گروه -OH- دار یا گروه‌های M-OH و یک گروه الکوکی اتفاق بیافتد تا پل‌بندی اکسیژن و یک مولکول آب و یا یک مولکول الکل تشکیل شود. واکنش تراکم بین دو گروه OH-دار با حذف آب در زیر نشان داده شده است.



واکنش تراکم بین دو گونه‌ی فلزی هیدروکسیل‌دار به تشکیل پیوند M-O-M منجر می‌شود که رهاسازی آب را در پی دارد^۲. واکنش بین یک هیدروکسید و یک الکوکسید به تشکیل پیوند M-O-M منجر می‌شود که رهاسازی الکل را در پی دارد^۳.

۱-۵-۳-۲- تراکم

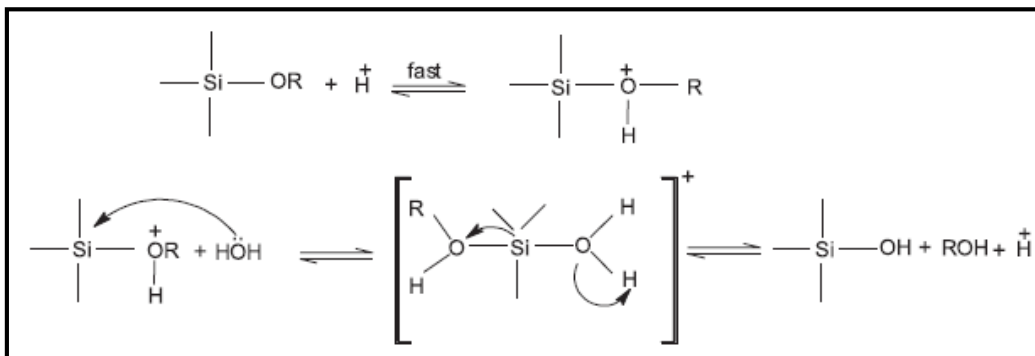


واکنش‌های هیدرولیز و بسپارش (پلیمرشدن) تراکمی در محل‌های متعددی آغاز شده است و از این رو سنتیک واکنش پیچیده است. وقتی تعداد کافی از پیوندهای M-O-M اتصال‌یافته داخلی (به هم پیوسته) در یک منطقه خاص تشکیل شد، آن‌ها با همدیگر برهمکنش می‌کنند تا ذرات کلوئیدی یا سل تشکیل دهند. با گذشت زمان ذرات کلوئیدی با یکدیگر اتصال یافته و شبکه سه بعدی تشکیل می‌دهند. مکانیزم‌های احتمالی هم برای واکنش هیدرولیز کاتالیزشده‌ی اسیدی در شکل ۳-۱، واکنش تراکم کاتالیزشده‌ی اسیدی در شکل ۴-۱ و هم برای واکنش هیدرولیز کاتالیزشده‌ی بازی در شکل ۵-۱ و واکنش تراکم کاتالیزشده‌ی بازی در شکل ۶-۱ در مورد الکوکسیدهای سیلیسیم نشان داده شده است [۲۷-۲۵].

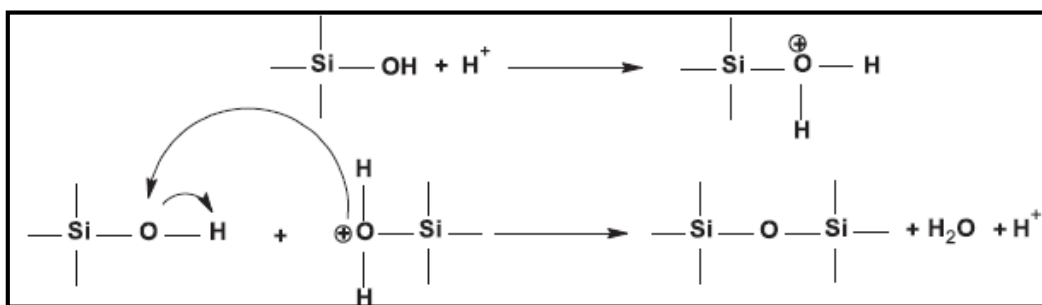
¹ hydrolysis, condensation, growth and aggregation

