

## نانوهیبرید های نانولوله های کربن/نانوذرات فلزات نجیب: سنتز و کاربرد

### چکیده

ما به طور مختصر به بررسی پیشرفت های اخیر در سنتز نانوهیبرید های نانولوله های کربن/نانوذرات فلزی نجیب و کاربرد آن ها در کاتالیز ناهمگن، پیل های سوختی و حسگر های زیستی شیمیایی پرداختیم. لغات کلیدی: نانوذرات فلزات نجیب، نانوهیبرید ها، سنتز، کاربرد ها

### مقدمه

نانولوله های کربنی، از جمله نانولوله های کربنی تک دیواره و چند دیواره مواد مهم با مبنای کربنی می باشند (1 و 2). از زمان کشف نانولوله های کربنی مهم (1 و 2)، آن ها به شدت مورد مطالعه قرار گرفته اند و کاربرد آن ها توجه زیادی را در طیف وسیعی از مناطق به دلیل خصوصیات عالی و منحصر به فرد از جمله سطح ویژه نسبتا بالا، رسانایی الکتریکی بالا، پایداری شیمیایی و الکتروشیمیایی برجسته، ساختار لوله ای یک بعدی و غیره به خود معطوف کرده اند (5-8).

از سوی دیگر، به دلیل خواص الکتریکی، مغناطیسی، نوری، و خواص کاتالیزی، نانوذرات، دسته جدیدی از ترکیبات هستند که در زمینه های مختلف از شیمی تا فیزیک، تا علوم مواد، بیولوژی و پزشکی (9-10) حایز اهمیت هستند. از همه مهم تر، این خصوصیات از خصوصیات مواد توده ای متفاوت بوده و بستگی به اندازه و ریخت شناسی آن دارند (11-13). بسیاری از مطالعات در نانوذرات فلزی بر سنتز نانوذرات فلزات نجیب نظیر طلا، نقره، Pt, Pd, Ru و آلیاژ های آن ها تاکید داشته اند (14-18).

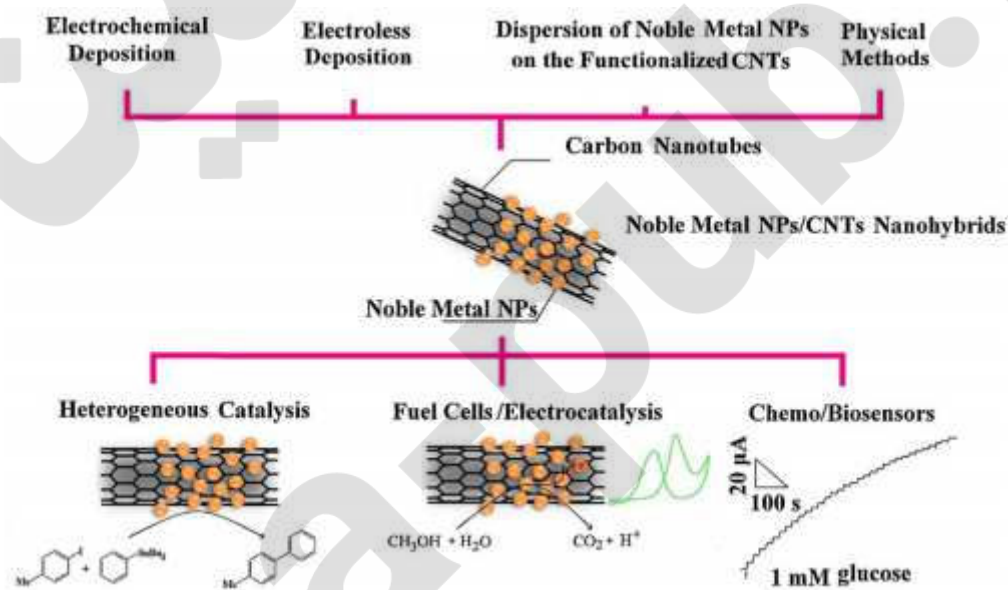
نانوهیبرید های نانولوله های کربنی و نانوذرات فلزات نجیب نوع جدیدی از مواد کامپوزیت هستند که به طور موفق خصوصیات منحصر به فرد این دو دسته از مواد را یک جا دارند و یک سری کارکرد های جدید را به دلیل اثرات تعاملی بین نانولوله های کربنی و نانوذرات فلزات نجیب نشان می دهند. از این روی، نانوهیبرید های NPs/CNTs فلزات نجیب، کاربرد های جذابی را در بسیاری از رشته ها به خصوص کاتالیز هتروژنوس، پیل های سوختی و سنسور های زیستی شیمیایی نشان داده اند (شکل 1). از زمان اولین گزارش در مورد سنتز و کاربرد

نانوهیبرید های فلزی در 1994 (19)، برخی از مطالعات توسعه روز افزونی در هر سال داشته اند. این مقاله مروری بر پیشرفت های اخیر در سنتز و کاربرد نانوهیبرید های فلزات نجیب/ نانولوله های کربنی تاکید دارد.

شکل 1: خلاصه مختصری از تهیه و کاربرد نانوهیبرید های نانولوله های کربنی و نانوذرات فلزات نجیب

سنتز نانوهیبرید های نانولوله های کربنی و نانوذرات فلزات نجیب

روش های سنتتیک متعددی برای تهیه نانوهیبرید های نانولوله های کربنی و نانوذرات فلزات نجیب در منابع ارایه شده است که هر کدام درجات متغیری از کنترل اندازه و توزیع نانوذرات فلزی را در سطح نانولوله های کربنی در اختیار می گذارند. این راهبرد ها را می توان به چهار مقوله طبقه بندی کرد: رسوب الکتروشیمیایی، رسوب الکترولس، انتشار نانوذرات فلز نجیب بر روی نانولوله های کربنی عاملی، روشهای فیزیکی تقسیم کرد. اندازه ذرات نانوذرات فلز نجیب در جدول 1 خلاصه شده است. در این بخش، بحثی در مورد پیشرفت های اخیر در تهیه نانوهیبرید های نانولوله های کربنی و نانوذرات فلزات نجیب بر اساس چهار مقوله فوق در اختیار می گذارد.



شکل 1

### روش رسوب الکتروشیمیایی

الکتروشیمی یک روش قوی برای رسوب نانوذرات مختلف است زیرا امکان کنترل موثر هسته زایی و رشد نانوذرات فلز را فراهم می کند. بیشتر تحقیقات بر روی رسوب نانوذرات فلز نجیب و آلیاژ های آن نظیر Au,

Ag, Pt, Pd و PtRu بیمتالیک انجام شده اند (20-30) که در کاتالیز ناهمگن، پیل های سوختی و سنسور های زیستی شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرد. در این روش، نانوهیبرید های NPs/CNTs از طریق احیای کمپلکس های فلز نجیب نظیر  $[H[AuCl_4]$ ،  $H_2[PtCl_4]$  و  $(NH_4)_2[PdCl_4]$  توسط الکترون ها بدست می آیند. نانولوله های کربنی با نمک های فلز نجیب واکنش نمی دهند بلکه به عنوان سیم رسانای مولکولی و سوپسترای برای تجزیه نانوذرات فلز سنگین عمل می کند. از همه مهم تر، اندازه نانوذرات فلزات نجیب و توزیع آن بر روی دیواره های نانولوله های کربنی را می توان توسط تغلیظ نمک های فلزات نجیب و پارامتر های مختلف رسوب الکتروشیمیایی از جمله پتانسیل هسته زایی و زمان رسوب کنترل کرد. به علاوه، روش رسوب الکتروشیمیایی دارای مزایای زیر است: نانوذرات فلزات نجیب با خلوص بالا، تشکیل سریع و دارای چسبندگی خوب با سطح نانولوله های کربنی

می و همکاران، از نانولوله های کربنی مستقیماً رشد کرده بر روی سوپسترا خلوص بالای نانوذرات بارسوب الکتروشیمیایی 60 تا 80 نانومتر استفاده کردند (20-29). بعد از پیش تیمار اکسیداسیون الکتروشیمیایی MWCNTs، رسوب به صورت پتانسیو استاتیک در  $-0.25$  V از یک محلول حاوی اسید کلروپالنیتیک یا کلرید روتنیوم و اسید کلروپلاتینیک در  $0.5$  M  $H_2SO_4$  انجام شد. کین و همکاران اثبات کردند که Au, Pt, Pd NPs/SWCNTs فلز نجیب را می توان با رسوب الکترودی تحت کنترل پتانسیل مستقیم سنتز کرد و اندازه ذرات نانوذرات فلزی و پوشش سطحی را می توان با پتانسیل، زمان رسوب و غلظت املاح فلزی تعدیل کرد (31).

