بسم الله الرحمن الرحيم

دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده: شیمی

گروه: شیمی فیزیک

بررسی الکتروپلیمریزاسیون پیرول در حضور سدیم دودسیل سولفات در محلول آبی

دانشجو: مجتبی امیدیان

استاد راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

استاد مشاور:

دکتر زهرا کلانتر

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹

بعد از رسیدن ها گامی دیگر باقیست

ای نقطه ی سرگشته

خط زندگی را نیست پایانی

تا زنده ای گامی دیگر مانده است

در ابتدا بر خود واجب می‌دانم از استاد راهنمایم آقای دکتر نیکوفرد به دلیل یاری ها و راهنمایی‌های بی چشمداشت‌شان که بسیاری از سختی‌ها را برایم آسان‌تر نمودند تشکر کنم. از سرکار خانم دکتر زهرا کلانتر که در این پایان‌نامه نقش مشاور من را به عهده داشتند سپاسگزارم.

چکیده

بررسی الکتروپلیمریزاسیون پیرول در حضور سدیم دودسیل سولفات در محلول آبی

در این پایان نامه، اکسایش الکتروشیمیایی پیرول در حضور سورفکتانت آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) در محلول آبی مورد بررسی قرار گرفت. سرعت تشکیل پلیمر و خواص فیلم پلیمری به شرایط الکتروسنتز شامل روش تهیه، نوع الکترود کار، نوع و غلظت الکترولیت، غلظت مونومر و همچنین حضور مواد پایدار کننده بستگی دارد.

مطالعه الکتروشیمیایی و شکل شناسی فیلم پلی‌پیرول نشان می‌دهد که فیلم‌های تهیه شده به روش پتانسیواستات از فعالیت الکتروشیمیایی و یکنواختی بهتری نسبت به فیلم‌های تهیه شده به روش گالوانواستات برخوردار است. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای فیلم پلی‌پیرول بر سطح الکترود پلاتین دارای کمترین جریان زمینه و بیشترین تقارن پیک‌های آندی و کاتدی در مقایسه با الکترودهای طلا و کربن شیشه‌ای است. برای الکتروپلیمریزاسیون پیرول در فاز آبی نمک نیترات از نظر بازده رشد پلیمر و عدم برهمکنش با گونه‌های حد واسط و محصولات واکنش ارجح هستند.

نتایج نشان می‌دهد سرعت فرایند الکتروپلیمریزاسیون پیرول در حضور SDS افزایش یافته و پلیمری با فعالیت الکتروشیمیایی، یکنواختی و چسبندگی بیشتر به سطح الکترود بدست می‌آید. همچنین نتایج نشان می‌دهد که غلظت بهینهٔ مونومر در حضور SDS کاهش می‌یابد.

الکتروپلیمریزاسیون پیرول در حضور SDS موجب کاهش اکسیداسیون مونومر پیرول و انرژی فعال سازی واکنش می‌شود. بررسی‌های شکل شناختی فیلم‌های پلی‌پیرول که در حضور SDS تهیه شده‌اند حاکی از کاهش اندازهٔ ذرات پلی‌پیرول، افزایش سطح ذرات و نفوذ پذیری پلیمر می‌باشد. همچنین، نتایج تصویر برداری میکروسکوب الکترونی پویشی فیلم‌های پلیمری نشان می‌دهد که نحوهٔ رشد پلی-پیرول در غیاب SDS بصورت گل کلمی است و در حضور این سورفکتانت به صورت رشته‌ای می‌باشد.

کلمات کلیدی: پلی‌پیرول، الکتروپلیمریزاسیون، ولتامتری چرخه‌ای، شکل شناختی، ماده فعال سطحی.

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه

۱-۱- پلیمرهای رسانا ۲
۱-۱-۱- پایداری پلیمرهای رسانا..... ۳
۱-۱-۲-کاربرد پلیمرهای رسانا..... ۴
۱-۲-پلی پیرول..... ۴
۱-۲-۱- روشهای تهیه پلی پیرول ۷
۱-۲-۲- مکانیسم تهیه پلی‌پیرول به روش الکتروشیمیایی..... ۸
۱-۲-۳ عوامل مؤثر بر روی الکتروپلیمریزاسیون پلی‌پیرول..... ۱۰
۱-۲-۳-۱- الکترود ۱۰
۱-۲-۳-۲- حلال ۱۲
۱-۲-۳-۳- الکترولیت ۱۳
۱-۲-۳-۴- دما..... ۱۵
۱-۲-۳-۵- روشهای الکتروپلیمریزاسیون ۱۵
۱-۳- کاربردهای پلی‌پیرول ۱۵
۱-۴- ماده فعال سطحی..... ۱۷
۱-۴-۱- طبقه‌بندی مواد فعال در سطح..... ۱۹
۱-۴-۲-عوامل موثر بر CMC..... ۲۰

فصل دوم: مبانی الکتروشیمی

۲-۱- عوامل مؤثر بر واکنشهای الکتروشیمیایی..... ۲۴
۲-۱-۱- متغیرهای الکترودی ۲۵
۲-۱-۲- متغیرهای محلول ۲۵
۲-۱-۳- متغیرهای خارجی..... ۲۵
۲-۱-۴- متغیرهای الکتریکی..... ۲۶
۲-۲- روشهای الکتروشیمیایی..... ۲۶

۲-۲-۱- ولتامتری ۲۷
۲-۱-۱-۱- ولتامتری چرخه‌ای CV ۲۹
۲-۱-۱- ۲-نحوه عمل در ولتامتری چرخه‌ای ۳۰
۲-۱-۱-۳- دستگاهوری در ولتامتری چرخه‌ای ۳۲
۲-۲-۲- کولومتری ۳۲
۲-۲-۳- کرونوپتانسیومتری ۳۳
۲-۲-۴- کرونوآمپرومتری ۳۴
۲-۳- مکانیسم واکنشهای الکتروشیمیایی ۳۶
۲-۳-۱- عوامل مؤثر در واکنشهای الکترودی ۳۶
۲-۳-۲- مکانیسمهای الکترو شیمیایی ۳۷
۲-۳-۳- مکانیسم جذب سطحی ۳۹

فصل سوم: بخش تجربی

۳-۱- مواد مصرفی: ۴۲
۳-۲- مشخصات دستگاهی: ۴۳
۳-۳- حلال ۴۴
۳-۴- گاز زدایی ۴۴
۳-۵- تعیین مساحت سطح الکترود کار ۴۵
۳-۶- کالیبره کردن سیستم الکتروشیمیایی ۴۶
۳-۷- تهیهٔ فیلم پلیمری ۴۷
۳-۷-۱- تهیهٔ فیلم پلیمری به روش ولتامتری چرخه‌ای ۴۷
۳-۷-۳- تهیهٔ فیلم پلیمری به روش گالوانواستات ۴۸
۳-۸- روند انجام آزمایش‌ها ۴۸

فصل چهارم: بحث و نتیجه‌گیری

۴-۱- بهینه سازی پارامترهای الکتروشیمیایی مؤثر بر فیلم پلی‌پیرول ۵۰
۴-۱-۱- اثر نوع الکترود بر الکتروپلیمریزاسیون پیرول ۵۰
۴-۱-۳- اثر الکترولیت بر الکتروپلیمریزاسیون پیرول ۵۳
۴-۱-۴- اثر غلظت الکترولیت بر الکتروپلیمریزاسیون پیرول ۵۷
۴-۱-۵- حداقل غلظت لازم از مونومر بر الکتروپلیمریزاسیون پیرول ۵۹
۴-۱-۵- روشهای الکتروشیمیایی تهیه پلی‌پیرول ۶۲
۴-۱-۵-۱- ولتامتری چرخه‌ای ۶۲
۴-۱-۵-۲- جریان ثابت ۶۷
۴-۱-۵-۳- پتانسیل ثابت ۷۰
۴-۲- تهیه فیلم پلی پیرول در حضور SDS ۷۵
۴-۲-۱- مقایسهٔ روشهای الکتروپلیمریزاسیون پیرول در حضور SDS ۷۶
۴-۳- اثر SDS بر غلظت بهینهٔ مونومر ۸۶
۴-۲-۳- اثر SDS بر پتانسیل اکسایش مونومر ۸۷
۴-۳- مقایسهٔ غلظت مونومر در محیط آبی وسورفکتانتی ۸۹
۴-۴- شکل شناختی فیلمهای پلی‌پیرول ۹۱
۴-۴-۱- شکل شناختی سطح رو به الکترود پلی‌پیرول در غیاب SDS ۹۱
۴-۴-۲- شکل شناختی سطح رو به الکترود پلی‌پیرول در حضور SDS ۹۵
۴-۴-۳- شکل شناختی سطح رو به محلول پلی‌پیرول ۹۹
۴-۵- جمع بندی نتایج ۱۰۴
۴-۶- آینده نگری ۱۰۷
منابع ۱۰۸

فهرست اشکال

شکل (۱-۱) مقایسهٔ هدایت الکتریکی برخی از پلیمرهای رسانا ۳

شکل (۱-۲) ساختار پلی پیرول در سه حالت الف، ب) خنثی، پ) پلارون، ت) پلارون دوتایی ۶

شکل(۱-۳) شکاف انرژی بین نوار ظرفیت و هدایت در پلیمر خنثی، پلارن و پلارن دوتایی ۷

شکل (۱-۴) تهیه پلی‌پیرول به طریق شیمیایی ۸

شکل(۱-۵) مکانیسم پیشنهادی در تهیه پلی‌پیرول به روش الکتروشیمیایی ۱۰

شکل (۱-۶) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به پتانسیل‌های اکسیداسیون مونومر پیرول روی فلزات مختلف ۱۱

شکل (۱-۷) تصاویر SEM تشکیل لایه‌های پلی‌پیرول به صورت الکتروشیمیایی بر روی فلز آهن در زمانهای مختلف: ۸ ثانیه(a ، ۲۰ ثانیه (b، ۱۲۰ثانیه (c ، ۱۸۰۰ ثانیه (d ۱۲

شکل (۱-۸) ظرفیت متوسط ذخیره سازی بار الکتریکی فیلم‌های پلی پیرول تهیه شده در حلال‌هایی که دارای خصلت الکترون دهندگی مختلف میباشند ۱۳

شکل (۱-۱۰) ماهیچه‌های مصنوعی ۱۶

شکل(۱-۱۱) طرحی از مولکول فعال سطحی ۱۸

شکل (۱-۱۲) چگونگی قرار گرفتن مواد فعال در سطح، در سطوح مشترک ۱۸

شکل(۱-۱۳) طرحی از فرآیند تشکیل مایسل‌ها از مواد فعال سطحی ۱۹

شکل (۲-۲) نمودار درختی روشهای الکتروشیمیایی ۲۷

شکل (۲-۳) I: برنامهٔ اعمال پتانسیل به الکترود کار در روشهای a) پتانسیل مورب یا شیب دار ساده، b) پتانسیل مورب پلکانی، c) پتانسیل دندانه ارهای متقارن ۲۸

I: پاسخهای ثبت شده و نام روش‌ها در هر مورد a) ولتامتری با الکترود چرخان یا قطره جیوهٔ چکنده، b) ولتامتری با الکترود ساکن، c) ولتامتری چرخه‌ای ۲۸

شکل (۲-۴): سیگنال تهیجی برای ولتامتری چرخه‌ای یک موج پتانسیلی با فرم مثلثی ۳۰

شکل (۲-۴) ولتاموگرام چرخه‌ای برای فرایند برگشت پذیر که در ابتدا فقط گونه O در محلول وجود دارد ۳۱

شکل(۲-۵) شمایی از دستگاهوری سیستم ولتامتری چرخه‌ای ۳۲

شکل (۲-۶) کرونوآمپروگرام محلول هیدروکینون ب) نمودار $i - t^{1/2}$ وابسته ۳۵

شکل (۲-۷) نمودارهای طرح گونه تحولات $I - t$ برای سیستم شامل جذب سطحی محصول ۳۶

شکل (۲-۷) مسیر کلی واکنش الکترودی ۳۷

شکل(۲-۸) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای گونه‌هایی که در سطح الکترود جذب میشوند، الف) $\Delta G_{OX, ads} = \Delta G_{RED, ads}$، ب) $\Delta G_{OX, ads} > \Delta G_{RED, ads}$، پ) $\Delta G_{OX, ads} < \Delta G_{RED, ads}$ ۴۰

شکل (۳-۱) ولتاموگرام چرخه‌ای فری سیانید پتاسیم با غلظت ۴ میلی مولار و KNO_3 ۰/۲ مولار در محدوده پتانسیل ۰۲/- تا ۰/۸ ولت ۴۶

شکل (۴-۱) ولتاموگرام محلول زمینه شامل الکترولیت KNO_3 با غلظت ۰/۲ مولار با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s بر سطح الکترودهای الف) GC ، ب) Pt ، پ) Au ۵۱

شکل (۴-۲) ولتاموگرام چرخه‌ای بر روی الکترودهای الف) GC ب) Au ، پ) Pt در محلول ۰/۲ مولار KNO_3 و ۰/۰۷ مولار پیرول با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه برای چرخه های ۱، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱، ۱۳، ۱۵ ۵۳

شکل(۴-۳)ولتاموگرام چرخه‌ای زمینه برای الکترولیت الف) KSCN، ب) KI در محلول ۰/۲مولار الکترولیت بر سطح الکترود پلاتین ۵۵

شکل (۴-۴) ولتاموگرام چرخه‌ای از محلول حاوی ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار از الکترولیت‌های الف) KI ب) KSCN بر سطح الکترود Pt در ۱۵ چرخه متوالی ۵۶

شکل (۴-۵) ولتاموگرام الکترو پلیمریزاسیون پیرول با کمک ۱۵ چرخه در الکترولیت‌های مختلف با غلظت ۰/۲ مولار بر سطح الکترود پلاتین الف) KCl ب) NaClO4 پ) KNO3 در چرخه‌های ۱، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱، ۱۳ و ۱۵ ۵۹

شکل (۴-۶) اثر افزایش غلظت الکترولیت KNO_3 بر جریان پیک آندی در چرخه پانزدهم از الکتروپلیمریزاسیون پیرول بر سطح الکترود پلاتین با سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ mV/s ۶۰

شکل (۴-۷) چرخه دهم از ولتاموگرام پلیمریزاسیون در حضور ۰/۲ مولار KNO_3 بر سطح الکترود پلاتین با غلظت‌های مختلف از پیرول الف) ۰/۰، ب) ۰/۰۲، پ) ۰/۰۳ ، ت) ۰/۰۵ مولار ۶۱

شکل(۴-۸) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی‌پیرول از محلول۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲مولار KNO_3 با سرعت روبش ۱۰۰mV/S در سطح الکترود Pt، برای چرخه‌های ۱، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱، ۱۳، ۱۵ ۶۳

شکل (۴-۹) ولتاموگرام تهیه شده از محلول بدون مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت mV/s (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰) از فیلم تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول ۰/۰۷مولار پیرول، ۰/۲ مولار KNO_3 بر سطح الکترود Pt ۶۴

شکل (۴-۱۰) تغییرات I_{pa} پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در برابر سرعت روبش پتانسیل در الکترولیت فاقد مونومر ۶۵

شکل (۴-۱۱) اثر سرعت روبش پتانسیل بر الکتروپلیمریزاسیون پلی‌پیرول در محلول ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 بر سطح الکترود Pt الف) ۲۰۰، ب) ۱۰۰، پ) ۵۰، ت) ۲۰ میلی ولت بر ثانیه ۶۶

شکل(۴-۱۲) کرنوپتانسیوگرام‌های مربوط به الکتروسنتز پلی‌پیرول در سطح الکترود پلاتین در جریان‌های در الف) ۰/۳ ، ب) ۰/۱ میلی آمپر در محلول حاوی ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲مولار KNO_3 ۶۸

شکل (۴-۱۳) ولتاموگرام چرخه‌ای از فیلم پلی‌پیرول در محلول فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت mV/s (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰) که با روش جریان ثابت ۰/۱ میلی آمپر در محلول ۰/۲ مولار KNO_3 و ۰/۰۷ مولار پیرول در مدت ۳۰ ثانیه تهیه شده است. ۶۹

شکل (۴-۱۴) تغییرات I_{pa} در برابر سرعت روبش پتانسیل در فیلم‌های تهیه شده به روش جریان ثابت در محلول ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 برسطح الکترود پلاتین برای پلیمرهای تشکیل شده درمیزان متفاوتی از بار عبوری (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰) میلی کولن ۷۰

شکل (۴-۱۵) کرونوپتانسیوگرام رشد پلی‌پیرول برسطح الکترود پلاتین در محلول ۰/۰۷مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3با پتانسیل ۰/۷۵ ولت ۷۱

شکل (۴-۱۶) کرونوآمپروگرام‌های رشد پلی‌پیرول در محلول ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 بر سطح الکترود Pt در پتانسیل‌های مختلف الف) ۰/۷، ب) ۰/۷۵، ج) ۰/۸، ت) ۰/۹ ولت ۷۲

شکل (۴-۱۷)ولتاموگرام چرخه‌ای از فیلم پلی‌پیرول تهیه شده به روش پتانسیل ثابت و با ضخامت‌های یکسان الف) ۰/۸ ولت و ب) ۱/۲ ولت ۷۳

شکل (۴-۱۸) ولتاموگرام چرخه‌ای در الکترولیت فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰) از فیلم تهیه شده به روش پتانسیل ثابت با V ۰.۸ در مدت ۵۰ ثانیه۷۴

شکل (۴-۱۹) منحنی تغییرات I_{pa} در برابر سرعت روبش برای فیلم تهیه شده به روش پتانسیل ثابت و با پتانسیل ۰/۸ ولت در محلول ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 بر سطح الکترود پلاتین ۷۵

شکل (۴-۲۰) ساختار سدیم دو دسیل سولفات سورفکتانت آنیونی بکار گرفته شده برای انجام آزمایش‌ها ۷۵

شکل (۴-۲۱) ولتاموگرام رشد پلی‌پیرول الف) در حضور SDS و ب) در غیاب SDS در چرخه های ۱، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱، ۱۳، ۱۵ ۷۷

شکل (۴-۲۳) جریان I_{pa} در برابر شماره چرخه برای غلظت‌های مختلف از SDS در محلول ۰/۲ مولار KNO_3 بر سطح الکترود پلاتین در چرخه‌های، ۳، ۶، ۹، ۱۱، ۱۳، ۱۵ ۷۹

شکل (۴-۲۴) کرونوپتانسیوگرام‌های مربوط به a) حضور SDS و b) غیاب SDS در.mA ۰/۱ در محلول ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 بر سطح الکترود پلاتین ۸۰

(۴-۲۵) تغییرات Q برای الکتروپلیمریزاسیون پیرول بر حسب غلظتهای ۰/۰۰۵، ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۰۵، ۰/۰۰۰۱، ۰/۰۰۰۰۵، ۰/۰۰۰۰۱ مولار SDS در مدت زمان ۵۰ ثانیه برای محلول ۰/۲ مولار KNO_3 و ۰/۰۷ مولار پیرول. ۸۱

شکل (۴-۲۶) ولتامو گرام پلیمر تشکیل شده به روش جریان ثابت با جریان ۰/۱ میلی آمپر با زمان ۳۰ ثانیه در حضور ۰/۰۰۰۱ مولار SDS، ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲مولار KNO_3، با سرعت روبش‌های مختلف در محلول فاقد مونومر ۸۲

شکل (۴-۲۷) تغییرات I_{pa} در برابر سرعت روبش برای پلیمر تهیه شده به روش جریان ثابت در محلول ۰/۲ مولار KNO_3، ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۰۰۰۱ مولار SDS ۸۲

شکل (۴-۲۸) کرونوآمپروگرام حاصل از تشکیل پلیمر در غلظت‌های متفاوت از SDS بر سطح الکترود پلاتین در محلول ۰/۲ مولار KNO_3، ۰/۰۷ مولار پیرول در مدت زمان ۱۰۰ ثانیه بر سطح الکترود Pt ۸۳

شکل (۴-۲۹) زمان لازم برای رسیدن واکنش پلیمریزاسیون به میزان ۳۰ mC بار الکتریکی به روش پتانسیل ثابت در حضور غلظت‌های مختلف SDS (۰/۰۰۵، ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۰۵، ۰/۰۰۰۱، ۰/۰۰۰۰۵، ۰/۰۰۰۰۱ مولار) خط ممتد نشان دهندهٔ زمان رسیدن به این میزان بار در غیاب SDS است ۸۴

شکل (۴-۳۰) ولتاموگرام چرخه‌ای از پلیمر تهیه شده در حضور۰/۰۰۰۱ مولار SDS، ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 به روش پتانسیل ثابت با ۰/۸ ولت، در سرعت روبش-های mV/s (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰) در محدودهٔ پتانسیلی ۰/۸- تا ۰/۸ ولت ۸۵

شکل (۴-۳۱) تغییرات I_{pa} بر حسب سرعت روبش برای پلیمر سنتزی روش پتانسیل ثابت در محلول فاقد مونومر ۸۶

شکل (۴-۳۲) چرخه دهم از ولتاموگرام رشد پلیمر در محلول حاوی M ۰.۰۲ از پیرول و ۰.۲ M KNO_3 و ۸۷

شکل (۴-۳۳) نمایی از الکترود پلاتین در محلول آبی شامل پیرول و SDS ۸۸

شکل (۴-۳۴) طیف‌های UV-Vis از نمونه‌های تهیه شده الف) در حضور SDS، ب) در غیاب SDS ۹۰

شکل (۴-۳۵) تصاویر SEM پلیمر تهیه شده به روش پتانسیل ثابت با پتانسیل ۰/۸ولت و مدت ۳۰ ثانیه از محلول ۰/۲ مولار KNO_3 و پیرول ۰/۰۷ مولار در بزرگنمایی‌های متفاوت ۹۲

شکل (۴-۳۶) تصاویر SEM پلیمر تهیه شده به روش جریان ثابت با جریان ۰/۱ میلی آمپر و مدت ۳۰ ثانیه در محلول ۰/۲مولار KNO_3 و ۰/۰۷ مولار پیرول در بزرگنمایی‌های متفاوت ۹۳

شکل (۴-۳۷) تصاویر SEM پلیمر تهیه شده به روش جریان ولتامتری چرخه‌ای در محدودهٔ ۰/۸- تا ۰/۸ ولت با ۱۵ چرخه در محلول ۰/۲مولار KNO3 و ۰۷/ مولار پیرول در بزرگنمایی-های متفاوت **۹۴**

شکل (۴-۳۸) تصاویر SEM پلیمر تهیه شده به روش پتانسیل ثابت با پتانسیل ۰/۸ولت و مدت ۳۰ ثانیه از محلول ۰/۲ مولار KNO_3 و پیرول ۰/۰۷ مولار الف) در غیاب SDS، ب) در حضور ۰/۰۰۰۱ مولار SDS **۹۵**

شکل (۴-۳۹) تصاویر SEM پلیمر تهیه شده به روش جریان ثابت با جریان ۰/۱ میلی آمپر و مدت ۳۰ ثانیه در محلول ۰/۱مولار KNO_3 و ۰۷/ مولار پیرول الف) غیاب SDS، ب) در حضور ۰/۰۰۰۱مولار SDS **۹۷**

شکل (۴-۴۰) تصاویر SEM پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در محدودهٔ ۰/۸- تا ۰/۸ ولت با ۱۵ چرخه در محلول ۰/۲مولار KNO3 و ۰۷/ مولار پیرول الف) در غیاب SDS ب) در حضور ۰/۰۰۰۱مولار SDS **۹۸**

فهرست جداول

جدول (۱-۱) برخی از کاربردهای پلیمرهای رسانا ۴

جدول (۳-۱) مواد مصرفی مورد استفاده در این پروژه ۴۲

جدول (۳-۲) داده‌های آزمایش ولتامتری چرخه‌ای مربوط به سیستم فری سیانید پتاسیم در سرعت mV/S و ۵۰و۱۰۰ ۴۵

جدول (۴-۱) بار عبوری در مدت زمان ۴۰ ثانیه برای سه الکترولیت KNO_3, NaClO4, KCl به روش پتانسیل ثابت ۵۷

جدول (۴-۲) بار عبوری در مدت زمان ۴۰ ثانیه برای سه الکترولیت KNO3, NaClO4, KCl به روش پتانسیل ثابت و در پتانسیل ۰/۸ ولت ۵۸

فصل اول

مقدمه

به‌طور کلی محصولات ساخته شده از پلیمرها نارسانا بوده ومقاومت زیادی در برابر عبور جریان الکتریسیته از خود نشان می‌دهند. به همین دلیل از مواد پلیمری به عنوان عایق در صنعت الکترونیک

استفاده بسیاری شده است. برای مثال از آنها برای عایق کاری کابل‌های انتقال الکتریسیته و روکش باطری‌ها استفاده می‌شود. اما در مواردی همین مقاومت زیاد در مقابل عبور جریان الکتریسیته باعث ذخیره شدن الکتریسیته در آنها می‌گردد که مجموعه‌ای از مشکلات ناخواسته را بدنبال دارد، مثلاً ایجاد الکتریسیته‌ی ساکن در تسمه‌ها، جعبه‌ی حفاظ دستگاه‌های الکتریکی، البسه و غیره که باعث تولید جرقه الکتریکی می‌شود و در بعضی موارد ایجاد آتش‌سوزی می‌کند. در اینگونه موارد هدایت الکتریسیته به اطراف مورد نیاز است [۱].

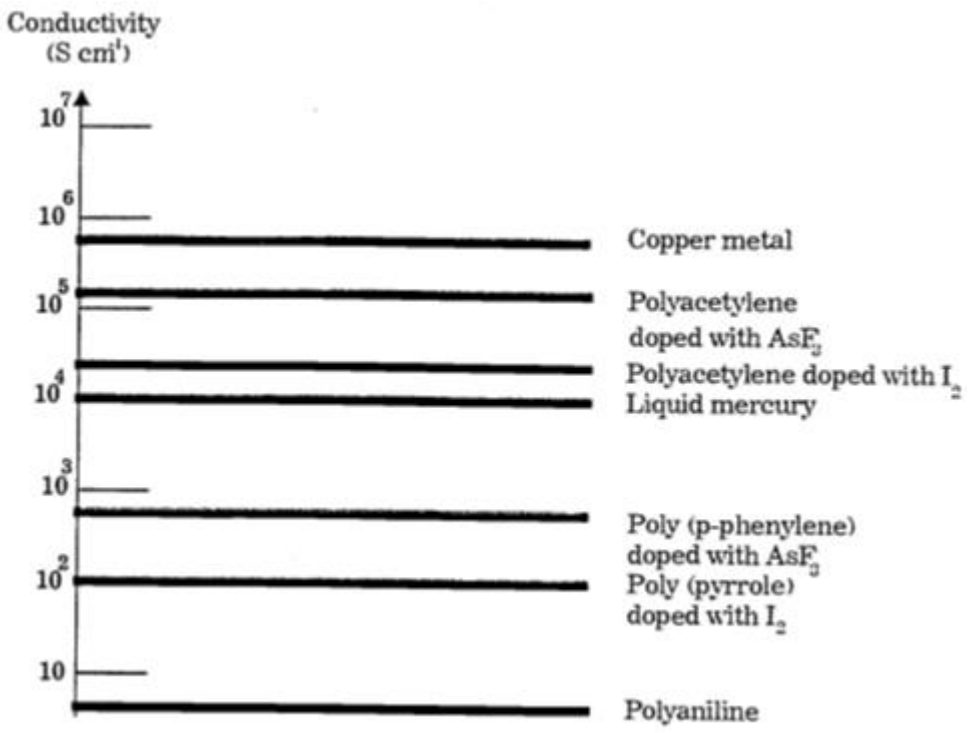
۱-۱- پلیمرهای رسانا[1]

در سالهای اخیر تهیه پلیمرهای رسانا با پیوندهای دوگانه مزدوج توجه زیادی را به خود جلب کرده-اند. این پلیمرها شامل پلیمرهای معدنی از قبیل پلی سولفونیتریل، ترکیبات آلی فلزی مانند فتالوسیانینها [۲] و پلیمرهای رسانا آلی از قبیل پلی پیرول [۳و۴]، پلی‌تیوفن [۵] پلی آنیلین [۶] و غیره می‌باشند.

شرط اساسی جهت هدایت الکتریکی در پلیمرهای رسانا، وجود تعداد زیادی پیوند دو گانه مزدوج می‌باشد، هدایت بوسیله کمبود یا افزایش الکترون در زنجیر پلی مزدوج حاصل می‌گردد که به آن دوپه شدن[2] میگویند [۷و۸]. در واقع پلیمرهای دارای زنجیر مزدوج را می‌توان به کمک فرآیند دوپه شدن بوسیلهٔ یک مادهٔ دهنده یا پذیرنده الکترون به یک رسانا تبدیل نمود. از میان دوپ کننده‌ها از نوع اکسید کننده می‌توان به یدید، پنتا کلرید آرسنیک، کلرید آهن(III) اشاره کرد و یک دوپ کننده از نوع احیا کننده، سدیم نفتالید می‌باشد. معیار مهم در انتخاب دوپ کننده، توانایی آن در اکسید یا احیا کردن پلیمر بدون کاهش پایداری آنها می‌باشد [۱۱-۹]. شکل (۱-۱) هدایت نسبی برخی از پلیمرهای رسانا را نشان میدهد [۹].

---

[1] Conducting polymers
[2] Dopping



شکل (۱-۱) مقایسهٔ هدایت الکتریکی برخی از پلیمرهای رسانا [۹]

۱-۱-۱- پایداری پلیمرهای رسانا

در مورد پلیمرهای رسانا، دو نوع پایداری متمایز وجود دارد. اولین نوع پایداری، پایداری خارجی است که به آسیب پذیری پلیمر در برابر معرفهای محیطی بیرون مانند اکسیژن، آب و پراکسیدها مربوط می‌شود که در این حالت نوکلؤفیل‌ها، الکتروفیل‌ها و رادیکال‌های آزاد به سایتهای باردار پلیمری حمله می‌کنند. اگر یک پلیمر رسانا دارای ناپایداری خارجی باشد، بایستی آنرا با یک پوشاننده پایدار، محافظت نمود. دومین نوع ناپایداری را ذاتی می‌نامند. بسیاری از پلیمرهای رسانا به مرور زمان در محیط خشک و عاری از اکسیژن نیز تجزیه می‌شوند. این ناپایداری ذاتی، اساساً ترمودینامیکی است. علت آن می‌تواند واکنش شیمیایی برگشت ناپذیر بین سایتهای باردار پلیمر و سیستم π زنجیر خنثای مجاور باشد که با ایجاد یک کربن با هیبرید SP^3 منجر به نقص در زنجیرهٔ پیوندهای مزدوج پلیمر می‌شود. همچنین ناپایداری ذاتی ممکن است از یک مکانیسم دمایی ناشی شود که باعث از دست دادن دوپه کننده پلیمر می‌شود. این موضوع وقتی اتفاق می‌افتد که سایتهای باردار در نتیجه

تغییرات کنفورماسیونی در ساختار پلیمر، ناپیدار می‌شود. مورد اخیر در پلی تیوفنهای استخلاف شده آلکیلی مشاهده می‌شود[۱۲و۱۳].

۱-۱-۲-کاربرد پلیمرهای رسانا

دو گروه کاربرد عمده برای پلیمرهای رسانا وجود دارد، اولین گروه از فعالیت[1] پلیمر رسانا به عنوان خاصیت اصلی آن استفاده می‌کند و گروه دوم خاصیت هدایتی آنها رامورد استفاده قرار می‌دهد. جدول (۱-۱) تعدادی از کاربردهای پلیمرهای رسانا را نشان می‌دهد [۱۴-۱۶].

جدول (۱-۱) برخی از کاربردهای پلیمرهای رسانا [۱۴-۱۶]

گروه ۱	گروه ۲
سنسورهای شیمیایی	مواد الکترواستاتیک
باتری‌های قابل شارژ	چسبنده‌های رسانا
کامپیوترهای نوری	محافظ‌های الکترومغناطیسی
غشاهای تبادل یونی	عصب‌های مصنوعی
محرک‌های الکترو مکانیکی	سنسورهای دمایی
ساختارهای هوشمند	پیزوسرامیک‌ها

۱-۲-پلی پیرول

در میان پلیمرهای رسانا، پلی پیرول[2] (PPy) بعلت پایداری الکتریکی آن در دراز مدت، سنتز آسان، هدایت بالا و امکان تشکیل هموپلیمر[3] یا پلیمرهای مرکب[4] با خواص مکانیکی خوب دارای

[1] Activitie
[2] Poly Pyrrole (PPy)
[3] Homopolymer
[4] Composites

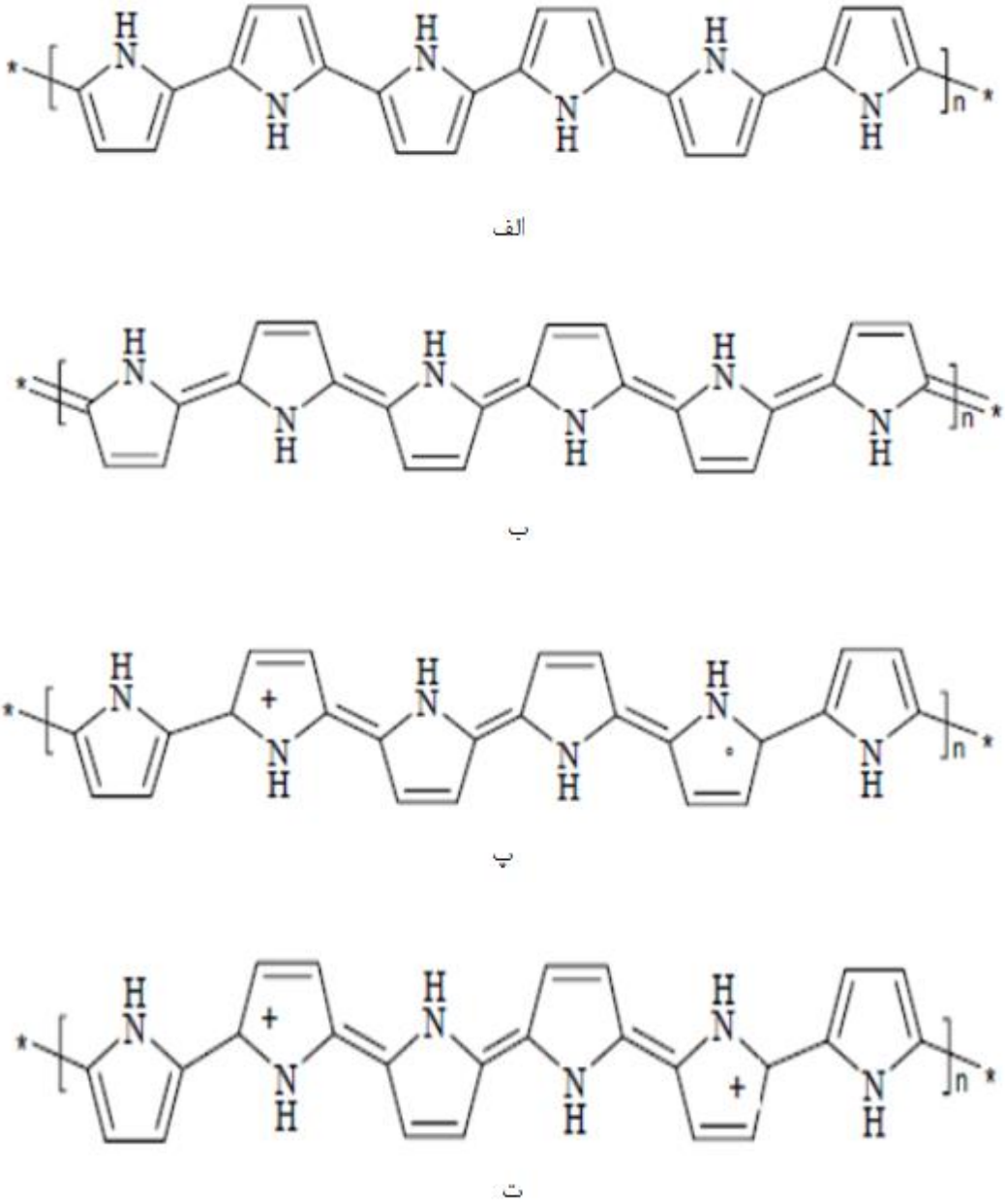
کاربردهای تجاری بیشتری است. در دهه گذشته، گزارشات بسیاری درباره پلی پیرول منتشر شده است [۱۷-۱۹].