² oxolation

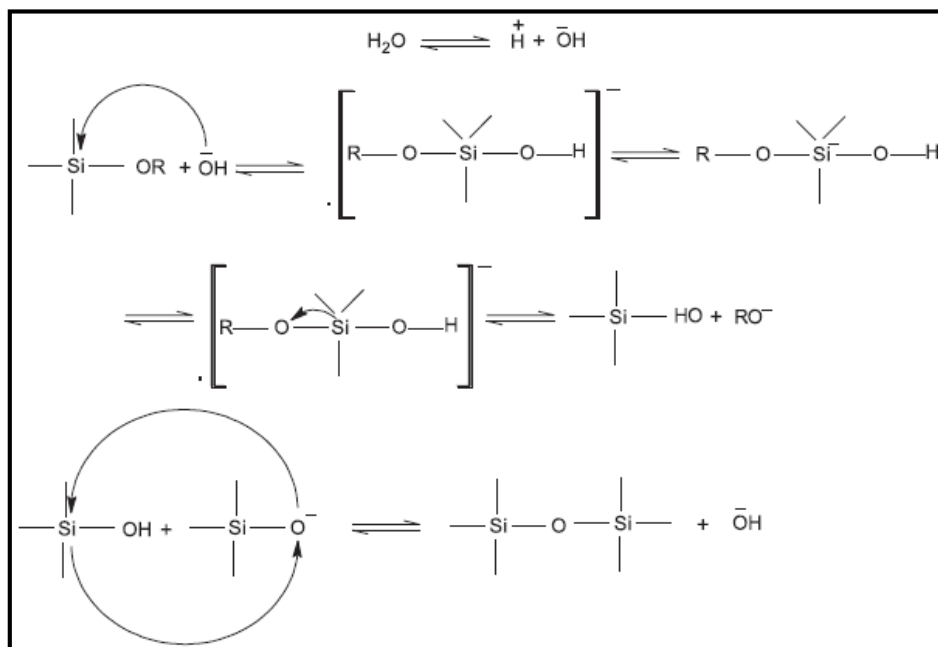
³ alkoxolation



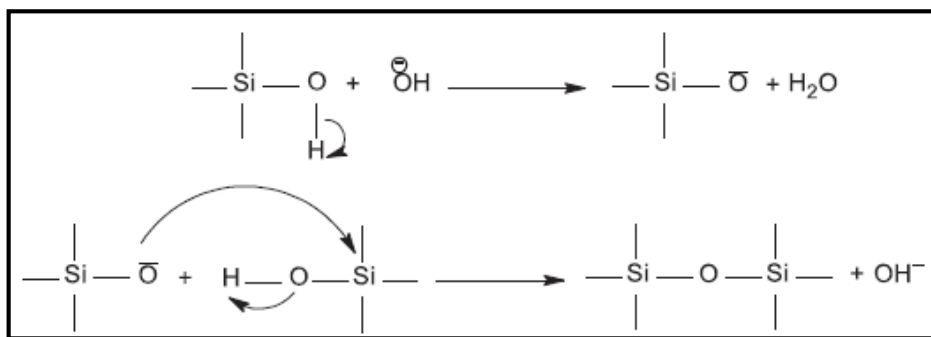
شکل ۳-۱: واکنش هیدرولیز کاتالیز شده‌ی اسیدی



شکل ۴-۱: واکنش تراکم کاتالیز شده‌ی اسیدی



شکل ۵-۱: واکنش هیدرولیز کاتالیز شده‌ی بازی



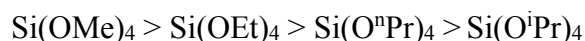
شکل ۶-۱: واکنش تراکم کاتالیز شده بازی

۱-۵-۴- پارامترهای موثر بر روی فرایند سل-ژل

نوع پیش ماده‌ها، pH (کاتالیز H^+ یا OH^-)، یا کاتالیزورهای دیگر، نسبت گروه الکوکسیدی به آب (Rw) برای پیش-ماده‌های الکوکسیدی، نوع حلال، حضور الکترولیت‌ها، دما، غلظت مطلق و نسبی اجزای سازنده در مخلوط‌های پیش ماده و غیره به عنوان پارامترهای تاثیرگذار بر روی مراحل هیدرولیز و تراکم در فرایند سل-ژل محسوب می-شوند.