معمولاً انتشار زیاد و اندازه ذره کوچک نانوذرات فلز نجیب بر روی نانولوله های کربنی نه تنها از نظر فعالیت کاتالیزی زیاد بلکه به دلیل کم هزینهگی مطلوب هستند. با این حال، نانوهیبرید های NPs/CNTs فلزات نجیب تهیه شده توسط روش رسوب الکترونی، نانوذرات فلزات نجیب را با اندازه ذرات زبرگ دریافت می کنند که در کار های هی نیز نشان داده شده است. سنتز نانوذرات فلزات نجیب توسط روش رسوب الکتروشیمیایی به دلیل تناقض بین نیروی محرک زیاد برای تشکیل هسته و مکانیسم باز دارنده برای منع رشد بلور چالش بر انگیز است برای حل این مسئله، تسای و همکاران، اقدام به سنتز نانوهیبرید های PtPtRu NPs/CNTs توسط رسوب الکتروشیمیایی در گلیکول اتیلن حاوی محلول آبی  $H_2SO_4$  کردند. نانوذرات حاصل شده Pt (PtRu) با

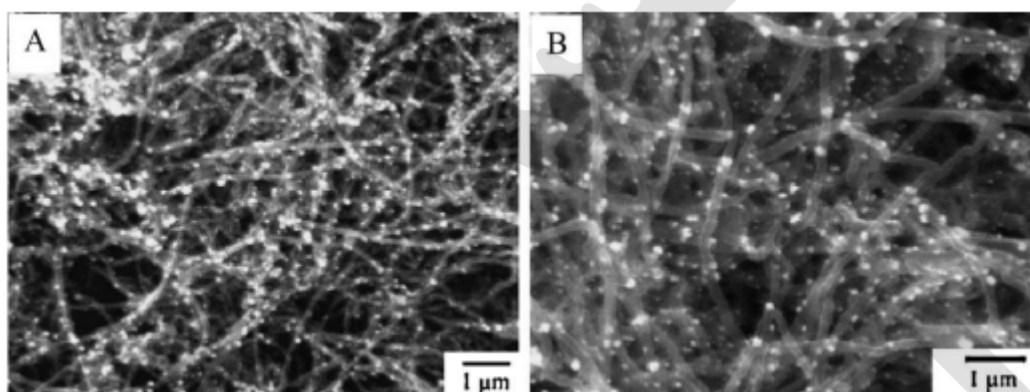
اندازه کوچک و انتشار یک نواخت بر روی سطح نانولوله های کربنی مشخص شدند. پی برده شد که EG نه تنها موجب بهبود دکلریناسیون PT و املاح پیش ساز RU می شود و تشکیل نانوذرات را در پی دارد، بلکه به عنوان یک سورفاکتانت برای پیش گیری از تشکیل ذرات طی فرایند های رسوب الکتروود عمل می کنند. و منجر به انتشار بهتر و ذرات اندازه کوچک تر نانوذرات PT یا Pt ru می شود (32-33).

| Noble metal NPs | Particle size (nm) | Synthesis methods                               | Ref               |
|-----------------|--------------------|---|-------------------|
| Pt              | 2.0–3.0            | Pulsed electrodeposition                        | [34]              |
|                 | 1.47–2.60          | PDDA-functionalized CNTs                        | [16]              |
|                 | 1.9–2.1            | Aniline-functionalized CNTs                     | [62]              |
|                 | 3.0                | Ionic liquid-functionalized CNTs                | [51]              |
|                 | 2.0–3.0            | Hydrofluoric acid treated-CNTs                  | [47]              |
|                 | 1.8                | PVP-functionalized CNTs                         | [68]              |
|                 | 1.9                | PIL-functionalized CNTs                         | [66]              |
|                 | 2.8                | PAH-functionalized CNTs                         | [74]              |
|                 | 2.63               | Nitrogen-doped CNTs                             | [85]              |
|                 | 2.0–3.0            | Sputtering deposition                           | [92]              |
|                 | 2.0                | Sputtering deposition                           | [94]              |
|                 | 2.5–4.0            | $\gamma$ -Irradiation                           | [96]              |
|                 | PtRu               | 4.8–5.2   | Electrodeposition |
| 2.0             |                    | 1-Aminopyrene-functionalized CNTs               | [61]              |
| 1.3             |                    | PIL-functionalized CNTs                         | [66]              |
| PtSn            | 4.0                | Tetrahydrofuran-functionalized CNTs             | [64]              |
| Pd              | 3.8                | 4-Aminobenzenesulfonic acid-functionalized CNTs | [54]              |
|                 | 3.0                | Electroless deposition                          | [41]              |
|                 | 6.0                | Thiol group-functionalized CNTs                 | [53]              |
|                 | 2.0                | HPW-PDDA-functionalized CNTs                    | [81]              |
|                 | 2.0                | Electron beam irradiation                       | [82]              |
|                 | 2.5–4.5            | SDS-functionalized CNTs                         | [83]              |
| Au              | 3.3                | Ionic liquid-functionalized CNTs                | [14]              |
|                 | 5.0–7.0            | Electroless deposition                          | [41]              |
|                 | 3.0–7.0            | Dendrimers-modified CNTs                        | [52]              |
|                 | 4.3                | Polythiophene-functionalized CNTs               | [71]              |
| Ru              | 2.0–5.0            | Acid oxidation-CNTs                             | [18]              |
| Ag              | 2.0                | Nitrogen-doped CNTs                             | [88]              |

جدول 1

چن و همکاران Pt NPs را بر روی CNT با اندازه ی ذرات کوچک تر (2–3 nm) و انتشار بالا توسط روش رسوب دهی الکترو شیمیایی پالس دار در محدود کردن الکترولیت های ویسکوز (با گرانیوی بالا) رسوب دادند (34). آنها برای اولین بار از گلیسرول برای تعدیل ویسکوزیته ی محلول  $H_2PtCl_6$  استفاده کردند. بعد از رسوب دهی الکترو شیمیایی گلیسرول را می توان به اسانی از سطح نانوذرات فلزی با قرار دادن در اب داغ هضم کرد. نتایج نشان داد که اندازه ی ذره ی نانو ذرات پلاتین را می توان به اسانی با تعدیل محلول سازی انتشار الکترولیت و تعدا پالس های پتانسیل کنترل کرد.

بعلاوه روش های رسوب دهی الکتروشیمیایی جدید اخیرا برای سنتز NPs/CNTs فلزات نجیب ارائه شده اند. زایو و همکاران از روش رسوب دهی الکتروشیمیایی- اولتراسونیک برای تهیه ی AuPt NPs بر روی سطح مایع یونی MWCNT استفاده کرد. (i.e. trihexyltetradecylphosphoniumbis(trifluoromethylsulfonyl)imide, [P6,6,6,14][NTf2]) (24). نانو هیبرید های Pt/MWCNTs را می توان با پروتکل سلب و رسوب دهی الکتروشیمیایی که توسط وانگ و همکاران 35 ارائه شده است تهیه کرد.