در سال ۲۰۰۴، اشرف و همکارانش[1] خواص هدایتی، مورفولوژیکی[2]، گرمایی و پایداری پلی پیرول سنتز شده در محیط آبی را مطالعه کردند [۲۰]. نتایج نشان داد که پلی پیرول حاصل، دارای یک بافت اسفنجی (متخلخل) بوده، دمای تجزیه‌ای آن $^{\circ}C$ ۲۷۳-۱۸۰ دمای شیشه‌ای شدن PPy، $^{\circ}C$ ۱۷۰-۱۶۰ و رسانایی آن کمتر از $S.cm^{-1}$ ۳ می‌باشد.

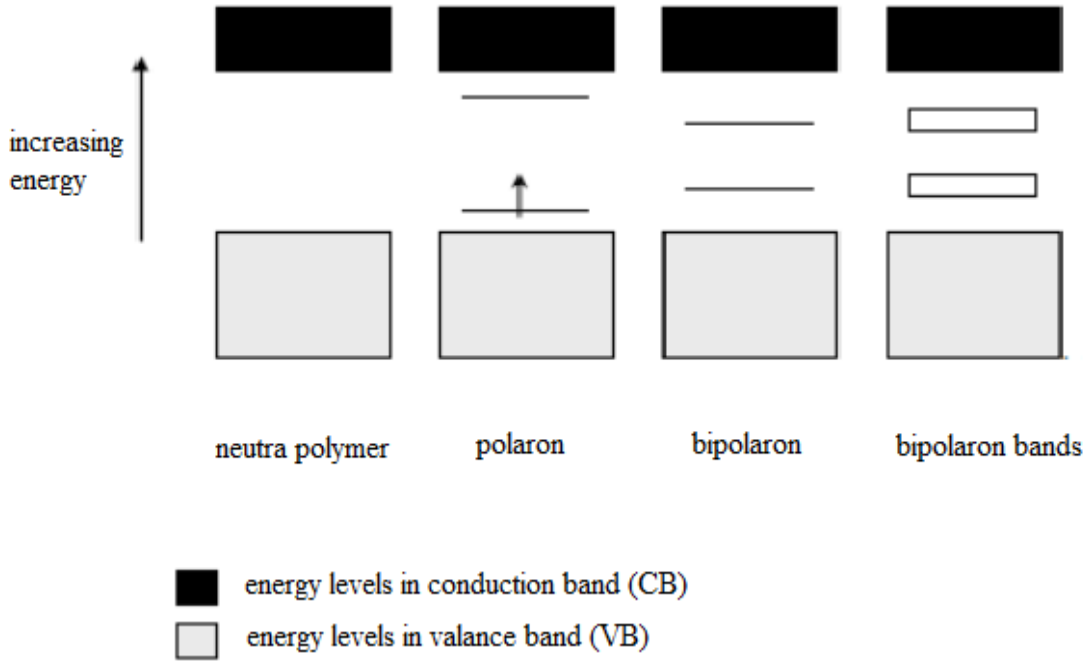
در فرایند دوپه شدن پلی پیرول یک الکترون از سیستم π حلقه پیرول بوسیله دوپه کننده، حذف شده ویک رادیکال آزاد و یک بار مثبت بدون اسپین ایجاد می‌گردد. این ترکیب باردار و رادیکال، پلارون[3] نامیده می‌شود که می‌تواند یک کاتیون رادیکال و یا آنیون رادیکال باشد و در شکاف انرژی بین نوار ظرفیت و نوار هدایت، حالات الکترونی مستقر شده جدیدی را ایجاد کند که بوسیله الکترونهای جفت نشده، اشغال می‌گردد. سطوح انرژی پلارون پلی پیرول، بطور متقارن در فاصلهٔ تقریباً ۰/۵ الکترون ولت[4] از لبهٔ نوارهای ظرفیت و هدایت واقع شده است. با پیشرفت اکسیداسیون، رادیکال آزاد پلارون حذف شده و یک نقص جدید بدون اسپین بنام پلارون دو تایی[1] ایجاد می‌گردد. این حالت، دارای سطوح انرژی پایین‌تری نسبت به تشکیل دو پلارون متمایز می‌باشد. شکل (۱-۲). در مورد پلیمرهایی که به میزان زیاد دوپه می‌شوند، این امکان وجود دارد که نوارهای پلارون دوتایی[5] با نوارهای ظرفیت و هدایت ترکیب شده و پلیمر مورد نظر، هدایتی مانند فلز پیدا کند شکل (۱-۳) [۲۱و۲۲].

---

[1] Ashraf and et al
[2] Morphological
[3] Polaron
[4] Electron volt (eV)
[5] Bipolaron



شکل (۱-۲) ساختار پلی پیرول در سه حالت الف، ب) خنثی، پ) پلارون، ت) پلارون دوتایی [۲۱]



شکل(۱-۳) شکاف انرژی بین نوار ظرفیت و هدایت در پلیمر خنثی، پلارون و پلارون دوتایی [۲۲]

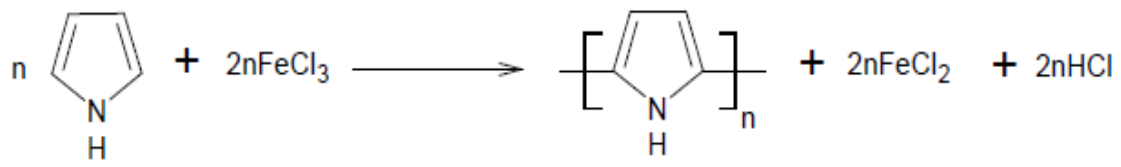
۱-۲-۱- روشهای تهیه پلی پیرول

دو روش عمده جهت سنتز پلی پیرول وجود دارد: پلیمریزاسیون شیمیایی و پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی.

پیرول، نخستین بار در سال ۱۹۱۶ بصورت شیمیایی، بوسیله اکسیداسیون با H_2O_2 به یک محصول پودر مانند بی‌شکل بنام پیرول سیاه، پلیمر شد. اما بعد از آن، به سنتز الکتروشیمیایی پیرول و تهیه فیلم‌های یکنواخت، توجه بیشتری معطوف شد. به طوریکه در سال ۱۹۷۸، روشهای الکتروشیمایی جهت تهیه پلی پیرول، به عنوان یک روش مفید برای بدست آوردن پلیمر با هدایت بالا انتخاب شد [۶۲].

در پلیمریزاسیون شیمیایی، پلی پیرول حاصله دارای هدایتی در حدود $S.cm^{-1}$ $۱۰^{-۱۱}$-$۱۰^{-۱۰}$ [۲۳] بوده و هنگامیکه با پذیرنده‌های الکترونی هالوژنه نظیر برم و ید دوپه می‌شود، هدایت آن به $S.cm^{-1}$ $۱۰^{-۵}$ می‌رسد [۵۶]. از مهمترین اکسنده‌ها برای پلیمریزاسیون پیرول، نمک یونهای فلزات

واسطه مانند $FeCl_3$, $Fe(NO_3)$, $Fe_2(SO_4)$, $CuCl_2$, $CuBr_2$، را می‌توان نام برد شکل (۱-۴) [۲۴-۳۱]. در روش الکتروشیمیایی تهیه پلی پیرول جریان آندی از یک سل الکتروشیمیایی ساده با محلولی که شامل الکترولیت و پیرول است، عبور داده می‌شود. پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی پیرول، یک فرایند سریع بوده، به طوری که چند ثانیه بعد از شار جریان آندی، الکترود با یک فیلم پلیمری پوشیده می‌شود. شرایط آزمایش نیز مشکل نبوده و امکان کار در محلولهای آبی و فشار و دمای محیط وجود دارد. ضخامت فیلم تشکیل شده روی سطح الکترود را نیز به آسانی می‌توان بوسیله بار الکتریکی اعمال شده در طول پلیمریزاسیون، کنترل نمود. در واقع تولید الکتروشیمیایی پلیمرهای رسانا، بویژه پلی پیرول، یک روش سریع، آسان و پاک (عدم حضور کاتالیزور، امکان استفاده از آب به عنوان حلال و .....) بوده و بدلیل تولید پلی پیرول با خواص الکتریکی بهتر و حذف مراحل اضافی و کنترل راحت تر شرایط مختلف در فرایند پلیمریزاسیون، این فرآیند، به روش شیمیایی ترجیح داده می‌شود [۳و۳۳و۳۴].

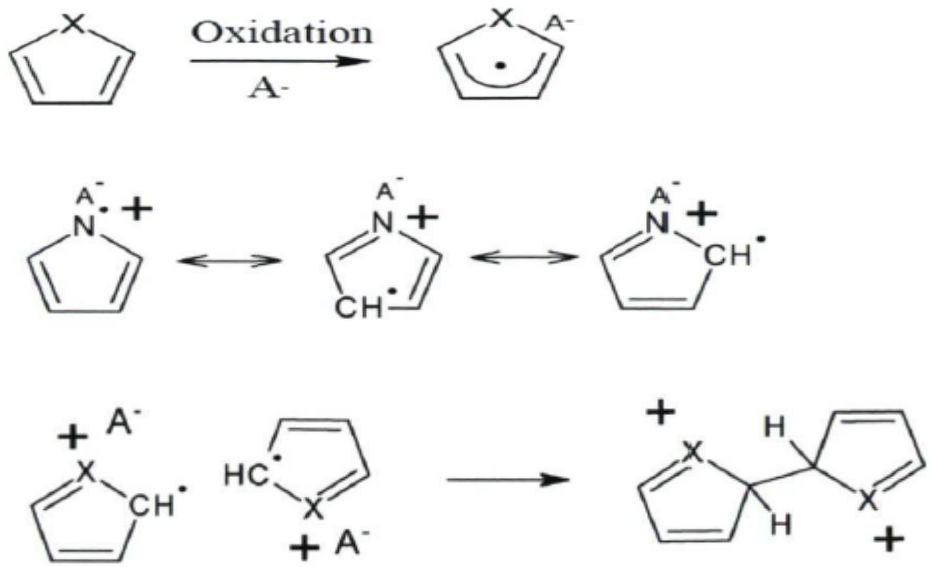


شکل (۱-۴) تهیه پلی پیرول به طریق شیمیایی [۴۱]

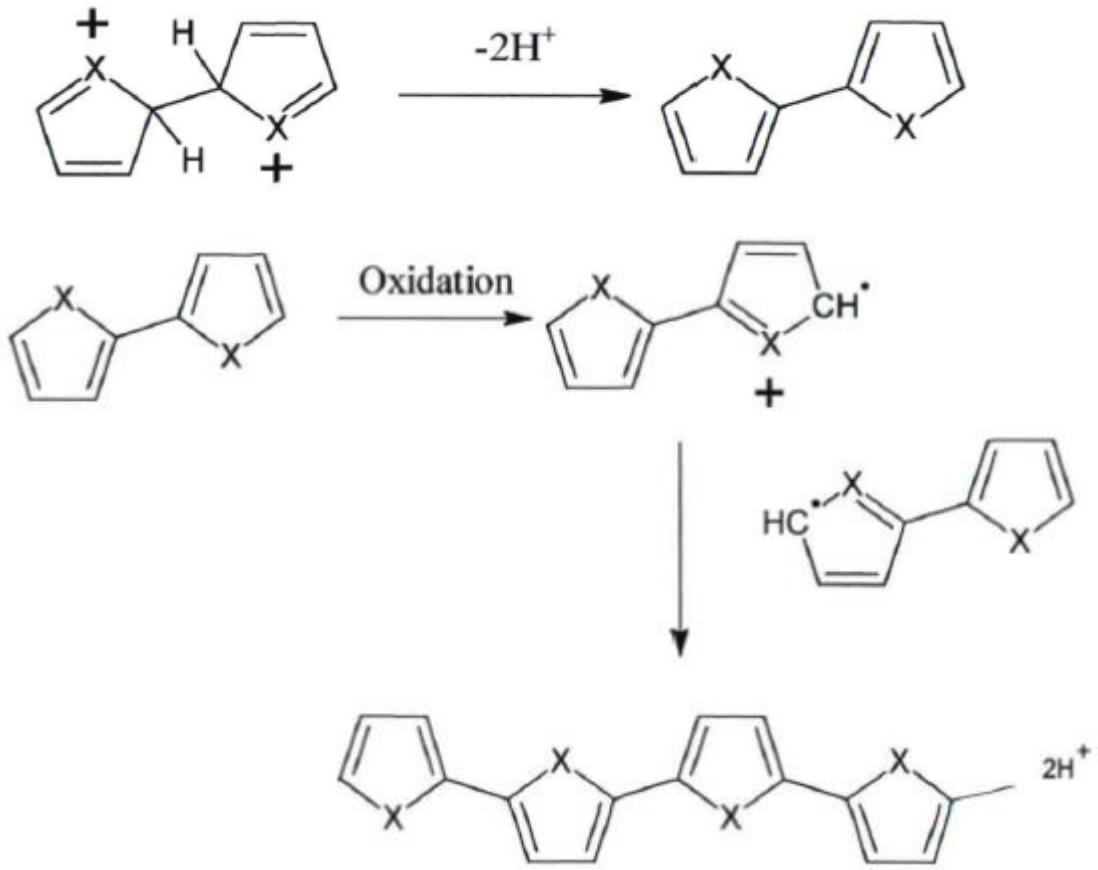
۱-۲-۲- مکانیسم تهیه پلی پیرول به روش الکتروشیمیایی

پلیمریزاسیون پلی پیرول را می‌توان به عنوان یک فرایند تراکمی در نظر گرفت که پروتونهای موقعیت α پیرول حذف می‌شود. عدم تشکیل پلیمر از مونومرهایی که در موقعیت α آنها استخلاف وجود دارد نماینگر آن است که پلیمریزاسیون پیرول منجر به تشکیل پلیمرهای خطی از موقعیت α می‌شود.

دیاز[1] و همکارانش یک مکانیسم کلی را برای الکتروپلیمریزاسیون پیرول پیشنهاد نموده‌اند. شکل (۱-۵). مرحله اول، اکسیداسیون مونومر و تبدیل آن به یک رادیکال کاتیون می‌باشد. مرحله دوم جفت شدن دو رادیکال کاتیون وحذف دو پروتون (جهت ایجاد دوباره آروماتیسیته ترکیب) بوده که منجر به تولید دیمر خنثی میشود. در مرحلهٔ بعد، دیمرهای تولید شده بعلت افزایش پایداری رادیکال کاتیونها، آسانتر از مونومرها در پتانسیل بکار رفته اکسید می‌شوند. سپس دیمر اکسید شده با یک مونومر رادیکالی دیگر جفت شده و باعث رشد زنجیر پلیمری می‌گردد و این عمل تا زمانیکه رادیکال کاتیون زنجیر در حال رشد، غیر فعال شود ویا انتهای زنجیر بعلت ممانعت فضایی از انجام واکنش بازماند، ادامه می‌یابد. در این هنگام پلیمر در محلول غیر قابل حل بوده و روی سطح الکترود راسوب می‌کند. همچنین جهت خنثی بودن بار شبکه پلیمری، آنیونهایی از الکترولیت داخل فیلم پلیمری دوپ شده و بین حلقه‌های مارپیچی شکل زنجیر پلیمری قرار می‌گیرند[۲۱و۷و۳۵و۱۴].



[1] Diaz



شکل(۱-۵) مکانیسم پیشنهادی در تهیه پلی پیرول به روش الکتروشیمیایی [۱۴].

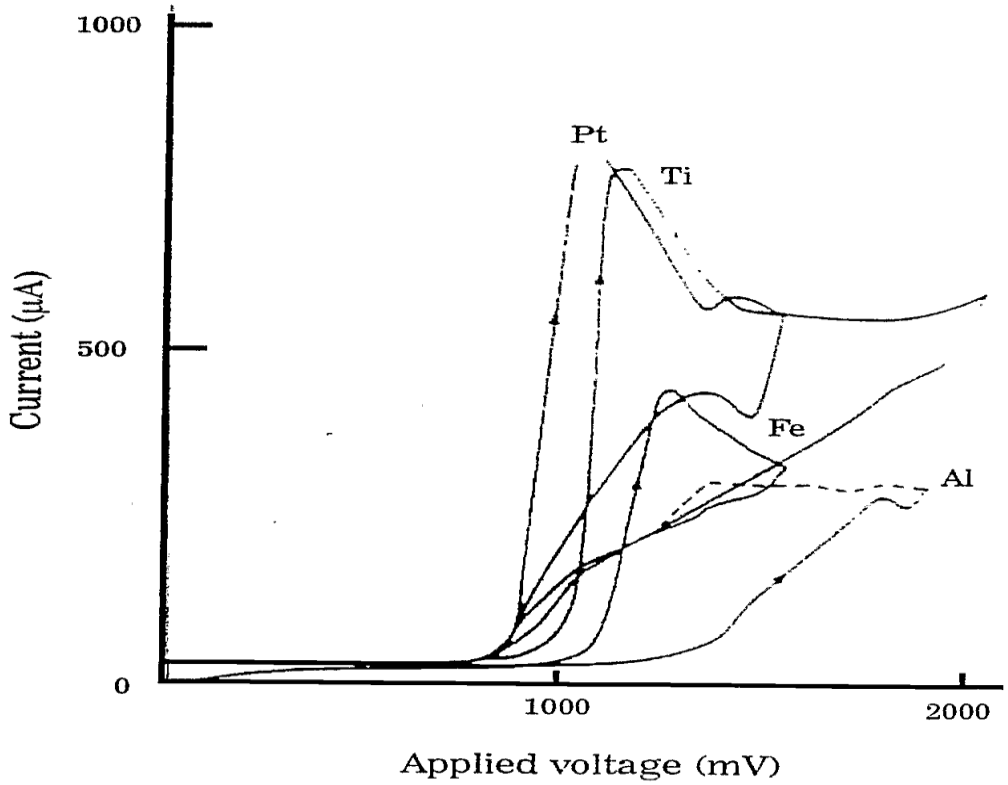
۱-۲-۳ عوامل مؤثر بر روی الکتروپلیمریزاسیون پلی پیرول

در فرایند الکتروپلیمریزاسیون، خواص پلی پیرول تهیه شده نظیر قدرت مکانیکی، پایداری و هدایت فیلم‌های تهیه شده به عوامل مختلف فیزیکی و شیمیایی وابسته است. از متغییرهای شیمیایی می‌توان به نوع حلال، واکنشگرها (غلظت مونومر و نمک دوپه کننده) و از متغیرهای فیزیکی به دمای پلیمریزاسیون، طبیعت و شکل الکترودها، شکل هندسی سل یا شرایط الکتریکی اعمال شده در طول سنتز اشاره نمود[۳۲].

۱-۲-۳-۱- الکترود

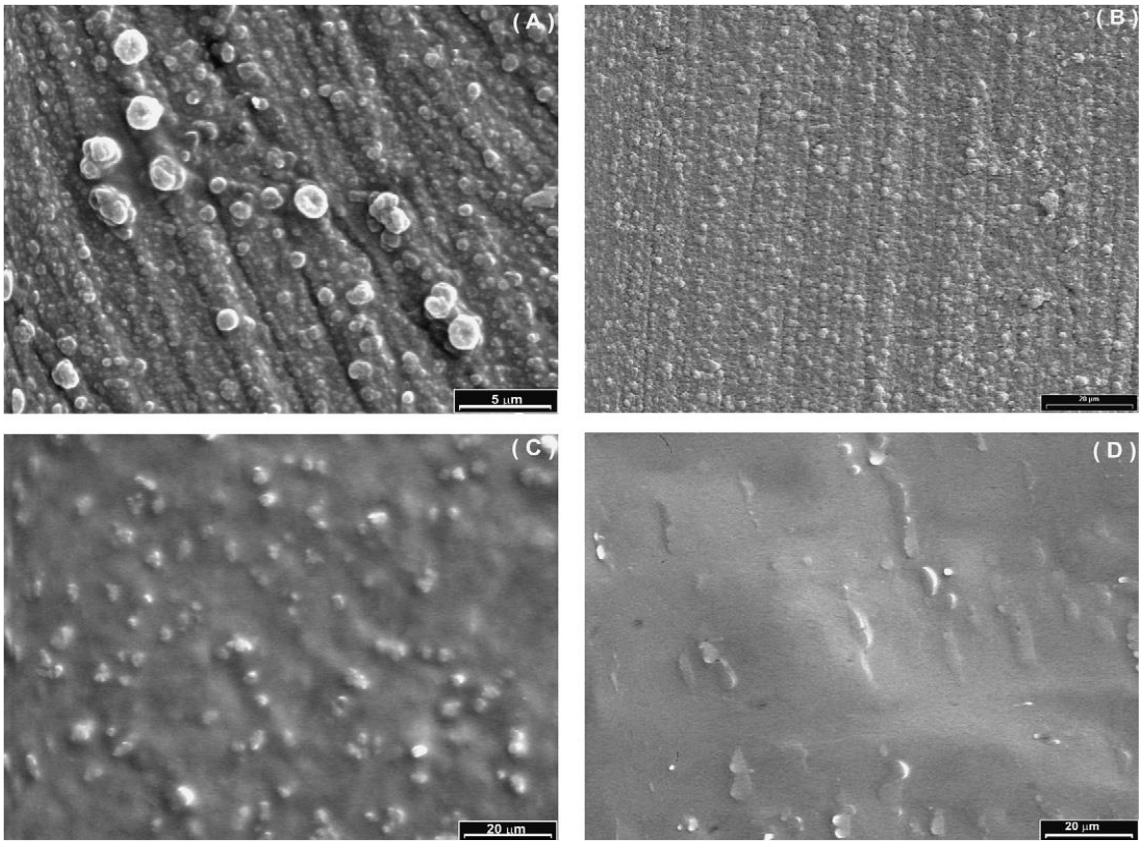
از آنجاییکه فیلم‌های پلی پیرول بوسیله فرایند اکسیداسیون تولید می‌شوند، لذا الکترود نبایستی در محدوده پتانسیل اعمالی اکسید شود. به همین دلیل بیشتر فیلمهای پلی پیرول با استفاده از آندهای

بی اثر مانند پلاتین ، طلا یا کربن شیشه‌ای تهیه می‌شوند [۳۶و۳۷]. از نقطه نظر تکنولوژی، فلزات ارزانتر مانند آهن و آلومینیوم بیشتر مورد توجه هستند. در مقایسه با الکترودهای بی اثر ، هنگامی که از فلزاتی نظیر آلومینیوم، آهن و استیل استفاده می‌شود [۳۸و۳۹]، پتانسیل اکسیداسیون پیرول افزایش یافته و دانسیه جریان کاهش می‌یابد (شکل ۱-۶)، در واقع این موضوع به علت تشکیل فیلم فلز – اکسید روی سطح الکترود است که بر روی سرعت انتقال الکترون اثر می‌گذارد. در حالیکه در الکترودهای فلزی بی اثر سرعت انتقال الکترون به میزان بسیار جزیی وابسته به ماهیت سوبسترا می‌باشد [۳۲].



شکل (۱-۶) ولتاموگرامهای چرخه‌ای مربوط به پتانسیل‌های اکسیداسیون مونومر پیرول روی فلزات مختلف [۳۸]

در سالهای اخیر مطالعاتی در مورد تشکیل فیلمهای پلیمری پیرول بر روی فلزات معمولی از قبیل Alو استیل انجام گرفته که موفقیت آمیز بوده است[۴۸و۴۹]. شکل (۱-۷) تشکیل لایه های پلی پیرول را بصورت الکتروشیمیایی روی سطح فلز آهن نشان می‌دهد [۴۰].

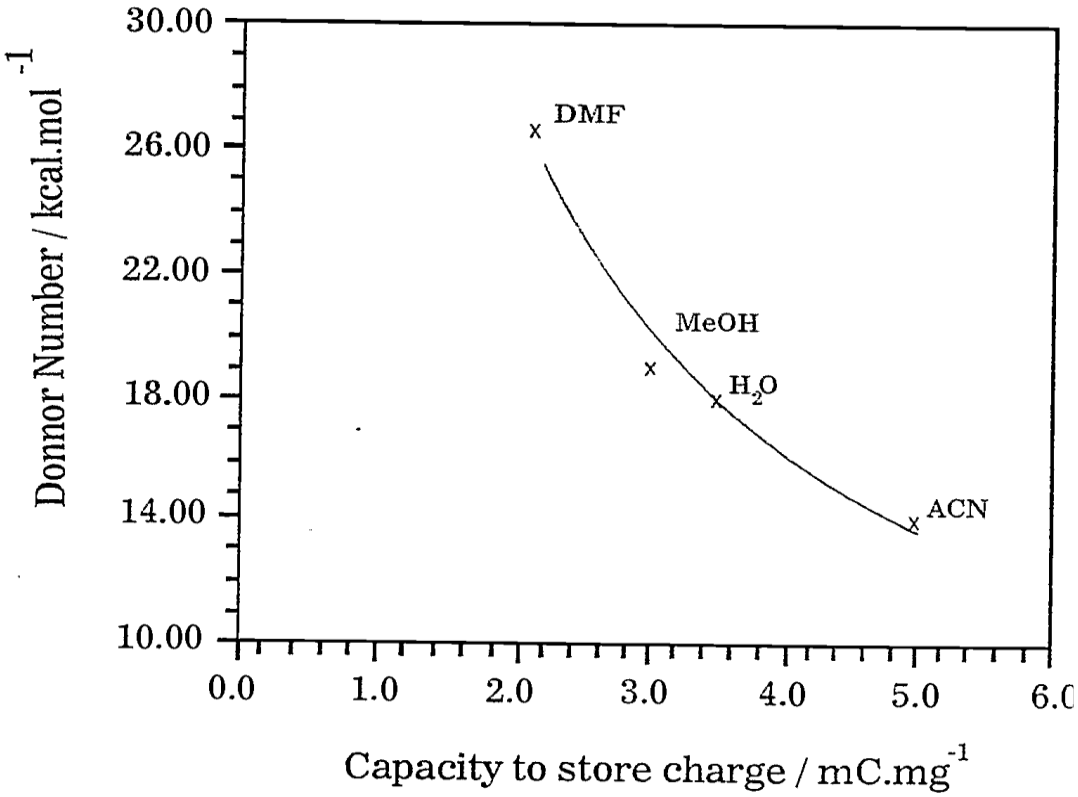


شکل (۱-۷) تصاویر SEM تشکیل لایه‌های پلی پیرول به صورت الکتروشیمیایی بر روی فلز آهن در زمان-های مختلف: ۸ ثانیه(a ، ۲۰ ثانیه (b، ۱۲۰ثانیه (c ، ۱۸۰۰ ثانیه (d [۴۰]

۱-۲-۳-۲- حلال

به منظور اطمینان از هدایت یونی محلول، حلال باید دارای ثابت دی الکتریک بالا باشد و در محدوده بزرگی از پتانسیل اعمالی غیر فعال باشد تا اکسیداسیون پیرول بدون مزاحمت حلال صورت گیرد. به علاوه با پیشرفت پلیمریزاسیون که از طریق حد واسطهای رادیکال کاتیونی صورت می‌گیرد،

واکنش به هسته دوستی محیط در ناحیه نزدیک به الکترود کار که مکان تولید رادیکال کاتیونهاست، حساس می‌شود. شکل (۱-۸) مقادیر متوسط ظرفیت ذخیره سازی بار الکتریکی در فیلمهای پلی پیرول را در حلالهای مختلف در مقابل خصلت الکترون دهندگی آنها نشان می‌هد [۴۱]. همانطور که در شکل دیده می‌شود، احتمال حمله نوکلئوفیلی حلال بر روی پلیمر اکسید شده با افزایش خصلت الکترون دهندگی آن زیاد می‌شود، بنابراین نوع حلال بر روی خاصیت هدایت الکتریکی پلی پیرول ایجاد شده و همچنین چسبندگی آن روی سطح الکترود موثر است [۴۲و۴۶].



شکل (۱-۸) ظرفیت متوسط ذخیره سازی بار الکتریکی فیلم‌های پلی پیرول تهیه شده در حلال‌هایی که دارای خصلت الکترون دهندگی مختلف می‌باشند [۴۱].

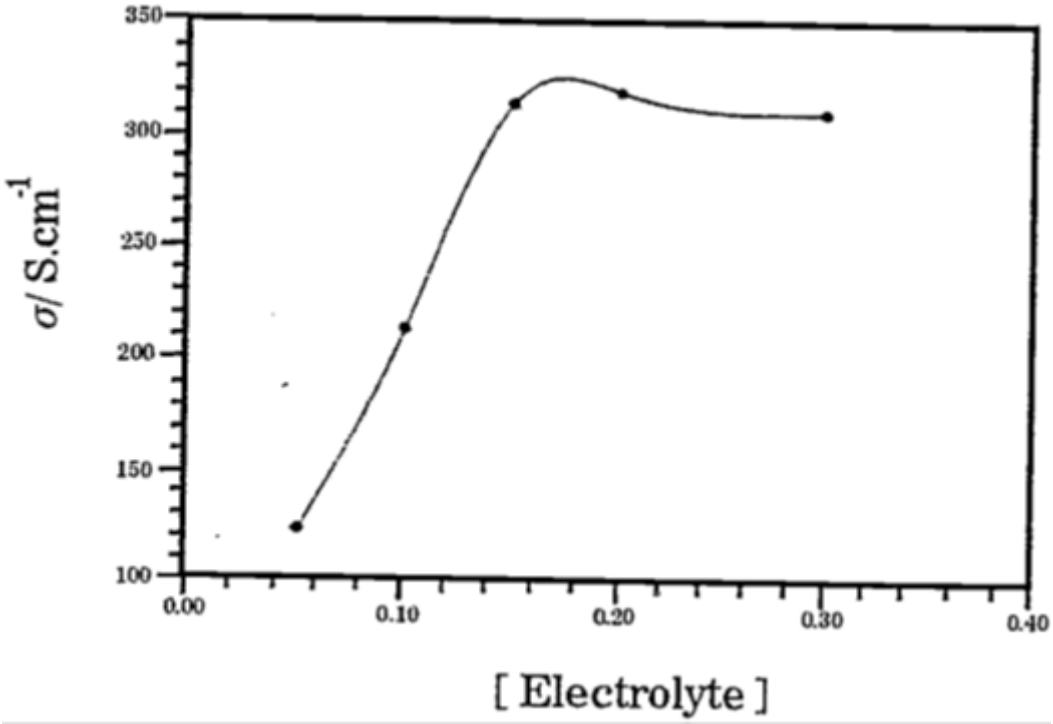
۱-۲-۳-۳- الکترولیت

از عوامل اصلی در انتخاب الکترولیت حامل می‌توان به انحلال نمک، درجه تفکیک و واکنش پذیری آنیون و کاتیون تشکیل دهنده نمک با توجه به خاصیت نوکلئوفیلی آنیون می‌توان اشاره کرد به عبارت دیگر از آنجائیکه آنیون در هنگام پلیمریزاسیون وارد شبکه پلیمری می‌شود، لذا با تغییر نوع

الکترولیت، می‌توان خواص پلیمر را بهبود بخشید. مقدار آنیونهای وارد شده در شبکه پلیمری، تابع میزان اکسیداسیون پلیمر می‌باشد. برای فیلمهای پلی پیرول با هدایت الکتریکی بالا، در انتهای اکسیداسیون به ازای هر سه تا چهار واحد مونومری در شبکه پلیمر، یک آنیون وجود دارد [۳۲و۴۳].

همچنین نوع آنیون استفاده شده در طول پلیمریزاسیون، بر روی خواص ساختاری و الکتروفعالیت فیلم حاصله، موثر می‌باشد. لذا با انتخاب الکترولیت مناسب می‌توان خواص مکانیکی و مورفولوژی سطحی فیلمهای پلیمری تهیه شده را اصلاح کرد [۳۲و۴۴].

غلظت الکترولیت نیز در طول پلیمریزاسیون روی هدایت پلی پیرول موثر است. به طور مثال شکل (۱-۹) نشان می‌دهد هدایت الکتریکی فیلمهای پلی پیرول تولید شده روی الکترود AL باافزایش ترسیو بوتیل آمونیوم پارا تولوئن سولفونات زیاد می‌شود [۴۵]. افزایش هدایت به دلیل بیشتر شدن غلظت آنیون دوپ شده یا اثر غلظت الکترولیت روی سرعت پلیمریزاسیون می‌باشد.