۱-۵-۴-۱- پیش ماده‌ها

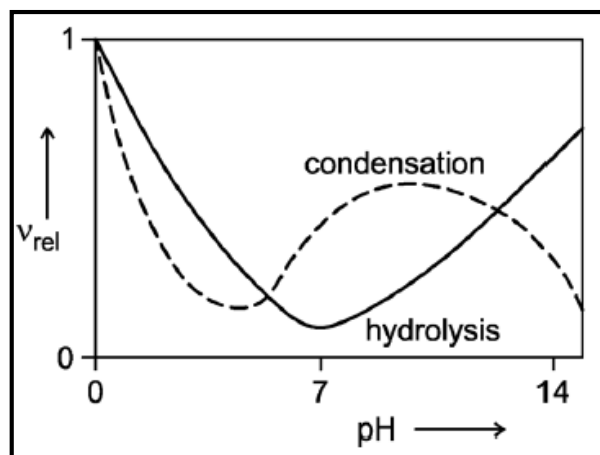
متمایز از پیش ماده، واکنش هیدرولیز گروه‌های Si-OR الکوکسیدهای سیلیکون باید پیش از واکنش تراکم اتفاق بیفتد. علاوه بر اثرات موثر بحث شده در فوق، سرعت هیدرولیز الکوکسی سیلان‌ها از عوامل فضایی نیز تاثیر می‌گیرد. هر انشعاب گروه الکوکسو یا افزایش طول زنجیر سرعت هیدرولیز الکوکسی سیلان‌ها را کم می‌کند. یعنی سرعت واکنش به این ترتیب کم می‌شود:



۱-۵-۴-۲- کاتالیزور (pH)

همان‌طور که در بالا بحث شد، مکانیزم واکنش برای کاتالیز اسیدی و بازی بسیار متفاوت است. گذشته از این، همان-طور که در شکل ۱-۷ نیز مشاهده می‌شود سرعت هیدرولیز و تراکم الکوکسیدهای سیلیکا بسته به مقدار pH متفاوت است. کمترین سرعت واکنش برای هیدرولیز در pH برابر ۷ و برای تراکم در نزدیکی pH برابر ۴/۵ است. دومی به

نقطه بار صفر^۱ (PZC) سیلیکا وابسته است. در pH کمتر از ۵، هیدرولیز مطلوب است و تراکم مرحله تعیین کننده سرعت است. تعداد زیادی از مونومرها یا اولیگومرهای کوچک با گروه‌های Si-OH واکنش پذیر به طور همزمان تشکیل شده‌اند. در مقابل، در pH بزرگتر از ۵، هیدرولیز مرحله تعیین کننده سرعت است و گونه‌های هیدرولیز شده به دلیل تراکم سریع بلافاصله مصرف می‌شوند. pH پارامتر بویژه مهمی برای کنترل بافت زل‌های حاصل از محلول‌های شیشه مایع^۲ است. در pH میانی، سرعت واکنش تراکم متناسب با غلظت یون‌های OH⁻ است. در حدود pH < 2 گونه‌های اسیدی سیلیس‌دار به طور مثبت باردار می‌شوند، و براساس مکانیزم داده شده در شکل‌های بالا، سرعت واکنش تراکم متناسب با غلظت H⁺ است. تحت شرایط قلیایی شدید محلول عمدتاً شامل گونه‌های آنیونی می‌باشد. به همین دلیل سرعت گسسته شدن O-Si-O یا انحلال مجدد ذرات در pH بالا زیاد است.



شکل ۱-۷: وابستگی سرعت‌های نسبی واکنش‌های هیدرولیز و تراکم Si(OR)_4 ها به pH

۱-۵-۳- نسبت گروه الکوکسو به آب (Rw)

واکنش کلی برای فرایند سل-ژل تترا الکوکسی سیلان ایجاب می‌کند که دو هم‌ارز از آب ($R_w=2$) برای تبدیل Si(OR)_4 به SiO_2 لازم است. چهار هم‌ارز از آب ($R_w=1$) برای هیدرولیز کامل Si(OR)_4 در صورتی که هیچ تراکمی رخ ندهد لازم است. افزایش نسبت آب (یعنی کاهش R_w) به طور کلی به تشکیل گروه‌های سیلانول بیش از

¹ point of zero charge

² Water glass

گروه‌های O-Si-O کمک می‌کند. بنابراین، باضافه نوع کاتالیزور، به شدت بر روی خواص ژل‌های سیلیکا تأثیر می‌گذارند.