شکل 2

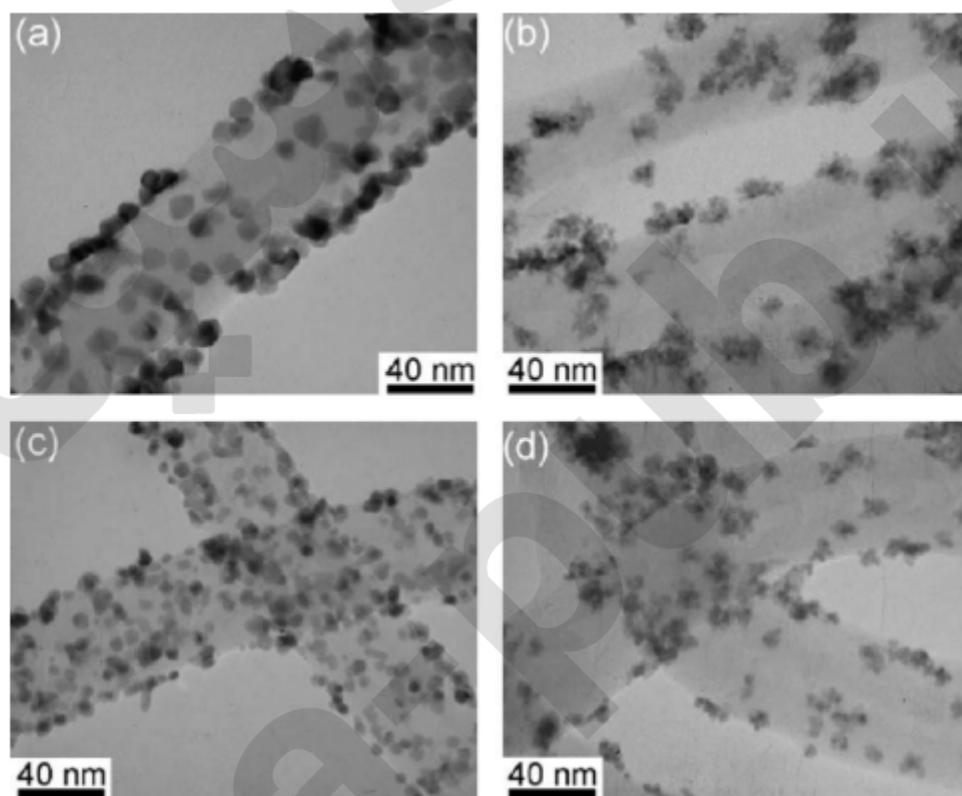
### رسوب الکترولس

روش رسوب الکترولس مبتنی بر فرایند احیای الکتروشیمیایی و یا یک فرایند شیمیایی است که به موجب آن گونه های شیمیایی که پتانسیل اکسیداسیون احیا (ردوکس) آن ها کمتر از گونه های فلزی است یک نیروی محرک را برای واکنش در اختیار می گذارد. تعداد زیادی از نانو هیبرید های فلزی NPs/CNTs به خصوص نان هیبرید های NPs/CNTs فلز نجیب توسط روش رسوب الکترولیز ارائه شده اند (36). یک مطالعه ی مشهور توسط گروه دای انجام شد (6) این گروه پیشنهاد کردند که واکنش ردوکس مستقیم بین یون های فلزی و CNTs اتفاق می افتد. نانو ذرات طلا و پلاتین را می توان به طور همزمان و فوری بر روی SWCNTs با انتخاب پذیری بسیار بالا رسوب داد. به خصوص زمانی که SWCNTs در محلول های نمک فلزی مربوطه غوطه ور شوند.

در مقایسه با روش رسوب الکتروشیمیایی رسوب الکترولس یک محدودیت دارد و آن این است که یون های فلزی می توانند به نانو ذرات فلزی بر روی داربست CNT تبدیل شوند به خصوص زمانی که پتانسیل ردوکس



یون های فلزی بیش از پتانسیل ردوکس نانو لوله های کربنی باشد. در نتیجه  $Ag^+$  و  $Cu^{2+}$  را نمی توان به نانوذرات فلزی بر روی نانولوله های کربنی با روش رسوب الکترولس به دلیل پتانسیل احیایی و ردوکس کم آن ها کاهش داد. به منظور غلبه بر این محدودیت رسوب الکترولس کوی و دای یک فرایند جدیدی را موسوب به رسوب الکترولس پیشرفته ی سوپسترا ایجاد کردند. در این رابطه نانوذرات طلا پلاتین و سرب و برخی فلزات با پتانسیل ردوکس پایین نسبت به نانولوله های کربنی به طور همزمان می توانند بر روی CNT با پشتیبانی CNT بر روی یک سوپسترا فلزی با یک پتانسیل ردوکس پایین تر نسبت به یون فلزی رسوب داد. CNT ها یک معرف کاهنده در این روش نمی باشند و آن ها به عنوان کاتد و ذخیره ی رسوب فلزی از نمک فلزات معادل استفاده می شوند (شکل 4) (5).



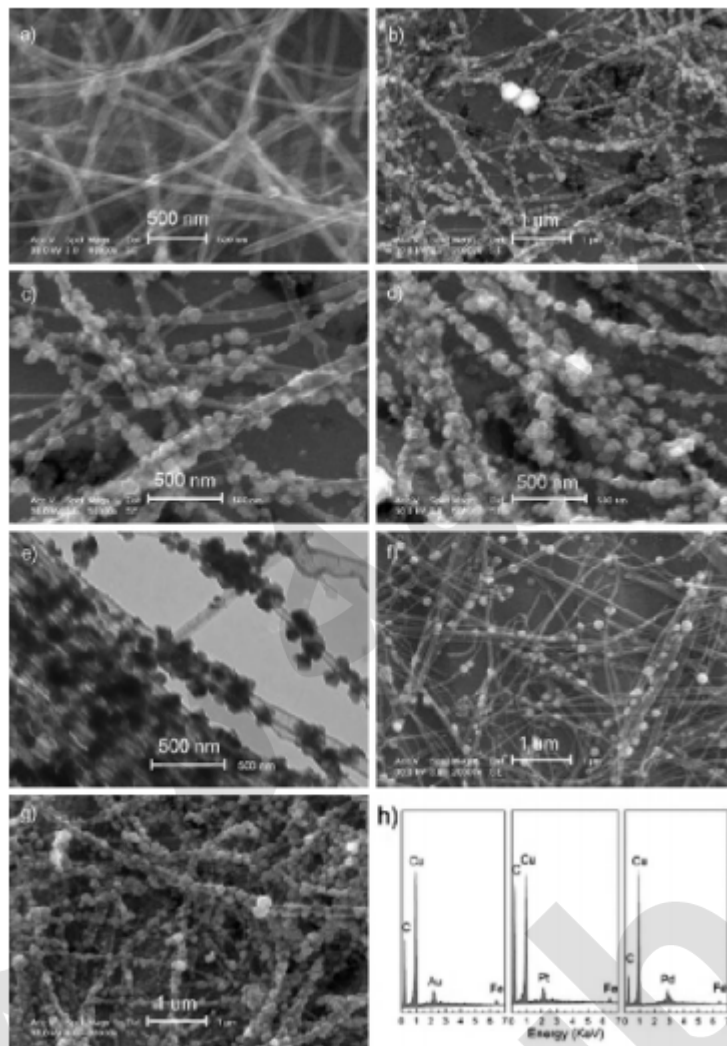
شکل 3

از سوی دیگر لورن کون و همکاران روش تک ظرف را برای سنتز نانو هیبرید های NPs/CNTs فلزات نجیب توسط واکنش ردوکس بین یون های فلزی و نانولوله های کربنی احیا شده گزارش کردند (41). این فرایند شامل دو مرحله بود اول نانولوله های کربنی توسط سدیم فلزی در یک حلال ارگانیک احیا شدند که محلول CNT با بار منفی متورق حاصل شد. در مرحله ی بعد کاتیون های فلزی به محلول افزوده شده و فوراً در تماس

با نانولوله های کربنی احیا شده اند که دلیل آن افزایش تعداد الکترون ها، تشکیل نانوذرات فلزی در امتداد سطح CNT بود. این روش بسیار ساده بوده و نیازی به یون فلزی با پیتانسیل اکسایش کاهش نسبت به نانولوله های کربنی ندارد. آن ها به طور موفق نانوذرات طلا و سرب را بر روی سطح MWCNTs و SWCNTs با این روش بدون هر گونه سورفاکتانت و یا عاملی سازی سطحی CNT ایجاد کردند.

### انتشار نانو ذرات فلزات نجیب بر روی CNT عاملی شده

می دانیم که برای نانولوله های کربنی بدون تغییرات سطحی مکان های پیوندی ناکافی برای اتصال پیش ساز های یون های فلزی یا نانو ذرات فلزی وجود دارد که معمولا منجر به انتشار ضعیف یا افزایش و بزرگ شدن تعداد دانه های فلزی می شود به خصوص تحت شرایط بارگذاری بالا این مسئله صدق می کند (42، 43). برای معرفی سایت های پیوندی بیشتر و گروه های سوپسترا سطحی، عاملی سازی سطحی CNT انجام می شود. به طور کلی CNT های را می توان توسط یک اتصال پیوند کوالان گروه های عاملی از طریق تشکیل پیوند های کوالان با انتخاب کانژوکیته  $p$ ، CNT و یا 2 جذب غیر کوالان نظیر روی هم گذاری  $\pi-\pi$  اثرات متقابل هیدرو فوبیک (اب گریزی)، جذب الکترو استاتیک یا پوشش دهی مولکول ها یا پلیمری مختلف عاملی سازی کرد. در سال های اخیر تعداد زیادی از منابع اصلاح و تغییر شیمیایی نانولوله های کربنی را از طریق گرافت کوالان 1 طیف وسیعی از گروه های عاملی و مولکول ها به سطح نانولوله های کربنی پیشنهاد و گزارش کردند. رایج ترین عاملی سازی کوالان شامل افزودن گروه های کربوکسیل و کربونیل به سطح CNT از طریق تیمار اکسیداسیون با ترکیب  $\text{HNO}_3$  و  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  است (44-46). گروه های کربوکسیل و کربونیل بر روی سطح CNT ها مکان های هسته زایی برای رسوب نانوذرات فلزات نجیب بر سطح CNT و انتشار غلظت نجیب (so on, Pt, Pd, PtRu, Au, Ag NPs) بر روی سطح CNT های عاملی سازی شده ی کربوکسیل و کربونیل می باشد. این فرایند عاملی کردن شیمیایی را می توان توسط پیش تیمار CNTs در  $\text{HCl}$ ،  $\text{HF}$ ،  $\text{H}_2\text{O}_2$ ،  $\text{KMnO}_4$  انجام داد (47، 50).