شکل(۱-۹) اثر غلظت الکترولیت روی هدایت پلی پیرول [۴۵]

۱-۲-۳-۴- دما

دمای پلیمریزاسیون دارای اثر قابل توجهی بر روی سینتیک واکنش، خواص هدایتی و ویژگیهای مکانیکی فیلمهای پلیمری تهیه شده می‌باشد. معمولا هدایتهای بالاتر، در دمای پایین بدست می‌آید. در واقع در دمای بالاتر امکان انجام واکنش‌های جانبی مانند حمله هسته دوستی حلال بر روی رادیکال‌های پلیمر افزایش یافته و نقص ساختاری در فیلم ایجاد می‌شود که نتیجه آن کاهش هدایت است [۴۴].

۱-۲-۳-۵- روش‌های الکتروپلیمریزاسیون

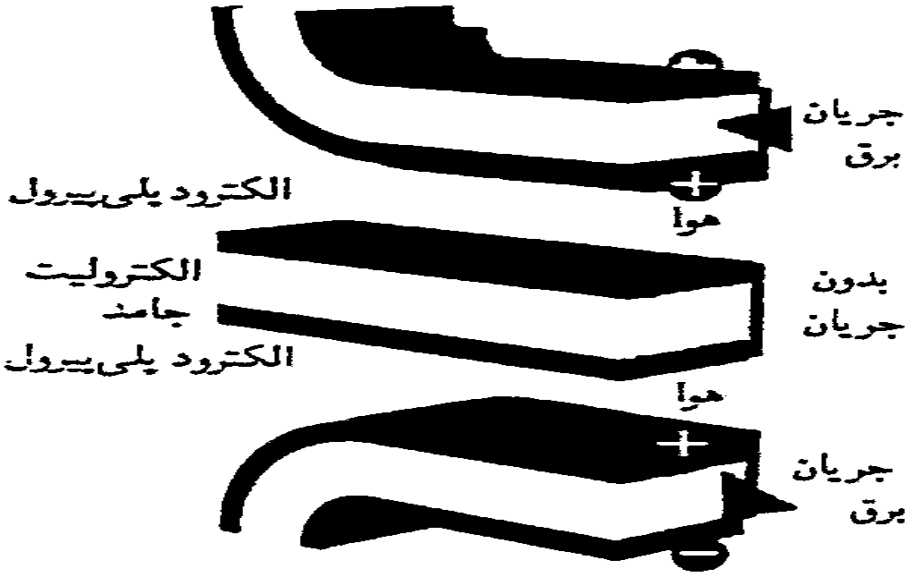
پلی پیرول را می‌توان با شرایط پتانسیل ثابت و یا با روبش پتانسیل یا در جریان ثابت تهیه نمود. در هر مورد، شرایط الکتریکی بکار رفته روی ساختمان، خواص پلیمر حاصله و سرعت پلیمریزاسیون موثر است [۴۷]. هدایت الکتریکی فیلمهای پلی پیرول، بستگی زیادی به پتانسیل اعمالی دارد به عنوان مثال، در روش پتانسیل ثابت در محلول آبی، هدایت فیلم پلی پیرول در پتانسیل ۷۵۰ mV (نسبت به الکترود کالومل اشباع[1] SCE) دارای بیشترین مقدار است و در پتانسیل و جریان بالاتر از این مقدار بهینه، بعلت اکسید شدن اضافی پلی پیرول، هدایت پلیمر کاهش می‌یابد [۴۸].

۱-۳- کاربردهای پلی پیرول

از کاربردهای پلی پیرول می‌توان به استفاده از آن در ساخت محافظهای امواج الکترومغناطیس، منسوجات رسانا (استفاده از PPy در ساخت یونیفورم‌های صنعتی در جاهایی که شرایط ضد انفجاری یا محافظت در برابر امواج میکروویو لازم است، مانند استفاده از فیلترهای پوشش یافته با پلی پیرول در مواردی که بارهای ساکن قادر به انفجار حلالهای قابل اشتعال می‌باشند) [۵۱]، سنسورها و بیوسنسورها، خازنها (استفاده از پلی پیرول به عنوان یک رسانای الکترونی جامد)، باتری‌های پلیمری

[1] Saturated calomel electrod

[۵۲و۵۳]، غشاها (استفاده از PPy در ساخت غشاء برای جداسازی آرسنیک) [۱۵]، اشاره نمود. مخلوط‌های پلیمری که اساس آنها پلی پیرول است نیز برای محافظت از خوردگی فلزات استفاده می‌شوند [۵۰]. یکی دیگر از کاربردهای پلی پیرول، بکارگیری آن در ساخت ماهیچه‌های مصنوعی برای انسان است شکل (۱-۱۰). ماهیچه‌های پلاستیکی ابداع شده، اولین ماهیچه‌های مصنوعی هستند که به جای محیط مایع در هوا کار می‌کنند. هر ماهیچهٔ مصنوعی از دو ورقه که به عنوان الکترود عمل میکند و یک الکترولیت جامد که در بین آنها قرار می‌گیرد تشکیل می‌شود. به محض برقراری جریان، یونها از یک الکترود به الکترود دیگر می‌روند. برای ساخت الکترولیت نیز لیتیم پرکلرات را با یک همبسپار آلیاژ می‌کنند. وقتی جریان در ماهیچه برقرار می‌شود، یونهای پرکلرات از طریق الکترولیت از یک الکترود به الکترود دیگر مهاجرت کرده و در نتیجه در یکی از الکترودهای پلی پیرول به واسطهٔ یونهای رسیده متورم و دیگری منقبض می‌شود. این تغییر حجم موجب می‌شود فیلم (الکترود پلی پیرول) تا ۱۸۰° خم شود. اگر جهت جریان برق ورودی عکس شود ورقه به همان اندازه در جهت عکس خم میشود [۶۲].



شکل (۱-۱۰) ماهیچه‌های مصنوعی [۶۲]

۱-۴- ماده فعال سطحی

عبارت مواد فعال در سطح برگردان واژه انگلیسی سورفکتانت[1] است که بر دسته مهمی از ترکیبات شیمیائی اطلاق می‌گردد. مولکولهای این گروه از ترکیبات شیمیایی از دو بخش اصلی تشکیل شده‌اند، که تحت عنوان بخش آب دوست[2] و بخش آب گریز[3] از آنها یاد می‌شود. از آنجا که ویژگیهای این دو بخش به لحاظ شیمیایی از تمایز قابل توجهی برخوردار است. این ترکیبات در بردارنده خواص منحصر به فردی هستند که به تقسیم بندی آنها در یک طبقه شیمیایی خاص منجر شده است.

بخش آبدوست این ترکیبات، قطبی است و تمایل به انحلال در آب دارد. اما قسمت آب گریز، که از زنجیرهای هیدرو کربنی تشکیل شده است، غیر قطبی می‌باشد و تمایل دارد که در حلالهای غیر قطبی حل شود.

خصلتهای دو گانه این ترکیبات، که ریشه در ساختمان آنها دارد، این تمایل را در آنها تقویت می‌کند که در سطوح مشترک میان فازها قرار بگیرند. طرحوارهٔ دو بخش کاملاً متمایز مولکولهای ماده فعال در سطح در شکل (۱-۱۱) به خوبی نشان داده داده می‌شود. مرز میان آب-هوا، روغن-آب و سطح جامدات معینی همچون پلیمرهای مصنوعی و پروتئین‌ها، از جمله مرزهایی هستند که برای حضور مولکولهای مواد فعال در سطح مستعد هستند. نحوه استقرار مولکولهای فعال در سطح در مرز میان فازها در شکل (۱-۱۲) آورده شده است [۵۵].

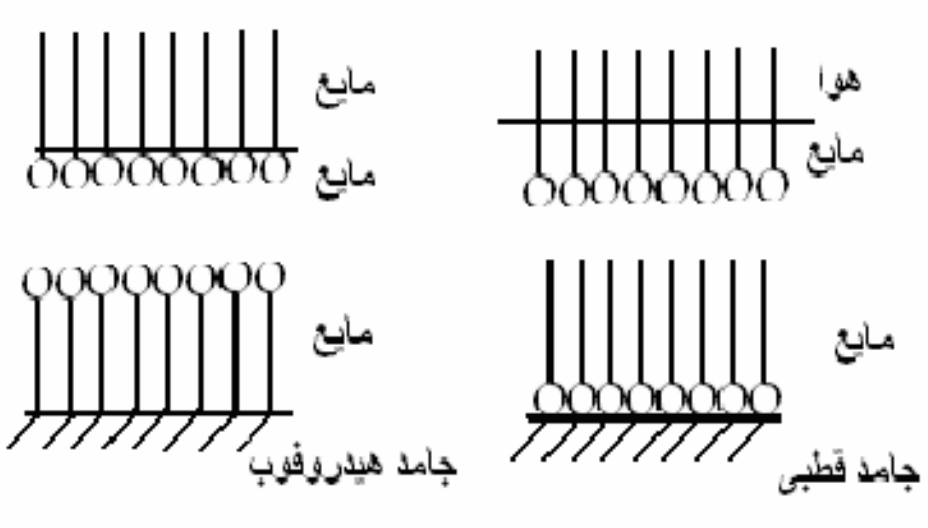
در مورد این ترکیبات شاهد پدیده دیگری، علاوه بر پدیده پیشین هستیم که به لحاظ پژوهش‌های علمی از اهمیت شایان توجهی برخوردار است، همانطور که در شکل (۱-۱۳) نشان داده شده است هنگامی که غلظت این ترکیبات در محیط‌های آبی از حد معینی فراتر رود، به علت خصلت آب‌گریزی قسمت غیر قطبی مولکولهای این ترکیبات، مولکولهای ماده فعال در سطح، در مجاورت یکدیگر تجمع

---

[1] Surfactant
[2] Hydrophil
[3] Hydrophob

می‌یابند و گروه‌های مجتمعی را بوجود می‌آورندکه مایسل[1] نامیده می‌شود، غلظتی که در آن این ساختار تشکیل می‌شود تحت عنوان "غلظت بحرانی میسل[2] شناخته می‌شود، که به اختصار با حروف CMC نمایش داده می‌شود [۵۵].

شکل(۱-۱۱) طرحی از مولکول فعال سطحی

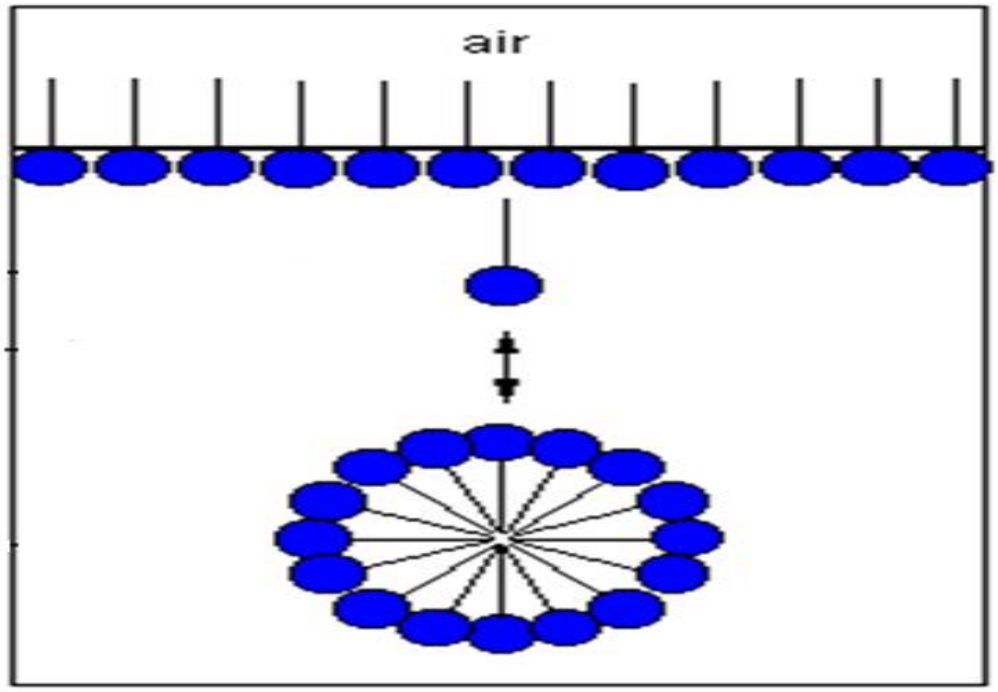


شکل (۱-۱۲) چگونگی قرار گرفتن مواد فعال در سطح، در سطوح مشترک [۵۵].

نقطه CMC متأثر از عواملی چون دما، حلال، الکترولیت، مواد افزودنی و غیره است یکی از مباحث و موضوعهای تحقیق در اطراف مواد فعال در سطح، پژوهش در باب تأثیر پذیری CMC از این عوامل

[1] Micelle
[2] Critical Micelle Concentration

باز می‌گردد. اندازه‌گیری CMC با استفاده از ابزار و روشهای گوناگونی همچون هدایت سنجی، کشش سطحی، اندازه‌گیری دانسیته، و روش پتانسیومتری، انجام گرفته است [۵۷و۵۸].



شکل(۱-۱۳) طرحی از فرآیند تشکیل مایسل‌ها از مواد فعال سطحی [۵۵].

۱-۴-۱- طبقه‌بندی مواد فعال در سطح

مواد فعال در سطح بر دو مبنا طبقه‌بندی می‌شوند: ۱- نوع بخش آب‌دوست ۲- نوع بخش آب‌گریز این مواد. در اینجا به اختصار، به ذکر این تقسیم‌بندیها می‌پردازیم [۵۹].

مواد فعال در سطح بر اساس طبقه‌بندی نوع اول، به چهار گروه طبقه‌بندی می‌شوند:

۱- مواد فعال در سطح آنیونی؛ ماد فعال در سطحی که بخش آب‌دوست آنها بار منفی داشته باشد، در این طبقه قرار می‌گیرند، مانند: سولفات‌ها $RSO_3^-M^+$

۲- مواد فعال در سطح کاتیونی؛ ترکیباتی که بخش آب‌دوست آنها از بار مثبت برخوردار است. مانند: نمکهای آمونیوم چهارتائی RNH_3^+X.

۳- مواد فعال در سطح یون دوقطبی (آمفوتریک)، وجود هر دو بار مثبت و منفی در سر آب‌دوست این ترکیبات، وجه تمیز این ترکیبات است، مانند: $PN^{+}(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^{-}$.

۴- مواد فعال در سطح غیر یونی، فقدان بار در سر آب‌دوست این ترکیبات مشخصه این ترکیبات است، مانند، $RCOOCH_2CHOHCH_2OH$.

در دومین طبقه بندی، زنجیر هیدرو کربنی است که مورد توجه قرار می‌گیرد:

۱-گروه‌های آلکیلی طویل مستقیم $(C_7 - C_{20})$

۲-گروه‌های آلکیلی طویل شاخه‌دار $(C_8 - C_{20})$

۳-گروه‌های الکیلی بنزنی $(C_8 - C_{15})$

۴-گروه آلکیل نفتالین.

۱-۴-۲-عوامل موثر بر CMC

همانطور که قبلاً اشاره شد ساختار ماده فعال در سطح، به علت وجود نیروهای آب‌گریز تمایل دارند در کنار یکدیگر قرار بگیرند، و میسل بوجود آورند. طبیعی است که CMC با افزایش تعداد اتمهای کربن، N، کاهش یابد.

مواد فعال در سطح یونی در مقایسه با مشابه غیر یونی خود CMC بالاتری دارند. موقعیت گروه آب‌دوست در مولکول و همچنین تعداد این گروه‌ها در مولکول نقش مهمی در مقدار CMC به عهده دارند. افزایش گروه‌های آب‌دوست و جابه جایی این گروه از موقعیت انتهایی مولکول به موقعیت‌های میانی افزایش CMC را در پی خواهد داشت.

افزایش گروه‌های آب‌دوست با پایداری مولکولها در محیط آبی همراه است و در نتیجه تشکیل میسل در غلظت بیشتری از ماده فعال در سطح رخ می‌دهد. جابه جایی گروه قطبی یا آب‌دوست از موقعیت انتهایی به موقعیت میانی سبب شاخه‌دار شدن ملکول می‌گردد و تجمع ملکولها را بطور نسبی با مشکل مواجه میکند، در نتیجه CMC افزایش می‌یابد [۶۳].

یون مخالف[1]: یون مخالف قسمت آب‌دوست ملکولها، در محلول آبی، هم می‌تواند بصورت جفت یون در کنار یون ماده فعال در سطح باقی بماند و هم می‌تواند بصورت کاملاً تفکیک شده در درون حلال پراکنده شود [۹و۱۰].

میزان پلاریزاسیون میان یون مخالف و یون ماده فعال در سطح، مقدار CMC را تحت تأثیر قرار می‌دهد. تحقیقات نشان داده است که برای یک دنبالهٔ آنیونی معین، یونهای گوناگون به ترتیبی که در زیر آمده‌اند، کاهش CMC را در پی خواهند داشت:

$$Li^{+} > Na^{+} > K^{+} > Cs^{+} > N(CH_3)_4^{+} > N(Et)_4^{+} > Ca^{2+} \qquad (۱-۱)$$

برای یک دنباله کاتیونی معین، با تغییر یون مخالف، CMC به ترتیبی که در زیر مشاهده میشود تغییر می‌کند:

$$F^{-} > Cl^{-} > Br^{-} > I^{-} \qquad (۲-۱)$$

الکترولیت: غالباً حضور الکترولیت موجب کاهش CMC میگردد. تأثیر الکترولیت برCMC بیش از سایر پارامترها است. برای مواد فعال در سطح یونی، چگونگی تأثیر الکترولیت بر روی CMC را می‌توان با بهره جستن از معادله زیر بررسی کرد [۶۳]:

$$Log(CMC) = -aLogCi + b \qquad (۳-۱)$$

برای یک گروه آب‌دوست مشخصه a و b اعداد ثابت و C_i غلظت کل یونهای مخالف (بر حسب مول بر لیتر) است. تحقیقات نشان می‌دهد که a و b وابسته به دما هستند.

[1] Counter ion

حضور الکترولیت، کاهش دافعه میان گروه‌های آب‌دوست را در پی خواهد داشت ودر نتیجه تجمع ملکولها در کنار یکدیگر راحت‌تر انجام می‌پذیرد.

مود افزودنی آلی: مواد آلی از دو طریق برروی CMC اثر می‌گذارند [۶۲]،

الف- از طریق قدرت دی الکتریک محلول: ماده افزودنی در نقش یک حلال کمکی[1] ظاهر می‌شود و بر روی CMC اثر می‌گذارد.

ب- از طریق انحلال در میسل: ماده افزودنی با انحلال در مایسل به افزایش یا کاهش CMC کمک می‌کند، بعبارت دیگر ماده افزودنی در نقش سورفکتانت کمکی[2] ظاهر می‌شود.

تأثیر مواد افزودنی آلی بر فرایند میسلی شدن و رفتار مواد فعال در سطح، تابعی از بزرگی ملکول ماده افزودنی، قطبییت و غلظت آن است. مواد افزودنی بزرگ و یا غیر قطبی بیشتر تمایل دارند در نقش سورفکتانت کمکی ظاهر شوند، در صورتی که مواد افزودنی کوچک ویا قطبی، بیشتر به عنوان حلال کمکی عمل میکنند. بطور کلی تأثیر مواد افزودنی آلی چند جانبه و تا حدودی پیچیده است.

دما؛ تغییر دما CMC در اثر تغییرات دما روند معینی نداشته و کاملاً پیچیده است. تحقیقات نشان می‌دهد که دربازهٔ دمایی صفر تا ۶۰°C، در ابتدا با افزایش دما شاهد کاهش CMC خواهیم بود، اما پس از گذر از یک مینیمم افزایش خواهد یافت [۶۰].

[1] Co-Solvent
[2] Co-surfactant

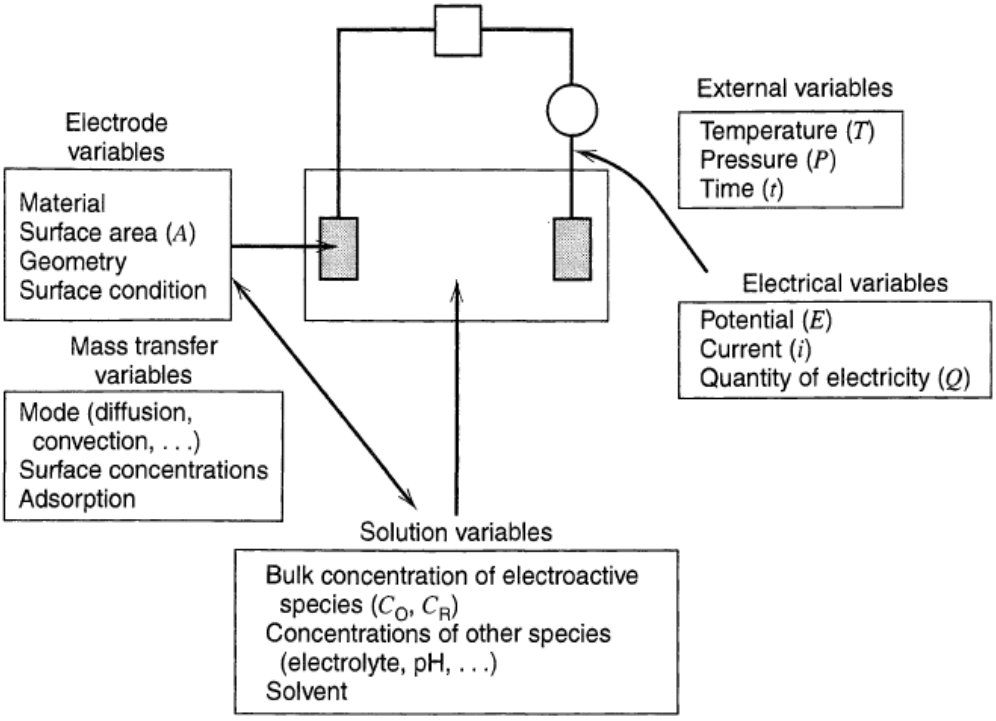
فصل دوم

مبانی نظری الکتروشیمی

الکتروشیمی شاخه‌ای از علم شیمی است که تأثیر متقابل شیمی و الکتریسیته، یعنی اندازه‌گیری کمیت‌های الکتریکی، مانند جریان، پتانسیل، بار و ارتباط آنها با پارامترهای شیمیایی را شامل می‌شود. روش‌های الکتروشیمیایی دارای کاربردهای وسیعی در تجزیه نمونه‌های مختلف ونیز در سنتزهای آلی و معدنی می‌باشند، همچنین این روش‌ها برای بدست آوردن داده‌های ترمودینامیکی و سنتیکی واکنش‌ها، تولید حد واسط‌های نیمه پایدار مثل یون‌های رادیکالی و مطالعه سرعت فروپاشی و نیز بررسی مکانیسم واکنش‌ها بکار می‌روند [۶۵].

۲-۱- عوامل مؤثر بر واکنش‌های الکتروشیمیایی

عوامل متعددی بر سرعت واکنش‌های الکتروشیمیایی مؤثرند که با شناخت و کنترل این عوامل می‌توان آزمایشهای مورد نظر را طراحی کرده و اطلاعات لازم را از آنها کسب کرد. شکل (۲-۱) عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌های الکترودی را نشان می‌دهد.



شکل(۲-۱) عوامل مؤثر بر سرعت واکنش‌های الکترود [۶۶].

۲-۱-۱- متغیرهای الکترودی

این متغیرها با توجه به شرایط و نوع آزمایش می‌توانند تغیر یابند به طور مثال در آزمایشهای مربوط به الکتروسنتز سعی می‌شود سطح الکترود بزرگ انتخاب شود تا با افزایش سطح تماس، سرعت انجام واکنش افزایش یابد در حالی که در آزمایشهای کمی استفاده از میکرو الکترودها جهت افزایش دقت و تکرار پذیری آزمایش در حال گسترش است.

شکل الکترود نیز از متغیرهای الکترودی مهم است چرا که شکل یک الکترود می‌تواند معادلات ریاضی مربوط به آزمایش را تحت تأثیر قرار دهد ساده ترین نوع الکترودها الکترودهای تخت بوده که از قانون فیک[1] در انتشار خطی پیروی می‌کنند.

۲-۱-۲- متغیرهای محلول

این متغیرها با توجه به آزمایش ترتیب داده شده و نوع واکنش مورد نظر تعیین می‌شوند. به طور مثال فرایند الکتروپلیمریزاسیون آنیلین در محیط‌های بازی انجام نمی‌شود و انجام این واکنش در محیط اسیدی به سهولت صورت می‌پذیرد. و یا پلی‌پیرول تهیه شده در محیط آبی فعالیت الکتروشیمیایی متفاوتی نسبت به پلیمر تهیه شده در محیط آلی از خود نشان می‌دهد[۶۶].

۲-۱-۳- متغیرهای خارجی

این متغیرها را می‌توان با توجه به شرایط و نوع واکنش تنظیم کرد. برای این منظور باید از سل‌های خاصی که برای این منظور طراحی شده‌اند استفاده کرد به طور مثال سل‌های دوجداره که به کمک آنها میتوان دما را تنظیم کرد. زمان انجام واکنش نیز یکی از متغیرهای خارجی بوده که تنظیم کردن آن ساده‌تر از سایر متغیرها می‌باشد.

[1] Fick

۲-۱-۴- متغیرهای الکتریکی

متغیر الکتریکی یکی از مهمترین متغیرها بوده زیرا که تنظیم آن می‌تواند نوع آزمایش را تعیین کند به طوری می‌توان با تغییر آن طیف گسترده‌ای از انواع آزمایشهای را مانند پتانسیل ثابت، جریان ثابت و انواع ولتامتری‌ها را انجام داد.

۲-۱-۵- متغیرهای انتقال جرم

فرآیند انتقال جرم می‌تواند به سه طریق انجام گیرد:

۱- مهاجرت: یعنی جابه جایی گونه بار دار در اثر میدان الکتریکی ایجاد شده بین دو الکترود (گرادیان پتانسیل الکتریکی)

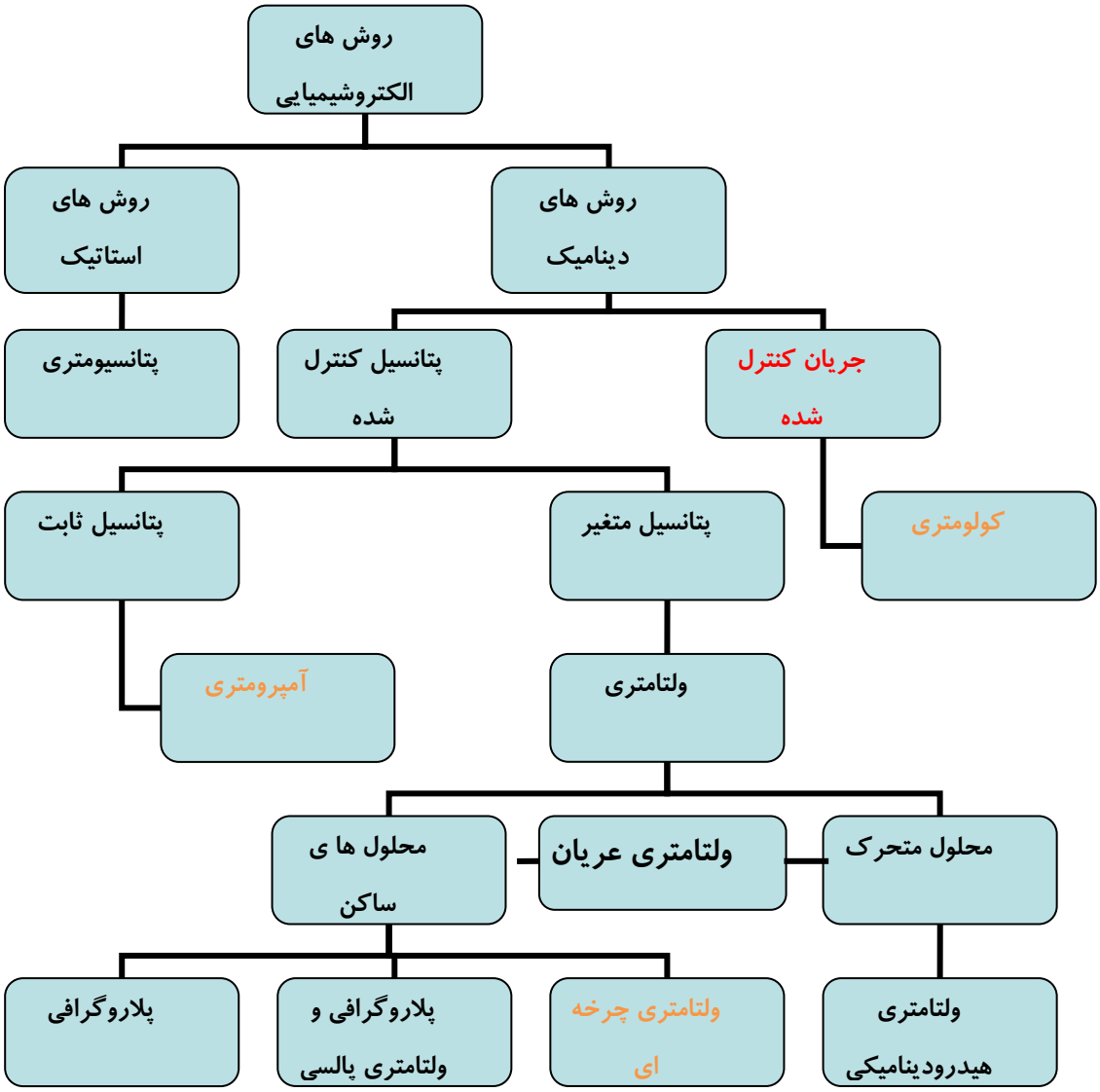
۲- نفوذ: یعنی جابه جایی گونه باردار تحت تأثیر تغییر پتانسیل شیمیایی یا به عبارت دیگر اختلاف غلظت ایجاد شده بین محلول و الکترود (گرادیان غلظتی)

۳- جابه جایی: به معنای جابه جایی گونه‌ها در اثر بهم زدن یا انتقال هیدرودینامیکی [۶۵و۶۶].

۲-۲- روش‌های الکتروشیمیایی

برخلاف بسیاری از اندازه گیری‌های شیمیایی که در درون محلول انجام می شود فرایندهای الکتروشیمیایی در حد فاصل بین الکترود و محلول صورت می‌گیرد. دو نوع اساسی از اندازه گیری‌های الکتروشیمیایی شامل، روشهای پتانسیومتری و پتانسیوستائی است. پتانسیومتری روشی با جریان ثابت است که در آن اطلاعات لازم دربارهٔ ترکیب نمونه از اندازه گیری پتانسیل به وجود آمده در طول یک غشاء حاصل می شود. روشهای پتانسیوستائی نیز براساس جریان غیر صفر استوار هستند، در این روشها که خود به دوشاخه تقسیم می شود ، می توان براساس کنترل پتانسیل و یا کنترل جریان انجام شود و هر کدام از این شاخه ها نیز خود به شاخه های دیگری تقسیم می شوند که در شکل (۲-۲) به طور کامل آورده شده است. اساس کار روشهای ولتامتری که خود شامل گروه بزرگی از روشهای الکتروشیمیایی است، اندازه گیری جریان حاصل از اعمال پتانسیل به الکترود می باشد [۶۶]. در این

فصل به چهار روش از روش‌های الکتروشیمی که در این پایان نامه مورد استفاده قرار گرفته‌اند پرداخته می‌شود.

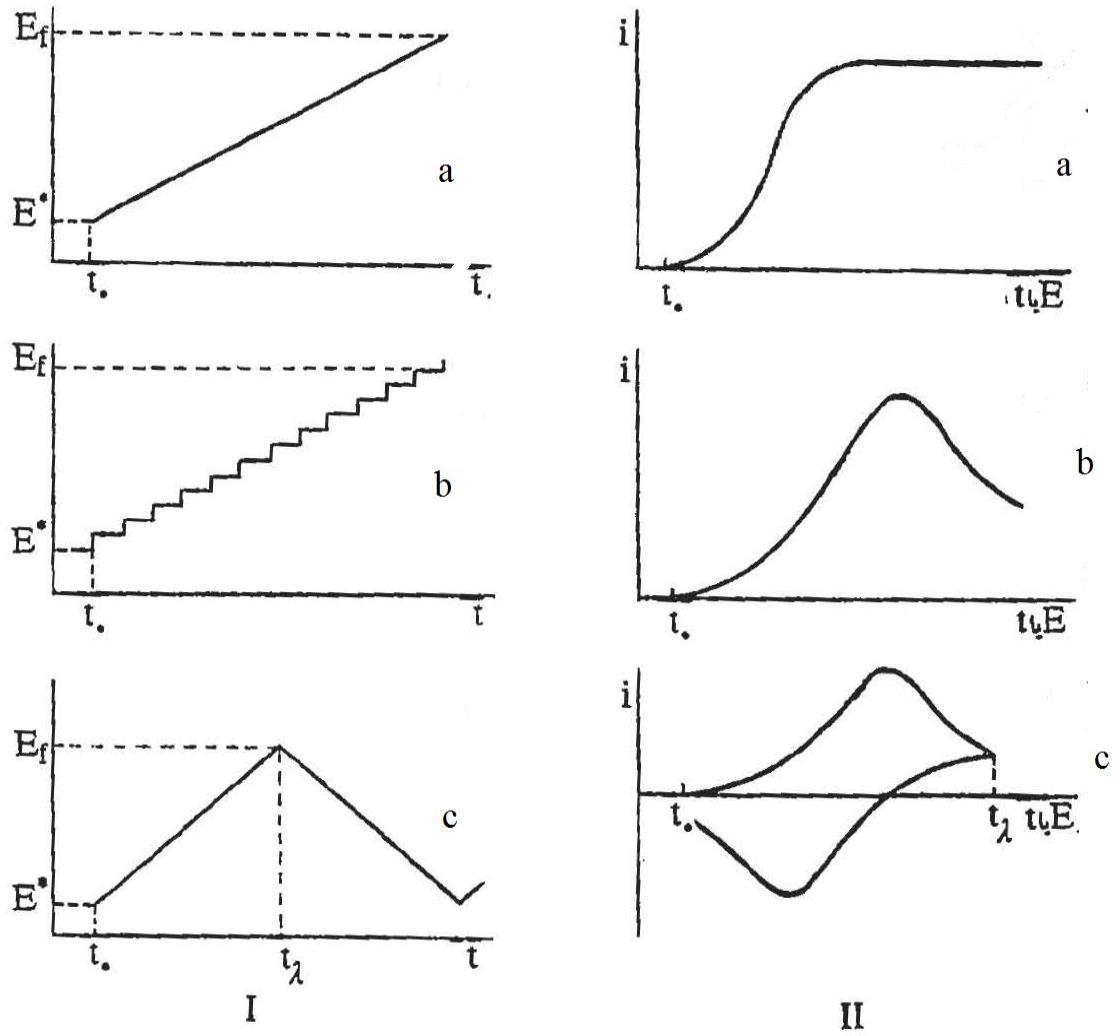


شکل (۲-۲) نمودار درختی روش‌های الکتروشیمیایی [۶۶]

۲-۲-۱- ولتامتری

تغییر پتانسیل الکترود موجب پیدایش واکنش الکتروشیمیایی در سطح مشترک الکترود- محلول و بروز جریانی می‌شود که بسته به شکل هندسی و جنس الکترود بکار رفته متفاوت است. نمایش تغییرات جریان بر حسب زمان یا پتانسیل اعمال شده، روش‌های گوناگونی را به وجود می‌آورند که هر

کدام ویژگی‌های خاص خود را دارند این روش‌ها را ولتامتری و نمودار حاصله را ولتامو گرام می‌نامند. شکل (۲-۳) ویژگی‌های مهمترین انواع روش‌های ولتامتری را نشان می‌دهد. در تمام روش‌های ولتامتری انتقال ماده در قالب پدیدهٔ انتشار انجام می‌گیرد و برای این منظور، حضور الکترولیت حامل با غلظت مناسب و نیز عدم تلاطم محلول آزمایش الزامی است. در بین موارد یاد شده تنها به ارائه مطالبی در مورد ولتامتری چرخه‌ای پرداخته می‌شود [۶۴].