۱-۵-۴-۵-۱- حلال

حلال ممکن است برای همگن کردن مخلوط واکنش الکوکسید - سیستم‌های پایه بویژه در شروع واکنش لازم باشد. قطبیت، گشتاور دوقطبی، ویسکوزیته (گرانروی) و رفتار پروتوندار و غیرپروتوندار حلال روی سرعت واکنش و از-این‌رو روی ساختار ماده‌ی سل-ژل نهایی تأثیر می‌گذارد. حلال‌های قطبی و بویژه پروتوندار (آب، الکل‌ها و فورمامیدها) گونه‌های قطبی از قبیل $[\text{Si}(\text{OR})_x(\text{OH})_y]_n$ را از طریق اتصال هیدروژنی پایدار می‌سازند. به طور کلی مورد آخر نقش مهمی را در سیستم‌های سل-ژل ایفا می‌کند. حلال‌های غیرقطبی (تترا هیدروفوران و دی‌اکسان) بعضی مواقع برای اورگانوتتری الکوکسی سیلان‌ها، $\text{R}'\text{Si}(\text{OR})_3$ یا سیستم‌های الکوکسیدی که به طور ناقص هیدرولیز شده‌اند، استفاده شده‌اند.

۱-۵-۴-۵-۱- الکترولیت‌ها

افزایش غلظت الکترولیت در محلول کلوییدی، لایه دوگانه الکتریکی اطراف ذرات را متراکم می‌کند، بدین‌واسطه، تعداد بارهای مورد نیاز برای توازن بار سطح در حجم کوچک‌تری در مجاورت ذره در دسترس است. سرانجام کلویید لخته خواهد شد زیرا که نیروی جاذبه بین ذرات تغییر نکرده است، درحالی که مانع دافع کم شده است. بنابراین، حضور الکترولیت‌ها (نمک‌ها) تأثیر زیادی روی رفتار ژل شدن دارد. برای ارائه کردن فرایند سل-ژل تجدیدپذیر، مراقبت زیادی بایستی انجام شود (بویژه در الکوکسید- سیستم‌های پایه) تا غلظت‌های ناخواسته‌ای از نمک‌ها، برای مثال، از طریق آب استفاده شده برای هیدرولیز الکوکسیدها در سیستم وارد نشود. خیلی اوقات منبع اعمال شده از گونه‌های یونی، یون‌های مخالف اسیدها یا بازهای مورد نیاز برای کاتالیز است. علت اینکه آمونیاک اکثراً به عنوان باز استفاده می‌شود این است که یونی نیست. اسیدها مسئله سازتر هستند، چرا که گونه‌های آنیونی (یون‌های مخالف) ناچاراً وارد شده و روی سرعت‌های واکنش و روش عمل ژل شدن تأثیر می‌گذارند [۱].

۱-۵-۵-۱- کاربردهای مواد سل-ژل

روش سل-ژل طبق آنچه در قسمت‌های قبلی نیز آورده شد کاربردهای فراوانی را در تحقیقات بین‌رشته‌ای یافته که رو به گسترش می‌باشد. چندین مثال از کاربردها در اینجا آورده شده است:

- سل-ژل برای تهیه فراورده‌های سبز محیطی
- مواد سل-ژل برای باتری‌ها و پیل‌های سوختی
- مواد سل-ژل برای ذخیره انرژی
- مواد سل-ژل برای رنگدانه‌ها و سرامیک‌ها
- سل-ژل برای کاربردهای ساخت حسگرهای گازی
- پوشش‌های سیلیکاته سل-ژل مستحکم
- مواد سل-ژل اپتیکی و الکترواپتیکی
- متمرکزکننده‌های خورشیدی لومینسانس و روش‌های افزایش راندمان آن‌ها^۳
- نانوذرات سیلیکای مزوپروس برای کاربردهای انتقال و ترخیص کنترل شده دارو^۴
- مواد سل-ژل برای کاربردهای بیوپزشکی
- پوشش‌های خود بهبود دهنده^۵ برای محافظت از خوردگی فلزات
- عایق‌کاری ابروژل^۶ برای کاربردهای ساختمانی
- ترکیبات مرکب نانو سل-ژل برای کاربردهای حسگرهای الکتروشیمیایی [۱].