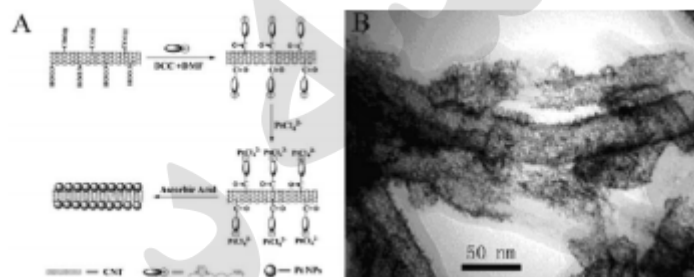


شکل 4

اگر چه نانو لوله های کربنی عاملی شده با کربوکسیل می توانند نانو ذرات فلزات نجیب را بر روی سطح نانولوله های کربنی منتشر کنند دستیابی به نانوذرات فلزی نجیب با اندازه ی کوچک و انتشار بالا امری سخت است. به منظور رسیدن به این هدف نانولوله های کربنی عاملی شده با کربوکسیل را می توان با مولکول های عاملی گرفت و پیوند داد که بتوانند به طور موثر اندازه ی ذره و انتشار نانوذرات فلز نجیب را بر روی سطح نانولوله های کربنی کنترل کرد. یک روش توسط گروه نیو(14) ارائه شده است. مایعات یونی با گرفت آمینی (NH<sub>2</sub>-IL) به MWCNT و (MWCNTs-COOH) عاملی شده با کربوکسیل با تشکیل پیوند امید بین MWCNTs-COOH و NH<sub>2</sub>-IL سپس نمک طلا [AuCl<sub>4</sub>] بر روی CNTs عاملی شده ی مایع یونی از طریق اثر متقابل الکترو استاتیک و تبادل یونی و نانو ذرات طلا با انتشار یکنواخت و توزیع اندازه ی باریک توسط کاهش نانو لوله های کربنی تولید شده اند. با استفاده از مایعات یونی مبتنی بر نک ایمیدازلیوم (IS-ILs) به عنوان لینکر ها گا



و همکاران نانو هیبیرد های CNTs/IS-ILs/Pt NPs را تهیه کردند (شکل 5) (51). محققان پی بردند که S-ILs بر روی سطح CNTs می تواند به طور موثری  $PtCl_6^{2-}$  را با یک اثر هم افزایی کنترل کند و هسته زایی Pt NPs را به دلیل انرژی بین سطحی پایین افزایش دهد. نانو هیبیرد CNTs/IS-ILs/Pt NPs ، فعالیت الکتروکاتالیکی بسیار بالایی را در واکنش اکسیداسیون متانول نسبت به کاتالیز گر E-TEK Pt/C تجاری به دلیل نانوذرات با اندازه ی کوچک پلاتین با اندازه ی ذره ی یکنواخت بر روی CNTs/IS نشان داد (اندازه ی ذره 3 نانو متر).



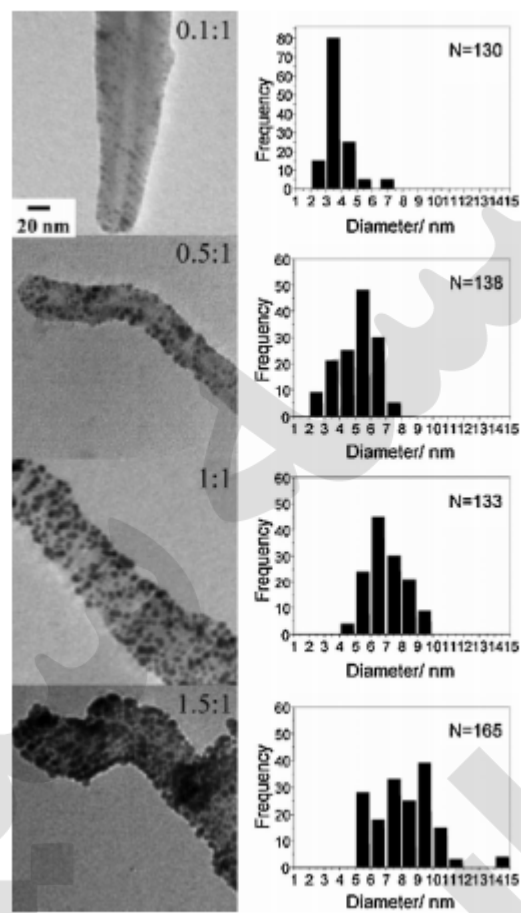
شکل 5

دیگر مطالعه توسط لو و ایما (52) انجام شد. MWCNT ها به طور کوالان با دندریمر های NH<sub>2</sub>-ترمینیتد پلی (امیدو امین) (G4-PAMAM) نسل چهارم اصلاح شده و به عنوان بستری برای نانوذرات طلا استفاده گردیده است. اندازه ی نانوذرات طلا را می توان به طور دقیق به تعدیل نسبت HAuCl<sub>4</sub> با دندریمر های پیوندی کوالان بر روی نانولوله های کربنی کنترل کرد (شکل 6). نتایج نشان داد که دو نوع اثر متقابل بین دندریمر ها و نانوذرات طلا وجود دارد : کپسوله سازی نانوذرات در دندریمر ها و کوردینانسیون نانوذرات در خارج از دندریمر ها. بعلاوه نانوذرات طلا مس پلاتین به طور موفق ای در سطح Ag@Au NPs با اندازه ی قابل کنترل سنتز شده اند. با پیوند کوالان نانوذرات پالادیوم بر روی گروه تیول (53) MWCNTs عاملی شده با مایع یونی و 54 بنزن سولفونیک (55) رسوب بافته و نانوذرات طلا بر روی MWCNTs عاملی شده با امین منتشر شده اند (56). به طور کلی عاملی سازی کوالان سطحی نانوذرات کربنی موجب افزایش مکان های پیوندی شده و از تجمع نانوذرات فلزی نجیب جلوگیری کرده و موجب بهبود انتشار و کاهش اندازه ی ذرات نانوذرات فلزی نجیب می شود. با این حال ممکن است با یک سری مسال نظیر توزیع غیر یکنواخت گروه های عاملی سطحی ، آسیب ساختاری و کاهش جزئی در رسانایی و هدایت CNT همراه باشد. برای کم کردن معایب فوق بهتر است تا فرایند

عاملی سازی سطحی متوسط برای معرفی گروه های عاملی سطحی بر روی سطح CNT با تراکم بالا و توزیع یکنواخت ایجاد شود. بعلاوه آسیب ساختاری به CNT بایستی اجتناب شود و این موجب حفظ خواص فیزیوشیمیایی خوب CNT می شود.

گزارش شد که نانوذرات فلزی فلزات نجیب می توانند به نانولوله های کربنی اولیه از طریق  $\pi-\pi$  متصل شوند که اثر متقابل قوی را بین الکترون های p جابه جا شده ی CNTs و الکترون ها در ترکیبات ارگانیک نشان داد. این الکترون ها شامل مشتقات پیرن، تیونین و تریفنول فسفین است (57-60) این مولکول ها با تیول امین و گروه های کربوکسیل اصلاح می شوند که به عنوان عوامل پیوند دهنده ی نانوذرات فلزی نجیب به سطح CNTs محسوب می شوند. یکی از مزایای مهم این روش این است که مولکول های حاوی ساختار اروماتیک  $\pi$  کانژکتیو می توانند به طور شدیدی از روی سطح CNTs بعد از یک مرحله جذب شوند و به طور موثری از نانوذرات فلز نجیب بر روی دیواره ی نانولوله های کربنی پشتیبانی کنند. گزارش شد که نانوذرات طلا می توانند توسط پیرن با انتهای امین و تیول یا از طریق پیوند امین و یا تیول متصل شوند. مولکول های پیرن به خودی خود پیوند غیر کوالان با دیواره ی نانولوله های کربنی از طریق اثر متقابل  $\pi-\pi$  و برقرار کنند و نانوذرات طلا با قطر 2 تا 4 نانومتر بر روی سطح MWCNT به طور متراک رسوب کردند (58). دیگر مطالعه به بررسی سنتز نانوهیبرید های MWCNT با استفاده از 1-امینو پیرن به عنوان پیوند دهنده یا لینکر انجام شد (شکل 7)(61). عاملی سازی غیر کوالان MWCNT توسط 1-AP ساده بود و در دمای اتاق بدون استفاده از مواد شیمیایی گران قیمت و یا اسید های خورنده انجام گردید و این موجب حفظ یکپارچگی و ساختار الکترونیکی MWCNT شد. در این روش گروه های امینی 1-AP بر روی سطح MWCNT دارای بار مثبت ضعیفی بودند. این منجر به خود جمع اوری  $PtCl_6^{2-}$  شده و در نهایت توزیع یکنواخت پیش ساز های  $Ru^{3+}$  بر روی سطح PtRu حاصل شدند. مبادلات دو فلزی PtRu با اندازه ی متوسط ذره ی  $2.0 \pm 0.2 nm$  به طور یکنواخت بر روی سطح MWCNT بدون هیچ گونه تجمع رسوب دهی شدند. نانوهیبرید های حاصله دارای فعالیت الکترواستاتیکی بالاتر و پایداری بهتر برای اکسیداسیون الکتروشیمیایی متانول نسبت به نانوذرات PtRu بر روی MWCNT اکسید شده با اسید و XC-72 کربن سیاه نشان دادند. بر اساس اصول مشابه، نانوذرات فلز نجیب