شکل (۲-۳) I: برنامهٔ اعمال پتانسیل به الکترود کار در روش‌های a) پتانسیل مورب یا شیب دار ساده، b) پتانسیل مورب پلکانی، c) پتانسیل دندانه اره‌ای متقارن

II: پاسخ‌های ثبت شده و نام روش‌ها در هر مورد a) ولتامتری با الکترود چرخان یا قطره جیوهٔ چکنده، b) ولتامتری با الکترود ساکن، c) ولتامتری چرخه‌ای [۷۲].

۲-۱-۱-۱- ولتامتری چرخه‌ای[1] CV

ولتامتری چرخه‌ای در پنجاه سال گذشته به عنوان یک ابزار عمومی برای مطالعه واکنشهای الکتروشیمیایی مفید بوده است. شیمیدان‌های آلی با استفاده از این روش واکنشهای بیوسنتز و تولید الکتروشیمیایی رادیکال‌های آزاد را مورد مطالعه قرار دادند. تعدادی از شیمیدان‌های معدنی با استفاده از ولتامتری چرخه‌ای به تخمین اثرات لیگاندها روی پتانسیل اکسیداسیون، احیا یون فلز مرکزی در کمپلکس‌ها و کلاسترها می‌پردازند. CV یک نوع ولتامتری با جاروب خطی و برگشتی پتانسیل می‌باشد. جاروب پتانسیل به صورت یک چرخه بر الکترود اعمال می‌گردد و پاسخ آن توسط تغییرات جریان مشاهده می‌شود [۶۵].

امروزه روش شناسی[2] الکتروشیمیایی به عنوان یک هدف در تولید گروه‌های عاملی و حذف عوامل ساختمانی بکار می‌رود. ولتامتری چرخه‌ای مهمترین روش الکترو آنالیتیکی برای مطالعه گونه‌های الکتروفعال می‌باشد. ولتامتری چرخه‌ای اغلب نخستین تجربه در مطالعه الکتروشیمیایی یک ترکیب است. مؤثر بودن داده‌های ولتامتری چرخه‌ای، در توانایی آن برای سهولت مشاهده رفتار اکسایش-کاهش یک ناحیه وسیعی از پتانسیل می‌باشد. نتایج ولتامتری چرخه‌ای که بصورت ولتاموگرام است قابل مقایسه با طیف‌هایی می‌باشد که اطلاعات را بصورت تابعی از انرژی می‌دهند (در ولتامتری چرخه‌ای داده‌ها به صورت تابعی از پتانسیل داده می‌شوند). در عین حال درک کامل ولتامتری چرخه‌ای در مقایسه با روشهای دستگاهی دیگر مشکل‌تر است [۶۵].

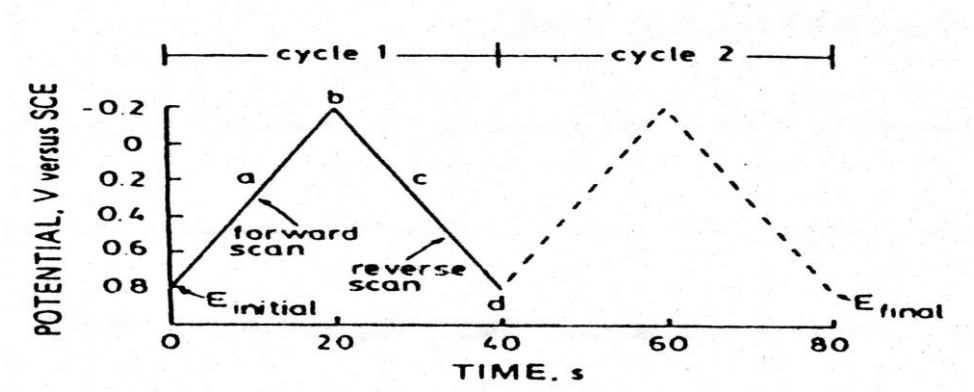
---

[1] Cyclic voltammetry
[2] Methodology

۲-۱-۱- ۲-نحوه عمل در ولتامتری چرخه‌ای

ولتامتری چرخه‌ای در سیستم سه الکترودی شامل الکترودهای کار، مرجع و کمکی صورت می‌گیرد، به طوری که جریان بین دو الکترود کار و کمکی و پتانسیل بین الکترودهای مرجع و کار برقرار می‌شود. ولتامتری چرخه‌ای شامل پتانسیل چرخه‌ای است که از یک الکترود وارد یک محلول ساک می‌شود، و حاصل آن اندازه‌گیری جریان می‌باشد. پتانسیل این الکترود کار توسط الکترود مرجع همانند الکترود کالومل اشباع SCE یا الکترود نقره/ نقره کلرید Ag/AgCl کنترل می‌شود.

در ولتامتری چرخه‌ای پتانسیل الکترود کار نسبت به زمان بطور خطی تغییر می‌نماید. پتانسیل آغازی را طوری انتخاب می‌نماییم که واکنش اکسیدی و احیاء در سطح الکترود انجام نگیرد. بعد از طی کردن محدوده[1] پتانسیل یک یا تعداد بیشتری واکنش الکترودی رخ می‌دهند. سپس جهت روبش خطی[2] معکوس شده و واکنشهای الکترودی، حد واسطها و محصولاتی که طی فرایند اول تشکیل شده‌اند، اگر الکترو اکتیو باشند، قابل تشخیص خواهند بود (شکل ۲-۴) [۶۵].



شکل (۲-۴): سیگنال تهییجی برای ولتامتری چرخه‌ای یک موج پتانسیلی با فرم مثلثی[۶۵].

[1] Range
[2] Linear Sweep

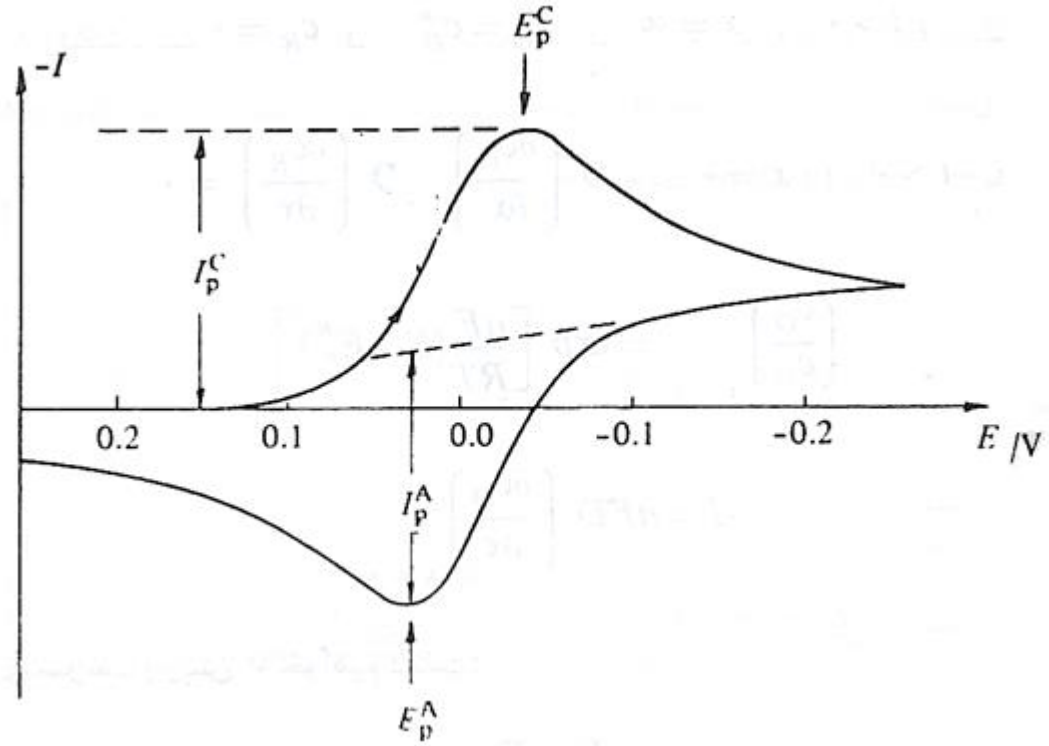
شکل (۲-۵) نمونه‌ای از یک ولتاموگرام چرخه‌ای را برای فرایند برگشت پذیر $O + e \Leftrightarrow R$ نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود نتایج حاصل از ولتامتری چرخه‌ای بصورت جریان بر حسب پتانسیل می‌باشد. هر ولتاموگرام دارای چهار پارامتر مهم به شرح ذیل است.

۱- E_p^c که پتانسیل مربوط به دماغهٔ کاتدی را نشان می‌دهد.

۲- E_P^A که پتانسیل مربوط به دماغهٔ آندی را نشان می‌دهد.

۳- I_P^C که جریان مربوط به دماغهٔ کاتدی را نشان می‌دهد.

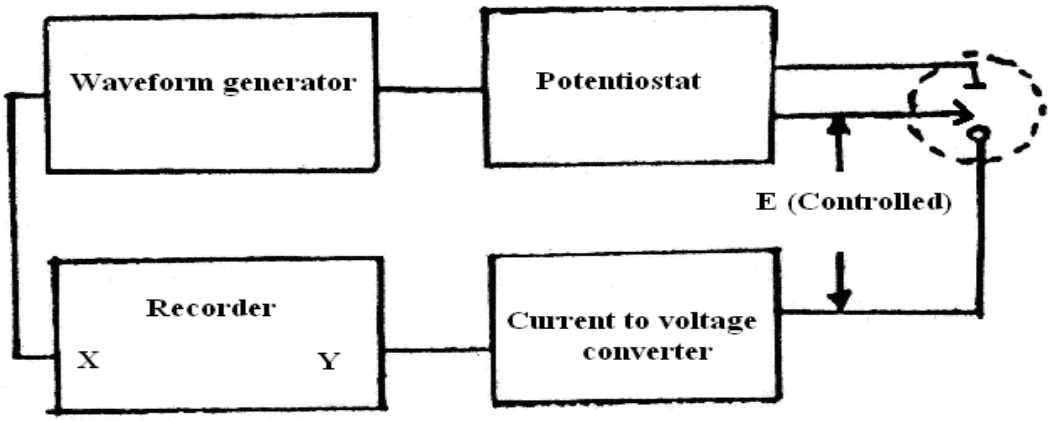
۴- I_P^A که جریان مربوط به دماغهٔ آندی را نشان می‌دهد.



شکل (۲-۴) ولتاموگرام چرخه‌ای برای فرایند برگشت پذیر که در ابتدا فقط گونه O در محلول وجود دارد[۶۵].

۲-۱-۱-۳- دستگاهوری در ولتامتری چرخه‌ای

ولتامتری چرخه‌ای شامل یک مولد تشکیل موج[1]، برای تولید علامت تهییج[2]، یک پتانسیو استات برای اعمال این سیگنال به یک سل الکتروشیمیایی و یک تبدیل کننده جریان به ولتاژ برای اندازه‌گیری جریان می‌باشد. (شکل(۲-۴). در ضمن یک ثبات $X-Y$ یا اسلیوسکوپ ویا مانیتور برای نمایش ولتاموگرام به کار میرود [۶۷].



شکل(۲-۵) شمایی از دستگاهوری سیستم ولتامتری چرخه‌ای [۶۷]

۲-۲-۲- کولومتری

الکترولیز تودهٔ محلول با پتانسیل کنترل شده یا آنچه که اغلب کولومتری نامیده می‌شود، به طور وسیعی برای تعیین تعداد کل الکترون‌ها در فرایند الکترودی به کار می‌رود. همچنین تهیهٔ مقدار مناسبی از محصولات واکنش با این روش امکان پذیر است.

انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی در مقیاس وسیع را الکترولیز می‌نامند. در انجام الکترولیز، غلظت ترکیب الکترولیز شونده با گذشت زمان کاهش یافته بر مقدار محصول واکنش الکترودی افزوده

[1] Wavefrom generator
[2] Excitation signal

می‌شود. چنانچه هدف از الکترولیز، جداسازی گونهٔ الکترولیز شونده از محیط یا تولید محصول واکنش باشد، نیازی به آگاهی از مقدار الکتریسیتهٔ مصرف شده در جریان الکترولیز نیست و تنها کافی است که فرایند را در لحظه‌ای که به پایان الکترولیز معروف است و در آن بخش قابل قبولی از گونهٔ مورد نظر الکترولیز و یا از محصول واکنش تولید شده است، قطع کنند.

یکی از روش‌های الکترولیز که در آن اندازه‌گیری الکتروسیته مهم بوده و با اندازه گیری آن تعداد الکترون‌های درگیر در فرایند و غلظت گونهٔ الکترولیز شونده و یا محصول واکنش مشخص می‌شود، کولن سنجی یا کولومتری گفته می‌شود. از نظر اجرایی، روش‌های کولومتری را به دو صورت پتانسیل ثابت و جریان ثابت می‌توان انجام داد. در روش پتانسیل ثابت، پتانسیل الکترود کار را نسبت به الکترود مرجع در مقداری معین تثبیت می‌کنند. در روش جریان ثابت از شدت جریان ثابت برای انجام واکنش‌های الکترودی بهره می‌گیرند. برای انجام کولومتری در پتانسیل کنترل شده، از سه الکترود کار، کمکی و مرجع استفاده می‌شود. در روش کولومتری با شدت جریان ثابت، از دو الکترود کار و کمکی استفاده کرده و جریان ثابتی بین آنها بر قرار می‌کنند [۷۱].

۲-۲-۳- کرونوپتانسیومتری

در آزمایش کرونوپتانسیومتری جریان عبوری از ظرف آزمایشی را به صورت پله‌ای از صفر به مقدار معینی می‌رسانند، یعنی سرعت واکنش کلی را ثابت نگه می‌دارند و پتانسیل الکترود را بر حسب تابعی از زمان پیگیری می‌کنند. اجرای این آزمایش معمولاً ارزانتر از کرونوآمپرومتری است، چون وسایل جریان ثابت به آسانی ساخته می‌شوند. با در نظر گرفتن واکنش زیر:

$$O + ne \rightarrow R$$

به محض اینکه پالس جریان اعمال می‌شود، کاهشی نسبتاً سریع در پتانسیل، به علت باردار شدن خازن لایه دوگانه به وجود می‌آید تا به پتانسیلی که O به R احیا می‌شود، برسد. آن گاه کاهش نسبتاً کمی در پتانسیل خواهیم داشت، زمانی که غلظت O در سطح الکترود به صفر برسد. در این

حالت شار O به سطح الکترود دیگر برای نگهداری جریان اعمالی کافی نیست و دوباره پتانسیل الکترود به سرعت تنزل می‌کند تا اینکه فرایند الکترودی دیگری اتفاق بیفتد [۶۵].

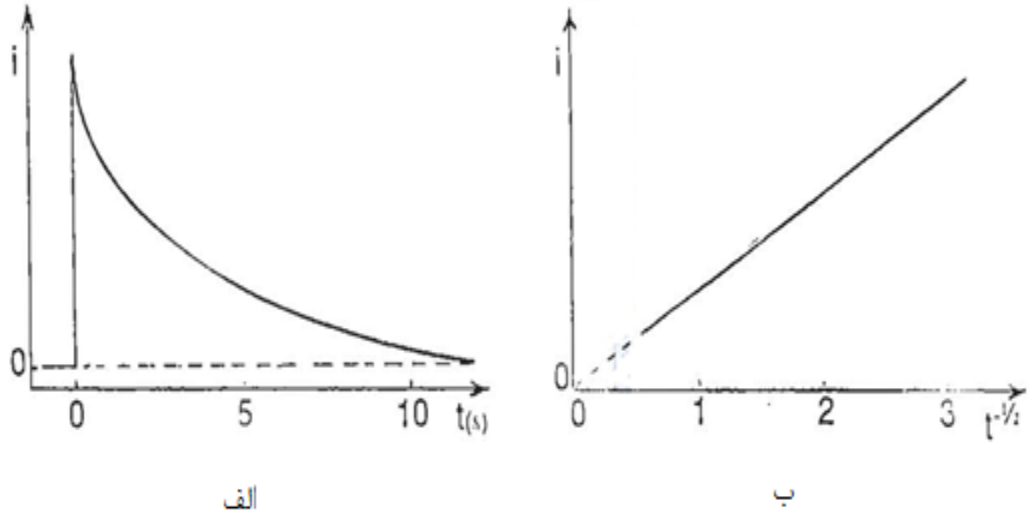
۲-۲-۴- کرونوآمپرومتری

در کرونوآمپرومتری پلهٔ پتانسیلی را به الکترود کار اعمال و تغییرات جریان را در طول زمان اندازه می‌گیرند. در این روش از سه الکترود کار، کمکی و مرجع استفاده می‌کنند و اعمال پتانسیل ثابت با یک پتانسیوستات انجام می‌گیرد به طوری که چنان اختلاف پتانسیلی را بین الکترود کار و کمکی برقرار می‌کند که الکترود کار، پتانسیل ثابتی را نسبت به الکترود مرجع در طول زمان نشان دهد. در این روش بدلیل بی‌حرکت بودن محلول، شار ترکیب الکترولیز شونده، در اثر گسترش لایهٔ انتشار، با گذشت زمان کاهش می‌یابد که بصورت کاهش جریان ظاهر می‌شود. در صورتی که شدت جریان اندازه‌گیری شده ماهیت انتشاری داشته باشد، تغییرات آن در طول زمان از معادلهٔ (۲-۱) که به معادله کاترل[1] معروف است پیروی می‌کند (۲-۱) [۷۲].

$$I = -\frac{nFD^{1/2}C_o^{\infty}}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \qquad (۲-۱)$$

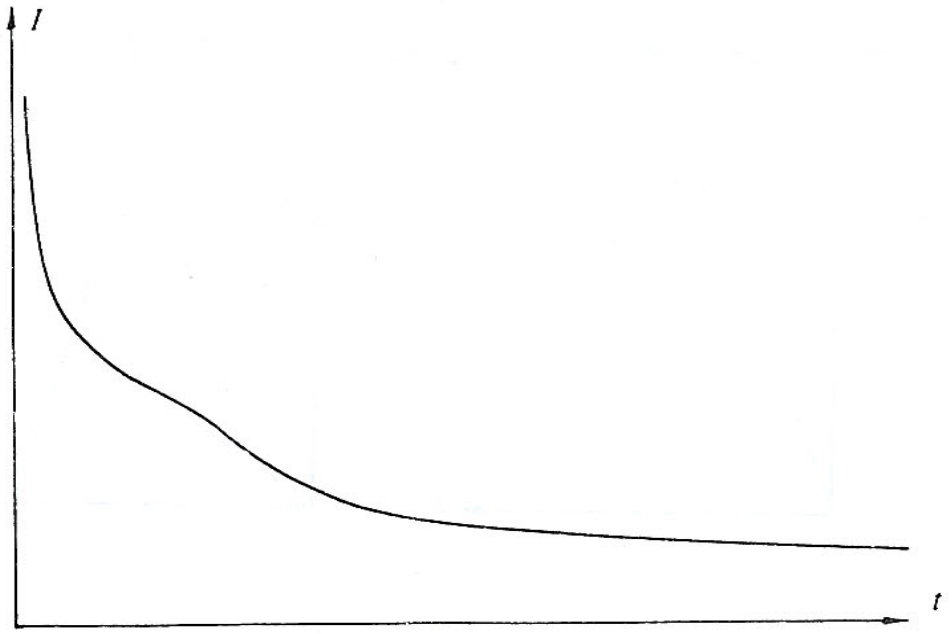
با توجه به معادلهٔ کاترل و از رسم منحنی $i\text{-}t^{1/2}$ می‌توان ضریب نفوذ را بدست آورد. شکل (۲-۷) کرونوآمپروگرام محلول هیدروکینون را به همراه منحنی $i\text{-}t^{1/2}$ وابسته نشان می‌دهد.

[1] Catrel



شکل (۲-۶) کرونوآمپروگرام محلول هیدروکینون ب) نمودار $i - t^{1/2}$ وابسته [۶۵].

در مطالعات پلهٔ پتانسیل کاهش جریان I بر حسب t دیده می‌شد چنین تحولاتی شامل حالاتی می‌شد که در آن مواد اولیه و محصول قابل حل در محلول بود اما اگر مواد اولیه یا محصول محلول نباشند، مانند ترسیب فلزی و خوردگی تحول پیچیده‌ای از I بر حسب t مشاهده می‌شود. کرونوآمپروگرام برای سیستم‌های شامل جذب سطحی با سیستم‌های محلول شامل گونه‌های آزاد با هم متفاوت است. شکل (۲-۸) تابع I برحسب t را برای سیستمی نشان می‌دهد که گونهٔ الکتروفعال می‌تواند در سطح الکترود جذب سطحی شود این نوع تحول را می‌توان ترکیبی از تحول تشکیل فاز و کنترل انتشاری، یعنی مجموعی از یک تحول کاهش یابنده و یک پاسخ دماغه‌ای شکل دانست [۶۵].



شکل (۲-۷) نمودارهای طرح گونه تحولات I-t برای سیستم شامل جذب سطحی محصول [۶۵].

۲-۳- مکانیسم واکنش‌های الکتروشیمیایی

۲-۳-۱- عوامل مؤثر در واکنش‌های الکترودی

در الکتروشیمی، به پدیده‌هایی که بر سطح الکترود رخ می‌دهد توجه خاصی شده است. برای بررسی این موضوع، یک واکنش الکترودی به فرم کلی:

$$OX + ne \Leftrightarrow RED$$

را در نظر بگیرید که گونه اکسید شده Ox طی مراحلی به گونه کاهش یافته Red تبدیل می‌شود [۲۱].

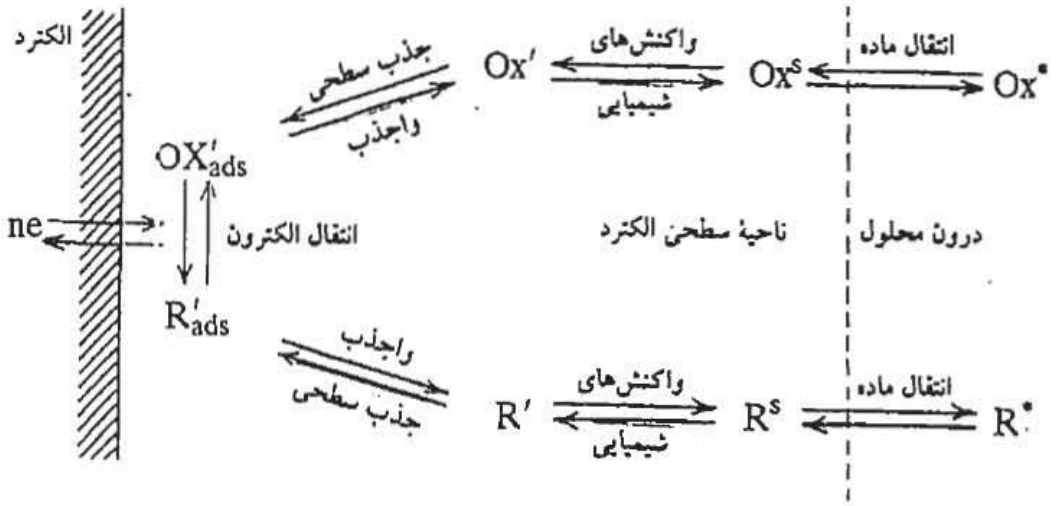
همانطور که در شکل (۲-۵) نشان داده شده است جریان یا سرعت واکنش الکترودی بوسیله فرآیندهای زیر کنترل می‌شود:

۱- انتقال جرم[1] به معنای فرآیند انتقال گونه اکسیدی Ox از داخل محلول به سطح الکترود

۲- انتقال الکترون در سطح الکترود

۳- واکنشهای سطحی نظیر جذب سطحی، دفع یا کریستالیزاسیون

۴- واکنشهای شیمیایی قبل یا بعد از انتقال الکترون که این واکنشها می‌توانند همگن[2] یا ناهمگن[3] باشند.



شکل (۲-۷) مسیر کلی واکنش الکترودی [۶۶].

۲-۳-۲- مکانیسم‌های الکترو شیمیایی

مکانیسم‌های الکتروشیمیایی با حروف E و C توصیف می‌شوند که E نشان دهنده یک واکنش انتقال الکترون در سطح الکترود و C نشان دهنده یک واکنش شیمیایی در محلول است که با واکنش الکترودی جفت شده است. زیرنویسهای i و r و q به ترتیب بیانگر فرآیندهای برگشت پذیر، غیر

[1] Mass transfer
[2] Homogeneous
[3] Hetrogeneous

برگشت‌پذیر و شبه برگشت‌پذیر می‌باشد. مکانیسم‌های مختلفی برای واکنشهای الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفته‌اند که فهرستی از معمول‌ترین مکانیسم‌ها در ادامه ارائه خواهد شد [۶۵].

۱- انتقال الکترون برگشت‌پذیر بدون واکنش شیمیایی همراه (مکانیسم E_r):

$$Ox + ne^- \Leftrightarrow \mathrm{Re}\,d$$

۲- انتقال الکترون برگشت پذیر همراه با واکنش شیمیایی برگشت پذیر (مکانیسم E_rC_r):

$$Ox + ne^- \Leftrightarrow \mathrm{Re}\,d$$

$$\mathrm{Re}\,d \Leftrightarrow Z$$

۳- انتقال الکترون برگشت پذیر همراه با واکنش شیمیایی برگشت ناپذیر (مکانیسم E_rC_i):

$$Ox + ne^- \Leftrightarrow \mathrm{Re}\,d$$

$$\mathrm{Re}\,d \rightarrow Z$$

۴- واکنش شیمیایی برگشت پذیر همراه با واکنش انتقال الکترون برگشت پذیر (مکانیسمE_rC_r):

$$Ox \Leftrightarrow Z$$

$$Ox + ne^- \Leftrightarrow \mathrm{Re}\,d$$

۵- واکنش شیمیایی برگشت پذیر همراه با واکنش انتقال الکترون برگشت ناپذیر (مکانیسم C_rE_i):

$$Ox \Leftrightarrow Z$$

$$Ox + ne^- \rightarrow \mathrm{Re}\,d$$

۶- انتقال الکترون برگشت‌پذیر همراه با واکنش شیمیایی سازنده ترکیب الکتروفعال اولیه (مکانیسم کاتالیزی E_rC):

$$Ox + ne^- \Leftrightarrow \mathrm{Re}\,d$$

$$Ox \Leftrightarrow Z$$

۷- دو واکنش انتقال الکترون برگشت‌پذیر همراه با یک واکنش شیمیایی در بین آنها E_rCE_r:

$$Ox + ne^- \Leftrightarrow \mathrm{Re}\,d$$

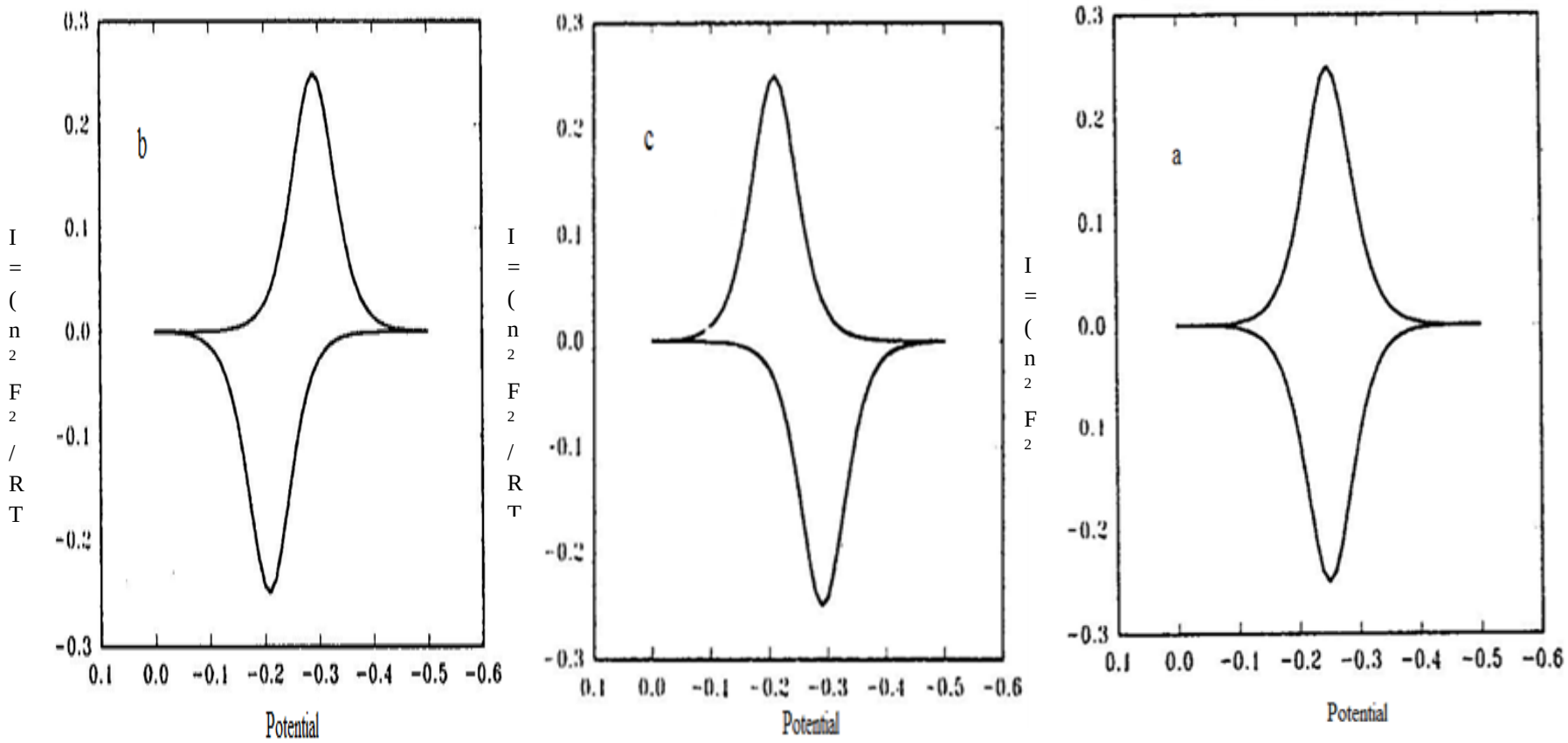
$$\mathrm{Re}\,d \Leftrightarrow Y$$

$$Y + me^- \Leftrightarrow Z$$

۲-۳-۳- مکانیسم جذب سطحی

اگر دماغه‌ها در ولتاموگرام‌های چرخه‌ای تجربی دارای شکل یا وابستگی متفاوت به سرعت روبش بوده می‌تواند دلیل بر وجود پدیدهٔ جذب سطحی باشد. شکل (۲-۶) مواردی از جذب سطحی را نشان می‌دهد. نکتهٔ قابل توجه امواج متقارن کاتدی و آندی در این مکانیسم‌ها است البته این تقارن همیشگی نبوده و موقعیت پیک‌ها و جریان آندی و کاتدی وابسته به انرژی جذب سطحی دو گونه اکسیدی واحیایی است.

در مکانیسم‌های تحت کنترل جذب نمودار حاصل از لگاریتم جریان در برابر سرعت روبش پتانسیل دارای شیب یک می‌باشد در حالی که این شیب برای فرآیندهای تحت کنترل نفوذ نیم می‌باشد



شکل(۲-۸) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای گونه‌هایی که در سطح الکترود جذب می‌شوند، الف) $\Delta G_{OX, ads} = \Delta G_{RED, ads}$، ب) $\Delta G_{OX, ads} > \Delta G_{RED, ads}$، پ) $\Delta G_{OX, ads} < \Delta G_{RED, ads}$

[۶۸]

فصل سوم

بخش تجربی

با توجه به کاربردهای پلیمرهای هادی که در بخش ۱-۳ به آن اشاره شد، تحقیقات زیادی جهت اصلاح خواص این پلیمر برای دست یابی به فیلمی با فعالیت الکتروشیمیایی بالا، خواص مکانیکی بهتر و پایداری بیشتر انجام شده است. در این پایان نامه به بررسی سرعت الکتروپلیمریزاسیون و فعالیت الکتروشیمیایی پلی‌پیرول تهیه شده در حضور و غیاب مادهٔ فعال سطحی SDS، به سه شیوهٔ پتانسیل ثابت، جریان ثابت و ولتامتری چرخه‌ای پرداخته شد. بعد از بهینه کردن شرایط الکتروپلیمریزاسیون پلی‌پیرول و نیز بدست آوردن غلظت بهینه از SDS، تصاویر میکروسکوپ الکترونی از پلی‌پیرول برای انجام بررسی‌های ریز ساختار شناسی تهیه شد.

در این فصل به معرفی مواد مصرف شده، دستگاه‌های به کار رفته و چگونگی روند انجام آزمایشهای پرداخته خواهد شد.