۱-۶-۱- روش‌های قالب‌زنی

۱-۶-۱-۱- تاریخچه قالب‌زنی مولکولی

در مجلات، منشاء تاریخی قالب‌زنی مولکولی به عنوان یک تکنیک، اوایل سال ۱۹۳۰ توسط شیمیدان شوروی م.و.پولیکو [۲۸] که مجموعه‌ای از تحقیقات را بر روی سیلیکا برای استفاده در کروماتوگرافی انجام داد، بیان شده است. او مشاهده کرد که وقتی ژل‌های سیلیکا در حضور مقدار مازادی از حلال تهیه شد سیلیکایی بدست آمد که ظرفیت پیوندی ترجیحی نسبت به حلال نشان داد. در سال ۱۹۴۹، مطالعه‌ای توسط دانشجویی از لینوس پائولینگ انجام شد. فرانک دیکی، توسعه‌ی قالب‌زنی مولکولی در ماتریس سیلیکا در حضور رنگینه‌ها را مورد بحث قرار داد [۲۹]. مهم‌ترین مقالات از آغاز قالب‌زنی توسط گروه پاتریکو ارائه شده است. در یک مورد، گونه‌های باکتریایی

³ luminescent Solar Concentrators and the Ways to Increase Their Efficiencies

⁴ mesoporous Silica Nanoparticles for Drug Delivery and Controlled Release Applications

⁵ self-Healing Coatings

⁶ aerogel

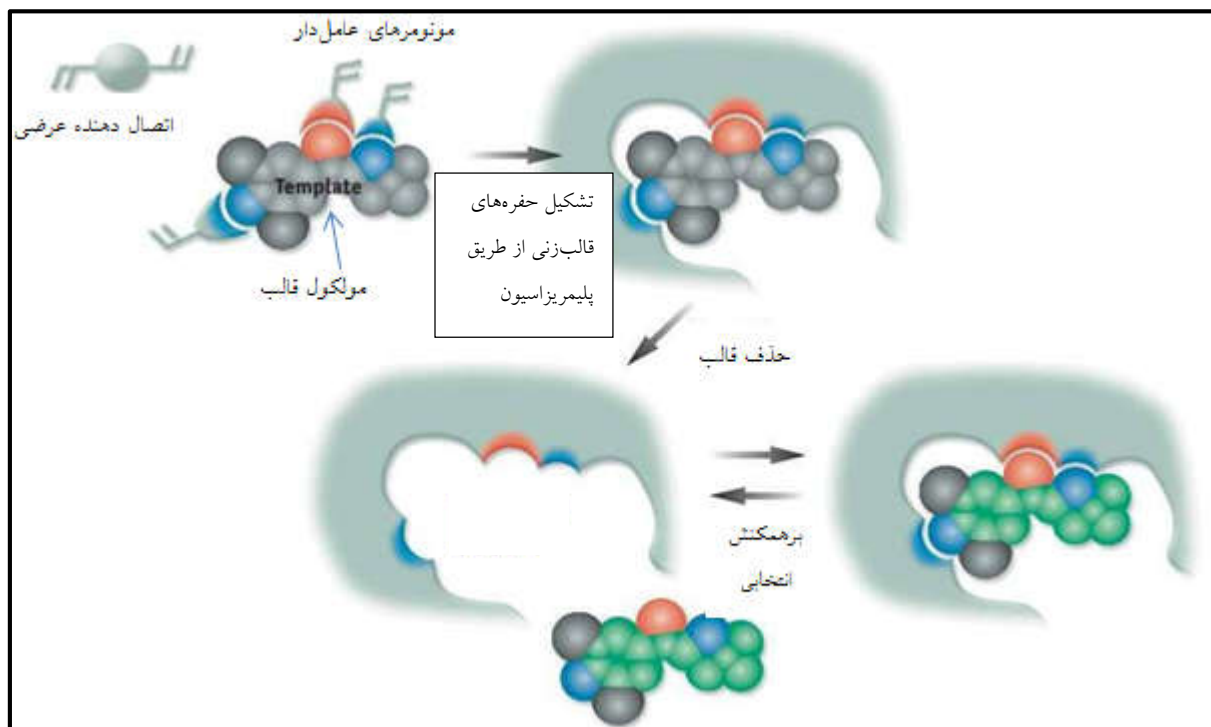
توسط سیلیکای کیلیت شده تحت فرایند خشک کردن و سپس حرارت برای خشک شدن، بارگذاری شدند.^۷ بعد از دو دهه تحقیق در این زمینه، قالب‌زنی مولکولی با سیلیکا با معرفی قالب‌زنی مولکولی با پلیمرهای آلی که به طور مستقل توسط وولف و کلوتز در سال ۱۹۷۲ انجام شد، کاهش یافت [۳۰, ۳۱]. اما در سال ۱۹۷۹، ساگیو روش جدیدی برای ایجاد قالب‌ها در داخل سیلیکا معرفی کرد [۳۲, ۳۳]. قالب روی سطح ذرات سیلیکا جذب شده بود، درحالی که اوکتادسیل‌تری متوکسی سیلان به طور شیمیایی به سطح سیلیکا متصل شده بود. اخیراً پتانسیل استفاده از تیتانیوم الکوکسید به عنوان پیش ماده‌ی حدواسط قالب‌زنی شده توسط کونیتاک و همکارانش نشان داده شده است [۳۴].