قادر به جذب CNT ها با کمک تریفنیل فوزین (PPh<sub>3</sub>) (60)، الینین (62) 20 امینوفنوکسیزین 3-یک (APZ) (63) تترا هیدرو فوران (64) و بنزیل مرکاپتان (BM) (65) بودند.

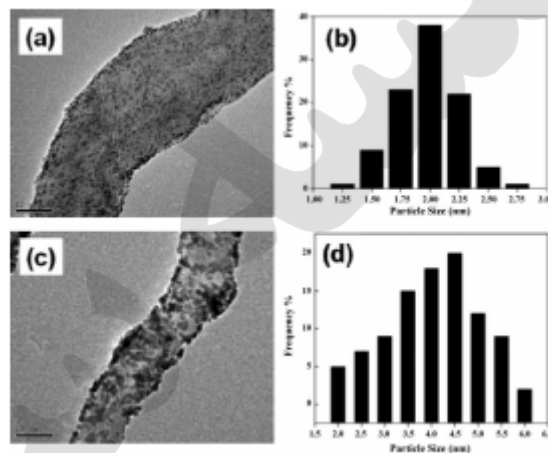


شکل 6

جذابیت روش پشته سازی  $\pi-\pi$  ارتباط تنگاتنگی با قابلیت آزمایشی بالا و سادگی دارد. بعلاوه این فرایند عاملی سازی برای نانولوله های کربنی از نظر ساختاری غیر مخرب ایت طوری که امکان حفظ رسانایی الکتریکی درونی نانولوله های کربنی را می دهد. بعلاوه بر خلاف عاملی سازی کوالان گرد اوری نانوذرات فلزات نجیب با اندازه ی ذرات کوچک بر روی سطح نانوذرات کربنی توسط پشته سازی  $\pi-\pi$  اسان است.

پلیمر ها برای حفظ نانوذرات فلزات نجیب و در سطح نانولوله های کربنی استفاده شده اند (66068) در این راهبرد نانولوله های کربنی با پلیمر برای ایجاد گروه های عاملی سطحی بر روی نانولوله های کربنی با تراکم بالا و توزیع یکنواخت جهت حفظ نانوذرات فلزی نجیب پوشش دهی می شود. نانو ذرات Pt و PtPd را می توان به سطح نانولوله های کربنی اصلاح شده با پلی پیرول اتصال داد و نانوذرات طلا به طور یکنواخت بر روی سطحی نانولوله های کربنی اصلاح شده با پلی انیلین یا پلی تیوفن منتشر کرد. (71). دیگر کار مهیج توسط

گروه هوانگ انجام شده است. نانو لوله های کربنی اصلاح شده با PVP به عنوان یک بستر یا داربستی برای نانوذرات فلزی نجیب و نانوذرات Pt, NPs, PtRu استفاده شده اند (68). در مقایسه با روش اکسید اسید سنتی فرایند اصلاح PVP نه تنها موجب آسیب ساختاری کمتری شده بلکه ایجاد تراکم بالایی از گروه های عاملی سطحی می شود و در نهایت انتشار بهتر نانوذرات فلز نجیب با اندازه ی میانگین کوتاه بر روی سطح CNT وجود دارد.



شکل 7

گروه چن یک روش موثر را برای اصلاح نانولوله های کربنی با پلیمر مایع یونی PIL (66) معرفی کرده است. فیلم یا لایه ی PIL بر روی CNT ایجاد یک سری گروه های عاملی سطحی بر روی نانولوله های کربنی با توزیع یکنواخ کرده و نانوذرات فلزات نجیب بر روی آن رشد کرده و سپس توزیع گونه های یونی با بار مثبت ایجاد می شود که از تجمع نانولوله های کربنی پیشگیری کرده و ایجاد سوسپانسیون های نانولوله ای پایدار در اب می کند. فیلم PIL بر روی CNT نیز ایجاد یک توزیع یکنواختی از گروه های ایمیدازول می کند که به عنوان گروه های عاملی برای ثابت سازی پیش ساز های PT و RU بر روی سطح نانولوله های کربنی از طریق واکنش الکترو استاتیک و کوردینانسیون می کند. نتایج نشان داد که نانو ذرات PtRu and Pt با اندازه ی ذرات کوچک  $(1.3 \pm 0.4)$  برای نانوذرات PtRu به طور یکنواخت بر روی نانولوله های کربنی عاملی شده با PIL قرار گرفته و نانوهیبرید های PtRu/CNTs-PIL و Pt/CNTs-PIL به دست آمده عملکرد بسیار بالایی را به دلیل الکترو اکسیداسیون مستقیم متانول نشان داده اند.

روش عاملی سازی پلیمر یک سری رسته های پلی الکترولیت را بر روی سطح نانولوله های کربنی تشکیل می دهند که یکی از مسیر های مستقیم و موثر برای عاملی سازی CNT جهت جمع اوری و گرد هم آیی نانو ذرات فلزی نجیب به شمار می آید. پلی الکترولیت ها در کارکرد های انتهایی غنی هساتد از این روی انتخاب پلی الکترولیت تعیین کننده این است که آیا سطح نانولوله های کربنی دارای بار مثبت است یا منفی (72، 73). در نتیجه نانوذرات فلزات نجیب یا یون های پیش ساز با بار مخالف از طریق اثرات متقابل الکترواستاتیک متصل می شوند. برای مثال وانگ و همکاران از positively charged poly(diallyldimethylammonium chloride) با بار مثبت برای آماده سازی CNTs و اتصال ذرات Pt استفاده می شوند. نانو هیبرید های Pt NPs/PDDA/CNTs به دست آمده فعالیت الکترواستاتیکی بالایی را در جهت اکسیداسیون متانول نشان دادند. بین و همکاران deposited Pt NPs را به نانولوله های کربنی عاملی شده ی (PAH) و پلی الیامین هیدروکلریک رسوب دادند که فعالیت کاتالیکی بسیار بالایی را در جهت واکنش احیای اکسیژن نشان داد (74). روش دیگر برای سنتز نانو هیبرید های NPs/CNT فلزات نجیب بر اساس روش خود جمع اوری (LBL) لایه به لایه ی هیدرواستاتیک است. [73,75,81]. این روش توسط گروه لیزمازون ارائه شد که جذب پلی سدیم فور استایرن سورفونات (PSS) با جمع اوری لایه ی PDDA با بار مثبت جهت اتصال و حفظ نانوذرات طلا مورد استفاده قرار گرفته اند (75). جیانگ و همکاران اقدام به آماده سازی MWCNTs با PDDA برای به دست آوردن PDDA-MWCNT با بار مثبت کردند. اسید تانگوست فسفریک (H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> HPW) بر روی MWCNT از طریق نیروی الکترو استاتیک بین HPW بار منفی و PDDA عاملی بار مثبت و سپس رسوب پالادیوم و احیای آن بر روی HPW مونتاژ شده یا PDDA-MWCNT کردند. تمام ذرات پالادیوم (اندازه ی ذرات 2 نانومتر) در PDDA-MWCNT مونتاژ شده با HPW انتشار همگن با اندازه ی ذره ی باریک را نشان دادند و هیچ گونه تجمع مشاهده نشد. مونتاژ و مشاهده HPW به طور معنی داری موجب کاهش اندازه و افزایش توزیع نانوذرات پالادیوم بر روی MWCNT شد (81).