۳-۱- مواد مصرفی:

در جدول (۳-۱) مواد مورد استفاده در آزمایشهای آورده شده است.

پیرول مورد استفاده در دمای ۱۲۸ درجه سانتی‌گراد تقطیر گردید تا کاملاً شفاف و بیرنگ شود سپس از آن برای تهیه محلول‌ها استفاده شد. سایر مواد بدون هیچ تغییر خاصی مورد استفاده قرار گرفتند.

جدول (۳-۱) مواد مصرفی مورد استفاده در این پروژه

مواد	شرکت سازنده	فرمول شیمیایی
پیرول	مرک[1]	C_4H_5N
پتاسیم نیترات	مرک	KNO_3
پتاسیم کلرید	مرک	KCl
لیتیم کلرید	مرک	LiCl
سدیم پرکلرات	مرک	$NaClO_4$
سدیم کلرید	مرک	NaCl
پتاسیم تیوسیانات	مرک	KSCN
پتاسیم یدید	مرک	KI
پتاسیم فری سیانید	مرک	$K_3Fe(CN)_6$
سدیم دودسیل سولفات	مرک	$C_{12}H_{25}SO_4Na$

۳-۲- مشخصات دستگاهی:

برای وزن کردن مواد از ترازوی مدل Sartorius analytic A200 S با توانایی توزین مواد تا چهار رقم اعشار استفاده شد.

آزمایشهای uv-vis با کمک دستگاه Shimadzu مدل UV-160 انجام گرفت.

[1]Merck

بررسی مورفولوژی و سطح پلیمرهای بدست آمده با کمک دستگاه میکروسکوپ الکترونی Hitachi S-4160 صورت گرفته است.

برای انجام بررسی‌های ولتامتری وکولومتری از دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات بهپژوه مدل ۲۰۶۳ استفاده شد.

الکترودهای بکار رفته شامل الکترودهای پلاتین، طلا وکربن شیشه‌ای به عنوان الکترود کار، الکترود کالومل به عنوان مرجع ونیز الکترود پلاتین سیمی به عنوان کمکی همگی از شرکت آذر الکترود ارومیه تهیه و مورد استفاده قرار گرفتند.

سل الکتروشیمیایی مورد استفاده بمنظور استفاده بهینه از مواد در کارگاه شیشه‌گری دانشگاه مازندران تهیه شد.

همچنین یک درب پنج حفره‌ای به منظور هرچه بیشتر نزدیک شدن الکترودها و گاز زدایی محلول طراحی وساخته شد.

۳-۳- حلال

حلال مورد استفاده در این پروژه آب دوبار تقطیر بوده که از آن برای تهیه محلول‌های مادر و به حجم رساندن محلول‌های مورد آزمایش استفاده شد.

۳-۴- گاز زدایی

برای حذف اکسیژن موجود در محلول از گاز نیتروژن استفاده شد بدین منظور قبل از انجام هر آزمایش درون محلول به مدت ۱۰ دقیقه گاز نیتروژن دمیده شد.

۳-۵- تعیین مساحت سطح الکترود کار

تعیین سطح واقعی الکترود کار در آزمایش‌های الکتروشیمی یکی از پارامترهایی است که بطور مستقیم روی جریان حاصل از یک واکنش الکترودی اثر می‌گذارد. سطح مؤثر الکترود را می‌توان با استفاده از فرایند اکساش و کاهش یک سیستم برگشت‌پذیر تعیین نمود.

واکنش اکسید و احیا، فری سیانید پتاسیم $K_3Fe(CN)_6^{-3}$، یک سیستم کاملاً برگشت پذیر می‌باشد.

$$Fe(CN)_6^{-3} + e \rightarrow Fe(CN)_6^{-4}$$

در سیستم‌های برگشت‌پذیر، جریان پیک آندی از معادله زیر بدست می‌آید:

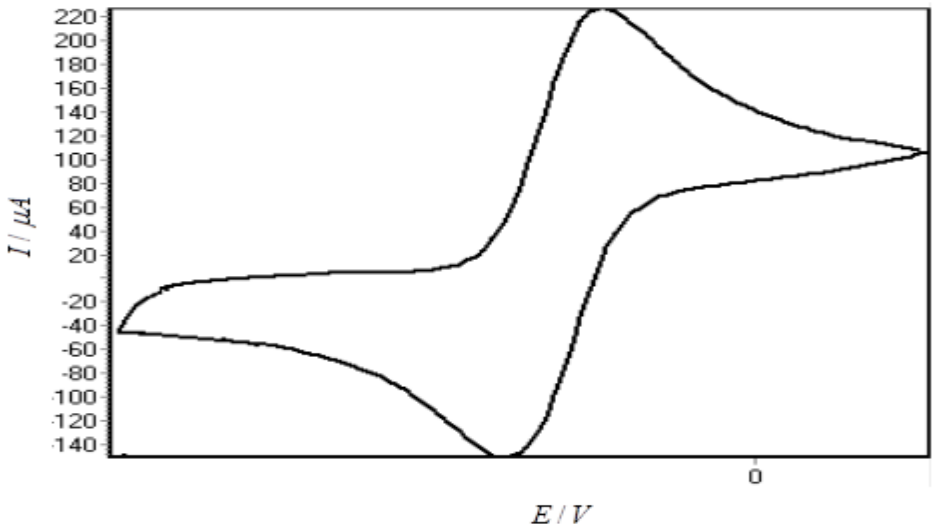
$$I_{pa} = (2.687 \times 10^{-5}) n^{\frac{3}{2}} A D_R^{\frac{1}{2}} C_R \upsilon^{\frac{1}{2}}$$

در اینجا n تعداد الکترون، A مساحت سطح الکترود، D_R ضریب نفوذ، C_R غلظت ماده و V سرعت روبش است [۶۵].

با جایگزینی $D_R = 6.32 \times 10^{-5} cm^2/\sec$، و به کمک نتایج حاصل از آزمایشهای در سرعت روبش‌های ۱۰۰ و ۵۰ میلی ولت بر ثانیه برای غلظت ۴ میلی‌مولار مساحت سطح الکترودهای پلاتین، طلا و کربن شیشه‌ای بدست آمد. نتایج حاصل از این آزمایشهای در جدول (۳-۲) آورده شده است. در شکل (۳-۱) ولتاموگرام چرخه‌ای حاصل از فری سیانید پتاسیم بر روی الکترود پلاتین در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه آورده شده است.

جدول (۳-۲) داده‌های آزمایش ولتامتری چرخه‌ای مربوط به سیستم فری سیانید پتاسیم در غلظت۴ mM و سرعت-های روبش ۱۰۰mV/S و ۵۰

الکترود کار	$I_{pa(\mu A)}$ υ=100mV/s	$I_{pa(\mu A)}$ υ=50mV/s	سطح مؤثر (cm^2)
Pt	۲۲۶	۱۶۹	۰/۲۱۷
AU	۲۱۸	۱۵۲	۰/۲۰۲
GC	۲۱۴	۱۴۹	۰/۱۹۸



شکل (۳-۱) ولتاموگرام چرخه‌ای فری سیانید پتاسیم با غلظت ۴ میلی مولار و KNO_3 ۰/۲ مولار در محدوده پتانسیل ۰/۰۲- تا ۰/۸ ولت

۳-۶- کالیبره کردن سیستم الکتروشیمیایی

عوامل بسیاری بر واکنش‌های الکتروشیمیایی مؤثر بوده و تکرار پذیری این واکنش‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند از جمله این موارد می‌توان به گذشته الکترود اشاره کرد که می‌تواند بر پاسخ‌های دریافتی از سیستم تأثیر گذار باشد. برای داشتن شرایط یکسان قبل از انجام هر گونه آزمایش از محلول فری سیانید پتاسیم به عنوان یک محلول استاندارد و از طریق ولتامتری چرخه‌ای دستگاه

کالیبره شد. قبل از انجام هر آزمایش ولتاموگرام زمینه[1] در محدوده پتانسیل مورد نظر جهت حصول اطمینان از کارکرد صحیح دستگاه، تمیز بودن الکترود و همچنین خالص بودن محلول الکترولیت ثبت شد.

سه روش برای پاک کردن گذشتهٔ الکترود بکار رفت اولین روش که بیشترین استفاده را داشت روش فیزیکی و پولیش سطح الکترود با کمک پودر آلومینا بود. روش دوم با کمک اعمال پتانسیل بالا برای اکسید کردن ناخالصی باقی مانده بر سطح الکترود است. در روش سوم با قرار دادن الکترود در اسید سطح الکترود پاک شد.

۳-۷- تهیهٔ فیلم پلیمری

۳-۷-۱- تهیهٔ فیلم پلیمری به روش ولتامتری چرخه‌ای

برای این‌کار ابتدا الکترود مورد نظر را با پودر آلومینیا تمیز گردید و بعد با آب مقطر به خوبی شستشو داده شد. سپس ولتاموگرام محلول الکترولیت ثبت شد. پس از حصول اطمینان از کارکرد صحیح الکترود، مونومر با کمک همزن مغناطیسی بمدت ۵ دقیقه هم زده شد تا کاملاً حل شود. برای گاز زدایی به محلول ۱۰دقیقه نیتروژن دمیده شد. با تنظیم کردن محدودهٔ پتانسیل بین ۰/۸- تا۰/۸ ولت و تعداد چرخه ۱۵، پلیمر سنتز گردید. پلیمر حاصل را با آب مقطر شستشو داده در محلول فاقد مونومر، از آن برای بررسی فعالیت الکتروشیمیایی فیلم پلیمری، CV ثبت گردید.

۳-۷-۲- تهیهٔ فیلم پلیمری به روش پتانسیواستات

روش تهیهٔ پلیمر در اینجا نیز بمانند فوق است با این تفاوت که برای سنتز از یک پتانسیل ثابت استفاده می‌شود. بعد از تهیهٔ فیلم از آن ولتاموگرام چرخه‌ای برای بررسی فعالیت الکتروشیمیایی پلیمر ثبت گردید.

[1] Background

۳-۷-۳- تهیهٔ فیلم پلیمری به روش گالوانواستات

در اینجا نیز روند گفته شده برای دو روش فوق تکرار می‌شود اما به جای اعمال محدودهٔ پتانسیل یا پتانسیل ثابت میزان جریان ثابتی اعمال می‌شود. سپس از فیلم بدست آمده CV به منظور بررسی فعالیت الکتروشیمیایی پلیمر ثبت گردید.

۳-۸- روند انجام آزمایش‌ها

در این پروژه ابتدا به بررسی برخی پارامترهای مؤثر بر الکتروپلیمریزاسیون پلی پیرول پرداخته شد. سه فیلم پلیمری بدست آمده از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای، پتانسیل ثابت و جریان ثابت مورد بررسی قرار گرفت. اثر نوع الکترود با کمک سه روش گفته شده برای سنتز پلیمر مورد توجه قرار گرفت سپس الکترولیت وغلظت آن و میزان مونومر بهینه برای انجام الکتروپلیمریزاسیون بدست آمد با پیدا کردن شرایط مناسب برای انجام واکنش نقش حضور سورفکتانت سدیم دودسیل سولفات بررسی شد که با توجه به برهمکنش این ماده و الکترولیت‌های مورد استفاده میزان بهینهٔ متفاوتی برای سورفکتانت بدست آمد.

با بدست آوردن مقدار بهینه برای SDS به بررسی اثر حضور این ماده بر پلیمر سنتزی با روش‌های مختلف پرداخته شد. نقش حضور این ماده بر غلظت لازم از مونومر برای سنتز، و پتانسیل لازم برای اکسید مونومر نیز بررسی شد. در ادامه با کمک آزمایشهای UV-VIS میزان حضور مونومر پیرول در دو محیط سورفکتانتی و آبی مقایسه گردید.

پلیمرهای سنتز شده در حضور وغیاب SDS و با روش‌های گفته شده از سطح الکترود جدا شد و برای بررسی‌های مورفولوژی مورد استفاده قرار گرفتند.

فصل چهارم

بحث و نتیجه گیری

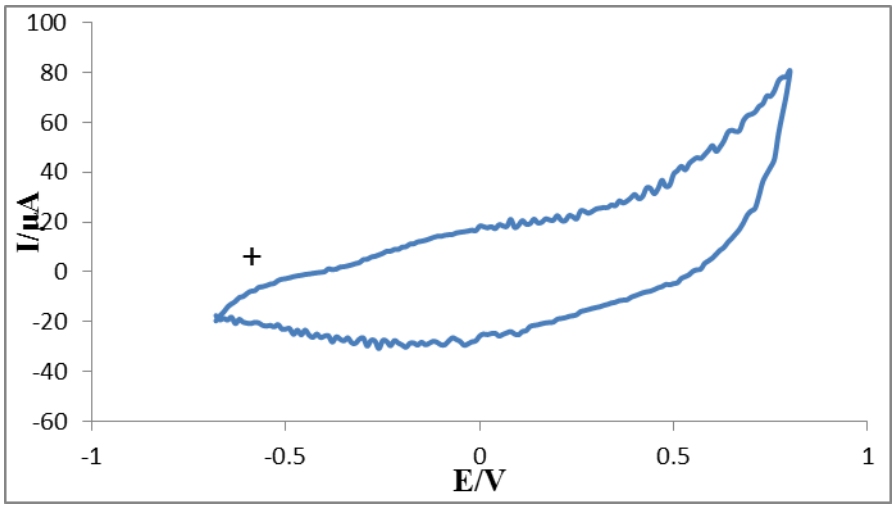
۴-۱- بهینه سازی پارامترهای الکتروشیمیایی مؤثر بر فیلم پلی‌پیرول

۴-۱-۱- اثر نوع الکترود بر الکتروپلیمریزاسیون پیرول

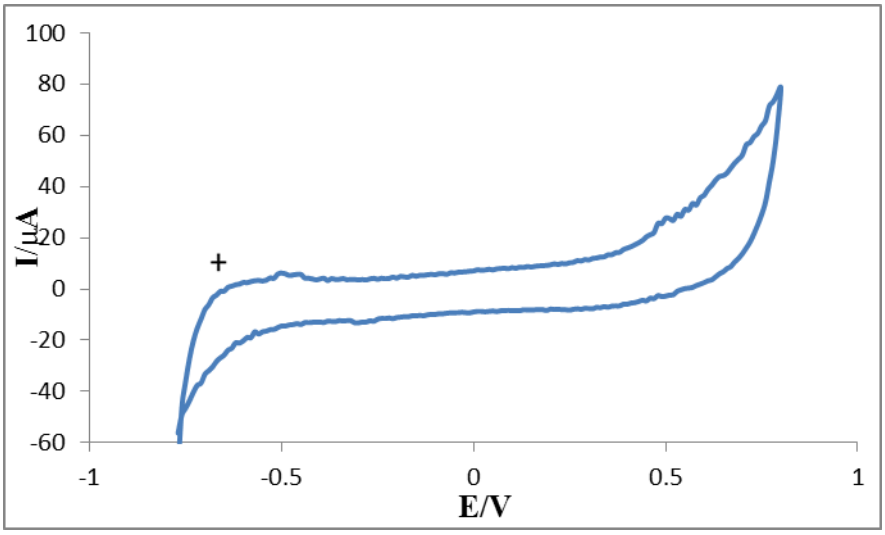
الکترودهای کار مورد استفاده در الکتروپلیمریزاسیون دارای طرح‌های کوناگونی هستند، متداول-ترین آنها در آزمایش‌های مربوط به مطالعه مکانیسم و سینتیک واکنش‌ها شامل الکترود کار به صورت کره کوچک، قرص کوچک یا میله کوتاه است. نکته مهم این است که الکترود نباید به طور شیمیایی با حلال یا گونه‌های موجود در محلول وارد واکنش شود. در ضمن الکترود نباید در محدوده پتانسیل اعمالی اکسید شود. در این پایان نامه از الکترودهای مسطح پلاتین، کربن شیشه‌ای و طلا برای تهیه پلی‌پیرول استفاده شد.

پیش از از انجام هر فرایند الکتروپلیمریزاسیون، ولتاموگرام زمینه از محلول فاقد مونومر تهیه می‌شد. در شکل (۴-۱) ولتاموگرامهای زمینه بر سطح الکترودهای کربن شیشه‌ای، پلاتین و طلا نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود کمترین جریان زمینه مربوط به الکترود طلا و بیشترین آن مربوط به الکترود کربن شیشه‌ای می‌باشد که بدلیل ذات مادهٔ تشکیل دهندهٔ الکترود است. با افزایش غلظت الکترولیت جریان زمینه برای الکترودها نیز افزایش می‌یابد.

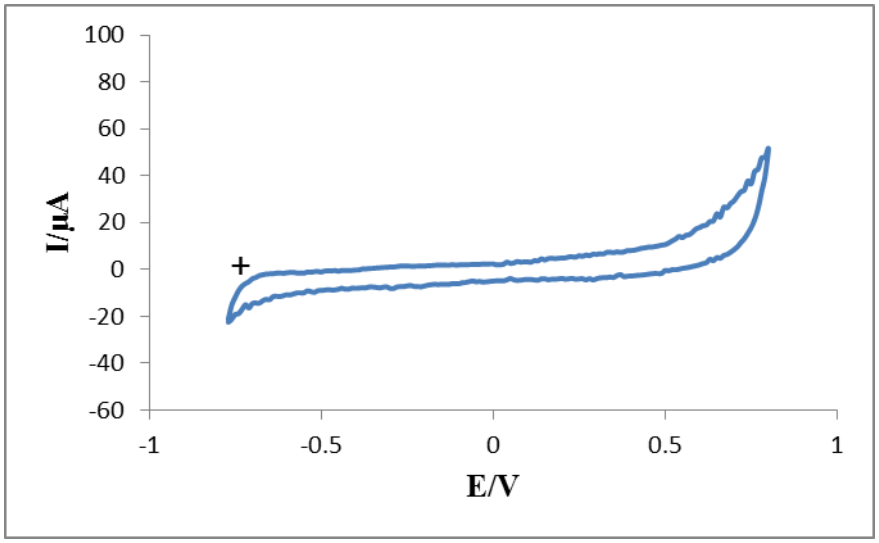
شکل (۴-۲) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای حاصل از محلول ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار الکترولیت KNO_3 را در محدوده پتانسیلی ۰/۸- تا ۰/۸ ولت در ۱۵ چرخه متوالی را بر سطح الکترودهای کربن شیشه‌ای، پلاتین و طلا نشان می‌دهد. پلیمرهای تهیه شده بر سطح الکترودهای طلا و پلاتین دارای فعالیت الکتروشیمیایی مشابه با یکدیگر و بهتر نسبت به الکترود کربن شیشه‌ای هستند چرا که پیک‌های آندی و کاتدی دارای پهنای کمتر و تقارن مناسب‌تری بودند، بیشترین جریان مربوط به الکترود پلاتین و کمترین مقدار برای الکترود کربن شیشه‌ای بود که میتواند بدلیل انتقال الکترون بهتر در الکترودهای فلزی باشد این در حالی است که اختلاف قابل ملاحظه‌ای بین الکترودهای پلاتین و طلا مشاهده نشد.



الف

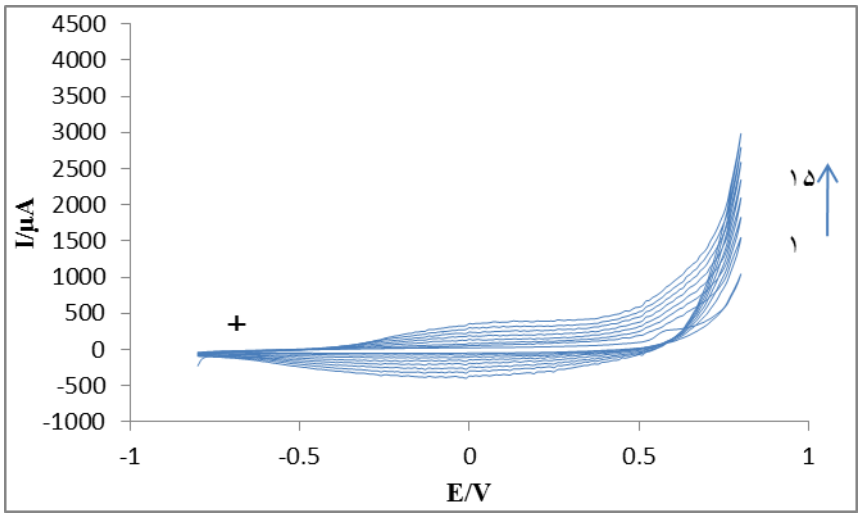


ب

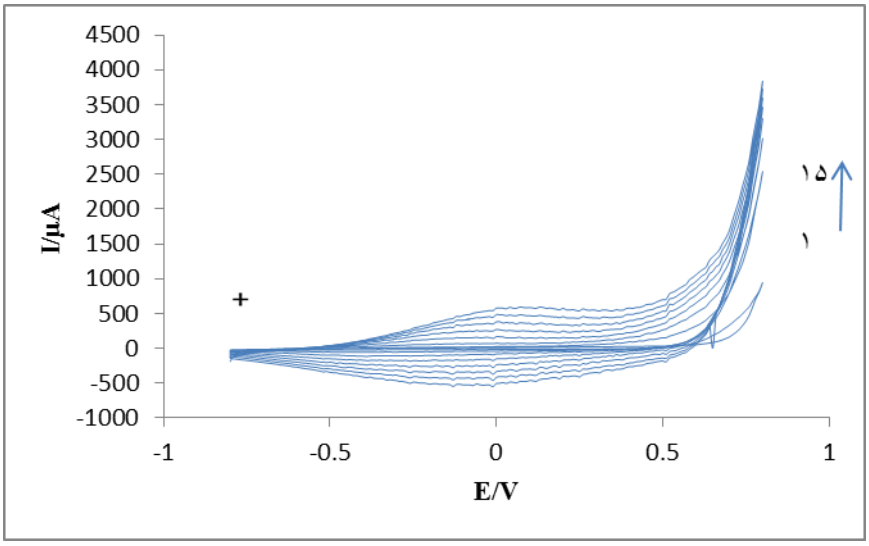


پ

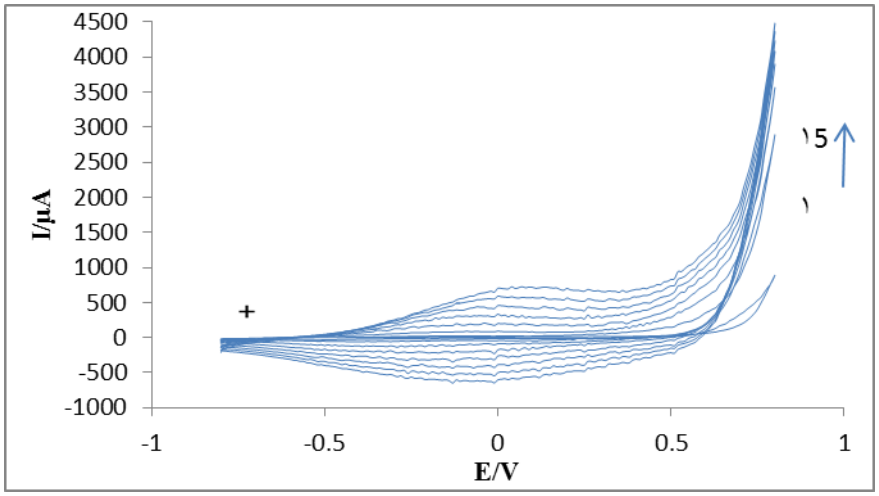
شکل (۴-۱) ولتاموگرام محلول زمینه شامل الکترولیت KNO_3 با غلظت ۰/۲ مولار با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s بر سطح الکترودهای الف) GC ، ب) Pt ، پ) Au


4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
I/µA
-1
-0.5
0
0.5
1
E/V
+
۱۵
۱

الف


4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
I/µA
-1
-0.5
0
0.5
1
E/V
+
۱۵
۱

ب


4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
I/µA
-1
-0.5
0
0.5
1
E/V
+
۱5
۱

پ

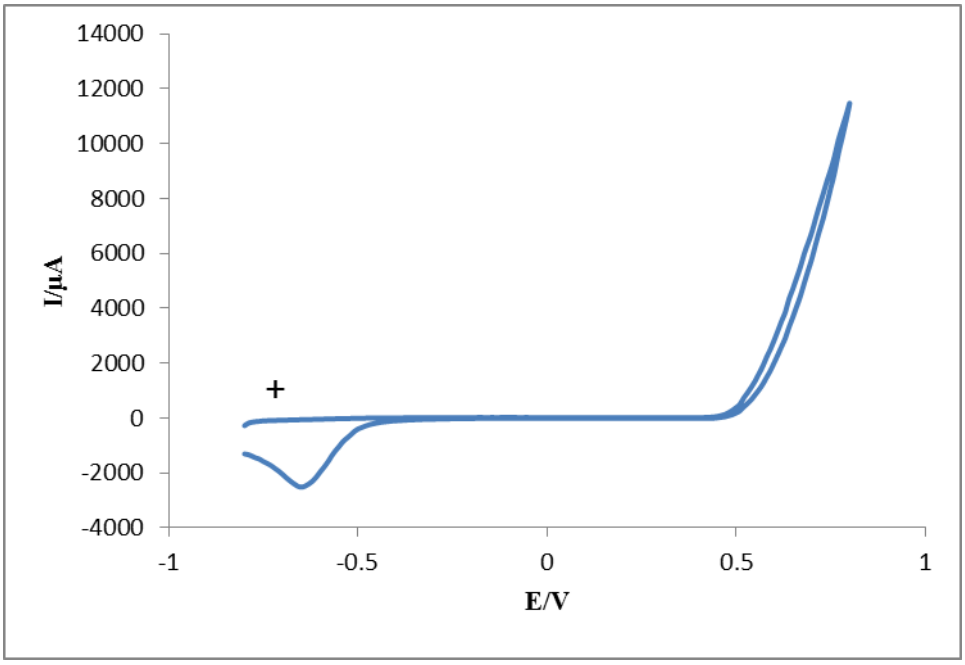
شکل (۴-۲) ولتاموگرام چرخه‌ای بر روی الکترودهای الف) GC ب) Au ، پ) Pt در محلول ۰/۲ مولار KNO_3 و ۰/۰۷ مولار پیرول با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه برای چرخه‌های ۱، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱، ۱۳، ۱۵

۴-۱-۳- اثر الکترولیت بر الکتروپلیمریزاسیون پیرول

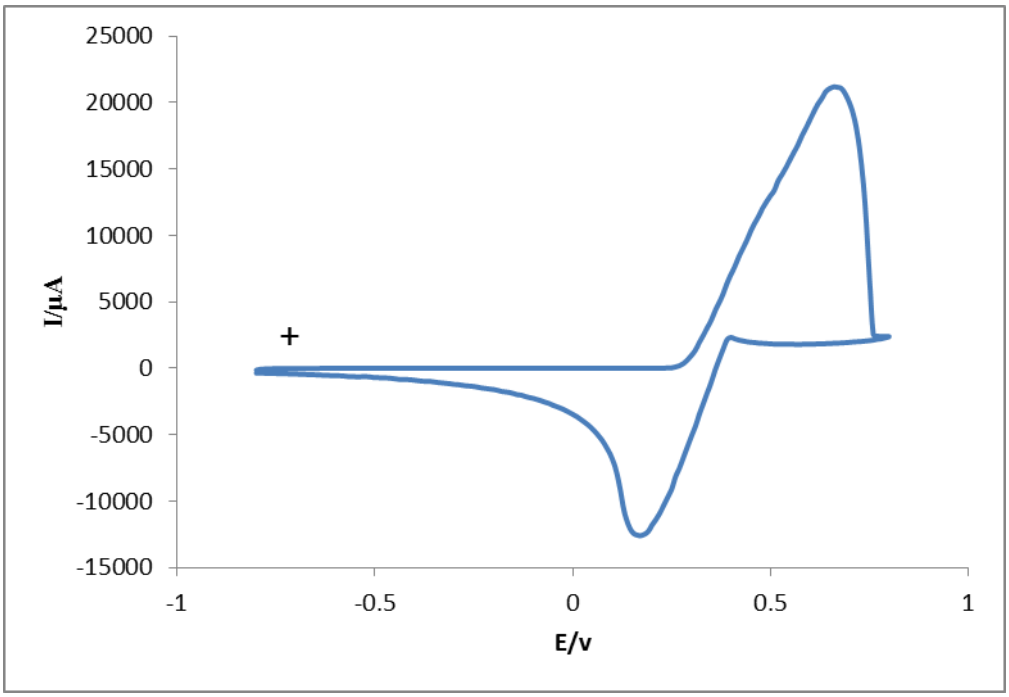
برای انجام واکنش اکسایش- کاهش حضور الکترولیت حامل لازم است، از طرفی هدایت الکتریکی در پلیمرهای رسانا نیز به نفوذ یون‌های موجود در فیلم بستگی دارد [۶۶]. نکات اساسی در انتخاب الکترولیت حامل برای الکتروپلیمر شدن مونومرها شامل انحلال پذیری، درجه تفکیک و هسته دوستی آنها است در ضمن الکترولیت حامل در محدوده پتانسیل اعمالی نباید دارای واکنش الکتروشیمیایی باشد.

الکترولیت‌های مورد استفاده برای الکتروپلیمریزاسیون پیرول در این پایان نامه شامل: KNO_3, $NaClO_4$, KCl, NaCl, LiCl, KSCN, KI بودند که دو الکترولیتKSCN و KI در محیط فاقد مونومر و در محدودهٔ پتانسیل الکتروپلیمریزاسیون ولتاموگرام واکنش ردوکس نشان دادند که ولتاموگرام‌های مربوط در شکل (۴-۳) آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌کنید نمک یدید پتاسیم دارای پیک اکسید و احیاء در محدوده پتانسیل اعمالی می‌باشد. جریان‌های مشاهده شده در ولتاموگرام‌های مربوط به پلیمر تشکیل شده در حضور این الکترولیت بیشتر از سایر الکترولیت‌ها بود، که مربوط به تشکیل پلیمر و واکنش الکترولیت است و بدلیل سوار شدن پیک‌های اکسید و احیاء پلیمر و الکترولیت بررسی پلیمر با ولتامتری چرخه‌ای امکان پذیر نیست. در حضور KSCN و بدون مونومر پیرول نیز پیک احیایی دیده شد اما با این الکترولیت پلی‌پیرول سنتز نشد که می‌توان آن را بدلیل حمله نوکلؤفیلی SCN^- به رادیکال‌های پیرول دانست (شکل (۴-۴)). بنظر می‌رسد محصول بدست آمده از این واکنش ناخواسته توانایی جذب بر سطح الکترود را دارد ولتاموگرام‌های چرخه‌ای با ۱۵ چرخه تا چرخه پنجم پیک احیایی مربوط به KSCN را نشان می‌دهد اما در چرخه‌های بعدی بدلیل پوشیده شدن سطح الکترود این پیک حذف می‌شود و پیک اکسیدی کاهش شدیدی را نشان

می‌دهد. سایر الکترولیت‌ها در ولتاموگرام زمینه خود پیک نداشته و واکنش اکسید- احیایی را در این ناحیه از پتانسیل نشان ندادند.

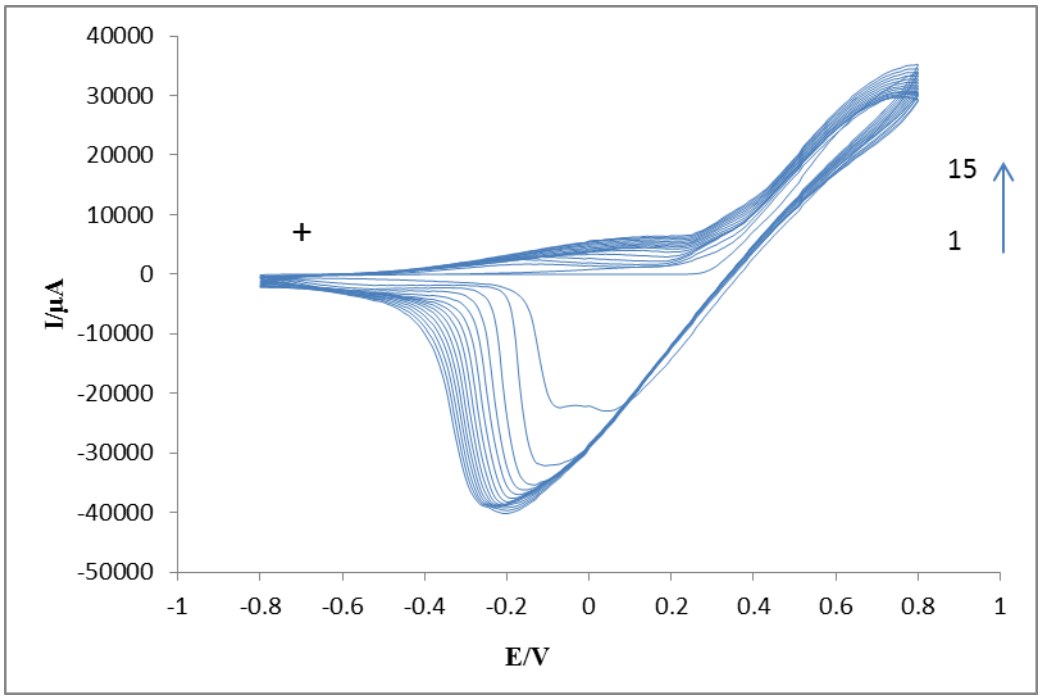


الف

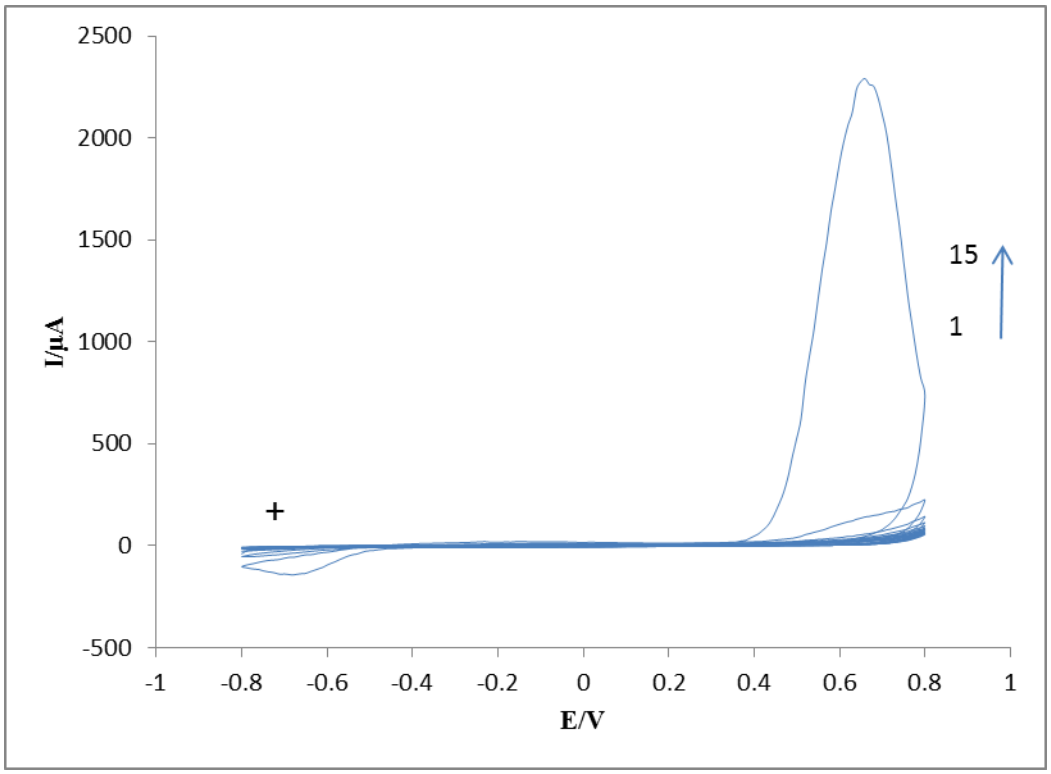


ب

شکل(۴-۳)ولتامو گرام چرخه‌ای زمینه برای الکترولیت الف) KSCN، ب) KI در محلول ۰/۲مولار الکترولیت بر سطح الکترود پلاتین



الف



ب

شکل (۴-۴) ولتاموگرام چرخه‌ای از محلول حاوی ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار از الکترولیت‌های الف) KI ب) KSCN بر سطح الکترود Pt در ۱۵ چرخه متوالی

شکل (۴-۵) ولتاموگرام مربوط به الکترولیت‌های KNO_3, $NaClO_4$, KCl در محلول ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 را نشان می‌دهد. همانطور که دیده می‌شود نوع الکترولیت بر شکل ولتاموگرام‌ها تأثیرگذار است و سرعت الکتروپلیمریزاسیون در حضور هر کدام متفاوت است، ولتاموگرام مربوط به KNO_3 دارای جریان و شیب بیشتر و تقارن بالاتر برای پیک‌های اکسید و احیاء پلیمر می-باشد. اگرچه پلی‌پیرول تهیه شده در حضور KCl دارای تقارن مناسب برای پیک‌های ردوکس است اما جریان مشاهده شده کمتر و پتانسیل پیک‌های ردوکس بیشتر از پلیمر سنتزی در حضور KNO_3 است. ولتاموگرام پلی‌پیرول تهیه شده در حضور $NaClO_4$ با وجود جریان بالا دارای تقارن نبوده و میزان ΔE_p بیشتری دارد.