۱-۶-۲- اصول و مزایای قالب‌زنی مولکولی

قالب‌زنی مولکولی به عنوان تکنیکی با توانایی تولید پلیمرهای اتصال‌یافته‌ی عرضی دارای حفره‌هایی ویژه که مکمل مولکول هدف براساس شکل، اندازه و گروه عاملی هستند، توصیف شده است [۳۵]. همان‌طور که در شکل ۸-۱ مشاهده می‌شود معمولاً فرایند قالب‌زنی از برهمکنش بین یک مونومر عاملی و قالب انتخاب شده در یک حلال انتخاب شده که به عنوان پاتوژن^۸ عمل می‌کند، آغاز می‌شود. سپس کمپلکس از طریق آغازگر گرمایی یا فوتونی در حضور اتصال‌دهنده‌ی عرضی پلیمریزه می‌شود، که ساختاری سه‌بعدی تولید می‌شود. در انتها قالب از ساختار پلیمر حذف می‌شود که منجر به تولید محل‌های پیوندی ویژه می‌شود.

⁷ incubate

⁸ porogen



شکل ۸-۱: شمای کلی مکانیسم تهیه و شناسایی روش‌های قالب‌زنی مولکولی.

به طور کلی روش قالب‌زنی براساس ماتریس استفاده شده برای جاسازی الگو در داخل ماتریس می‌تواند به دو دسته ماتریس‌های آلی و معدنی تقسیم شود. معمولاً پدیده‌های قالب‌زنی مطالعه شده با استفاده از مواد معدنی ماتریس‌های سیلیکایی نامیده می‌شوند [۳۶].

ماوراء خواص بسیار خوب ارائه شده توسط پلیمرهای قالب‌زنی‌شده مولکولی، مانند پایداری شیمیایی و گرمایی بالا، مزایای کلیدی این مواد بیش از دیگر تکنولوژی‌ها کشش و انتخاب‌پذیری بالای آنها است، که از نظر تئوری منجر به حذف ویژه ترکیبات هدف از بافت پلیمر می‌شود. به عنوان مثال، اندازه‌گیری مستقیم عصاره‌ها بدون جداسازی را می‌توان انجام داد. همچنین برای اندازه‌گیری مستقیم پتامیدین در نمونه‌های اوره از طریق طیف‌سنجی ماوراء بنفش [۳۷] یا برای سیپروفلوکساسین در اوره از طریق طیف‌سنجی جرمی امکان پذیر شد [۳۸]. پس از پیدایش پلیمرهای قالب‌زنی شده مولکولی، آنها در چندین حوزه از قبیل، جداسازی کروماتوگرافی [۳۹]، استخراج فاز جامد [۴۰] یا جداسازی‌های غشایی [۴۱] مطرح شدند. اما در مورد حسگرهای شیمیایی [۴۲] پلیمرهای قالب‌زنی شده مولکولی پتانسیل خود را نشان دادند. این پلیمرها، پایش ترکیبات نشان شده در بافت‌های پیچیده را به روشی سریع، ارزان و دقیق امکان‌پذیر کردند.