بعلاوه بر اساس .اکنش اب گریزی ، CNTs ها با یک خود جمع اوری همی میسل مولکول های امفیفیلیک (82) و یا خود جمع اوری درشت مولکولی سدیم سولفات عاملی شد و به عنوان بستری برای نانوذرات پالادیوم و نانوذرات پلاتین استفاده گردید.



بعلاوه یک نوع دیگر از نانولوله های کربنی عاملی شده نانولوله های کربنی با دوک نیتروژن هستند که به عنوان داربست یا بستری برای نانوذرات فلزی نجیب استفاده می شود. مکان های فعال شیمیایی نیتروژن (نیتروژن جابجایی و پریدینیک در نانولوله های کربنی دابل شده با نیتروژن به طور موثر قادر به اتصال و انتشار نانو ذرات فلزات نجیب بر روی سطح NCNT می باشند (85-91). کارها توسط گروه تورنوس انجام شده بود. Pt/NPS با قطر متوسط 6 نانومتر انتشار بالایی را بر روی سطح NCNT نشان دادند. نانو هیبرید های Pt/NCNT فعالیت کاتالیزگری بالایی را در هیدروژناسیون سینامالدهید به سینامیل الکل و هیدروسینامالدهید نشان داد (86).

### روش های فیزیکی

روش های فیزیکی از جمله رسوب پراش، رسوب تابش اشعه ی الکترونی و یونی و رسوب بخار به طور گسترده ای برای تهیه ی نانو هیبرید های NPs/CNT فلزات نجیب استفاده می شوند. چرا که کنترل الی را بر روی اندازه ی ذره شکل ذره و یکنواختی نانوذرات فلزات نجیب دارند. رسوب پراش یک روش کارآمد برای سنتز نانوفلز های هیبرید کارآمد برای فلزات نجیب می باشد (92-95). با استفاده از این روش نانوذرات فلزات نجیب با اندازه ی یکنواخت را می توان به اسانی بر روی سطح دیواره ی خارجی نانو لوله های کربنی با انتخاب کاتد های فلزی مناسب و با کنترل جریان و زمان مواجه نمونه رسوب داد. یکی از مطالعات توسط گروه رویز 92 انجام شد. نانوذرات پلاتین با اندازه ی ذره ی 3 تا 5 نانومتر به طور یکنواختی بر روی سطح نانولوله های کربنی با ارایش عمودی توسط سیستم پراش dc رسوب دهی شده اند.

رسوب اشعه ی الکترونی و یونی نیز برای رسوب دهی نانوذرات فلزات نجیب بر روی سطح نانولوله های کربنی استفاده شده اند [82,96,97]. در مقایسه با روش های شیمیایی این روش مزیت هایی نظیر احیای همگن و هسته زایی همگن را دارد که منجر به تولید نانوذرات فلزات نجیب با انتشار یکنواخت و کوچک می شوند. وانگ و همکاران گزارش کردند که نانوذرات پلاتین با قطر 2.5 تا 4 نانومتر بر روی سطح نانولوله های کربنی به طور موفق با استفاده از روش اشعه دهی گاما رسوب دهی شدند و نانو هیبرید های NPs/CNT حاصله ی خواص الکتروکاتالیزی بسیار مناسب را همانند مواد کاتدی در پیل های سوختی با غشای تبال پروتئین نشان دادند (96). از سوی دیگر نانو ذرات پالادیوم انتشار یکنواختی را بر روی سطح نانولوله های کربنی با روش اشعه

دهی اشعه ی الکترون و اشعه دهی منتشر شده و اندازه ی نانوذرات پالادیوم بین 1 تا 3 نانومتر بود(قطر متوسط 2 نانومتر)(82). نانوهیبرید های به دست آمده خواص الکتروکاتالیتیکی بسیار عالی را در جهت اکسیداسیون اتانول در محلول ابی یک مول KOH نشان دادند.

روش های رسوب بخار نظیر رسوب بخار حرارتی و بخار اشعه ی الکترون نیز برای سنتز نانو هیبرید های NPs/CNT فلزات نجیب استفاده شده اند(98-99). این روش مزیت کنترل اسان اندازه و پوشش دهی تراکم نانو ذرات فلزات نجیب را بر روی سطح CNT با طیف وسیعی از دماهای باخار و زمان رسوب دارد. یکی از مطالعات در روش رسوب بخار حرارتی توسط گینگری و بولمن 98 گزارش شده است محققان اقدام به تولید نانوهیبرید های Au NPs/MWCNT کرده و به اندازه ی ذره ی نانوذرات طلا به اسانی بین 4 تا 150 نانومتر تنظیم شد. بعلاوه بخار اشعه ی الکترون برای رسوب چندین نانوذره ی فلزات سنگین بر روی سطح SWCNT نظیر نانوذرات Pd, Rh, Pt, Au و استفاده شده و نانو هیبرید های NPs/CNT فلزات نجیب به دست آمده به طور موفق برای ساخت شنشور های موفق برای تشخیص  $H_2S$ ,  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  استفاده شدند (99).

اگر چه طیف وسیعی از نانوهیبرید های NPs/CNT فلزات نجیب به طور موفق توسط روش های فیزیکی سنتز شده اند یک سری معیاب نظیر نیاز به تجهیزات گران و ویژ و مشکل تهیه ی توده ای وجود دارد.

#### کاربرد نانوهیبرید های نانولوله های کربنی - نانوذرات فلزات نجیب NPs/CNT

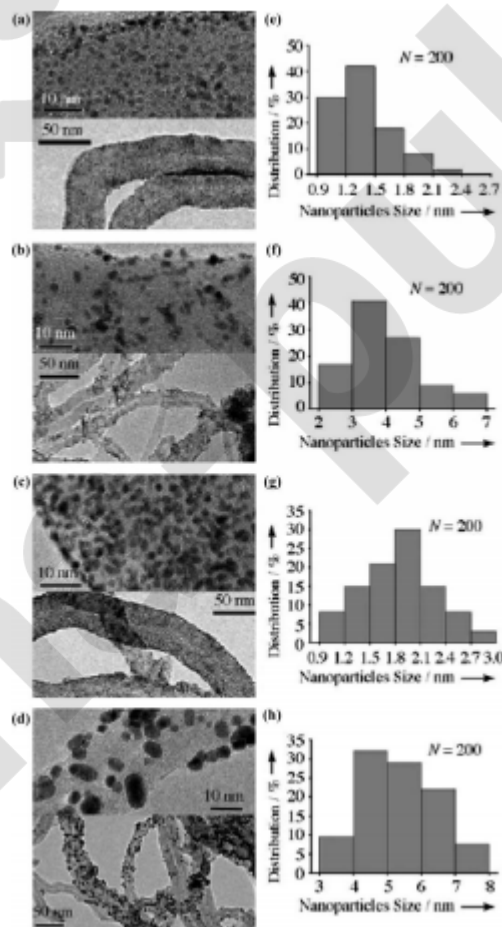
اولین گزارش در خصوص کاربرد این نانوهیبرید ها در 1994 ارائه شد. اجایان و همکاران از نانوهیبرید های NPs/CNT در کاتالیز ناهمگن شامل هیدروژنیزاسیون سینامالدهید استفاده کردند. از ان به بعد کاربرد نانوذرات فلزات سنگین با داربست نانولوله های کربنی به طور گسترده ای مطالعه شده است. در این مقاله ی مروری ما به بررسی کاربرد های نانو لوله های کربنی CNT فلزات نجیب کاتالیز ناهمگن پیل های سوختی و بیوسنسور های شیمیایی و فیزیکی می پردازد.

#### کاتالیز هتروژنوز ناهنگن

اخیرا نانو لوله های کربنی توجه زیادی را به عنوان پایه و بستر کاتالیز گر های فلزات نجیب در کاتالیز ناهمگن به دلیل مقاومت مکانیکی خوب، سطح ویژه ی بالاتر و دوام خوب تحت شرایط نامطلوب درک کرده اند. اثرات متقابل بین نانوذرات فلزات نجیب و نانولوله های کربنی در نانو هیبرید ها موجب ایجاد میکرو ساختار

و تغییر تراکم الکترون خوشه های فلزی نجیب شده و این موجب بهبود فعالیت کاتالیز گری می شود. جذب گونه های عالی نیز توسط پیوند های واندوالسی بین نانولوله های کربنی و مولکول های ارگانیک منجر به انتقال توده ای محصول می شود. تعداد زیادی از منابع گزارش کرده اند که کاتالیز گر های فلزات نجیب با بستر CNT (e.g., Pt, Pd, Au, Rh, Ru and Ag) رفتار کاتالیز گری خوبی را تحت واکنش های شیمیایی نشان دادند از جمله کوپلینگ سوزوکی [100,101] هیدروژنیزاسیون انتخابی [102]، اکسیداسیون CO (103) سنتز NH<sub>3</sub> و هیدرو هالوژینزاسیون (104).