جدول (۴-۱) میزان بار عبوری در الکتروپلیمریزاسیون پیرول را به روش پتانسیل ثابت و در پتانسیل ۰/۸ ولت را در حضور سه الکترولیت متفاوت نشان می‌دهد این داده‌ها مشخص می‌کند که سرعت الکتروپلیمریزاسیون پیرول در حضور $KNO_۳$ و $NaClO_۴$ بالاتر از KCl می‌باشد.

جدول (۴-۱) بار عبوری در مدت زمان ۴۰ ثانیه برای سه الکترولیت KNO_3, $NaClO_4$, KCl با غلظت ۰/۲ مولار در حضور ۰/۰۷ مولار پیرول به روش پتانسیل ثابت و در پتانسیل ۰/۸ ولت

الکترولیت	Q/ mC	Time/s
KNO_3	۷/۴	۴۰
$NaClO_4$	۷/۵	۴۰
KCl	۶/۱	۴۰

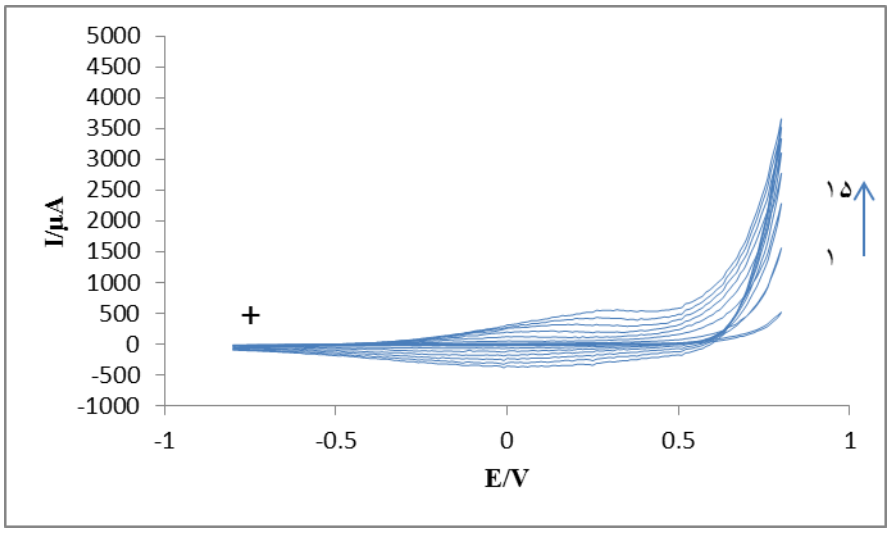
بررسی کولومتری انجام شده بین سه الکترولیت LiCl, NaCl, KCl که دارای آنیون یکسان و کاتیون متفاوت است نشان می‌دهد که تفاوت قابل توجه‌ای برای این سه محیط وجود ندارد و نوع کاتیون بر الکتروپلیمریزاسیون پلی پیرول بی‌اثر است، در حالی که تفاوت آنیون‌ها باعث تفاوت‌های مشخص می‌شود. جدول (۴-۲).

جدول (۴-۲) بار عبوری در مدت زمان ۴۰ ثانیه برای سه الکترولیت KNO_3, $NaClO_4$, KCl با غلظت ۰/۲ مولار در حضور ۰/۰۷ مولار پیرول به روش پتانسیل ثابت و در پتانسیل ۰/۸ ولت

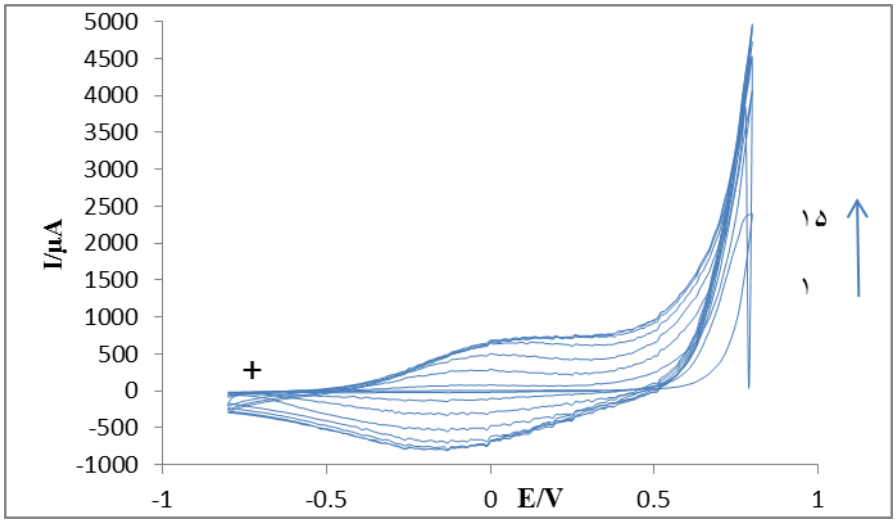
الکترولیت	Q/ mC	Time/s
NaCl	۵/۸	۴۰
KCl	۶/۱	۴۰
LiCl	۵/۶	۴۰

۴-۱-۴- اثر غلظت الکترولیت بر الکتروپلیمریزاسیون پیرول

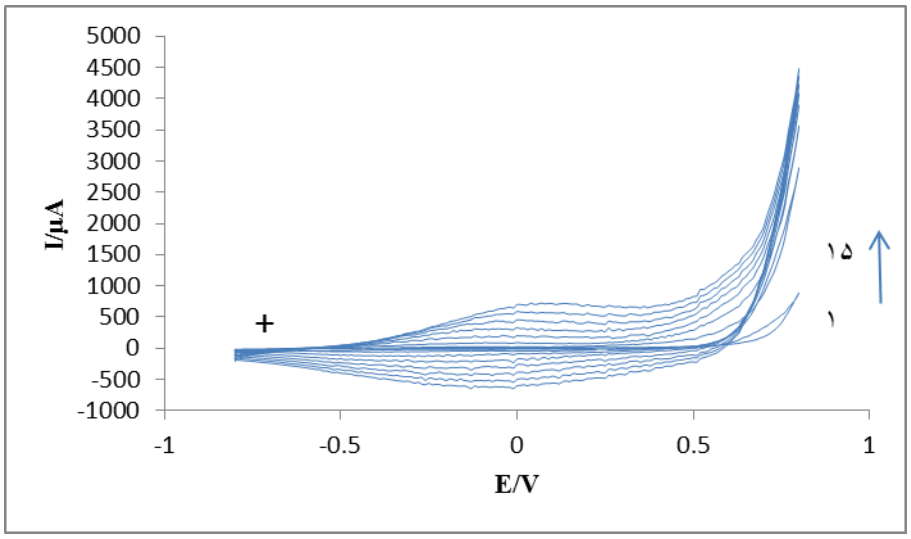
همواره وجود مقداری الکترولیت برای الکتروپلیمریزاسیون لازم است چرا که الکترولیت باعث کاهش مقاومت الکتریکی و افزایش هدایت در محلول می‌شود. شکل (۴-۶) میزان جریان برای پلیمر در چرخه پانزدهم در محلول ۰/۰۷ مولار پیرول بر حسب غلظت الکترولیت را نشان می-دهد. به نظر میرسد پلیمری در غلظت‌های پایین تر از ۰/۰۵ مولار از الکترولیت، سنتز نمی‌شود اما با افزایش غلظت از این میزان، الکتروپلیمریزاسیون شروع می‌شود، این روند افزایشی در جریان، تا غلظت ۰/۷ مولار بوده سپس متوقف می‌شود، از این غلظت بیشتر، تأثیر افزایشی بر روی جریان متوقف می‌شود. نتایج حاصل از اثر تغییر غلظت الکترولیت KNO_3 بر جریان پلیمریزاسیون پیرول در جدول ۴-۳ آمده است.


5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
I/µA
+
۱۵
۱
-1
-0.5
0
0.5
1
E/V

الف


5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
I/µA
+
۱۵
۱
-1
-0.5
0
E/V
0.5
1

ب

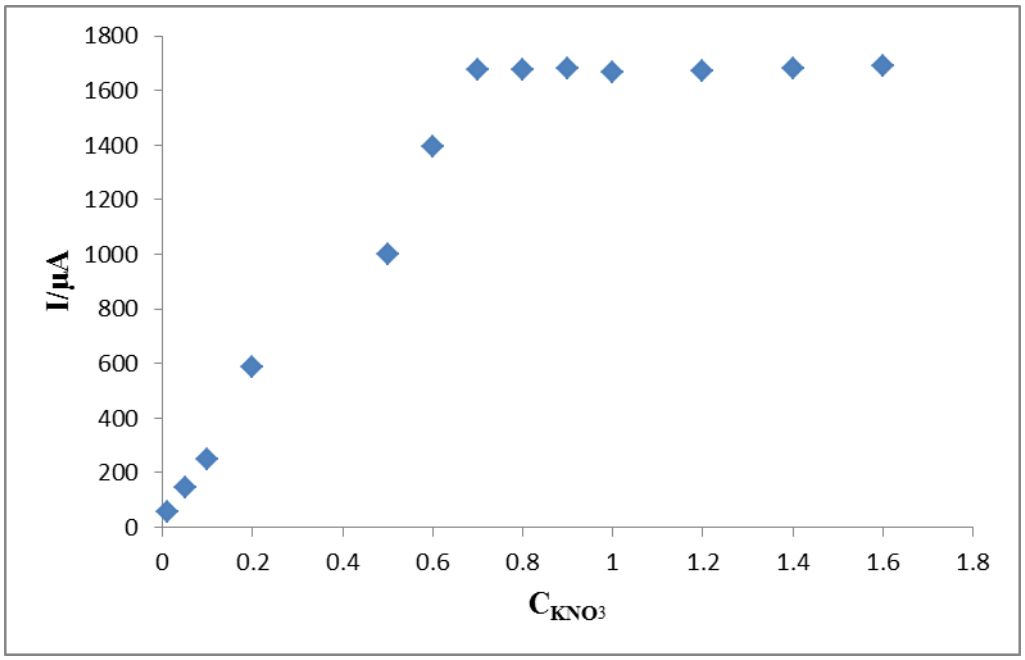

5000
4500
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
-500
-1000
I/µA
+
۱۵
۱
-1
-0.5
0
0.5
1
E/V

پ

شکل (۴-۵) ولتاموگرام مربوط به الکترو پلیمریزاسیون پیرول با کمک ۱۵ چرخه در الکترولیت‌های مختلف با غلظت ۰/۲ مولار بر سطح الکترود پلاتین الف) KCl ب) $NaClO_4$ پ) KNO_3 در چرخه‌های ۱، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱، ۱۳ و ۱۵

۴-۱-۵- حداقل غلظت لازم از مونومر بر الکتروپلیمریزاسیون پیرول

یکی از پارامترهایی که بر ویژگی‌ها و فعالیت الکتروشیمیایی پلی‌پیرول سنتز شده تأثیر می-گذارد غلظت مونومر است که البته مقدار بهینه آن در غلظت‌های متفاوت از الکترولیت متفاوت است. برای این منظور غلظت‌های متفاوتی از پیرول شامل ۰/۰۲، ۰/۰۳، ۰/۰۴، ۰/۰۵، ۰/۰۷، ۰/۱، ۰/۱۵، ۰/۲ مولار در غلظت ۰/۲ مولار از KNO_3 مورد بررسی قرار گرفت. شکل (۴-۷) ولتاموگرام‌های مربوط به چرخه دهم را در غلظت‌های مختلف پیرول در محلول نشان میدهد. در غلظت‌های پایین و در کمتر از ۰/۰۳ مولار پلیمری تشکیل نشده ولی با افزایش غلظت شاهد ظهور پیک‌های اکسید و احیاء پلی‌پیرول هستیم به طوری که یک لایه نازک از پلیمر در ۰/۰۳ مولار از غلظت پیرول بر سطح الکترود سنتز می‌شود. در غلظت‌های بالا پلیمر بدست آمده به شکل پودری بوده و چسبندگی آن کم است.



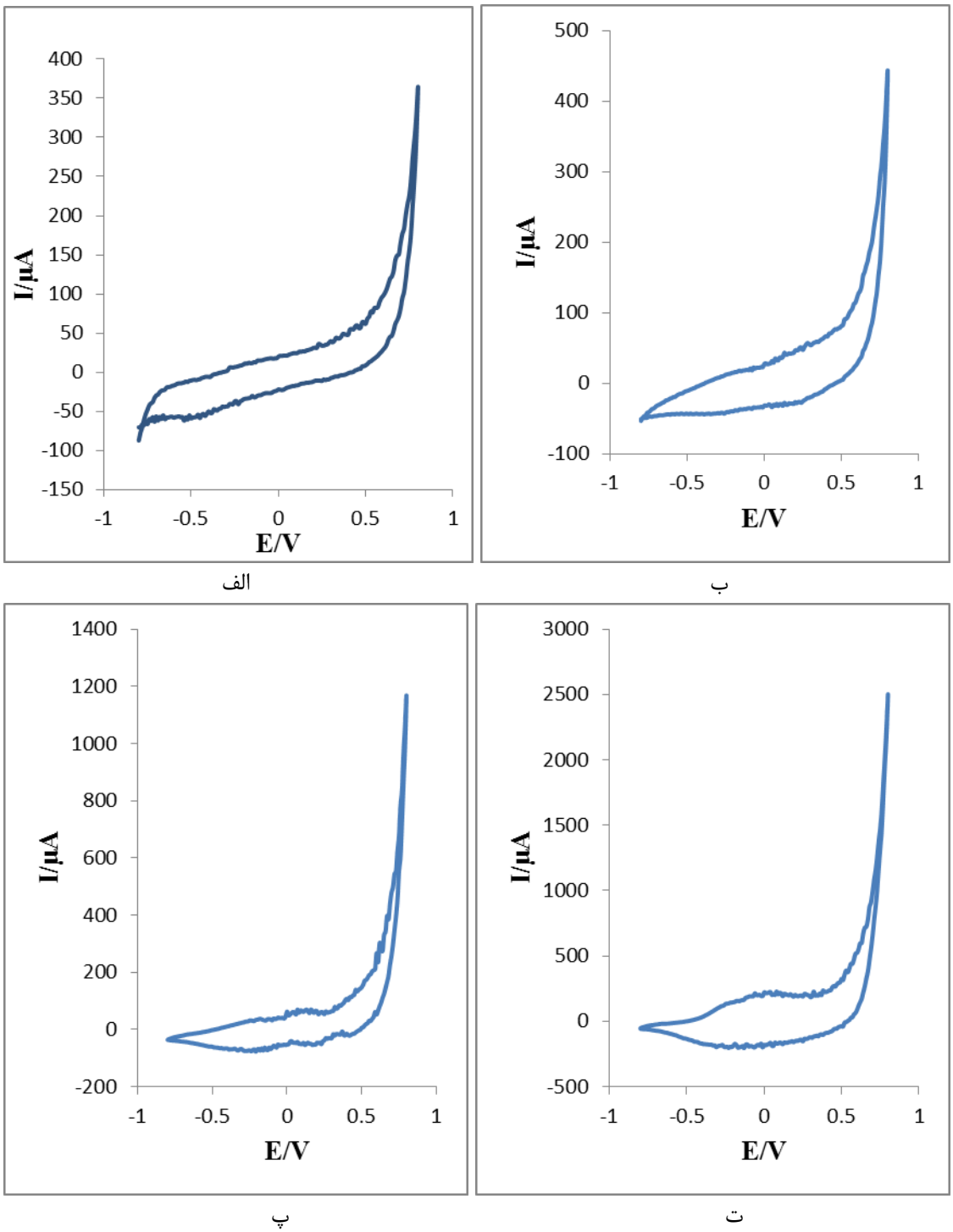
شکل (۴-۶) اثر افزایش غلظت الکترولیت KNO_3 بر جریان پیک آندی در چرخه پانزدهم از الکتروپلیمریزاسیون پیرول بر سطح الکترود پلاتین با سرعت روبش پتانسیل ۱۰۰ mV/s

با روش‌های پتانسیل ثابت و جریان ثابت نیز تغیر چندانی برای محلول با غلظت مونومر کمتر از ۰/۰۳ مولار نسبت به غیاب پیرول در بارالکتریکی مشاهده نشد بدین ترتیب غلظت بهینه را میتوان محدوده ۰/۰۵ تا ۰/۱ مولار دانست که ترجیحاً ۰/۰۷ مولار در نظر گرفته شد. باید توجه شود که تغییر در دیگر پارامترها میتواند مقدار بهینه پیرول را در واکنش تغییر دهد.

جدول (۴-۳) جریان‌های مربوط به چرخه‌ی پانزدهم پلیمریزاسیون پیرول در حضور غلظت‌های متفاوت از KNO_3

C_{KNO_3} /M	I_{pa} /μA
۰/۰۱	۵۷
۰/۰۵	۱۴۷
۰/۱	۲۸۴
۰/۲	۵۸۵
۰/۵	۹۸۹
۰/۶	۱۳۹۵
۰/۷	۱۶۷۶
۰/۸	۱۶۸۷
۰/۹	۱۶۸۱
۱/۰	۱۶۶۸
۱/۲	۱۶۷۱
۱/۴	۱۶۸۰

۱۶۹۱	۱/۶



شکل (۴-۷) چرخه دهم از ولتاموگرام پلیمریزاسیون در حضور ۰/۲ مولار KNO_3 بر سطح الکترود پلاتین با غلظت‌های مختلف از پیرول الف) ۰/۰، ب) ۰/۰۲، پ) ۰/۰۳ ، ت) ۰/۰۵ مولار

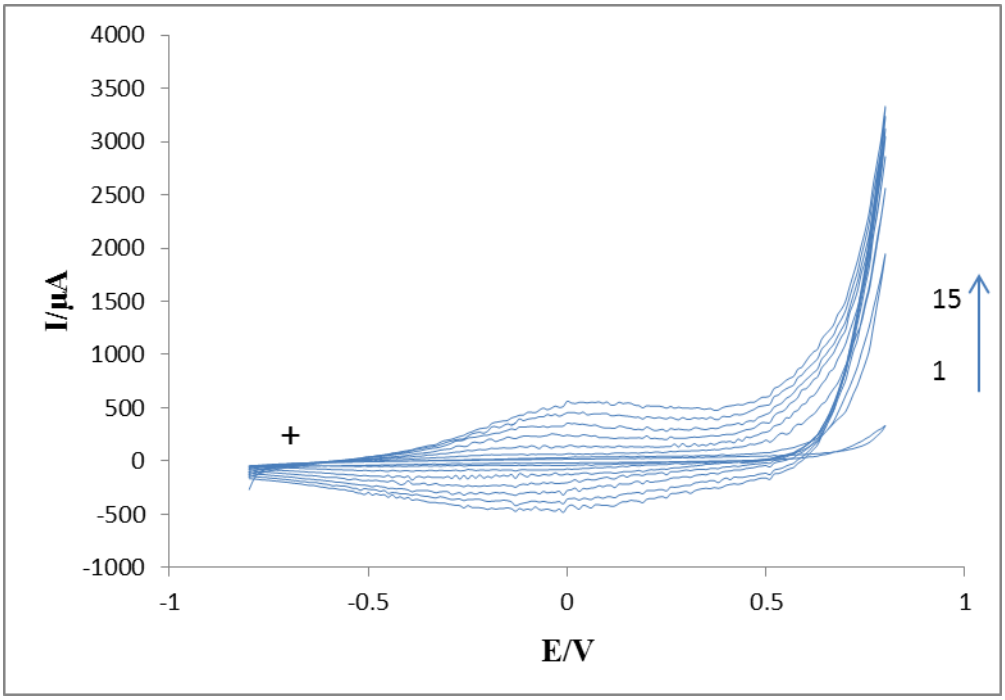
۴-۱-۵- روش‌های الکتروشیمیایی تهیه پلی‌پیرول

همانطور که می‌دانید فیلم پلی‌پیرول را می‌توان به روش‌های پتانسیل ثابت، جریان ثابت و ولتامتری چرخه‌ای تهیه کرد. در واقع شرایط و روش الکتریکی بکار رفته برای پلیمریزاسیون پیرول تأثیر بسزایی در ساختار، فعالیت الکتروشیمیایی و خواص آن دارد. لذا با ثابت نگه داشتن سایر پارامترهای مؤثر بر الکتروپلیمریزاسیون پیرول به بررسی رفتار الکتروشیمیایی پلیمرهای سنتز شده در هر کدام از این سه شیوه پرداخته می‌شود.

۴-۱-۵-۱- ولتامتری چرخه‌ای

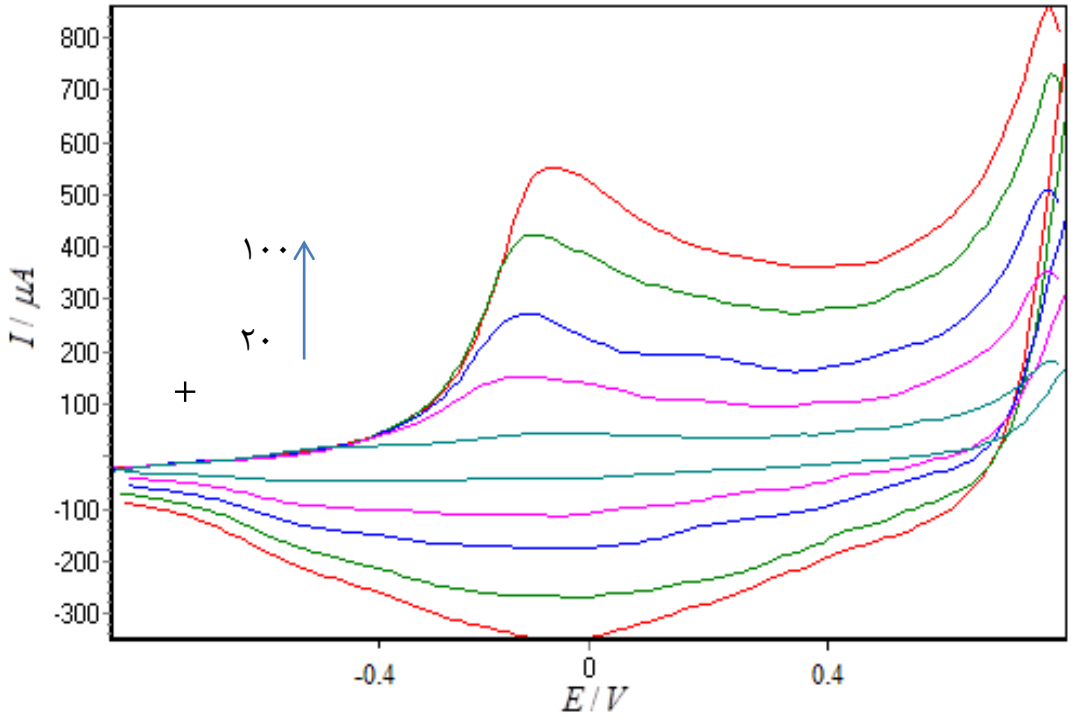
روش ولتامتری چرخه‌ای یکی از روش‌های اصلی برای بررسی مکانیسم رشد پلیمرهای رسانا می‌باشد. از عوامل مؤثر در این روش باید به سرعت روبش پتانسیل اعمالی و محدوده پتانسیل اعمالی اشاره کرد. شکل (۴-۸) ولتاموگرام رشد پلی‌پیرول با پانزده چرخه متوالی از محلول پیرول ۰/۰۷ مولار و KNO_3 با غلظت ۰/۲ مولار به عنوان الکترولیت حامل بر روی الکترود پلاتین با سرعت روبش mV/s ۱۰۰ را نشان میدهد. در اولین چرخه پتانسیل، مونومر پیرول در ۶۰۰ میلی ولت نسبت به الکترود مرجع شروع به اکسایش می‌کند که منجر به تشکیل رادیکال کاتیون‌های فعال و الیگومرهای پلی‌پیرول می‌شود در نتیجه مراکز فعال هسته‌زایی برای رشد زنجیرهای پلیمر برسطح الکترود آماده می‌شود. در برگشت پیک احیایی پهن مربوط به احیای الیگومرهای حاصل که دامنه پتانسیل زیادی را در بر می‌گیرد مشاهده می‌شود. در چرخه دوم، پلیمر تشکیل شده در چرخه اول که بر سطح الکترود رسوب کرده است شروع به اکسید شدن می‌کند. مراحل واکنش الکترودی مونومر و پلی‌پیرول عیناً در چرخه‌های بعدی تکرار می‌شود با این تفاوت که در هر مرحله می‌توان افزایش جریان را در پیک آندی مربوط به اکسایش مونومر پیرول و نیز پیک‌های آندی و کاتدی مربوط به فیلم پلی‌پیرول را مشاهده کرد که نشان دهنده رشد پلیمر در سطح الکترود است.

چنانچه در شکل (۴-۸) مشاهده می‌شود واکنش اکسایش مونومر پیرول یک واکنش برگشت‌ناپذیر، و واکنش ردوکس پلیمر شبه برگشت پذیر است. پهن شدن پیک‌های آندی و کاتدی فیلم پلی‌پیرول ناشی از تشکیل زنجیرهای پلیمری با طول متفاوت در سطح الکترود است. به طوری که با افزایش طول زنجیر پلیمری و افزایش سیستم مزدوج، اکسیداسیون پلیمر در پتانسیل کمتری انجام می‌گیرد.

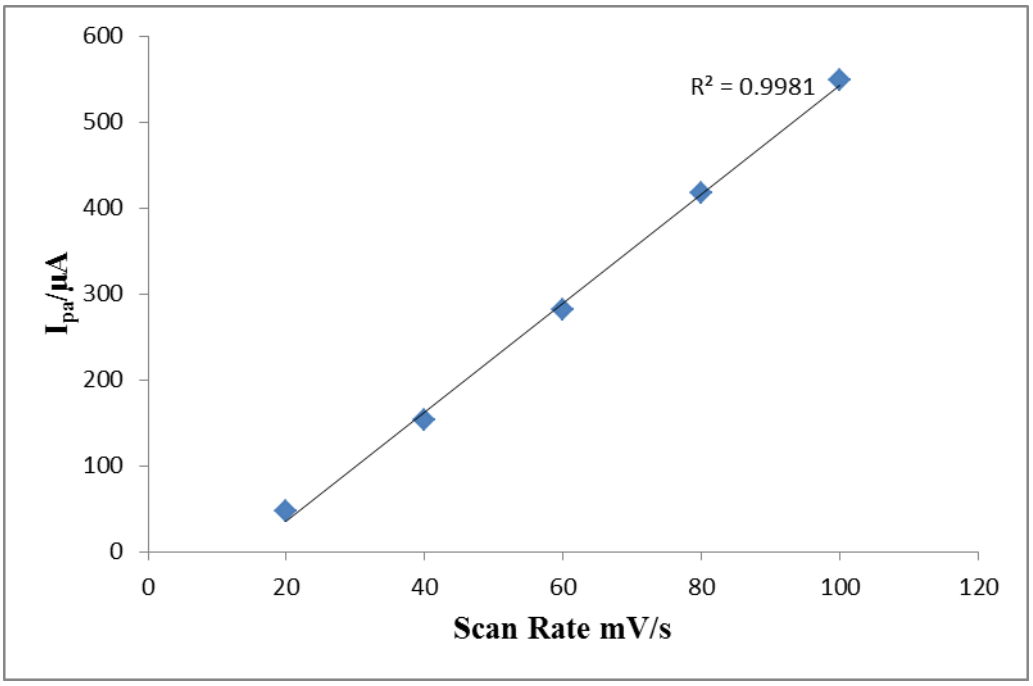


شکل(۴-۸) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی‌پیرول از محلول ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲مولار KNO_3 با سرعت روبش ۱۰۰mV/S در سطح الکترود Pt، برای چرخه‌های ۱، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱، ۱۳، ۱۵

بعد از تهیه پلی‌پیرول با روش ولتامتری چرخه‌ای، ولتاموگرام‌های فیلم حاصل در محلول فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت گرفته شد که در شکل (۴-۹) آورده شده است. داده‌های استخراجی از ولتاموگرام‌های شکل (۴-۹) یک روند خطی را برای تغییرات جریان پیک‌های آندی در برابر سرعت روبش نشان می‌دهد (شکل (۴-۱۰)). رابطهٔ خطی بین I_{pa} و υ نشان می‌دهد که مکانیسم واکنش ردوکس پلیمر تحت کنترل فرایند جذب است. به عبارت دیگر محصولات واکنش الکتروفعال بوده و جذب سطح الکترود شده‌اند و فرایند الکترودی فیلم پلی‌پیرول تحت کنترل فرایند نفوذ نمی-باشد [۶۸]، این موضوع با کمک محلولی که هم زده می‌شد تأیید گردید.



شکل (۴-۹) ولتاموگرام تهیه شده از محلول بدون مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت mV/s (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰) از فیلم تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول ۰/۰۷مولار پیرول، ۰/۲ مولار KNO_3 بر سطح الکترود Pt

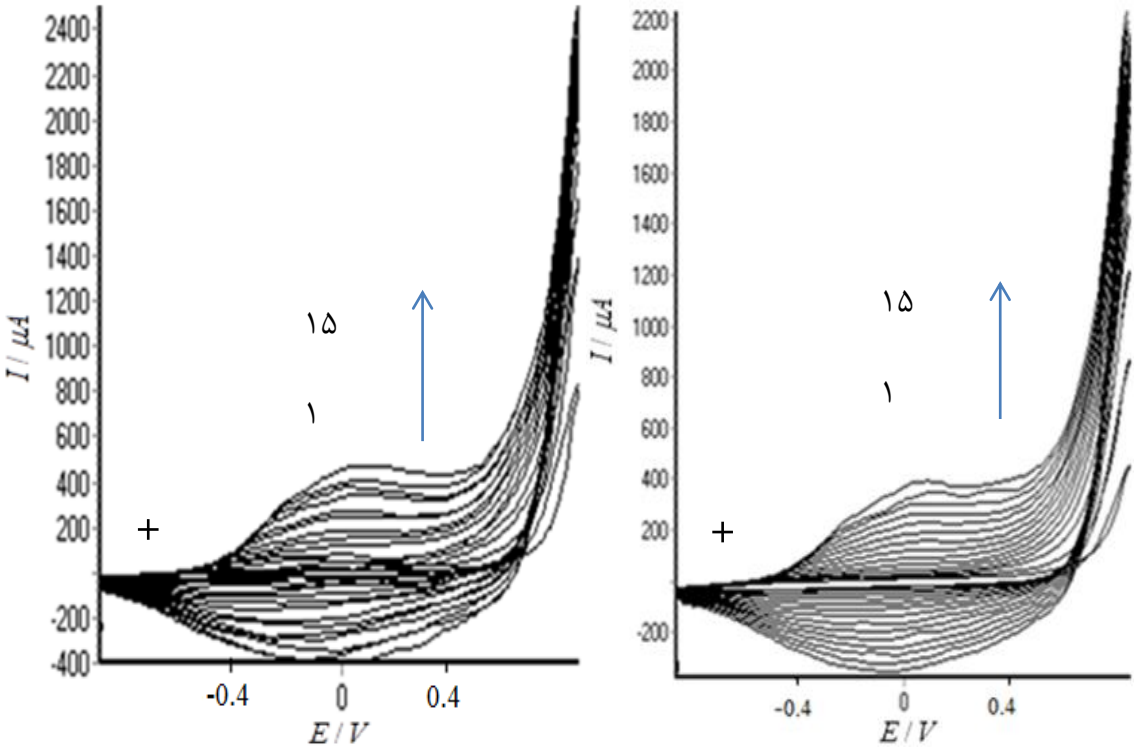


شکل (۴-۱۰) تغییرات I_{pa} پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در برابر سرعت روبش پتانسیل در الکترولیت فاقد مونومر

دو پارامتر مهم در آزمایشهای ولتامتری چرخه‌ای محدوده پتانسیل اعمالی و سرعت روبش پتانسیل می‌باشد. محدوده پتانسیل باید طوری تعیین شود که فقط واکنش‌های مورد نظر در آن ناحیه قرار گیرد. در پلیمریزاسیون باید حد بالا طوری تعیین شود که مونومر پیرول به خوبی اکسید شود بالاتر از این مقدار لازم نیست چرا که واکنش اکسید و احیاء پلیمر و رشد آن در پتانسیلی کمتر از پتانسیل اکسید مونومر رخ می‌دهد. در ضمن در پتانسیل‌های بالاتر ممکن است آنیون‌های موجود با حد واسط‌های کاتیونی واکنش افزایشی انجام داده و فعالیت الکتروشیمیایی و ساختار پیوسته پلیمرها را کاهش دهد و حد پایین نیز باید طوری تعیین شود که اکسید و احیای پلیمر را به خوبی نشان دهد به همین منظور محدوده ۰/۸- تا ۰/۸ ولت برای انجام پلیمریزاسیون پیرول در نظر گرفته شده است.