۱-۶-۳- مسیره‌های سنتز و خواص مواد: جنبه‌های کلی

قالب‌زنی مولکولی می‌تواند به روش‌های مختلفی انجام شود، که در زیر شرح داده شده‌اند، اما همیشه سه مرحله را شامل می‌شوند:

الف) تشکیل کمپلکس پیش پلیمریزه شده بین مولکول قالب و مونومر

ب) پلیمریزاسیون در حضور اتصال‌دهنده‌ی خطی عرضی، که معمولاً به وسیله یک آغازگر رادیکالی شروع می‌شود

ج) حذف قالب تا پلیمر قالب‌زنی شده بدست آید.

به یکباره که الگو حذف شد، ماده بدست آمده شامل شبکه‌ای سه بعدی است که دارای شکل هندسی و موقعیتی از گروه‌های عاملی است که مکمل الگو است. یعنی پلیمر دارای محل‌های شناسایی ویژه است.

۱-۶-۴- روش‌های تهیه پلیمرهای قالب‌زنی شده مولکولی

سه روش متفاوت برای تهیه پلیمرهای قالب‌زنی شده مولکولی از نقطه نظر شیوه اتصال الگو به مونومر عاملی و بنابراین محل‌های پیوندی بدست آمده، پیشنهاد شده است: روش‌های کوالانسی، غیرکوالانسی و شبه کوالانسی.

۱-۶-۴-۱- روش کوالانسی

روش کوالانسی تشکیل پیوندهای کوالانسی برگشت‌پذیر بین الگو و مونومر در مرحله الف را شامل می‌شود. این

روش پلیمر قالب‌زنی شده‌ای را فراهم می‌کند که از طریق توزیع همگن محل‌های پیوندی به دلیل برهمکنش قوی

Family name: Jafari	Name: Hamed
Title of Thesis: Design, fabrication and characterization of imprinted electrodes using sol-gel method	
Supervisor(s): Dr.Mandana Amiri Advisor(s): Dr.Saeid Latifi Navid	
Graduate Degree: M.Sc Major: Chemistry University: Mohaghegh Ardabili Graduation date:	
Specialty: Analytical Faculty: Basic sciences Number of pages:	
Abstract: <p>In this research, sol-gel method has been applied to prepare an imprinting thin film at the surface of gold substrate. Which acts as imprinting sensor. Sol-gel solution has prepared by using tetraethoxysilane and 3-mercaptopropyltrimethoxysilane as precursors in acid catalysis condition, successfully. After that, a suspension contains sol-gel stock solution and E-coli bacteria as template, was applied for fabricating sol-gel thin film at the surface of gold substrate using dip coating. The effective parameters on film quality and thickness such as kinds of precursor, the concentration of precursors, catalysis conditions, time and speed of dip coating were studied, to obtain an efficient sensor. The sensor was characterized using Scanning Electron Microscopy, X-ray Diffraction Spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. finally the sensor efficiency to determination of E-coli has been investigated by using electrochemical impedance spectroscopy.</p>	
Keywords: dip coating, E-coli bacteria, electrochemical sensor, imprinting method, Sol-gel	



University of Mohaghegh Ardabili

Faculty of Science

Department of Chemistry

**Thesis submitted in partial fulfilment of the requirements for the degree of M.Sc.
in Chemistry specialty Analytical Chemistry**

Title:

**Design, fabrication and characterization of imprinted electrodes using sol-gel
method**

Supervisor(s):

Dr. Mandana Amiri

Advisor(s):

Dr.Saeid Latifi Navid

By:

Hamed Jafari

December - 2017