یکی از مسائل مهم در سنتز ارگانیک توسعه ی واکنش های پیوند کربن هترواتم و کربن کربن می باشد. کورما و همکاران گزارش کردند که نانو هیبرید های Pd/SWCNTs فعالیت کاتالیزی بالایی را نسبت به Pd/C برای واکنش استایلین و ایدوبنزن هرک و کوپلینگ فنیل برومیک و ایدوبنزن سوزوکی (شکل 10) نشان داد. محققان پی بردند که فعالیت کاتالیزی پالادیوم بر روی SWCNT یک الگوی مشخصی را نشان داد که متفاوت از Pd/C بود.



## شکل 8

در صنایع شیمیایی و پتروشیمی، کاتالیز گر های هیدروژناسیون انتخابی برای سنتز طیف وسیعی از مواد شیمیایی اهمیت دارد. تزونیور و همکاران نانوهیبرید های Pd/MWCNT را تولید کردند که فعالیت انتخابی بالایی را در برابر هیدروژناسیون پیوند C=C در مقایسه با Pd/C نشان داد که این را می توان به جذب سریع تر محصولات هیدروژنه ی C=C از مناطق فعال نسبت داد. اگر چه بر روی Pd/C دینام الدهید جذب شده به شیوه های مختلف می تواند منجر به هیدروژناسیون همزمان پیوند های C=C و O=C شود (102). همچنین لیو و همکاران مشاهده کردند که نانوهیبرید های Pt/CNT فعالیت کاتالیز گری بسیار عالی را برای هیدروژناسیون نیترو بنزن به انیلین تحت شرایط عاری از حلال دارند (105).

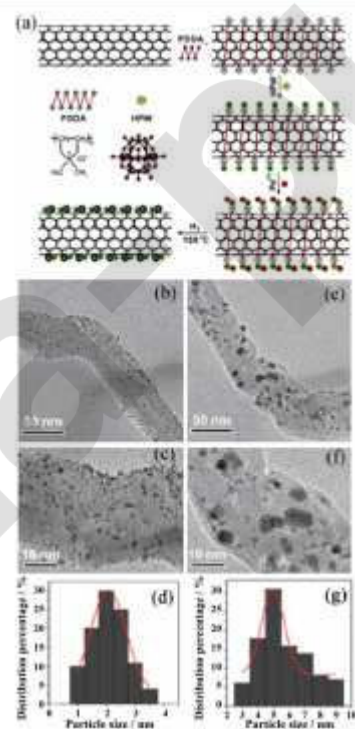
بعلاوه کاتالیز گر های ناهمگن نه تنها بایستی پایدار و فعال باشند بلکه بایستی به اسانی جدا شده و برای کاربرد های دیگر استفاده شوند. چان و همکاران روش جدیدی را ابداع کردند که در آن نانوذرات پالادیوم بر روی NPs یونی عاملی شده با امیدالازیوم برومید (Pd/IL f-MWCNTs) شود دهی شدند (55). Pd/IL f-MWCNTs فعالیت کاتالیز گری بالایی را برای هیدروژناسیون trans-stilbene در مایع یونی نشان داده و موجب بازیافت تا بیش از 50 بار می شود.

## سلول های سوختی و الکتروکاتالیز

PEMFC و پیل های سوختی متانول مستقیم به دلیل تراکم توان بالا شتاب سریع و دماهای عملیاتی پایین منابع مهمی برای وسایل نقلیه و ابزار های الکترونیکی قابل حمل است. همانند الکتروکاتالیز گر ها در PEMFC نانوذرات مبتنی بر پلاتین بر روی کربن با سطح ویژه ی بالا به خصوص نانولوله های کربنی، به طور گسترده ای مورد مطالعه قرار گرفته اند. مطالعات زیادی گزارش کردند که نانوهیبرید های مبتنی بر پلاتین فعالیت الکترو کاتالیز گری بالایی را برای اکسیداسیون متانول و واکنش احیای اکسیژن نسبت به کاتالیز های NPs/C مبتنی بر پلاتین تجاری به دلیل ساختار یک بعدی رسانایی الکترونیکی عالی و خواص الکتروشیمیایی خوب نانولوله های کربن نشان دادند [60,68,80,81].

وی و همکاران نانوهیبرید های Pt/FMCNTs-1 و Pt/FMCNTs-2 را با رسوب احیای هم زمان نانوذرات پلاتین بر روی FMCNTs را بعد از پوشش دهی FMCNTs بر روی الکتروود های کربتی تفلون بند تهیه

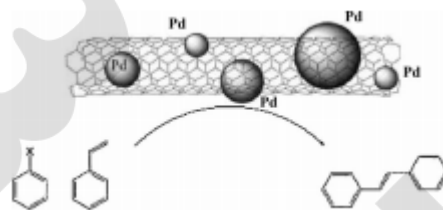
کردند (106). دو نمونه از نانو هیبریدها فعالیت های الکترو شیمیایی بالایی را برای ORR نسبت به کاتالیز گر Pt/C تجاری نشان دادند. محققان پی بردند که استفاده از پلاتین در الکتروود های Pt/FMCNTs-1 ، Pt/FMCNTs-2 ، Pt/FMCNTs ، و Pt/C به ترتیب 75.6٪، 44.6٪، و 39.2٪ بود. الکتروود های Pt/FMCNTs-2 توسط Pt/C روش مشابهی تولید شده اند اما مورد اول فوق دارای استفاده از پلاتین 54 درصدی بیشتر از مورد دوم بود که این می تواند ناشی از مسیر الکترونیکی با اتصال بهتر تحت FMCNTs در Pt/FMCNTs-2 نسبت به الکتروود های Pt/C باشد. پی برده شد که احیا یا کاهش اکسیژن در کاتد PEMFC بایستی قادر به دسترسی آسان به سطح ذرات کاتالیز گر باشد طوری که مسیر برای انتشار پروتون در مجاورت مناطق فعال برای کاتالیز گر ها وجود داشته و مسیر رسانایی یا هدایت الکترون از کاتالیز گر به الکتروود برای انتقال الکترون نیاز است. زمانی که کاتالیز گر پلاتین بر روی کربن سیاه قرار گرفت بسیاری از ذرات کربن سیاه توسط پلیمر از گانیک دی الکتریک ایزوله شده و بنابراین کاتالیز گر پلاتین بر روی ذرات کربن سیاه در واکنش شیمیایی به دلیل عدم وجود مسیر الکترونی شرکت نمی کنند (شکل 11). با این حال این هنگام استفاده از نانولوله های کربنی اتفاق می افتد زیرا ساختار لوله ای آن ها موجب می شود تا آن ها به هم دیگر به آسانی متصل شوند. با افزایش مسیر الکترون استفاده از کاتالیز گر پلاتین نیز افزایش می یابد.



شکل 9

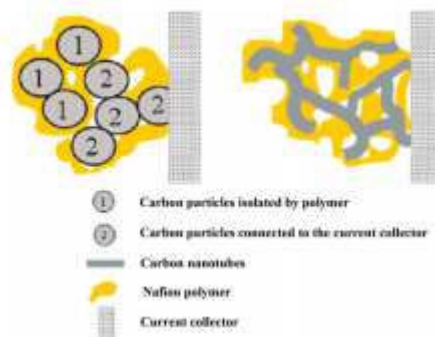


از سوی دیگر انتقال متناول از اند به کاتد یک مانع مهمی می باشد که DMFC بایستی به منظور دستیابی به تجاری شدن خود آن را رفع کند. برای مقابله با این مسئله یک راه حل تولید غشا های غیر تراوا به متناول و جدید است و روش دیگر استفاده از کاتالیز گر کاند متحمل به متناول است. بین و همکاران دو نوع نانوهیبرید Pt-Au/CNTs را با ساختار های مختلف سنتز کردند که یکی حاوی نانو ذرات طلا و پلاتین جدا شده (Pt/Au/CNTs) و دیگری متشکل از نانو ذرات پلاتین طلای شبه الیاژ بود (PtAu/CNTs). در مقایسه با نانو هیبرید های Pt/CNT دو نانو هیبرید Pt-Au/CNT پتانسیل کمتری را برای ORR در حضور متناول نشان دادند. به ویژه کاتالیز گر Pt/Au/CNTs با نانوذرات پلاتین و طلای جدا شده، مقاومت متناول بالا تری را نسبت به متناول هیبرید های PtAu/CNT الیاژ مانند نشان دادند و این به دلیل جذب متناول کمتر بر روی سطح پلاتین به دلیل اثر نانو ذرات طلا است.