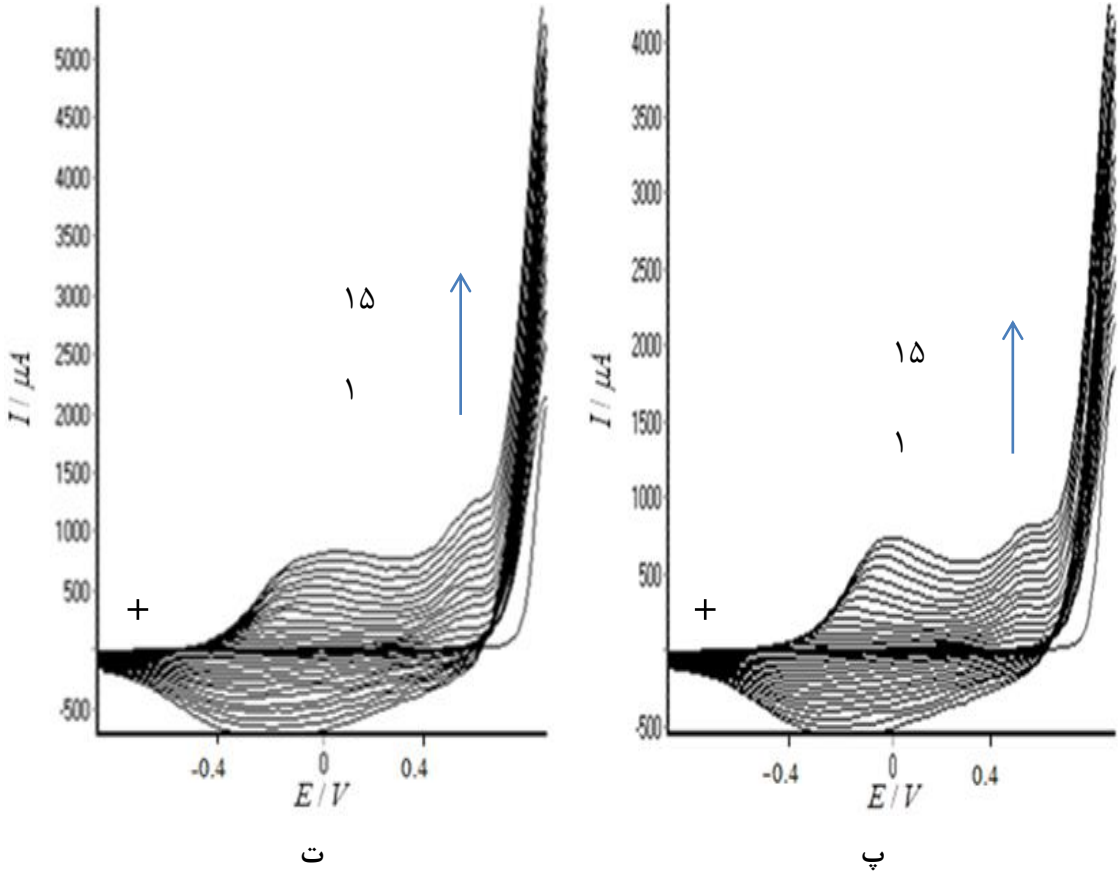
سرعت روبش نیز از این جهت مورد توجه است که فرایند الکتروپلیمریزاسیون پیرول دارای مکانسیم $E(CE)_n$ است و سرعت روبش بر ساختمان و فعالیت پلی‌پیرول سنتز شده تأثیرگذار است [۷و۳۵]. شکل (۴-۱۱) ولتاموگرام‌هایی در محلول ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 در سرعت روبش‌های مختلف را نشان می‌دهد. در سرعت‌های روبش پایین پیک‌های اکسایش وکاهش پلی‌پیرول دارای قله مشخص می‌باشند در حالی که در سرعت روبش‌های بالا این قله دیده نمی‌شود. در واقع در سرعت روبش پایین، کاتیون رادیکال‌های بوجود آمده فرصت کافی برای انجام واکنش شیمیایی همراه را داشته در نتیجه طول زنجیر بدست آمده بیشتر شده و پلیمر یکنواختی بدست می‌آید که باعث کاهش پتانسیل لازم برای واکنش ردوکس می‌شود. ولی در سرعت‌های روبش بالا، این فرصت برای رادیکال‌ها به میزان کافی وجود ندارد و پلیمر بدست آمده نظم و یکنواختی کمتری دارد و همانطور که در شکل دیده می‌شود پیک ردوکس پلیمر به خوبی قابل تشخیص نبوده و پتانسیل ردوکس آن نیز افزایش می‌یابد.

پلیمرهای بدست آمده از روش ولتامتری چرخه‌ای چسبندگی بسیار خوبی به سطح الکترود دارند، به طوری که جدا کردن پلیمر برای آزمایشهای SEM به سختی صورت می‌گیرد.



الف

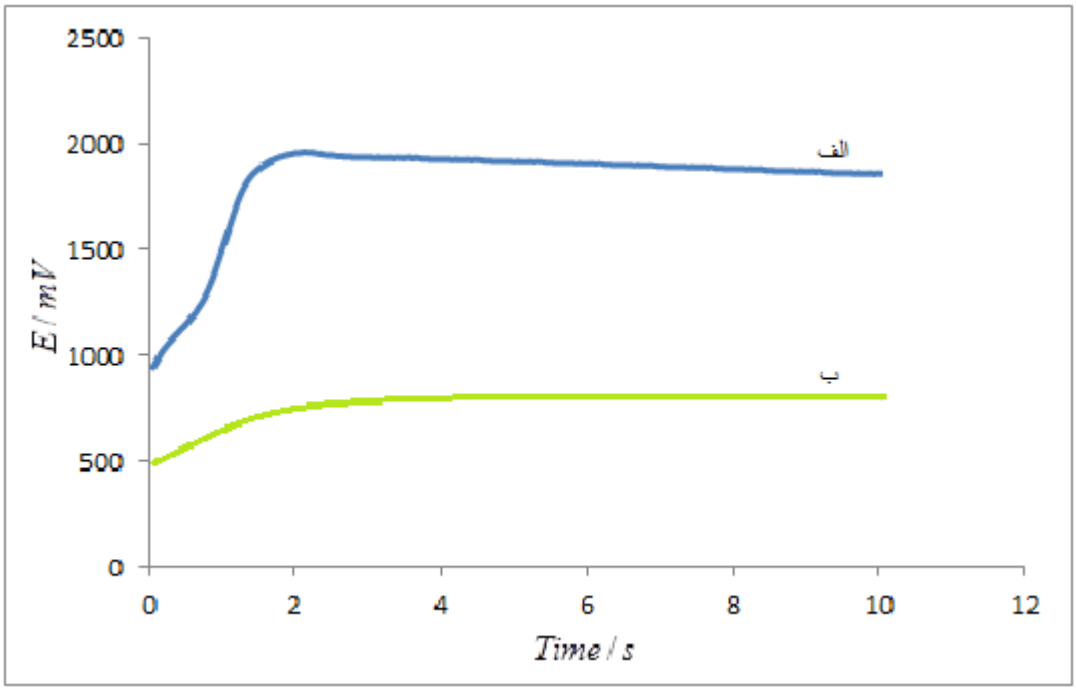
ب



شکل (۴-۱۱) اثر سرعت روبش پتانسیل بر الکتروپلیمریزاسیون پلی‌پیرول در محلول ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 بر سطح الکترود Pt الف) ۲۰۰، ب) ۱۰۰، پ) ۵۰، ت) ۲۰ میلی ولت بر ثانیه

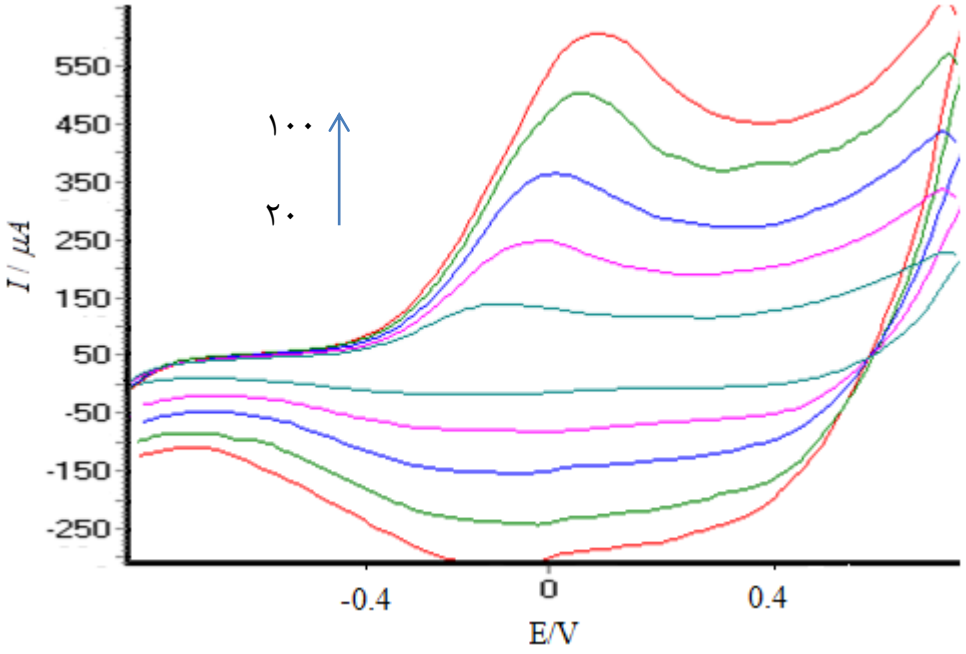
۴-۱-۵-۲- جریان ثابت

در این روش پلیمریزاسیون تحت جریان ثابت یا دانسیته جریان ثابت انجام می‌شود، ضخامت پلیمر سنتز شده وابسته به میزان بار عبوری است به طوری که عبور بیشتر بار متناسب با ضخامت فیلم پلیمری است. شکل (۴-۱۲) کرونوپتانسیوگرام‌های مربوط به الکتروپلیمریزاسیون پلی‌پیرول در محلول ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 را بر سطح الکترود پلاتین و در جریان‌های مختلف نشان می‌دهد. همانطور که در شکل دیده می‌شود با افزایش پله جریان، پتانسیل لازم برای ثابت نگه داشتن جریان افزایش می‌یابد، سرعت واکنش پلیمریزاسیون بیشتر شده و شیب منحنی افزایش یافته است. پلیمر سنتز شده در جریان‌های بالا دارای ساختاری سست وشکننده بوده و به راحتی از سطح الکترود جدا می‌شود.



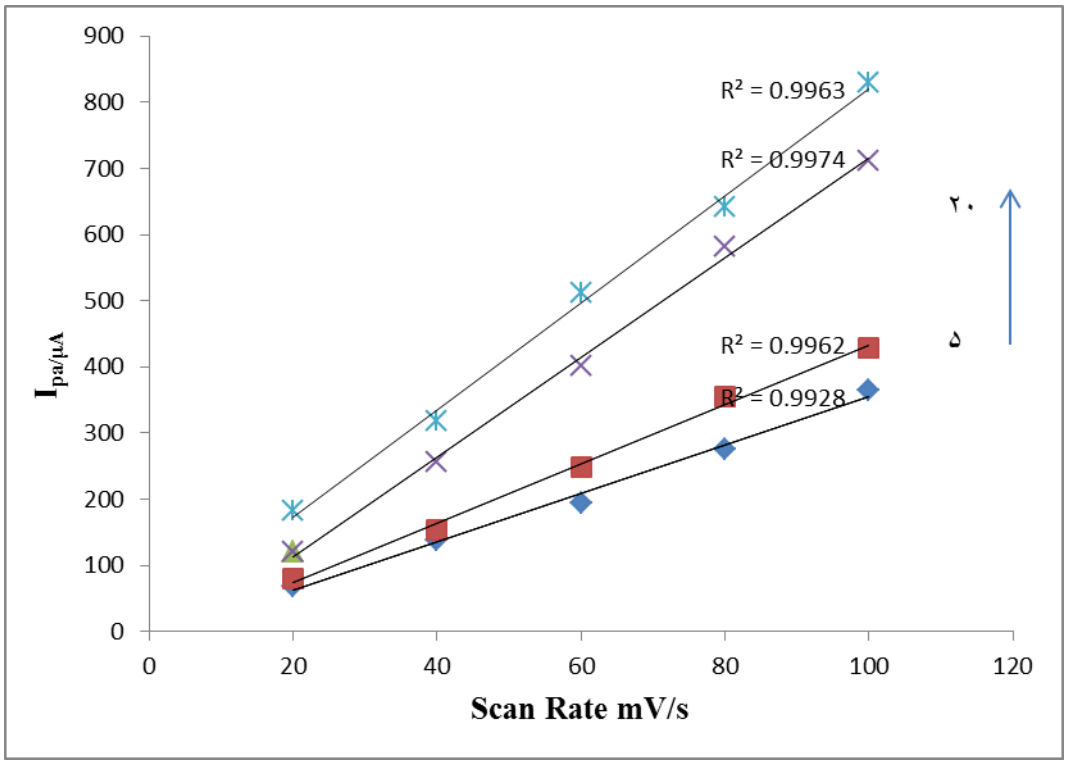
شکل(۴-۱۲) کرنوپتانسیوگرام‌های مربوط به الکتروسنتز پلی‌پیرول در سطح الکترود پلاتین در جریان‌های در الف) ۰/۳ ، ب) ۰/۱ میلی‌آمپر در محلول حاوی ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲مولار KNO_3

آزمایشهای متعددی برای بدست آوردن میزان جریان بهینه در محلول‌هایی با شرایط یکسان از نظر غلظت مونومر و الکترولیت یعنی ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲مولار KNO_3 انجام شد که نتایج نشان داد در جریان ۰/۰۵ الی ۰/۲ میلی آمپر فیلم‌های با چسبندگی و یکنواختی بیشتر بدست می‌آید، پلیمرهای بدست آمده در این محدوده جریانی دارای پیک‌های تیزتر و متقارن‌تر برای پلیمرهایی با ضخامت یکسان بودند. شکل (۴-۱۳) ولتاموگرام چرخه‌ای حاصل از پلی‌پیرول تهیه شده با جریان اعمالی ۰/۱ میلی آمپر را در محلول۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3، در محیط بدون مونومر را نشان می‌دهد.



شکل (۴-۱۳) ولتاموگرام چرخه‌ای از فیلم پلی‌پیرول در محلول فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت mV/s (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰) که با روش جریان ثابت ۰/۱ میلی آمپر در محلول ۰/۲ مولار KNO_3 و ۰/۰۷ مولار پیرول در مدت ۳۰ ثانیه تهیه شده است.

نتایج حاصل از ولتاموگرام‌های پلی‌پیرول تهیه شده در جریان ثابت ۰/۱ میلی آمپر که تفاوت آنها در میزان بار عبوری و در واقع در ضخامت فیلم‌های بدست آمده می‌باشد در شکل (۴-۱۴) نشان داده شده است. بر اساس شکل (۴-۱۴) تغییرات I_{pa} در برابر سرعت روبش پتانسیل برای ضخامت‌های مختلف پلیمر بصورت خطی است و افزایش ضخامت باعث افزایش شیب خط شده است که نشان می‌دهد واکنش ردوکس پلی‌پیرول تحت تأثیر فرایند جذب است.

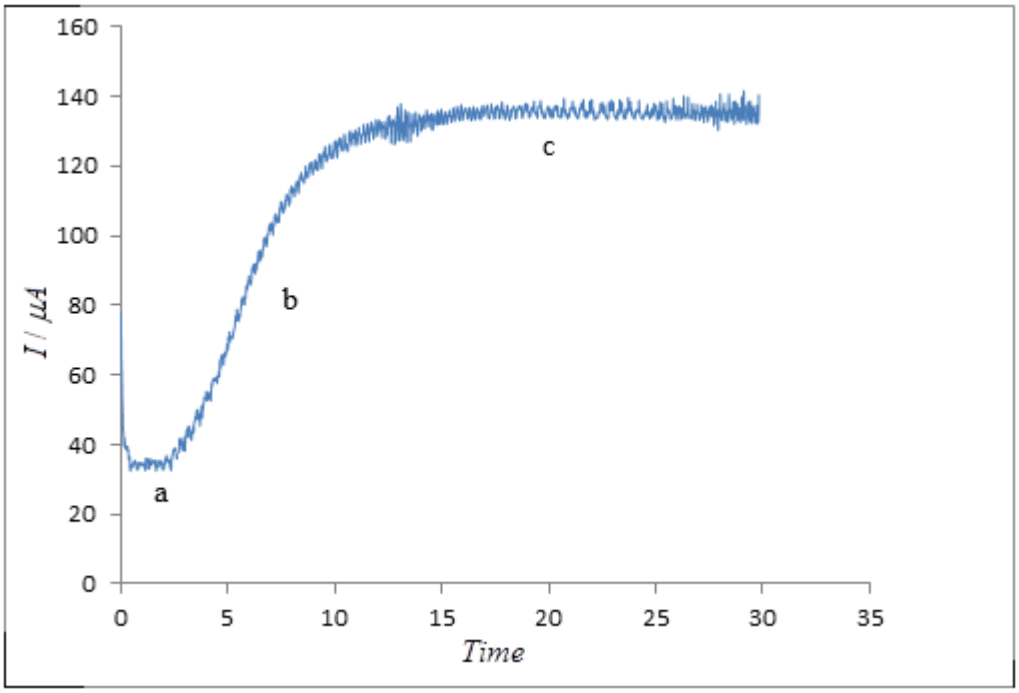


شکل (۴-۱۴) تغییرات I_{pa} در برابر سرعت روبش پتانسیل در فیلم‌های تهیه شده به روش جریان ثابت در محلول ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 برسطح الکترود پلاتین برای پلیمرهای تشکیل شده درمیزان متفاوتی از بار عبوری (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰) میلی کولن

۴-۱-۵-۳- پتانسیل ثابت

یکی دیگر از روش‌های الکتروپلیمریزاسیون پیرول روش پتانسیل ثابت می‌باشد که در آن فرایند پلیمریزاسیون تحت یک پله پتانسیل انجام می‌شود. پارامتر مهم در این روش میزان پتاسیل اعمالی است زیرا ساختار و خصوصیات فیلم‌های پلی‌پیرول به این پتانسیل وابسته است.

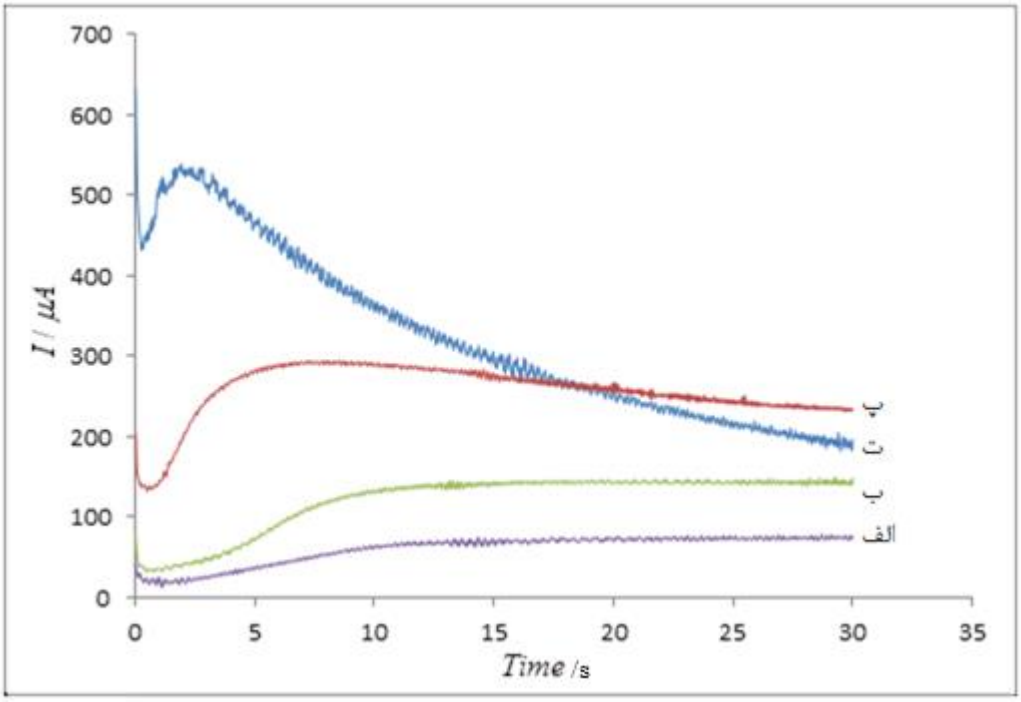
آزمایشهای پتانسیل ثابت با سیستم سه الکترودی انجام شد و چون ضخامت پلیمر به میزان بار عبوری بستگی دارد برای بدست آوردن پتانسیل بهینه برای الکتروپلیمریزاسیون آزمایشهای کولن سنجی انجام شد. شکل(۴-۱۵) نمونه‌ای از کرونوآمپروگرام را نشان می‌دهد که در محلول ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 بر سطح الکترود پلاتین در پتانسیل ۰/۷۵ ولت بدست آمده است.



شکل (۴-۱۵) کرونوپتانسیوگرام رشد پلی‌پیرول برسطح الکترود پلاتین در محلول ۰/۰۷مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3با پتانسیل ۰/۷۵ ولت

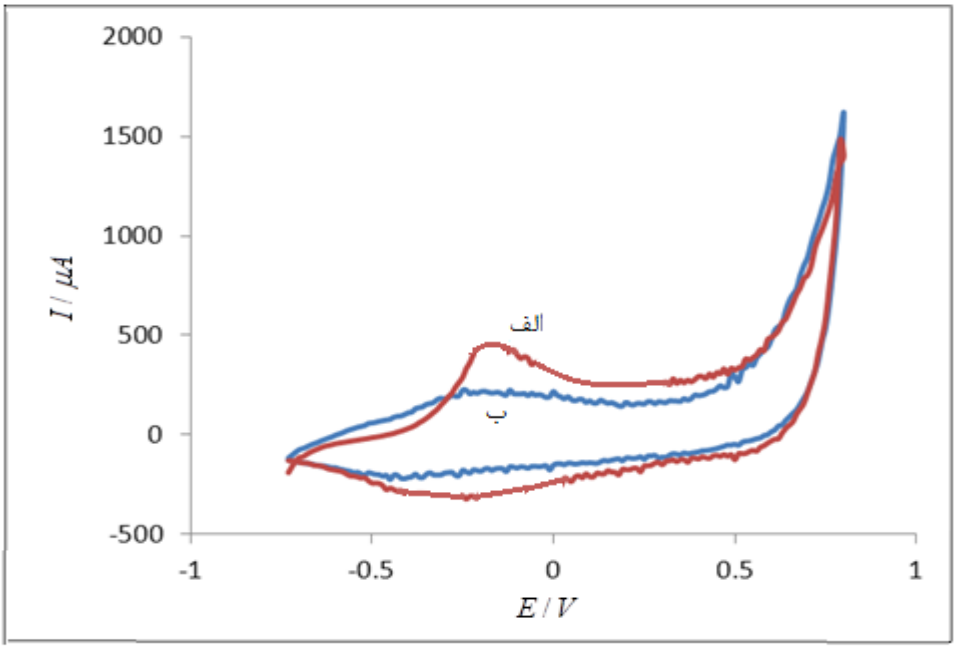
همانطور که در شکل دیده می‌شود روند واکنش دارای سه مرحله مشخص است، مرحله a که هسته‌زایی غالب بوده که در آن مراکز فعال برای رشد زنجیره پلیمری بوجود می‌آید و در مرحله b گسترش هسته‌زایی و رشد پلیمر صورت می‌گیرد، در مرحله c رشد پلیمر با سرعت یکنواخت دیده می‌شود[۶۵].

شکل (۴-۱۶) کرونوآمپروگرام‌های مربوط به رشد پلی‌پیرول را در محلول‌های مشابه و با پتانسیل سنتزی متفاوت نشان می‌دهد همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش پله پتانسیل سرعت پلیمریزاسیون افزایش یافته و شیب منحنی افزایش می‌یابد، اما درپتانسیل‌های بالا بعد از آنکه جریان به مقدار جریان حدی می‌رسد کاهش قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهد که در سایر منحنی‌ها دیده نمی‌شود. این رفتار بدلیل کاهش فعالیت الکتروشیمیایی پلی‌پیرول تهیه شده در این پتانسیل و پلاریزاسیون غلظتی است.



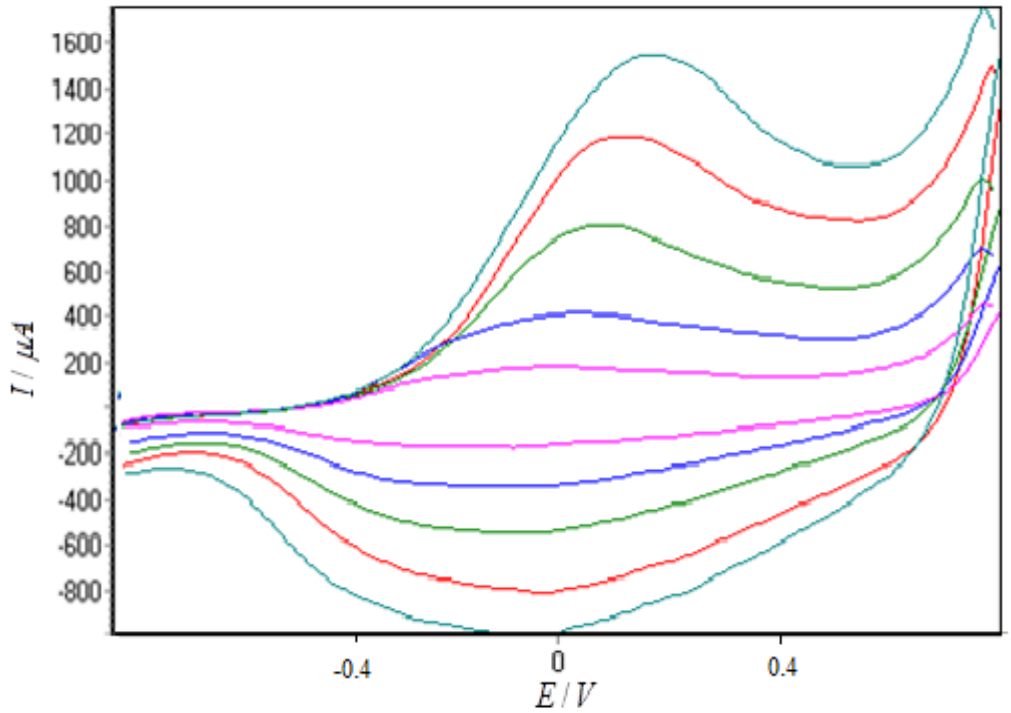
شکل (۴-۱۶) کرونوآمپروگرام‌های رشد پلی‌پیرول در محلول ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 بر سطح الکترود Pt در پتانسیل‌های مختلف الف) ۰/۷، ب) ۰/۷۵، ج) ۰/۸، ت) ۰/۹ ولت

آزمایشهای نشان دادند که در پتانسیل‌های پایین‌تر از پتانسیل لازم برای اکسید کردن مونومر پیرول یعنی ۰/۶ ولت پلیمر تشکیل نشده و در پتانسیل‌های بالاتر از یک ولت فعالیت الکتروشیمیایی فیلم کاهش یافته و ساختار پودر مانند پیدا می‌کند. شکل (۴-۱۷) ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به فیلم‌های پلیمری سنتز شده در محلول۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 بر سطح الکترود پلاتین در سرعت روبش ۱۰۰ mV/s در ضخامت یکسان را نشان می‌دهد (بار عبوری یکسان) تفاوت این دو نمودار در میزان پتانسیل اعمالی برای الکتروپلیمریزاسیون است. همانطور که در شکل (۴-۱۷) دیده می‌شود پلیمر سنتز شده در پتانسیل ۰/۸ ولت دارای پیک اکسید مشخص با قله تیز در۰/۱۷ ولت می‌باشد حال آن که پلیمر تهیه شده با پتانسیل ۱/۲ ولت دارای جریان کم بوده و پیک پهن می‌باشد که نشان از کاهش فعالیت الکتروشیمیایی و یکنواخت نبودن فیلم پلیمری نسبت به پلیمر بدست آمده در ۰/۸ ولت است.



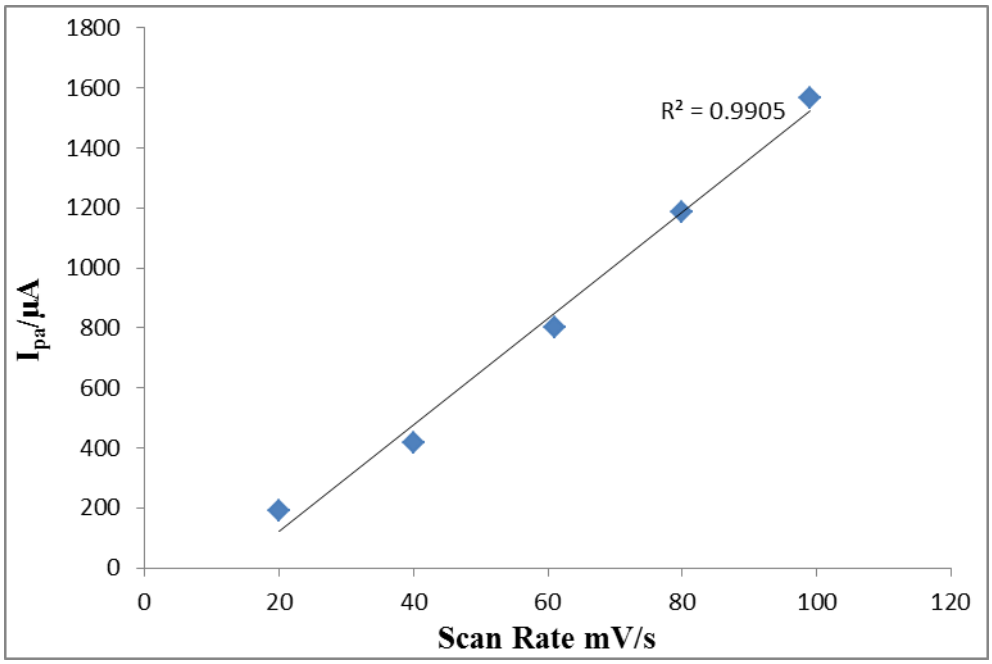
شکل (۴-۱۷)ولتاموگرام چرخه‌ای از فیلم پلی‌پیرول تهیه شده به روش پتانسیل ثابت و با ضخامت‌های یکسان الف) ۰/۸ ولت و ب) ۱/۲ ولت

پس از بررسی ولتاموگرامهای فیلم پلی‌پیرول تهیه شده در پتانسیل‌های متفاوت، پتانسیل ۰/۸ ولت برای انجام آزمایشهای پتانسیل ثابت مناسب تشخیص داده شد. با تهیه فیلم پلی‌پیرول در این پتانسیل ولتاموگرام چرخه‌ای از فیلم حاصل در محلول فاقد مونومر پیرول بدست آمد که در شکل (۴-۱۸) نشان داده شده است.



شکل (۴-۱۸) ولتاموگرام چرخه‌ای در الکترولیت فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰) از فیلم تهیه شده به روش پتانسیل ثابت با V ۰.۸ در مدت ۵۰ ثانیه

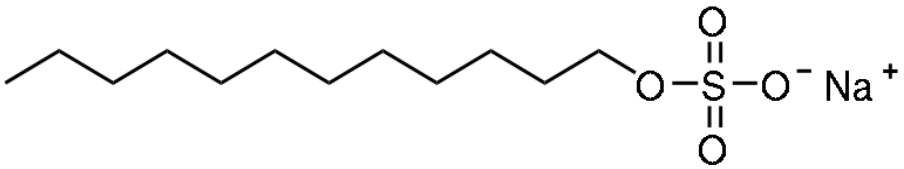
تقارن بیشتر پیک‌های آندی وکاتدی کاملاً مشخص است، همبستگی خطی بالا برای تغییرات I_{pa} در برابر سرعت روبش (شکل (۴-۱۹)) برای پلیمرهای تهیه شده با روش پتانسیل ثابت نشان دهنده رفتار الکتروشیمیایی مناسب پلیمر به دلیل آرایش و جهت‌گیری بیشتر زنجیرهای پلیمری است. فیلم‌های سنتز شده به روش پتانسیل ثابت دارای چسبندگی و یکنواخت بیشتری در سطح الکترود نسبت به پلیمرهای ساخته شده به روش جریان ثابت است. ضمناً پلیمرهای سنتز شده در میزان بار عبوری بالا در این روش نسبت به روش جریان ثابت در این همان میزان از بار عبوری، پایداری و چسبندگی بیشتری به سطح الکترود داشته و به راحتی جدا نمی‌شوند این در حالی است که پلیمر ضخیم تهیه شده در روش جریان ثابت در محلول سقوط می‌کند.