شکل 10

در سال های اخیر مقاوت و دوام PEMFC به عنوان یکی از مسائل مهمی که بایستی قبل از تجاری سازی PEMFC حل شود در نظر گرفته شده است. لی و همکاران مسیری را برای تثبیت نانو ذرات پلاتین بر روی نانو لوله های کربنی با اتصال نانو ذرات پلاتین بر روی نانو لوله های کربنی تیمار شده با اسید هیدرو فلیک (47) ایجاد کردند. ماتسو موری و همکاران از لایه ی حفاظت سیلیکا برای بهبود پایداری نانو ذرات پلاتین بر روی نانو لوله های کربنی استفاده کردند. با این حال روش اول مستلزم استفاده از مواد شیمیایی خطر ناک (اسید هیدرو فلوریک) است و این تواند به نانو لوله های کربنی آسیب بزند. روش دوم موجب کاهش فعالیت کاتالیزی کاتالیز گر ها می شود. برای حل مسائل فوق چن و همکاران روش جدیدی را برای تثبیت نانوذرات پلاتین با بستر نانو لوله های کربنی توسط فیلم نازک پلیمر مایع یونی ایجاد کرده اند.



شکل 11

به جز کاربرد در ORR و الکترو اکسیداسیون متانول در پیل های سوختی نانو هیبرید های نانو لوله های کربنی و نانوذرات فلزات نجیب در اکسیداسیون الکتروکاتالیزی اتانول [114—64,111]، گلیکول اتیلن [115,116] گلیسرول [117] فرمالدهید [69] هیدرازین [118,119] استفاده شدند.

### حسگر های بیولوژیکی و شیمیایی

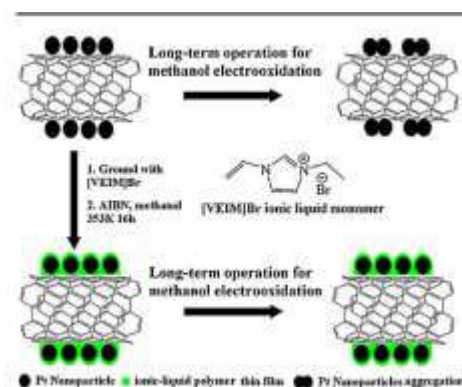
حسگر های زیستی شیمیایی کاربرد مهمی را در پایش زیست محیطی کنترل فرایند شیمیایی و نیز زمینه های زیست پزشکی و کشاورزی دارد. در سال های اخیر نانو هیبرید های NPs/CNTs فلزات نجیب کاربرد های گسترده ای را در تولید حسگر های زیستی شیمیایی پیدا کرده اند. حسگر های گازی ساخته شده توسط نانو هیبرید های فلزات نجیب یکی از زمینه های بسیار مهم است. نانو هیبرید ها دارای حساسیت بالایی به گازهای سمی و قابل اشتعال نظیر  $H_2, CH_4, H_2S$  و  $CO$  دارد [123,124,99]. موبن و همکاران اقدام به سنتز نانو هیبرید های Au NPs/SWCNT کردند که قادر به شناسایی  $H_2S$  با استانه ی تشخیص پایین 3 ppb در دمای هوا و اتاق بود (123) حسگر ها برگشت پذیر بوده و می توانند موجب افزایش ولتاژ بایز شود که این موجب کاهش زمان ریکاوری حسگر از طریق گرمایش ژول می شود. مکانیسم سنجش و حسگری بر اساس مودولاسیون مسیر رسانایی در نانولوله های برگرفته از مودولاسیون تبادل الکترون بین مناطق پیوندی نانولوله های کربنی و طلا است به خصوص در زمانی که در معرض  $H_2S$  قرار گیرد. دیگر کاربرد نانو هیبرید های NPs/CNTs فلزات نجیب در تولید بیوسنسور های الکترو شیمیایی است [128—120,125]. بیوسنسور های الکترو شیمیایی اصلاح شده با نانو هیبرید های NPs/CNTs فلزات نجیب رفتار تشخیص الکترو شیمیایی عالی را در برخی از مولکول ها نظیر گلوکز هیدروژن پراکسید  $NADH$  دوپامین اپی نفرینف اسکوربیک اسید

سیتوکروم و غیره نشان داده است [120,121,125—137]. منگ و همکاران یک سنسور گلوکوزی غیر انزیمی امپرو متری ساخته شده با نانو هیبرید های NPs/SWCNT را با گزارش کرده و عنوان کردند که این سنسور حساسیت بالا استانه ی تشخیص پایداری بالا و توانایی پاسخ سریع دارد [121]. بر خلاف دیگر سنسور های غیر انزیمی ایجاد شده تحت شرایط اسیدیته ی بالا الکترون های کربنی بالا Pd NPs/SWCNTs عملکرد بالایی را بدون الیندگی سطحی در محلول بافر خنثی سطحی نشان دادند. بعلاوه نانو ذرات پلاتین بر روی نانو لوله های کربنی رسوب دهی الکترو شیمیایی شدند که به طور مستقیم بر الکتروود گرافیت رشد کرده بود و الکتروود گرافیت حاصله ی CNTs به عنوان ماتریکیسی برای ثابت سازی اکسیداز گلوکوز استفاده شد. فعالیت الکترو کاتالیک عالی و ساختار 3 بعدی ویژه ی الکتروود انزیمی منجر به یک سری خصوصیات خوب نظیر دامنه ی دترمیناسیون بالا (0.1—13.5 mM) زمان پاسخ کوتاه (5 ثانیه) تراکم جریان زیاد (1.176 mA cm<sup>-2</sup>) حساسیت بالا و پایداری بالا می باشد (131).

یک بیوسنسور پراکسید هیدروژن مبتنی بر نانو هیبرید های Pd NPs/MWCNTs توسط گروه جونز ایجاد شد (132). بیوسنسور پراکسید عنصر پیشنهادی (Nafion/MWCNTs-Pd/GCE) طیف وسیع خطی از 1.0 μM to 10 mM و استانه ی تشخیص پایین 0.3

(M (S/N = 3) و زمان پاسخ سریع 10 ثانیه ای نشان داد.

یک روش الکترو شیمیایی برای اندازه گیری گوانین و ادنین در در ان تیموس گوساله با پلی تیونین / Au NPs/MWCNTs تولید شد (133). این الکتروود اصلاح شده رفتار الکترو استاتیکی پیشرفته و پایداری خوبی را برای تشخیص الکترو شیمیایی مستقیم ادنین و گوانین نشان داد و می توان ان را برای تعیین سطح DNA استفاده شد.



شکل 12

## نتیجه گیری

نانو هیبرید های NPs/CNT فلزات نجیب به عنوان یک دسته از مواد عاملی برجسته تبدیل به یکی از خانواده های مواد کامپوزیتی با خصوصیات فوق العاده با ترکیب مزیت های نانو ذرات نجیب و نانولوله های کربنی شده اند. مقاله ی مروری به بررسی پیشرفت های اخیر در سنتز نانو هیبرید های NPs/CNT فلزات نجیب و کاربرد ان ها در کاتالیز ناهمگن پیل های سوختی و حسگر های زیستی شیمیایی پرداخت. هیبرید های NPs/CNT فلزات نجیب را می توان از طریق رسوب دهی الکترو شیمیایی، رسوب الکترو لس، انتشار نانو ذرات فلزات نجیب بر روی نانو لوله های کربنی عاملی شده و روش های فیزیکی سنتز کرد. هر یک از این روش ها در اصل دارای یک هدف مشترک است و ان رسیدن به انتشار بالا و اندازه ی ذره ی کوچک نانو ذرات فلزات نجیب بر روی سطح نانو لوله های کربنی است. با این وجود هنوز یک سری چالش ها وجود دارد ایجاد تعادل بین تنش های به وجود آمده در خصوص ساختار اولیه و خواص نانو لوله های کربنی و معرفی گروه های داربستی به نانو لوله های کربنی توسط عاملی سازی، اندازه، شکل و ساختار، قابلیت انتشار نانو ذرات فلزات نجیب بر روی نانولوله های کربنی و پایدار سازی نانو ذرات فلزات نجیب بر روی نانو لوله های کربنی است. علی رغم این که هنوز ما در ابتدای تحقیقات هستیم نانو هیبرید های NPs/CNTs فلزات نجیب فعالیت و انتخاب پذیری بالایی را در کاتالیز های ناهمگن نشان داده اند و فعالیت ان ها بسیار بالاست و در عین حال پایداری و طول عمر بیشتری را در پیل های سوختی داشته و حساسیت ان ها در حسگر های زیستی و شیمیایی نیز قابل توجه است. می توان پیش بینی کرد که این مواد جذاب نقش بسیار مهمی را در حل مسائل انرژی، زیست محیطی و زیست پزشکی در آینده ایفا خواهد کرد.