شکل (۴-۱۹) منحنی تغییرات I_{pa} در برابر سرعت روبش برای فیلم تهیه شده به روش پتانسیل ثابت و با پتانسیل ۰/۸ ولت در محلول ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 بر سطح الکترود پلاتین

۴-۲- تهیه فیلم پلی پیرول در حضور SDS

پلیمریزاسیون پیرول در حضور SDS به شدت تحت تأثیر میزان غلظت الکترولیت می‌باشد، بررسی‌های انجام شده برای غلظت‌های مختلف از SDS و الکترولیت نشان داد که غلظت بهینه از SDS با توجه به غلظت الکترولیت بدست می‌آید و با توجه به مشاهدات تجربی این غلظت بالاتر از نقطهٔ CMC قرار می‌گیرد. با بررسی انجام شده در نسبت‌های مختلف این دو ماده نسبت غلظتی ۰/۲ مولار از KNO_3 و ۰/۰۰۰۱ مولار SDS برای سایر بررسی‌های الکتروپلیمریزاسیون استفاده شد. در شکل (۴-۲۰) ساختار سدیم دودسیل سولفات نشان داده شده است.

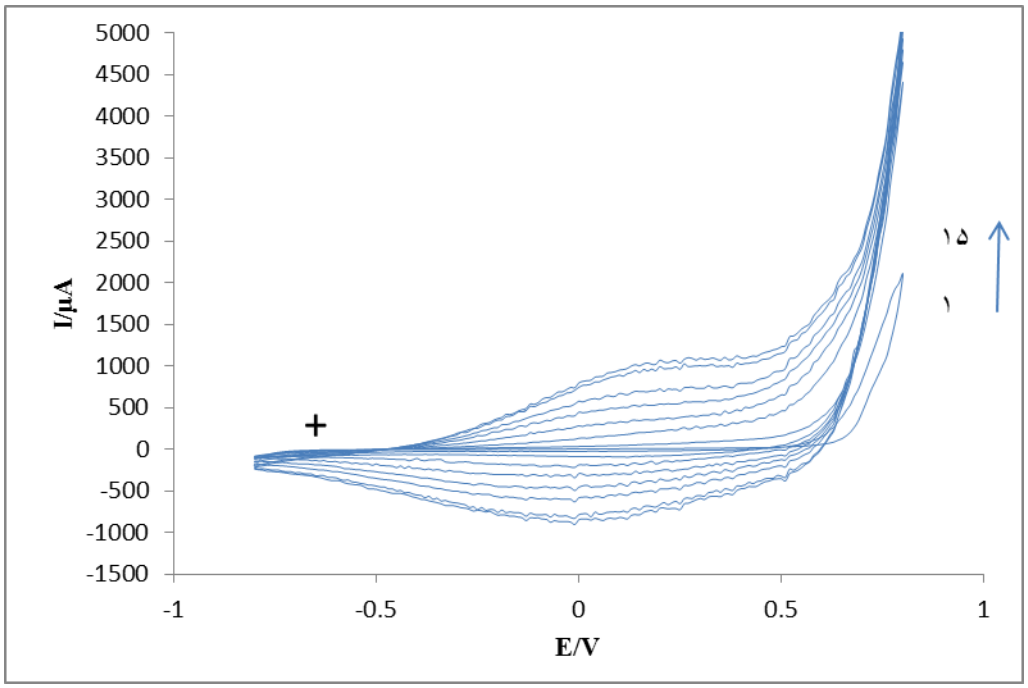


شکل (۴-۲۰) ساختار سدیم دو دسیل سولفات سورفکتانت آنیونی بکار گرفته شده برای انجام آزمایش‌ها

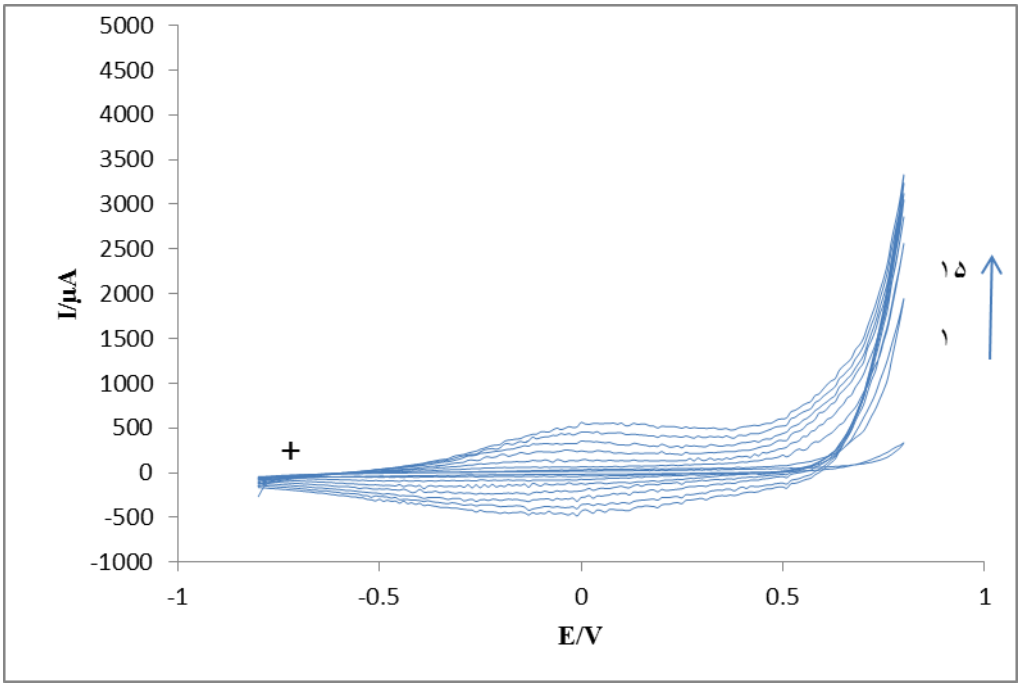
۴-۲-۱- مقایسهٔ روش‌های الکتروپلیمریزاسیون پیرول در حضور SDS

سدیم دودسیل سولفات (SDS) از دسته مواد سورفکتانتی آنیونی بوده که در شرایط استاندارد یعنی آب خالص و دمای ۲۵° C نقطه CMC آن در غلظت ۰/۰۰۹ مولار گزارش شده است. الکتروپلیمریزاسیون پیرول در حضور این سورفکتانت سرعت انجام واکنش پلیمریزاسیون و فعالیت الکتروشیمیایی پلیمر حاصل و نیز ساختمان آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. ولتاموگرام رشد پلی‌پیرول در حضور SDS و غیاب آن در محلول ۰/۲ مولار KNO_3 و ۰/۰۷ مولار پیرول بر سطح الکترود پلاتین با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s در شکل(۴-۲۱) آورده شده است.

ولتاموگرام رشد پلیمر در حضور SDS نشان از افزایش فعالیت الکتروشیمیایی پلیمر نسبت به عدم حضور این ماده می‌دهد. همانطور که در شکل (۴-۲۱) دیده می‌شود افزایش قابل ملاحظه‌ای در میزان جریان بوجود آمده است. در شکل (۴-۲۲) ولتاموگرام‌های حاصل از پلیمرهای شکل قبل در محلول حاوی ۰/۲ مولار KNO_3 با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s آورده شده است، این ولتاموگرامها موارد یاد شده را با وضوح بیشتری نشان می‌دهد. تفاوت دیگری که در این شکل‌ها دیده می‌شود مربوط به ناحیه پهنی است که در پلیمر تهیه شده در حضور SDS با جریان ۲۰۰ میکرو آمپر دیده می‌شود این را می‌توان به تبادل SDS باقی مانده در پلیمر مربوط دانست چرا که با گرفتن چرخه‌های بعدی جریان در این ناحیه کاهش می‌یابد و این در حالی است که در پلیمر تهیه شده در غیاب SDS شیب تندی برای این ناحیه در همان چرخه‌های ابتدایی مشخص است.

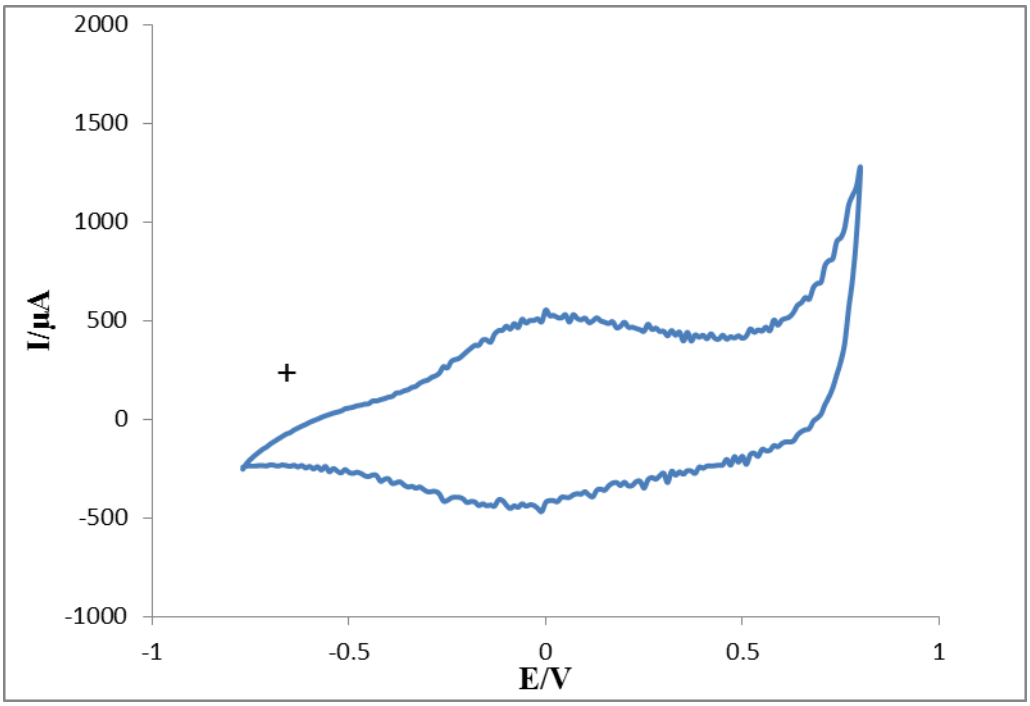


الف

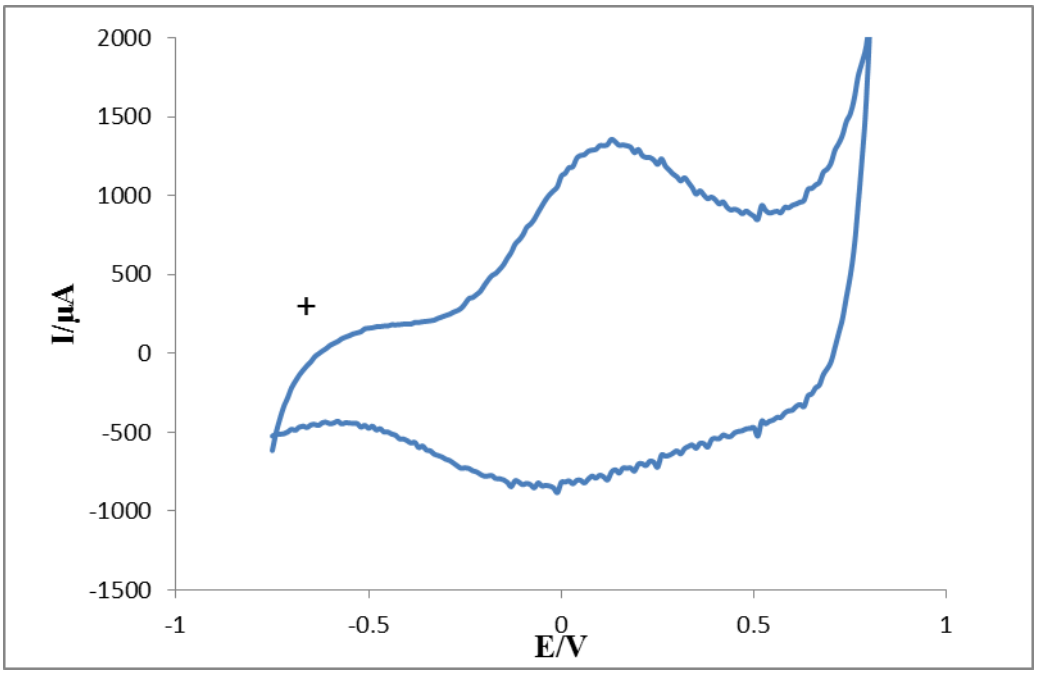


ب

شکل (۴-۲۱) ولتاموگرام رشد پلی‌پیرول الف) در حضور SDS و ب) در غیاب SDS در چرخه‌های ۱، ۳، ۵، ۷، ۹، ۱۱، ۱۳، ۱۵



الف

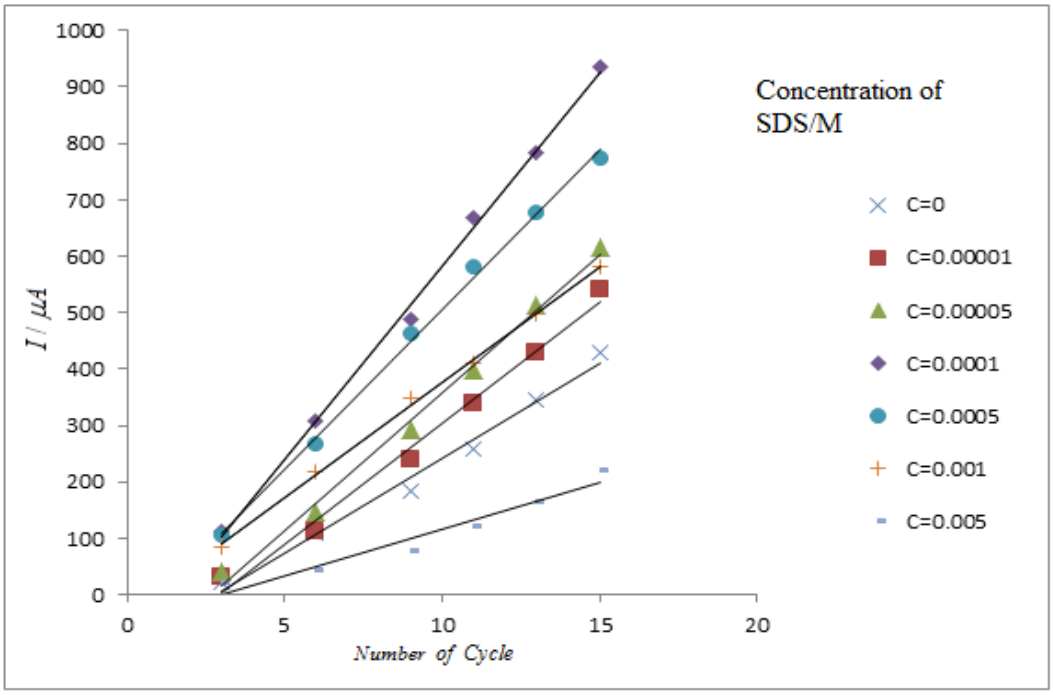


ب

شکل (۴-۲۲) ولتاموگرام‌های حاصل از پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای طی ۱۵ چرخه در محلول ۰/۰۷ مولار پیرول در الف) غیاب SDS و ب) حضور SDS در محلول فاقد مونومر

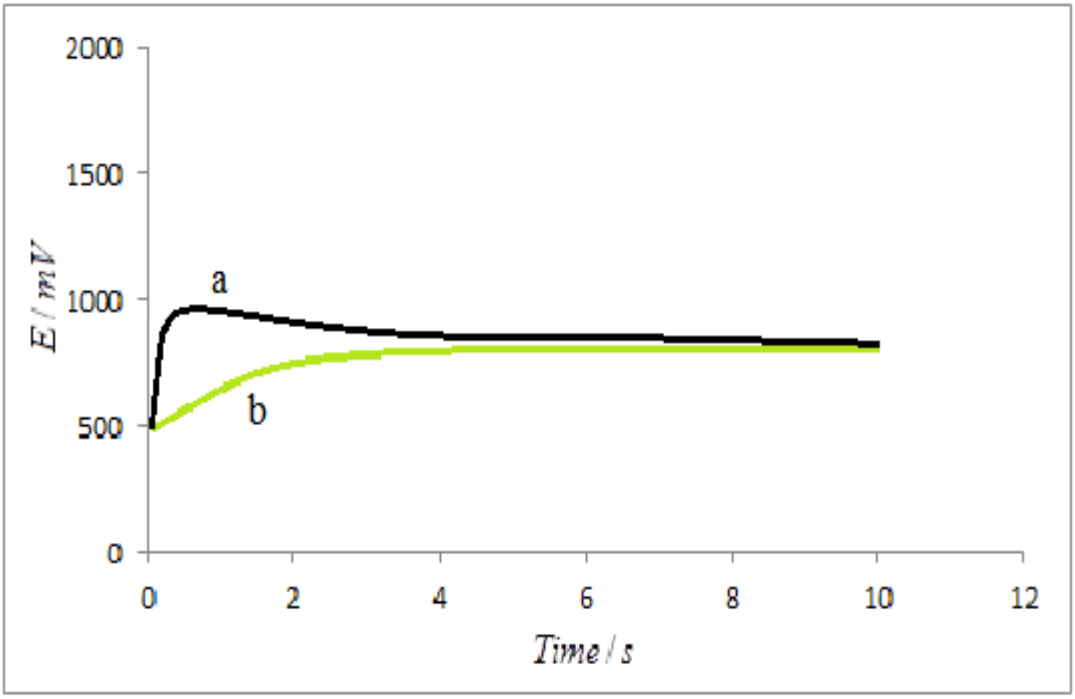
شکل (۴-۲۳) میزان جریان اکسید را برای پلیمر تشکیل شده در محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از SDS در تعداد چرخه‌های مختلف نشان میدهد همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش تعداد

چرخه‌ها افزایش در میزان جریان بوجود آمده است، اما با افزایش غلظت SDS در محلول روند افزایش جریان ادامه پیدا نمی‌کند بلکه بالاتر از غلظت ۰/۰۰۵ مولار کاهش جریان مشهود است، در واقع افزایش جریان تا غلظت ۰/۰۰۰۱ مولار ادامه داشته بالاتر از آن روند جریان کاهشی است، این غلظت می‌تواند غلظت بهینه برای میزان SDS در آزمایشها باشد. بنظر میرسد روند قبل از غلظت بهینه افزایشی بوده یعنی سرعت انجام واکنش و میزان پلیمر سنتزی افزایش می‌یابد، در حالی که این روند بعد از این غلظت (۰/۰۰۰۱ مولار) کاهشی بوده و سرعت انجام واکنش و میزان پلیمر سنتزی کاهش می‌یابد. با وجود این در دو سوی غلظت بهینه میزان جریان اکسید پلیمر سنتز شده در حضور SDS بیشتر از پلیمر سنتزی در غیاب آن است اما در غلظت‌های خیلی بالا (۰/۰۰۵) محیط کاملاً به سمت دو فازی شدن پیش میرود و کاهش فاحشی در جریان مشاهده می‌شود. پلیمر تهیه شده در حضور SDS با پوشاندن کامل سطح الکترود چسبندگی بیشتری نسبت به پلیمر تهیه شده در غیاب آن دارد.



شکل (۴-۲۳) جریان I_{pa} در برابر شماره چرخه برای غلظتهای مختلف از SDS در محلول ۰/۲ مولار KNO_3 بر سطح الکترود پلاتین در چرخه‌های، ۳، ۶، ۹، ۱۱، ۱۳، ۱۵

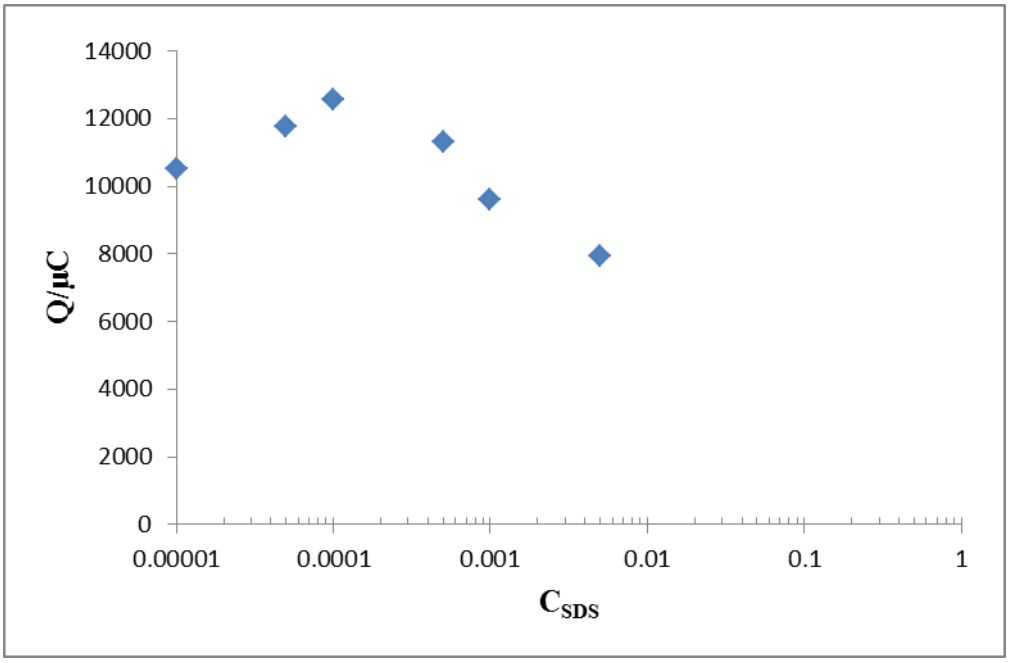
آزمایشهای کرونوپتانسیومتری نیز افزایش سرعت واکنش پلیمریزاسیون پیرول را در حضور SDS نشان می‌دهد، شکل (۴-۲۴) کرونوپتانسیوگرام‌های مربوط به محلول ۰/۲ مولار KNO_3 در حضور SDS با غلظت ۰/۰۰۰۱ مولار و در غیاب این ماده را نشان می‌دهد همانطور که مشاهده می‌شود شیب مربوط به منحنی پلیمریزاسیون در حضور SDS دارای مقدار بیشتری نسبت به غیاب آن است، در واقع سرعت انجام واکنش در حضور این ماده افزایش یافته است



شکل (۴-۲۴) کرونوپتانسیوگرام‌های مربوط به a) حضور SDS و b) غیاب SDS در ۰/۱ mA. در محلول ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 بر سطح الکترود پلاتین

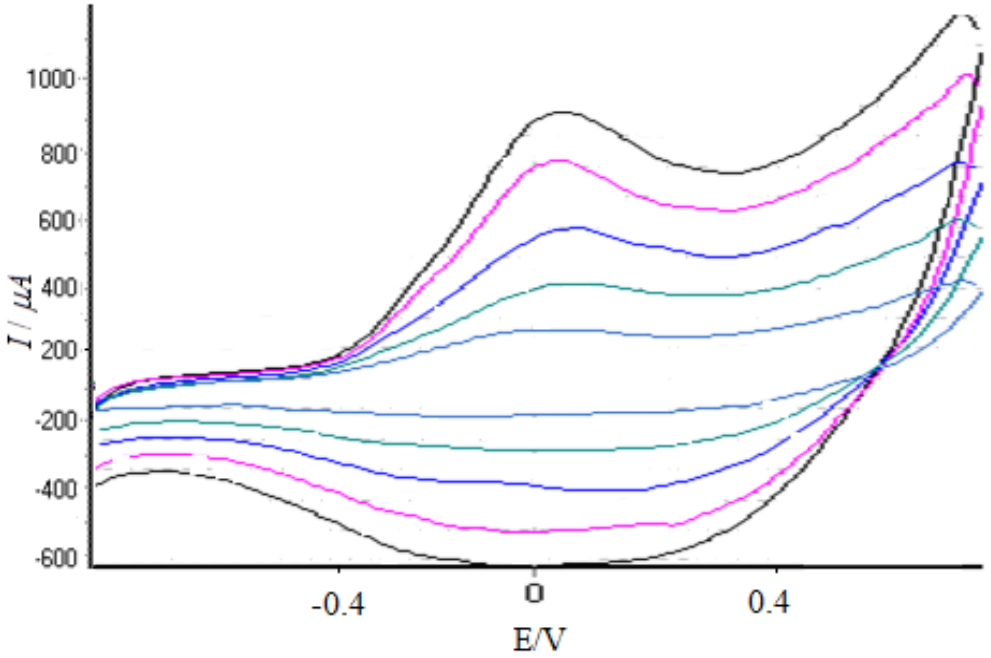
نتایج حاصل از آزمایشهای جریان ثابت نشان می‌دهد که زمان لازم برای رسیدن به میزان مشخصی از بار در محلول‌هایی که دارای غلظت متفاوتی از ماده سورفکتانتی SDS هستند، یکسان نیست و نیز عکس این قضیه صادق است یعنی میزان بار بدست آمده در یک زمان ثابت برای محلول‌هایی با غلظت متفاوت از SDS با هم فرق دارد، شکل (۴-۲۵). چنانچه مشاهده می‌شود با افزایش غلظت SDS میزان بار بدست آمده در زمان ثابت افزایش می‌یابد این افزایش تا غلظت بهینه ۰/۰۰۰۱ مولار ادامه

می‌یابد با عبور از این غلظت کاهش میزان بار اتفاق می‌افتد. در غلظت ۰/۰۰۵ مولار کاملاً محلول کدر و ابری بنظر می‌رسید اما در غلظت بهینه این میزان ابری بودن بسیار کمتر بود. پلیمر سنتز شده به این روش نیز چسبندگی بیشتری به سطح الکترود نسبت به پلیمر سنتزی در غیاب SDS دارد.

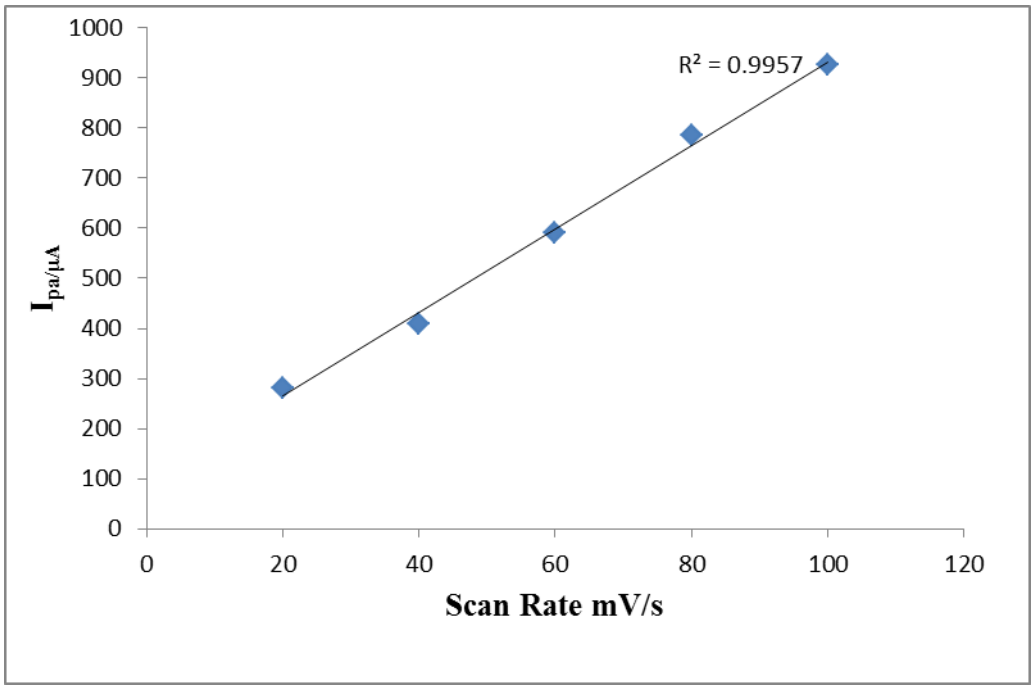


(۴-۲۵) تغییرات Q برای الکتروپلیمریزاسیون پیرول بر حسب غلظت‌های ۰/۰۰۵، ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۰۵، ۰/۰۰۰۱، ۰/۰۰۰۰۵، ۰/۰۰۰۰۱ مولار SDS در مدت زمان ۵۰ ثانیه برای محلول ۰/۲ مولار KNO_3 و ۰/۰۷ مولار پیرول.

پلیمر بدست آمده در حضور SDS و با کمک جریان ثابت دارای فعالیت الکتروشیمیایی بیشتر بوده چرا که جریان بدست آمده برای این پلیمردر حضور SDS نسبت به پلیمر بدست آمده از محلول فاقد SDS افزایش زیادی را نشان می‌دهد پیک‌های ردوکس پلیمر نیز به سمت مقادیر منفی جابجا شده‌اند (شکل (۴-۲۶)). نتایج حاصل از این ولتاموگرامها در شکل (۴-۲۷) نشان داده شده است. تغییرات خطی I_{pa} در مقابل سرعت روبش به خوبی مشخص است در واقع مکانیسم ردوکس پلیمر تحت کنترل فرایند جذب است البته این نتیجه برای محلولی که با کمک مگنت هم زده می‌شد نیز تأیید شده است.

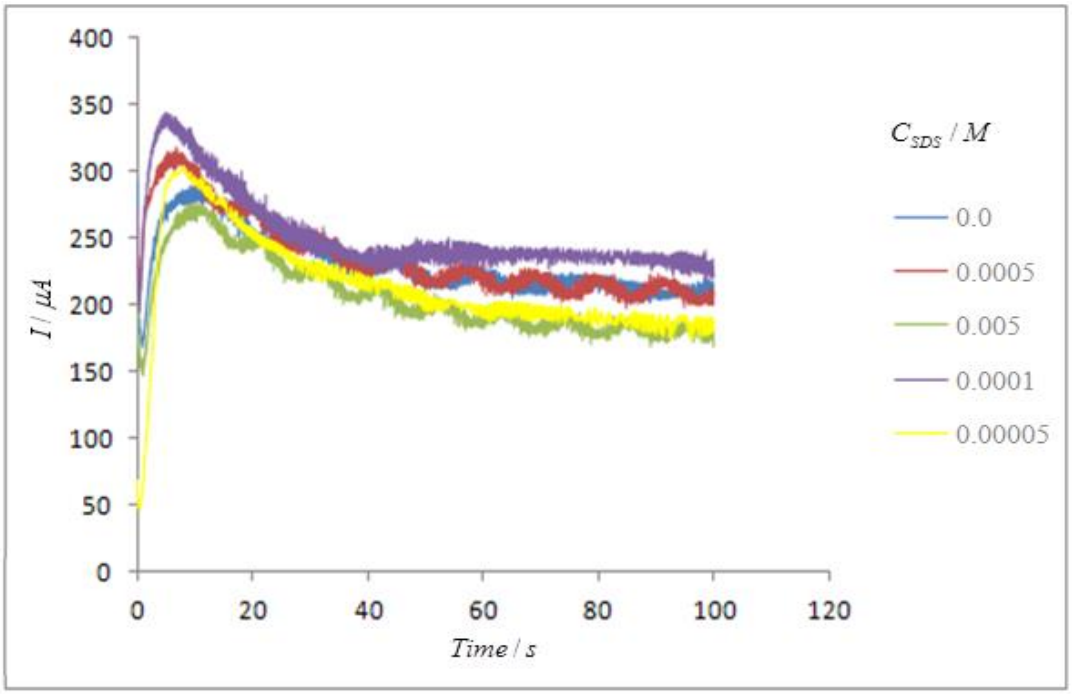


شکل (۴-۲۶) ولتامو گرام پلیمر تشکیل شده به روش جریان ثابت با جریان ۰/۱ میلی آمپر با زمان ۳۰ ثانیه در حضور ۰/۰۰۰۱ مولار SDS، ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲مولار KNO_3، با سرعت روبش‌های مختلف در محلول فاقد مونومر



شکل (۴-۲۷) تغییرات I_{pa} در برابر سرعت روبش برای پلیمر تهیه شده به روش جریان ثابت در محلول ۰/۲ مولار KNO_3، ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۰۰۰۱ مولار SDS

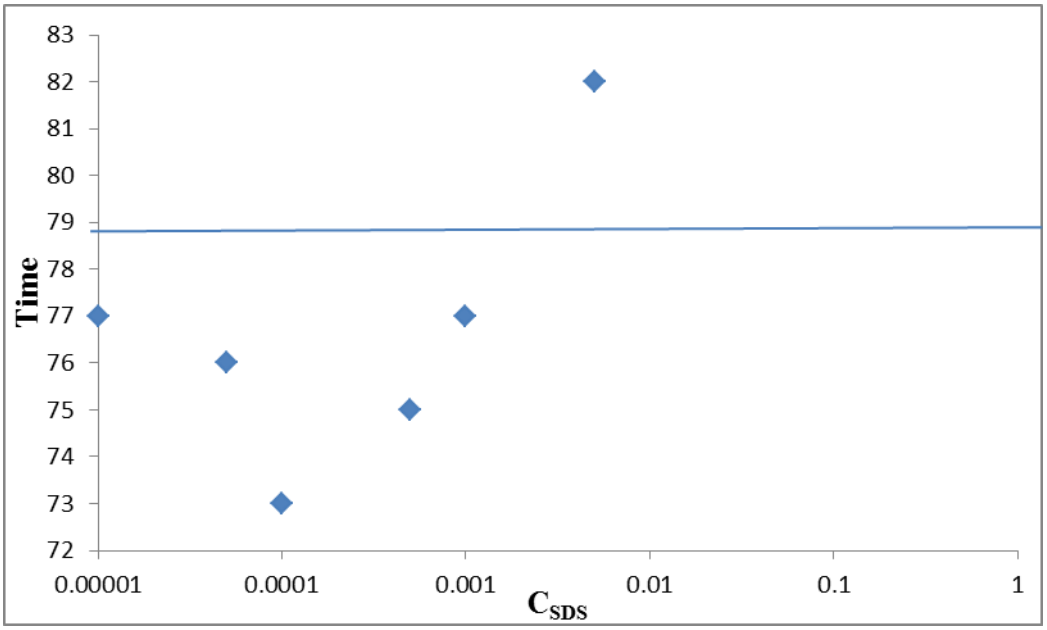
اثر تغییرات غلظت SDS در الکتروپلیمریزاسیون پیرول به روش پتانسیل ثابت نیز مورد بررسی قرار گرفت (شکل (۴-۲۸)). چنانچه در شکل دیده می‌شود با اضافه کردن SDS افزایش در سرعت انجام واکنش واضح است و تا رسیدن به غلظت ۰/۰۰۰۱ مولار ادامه دارد، در واقع این افزایش سرعت خطی نیست و افزودن بیشتر سورفکتانت باعث کاهش سرعت الکتروپلیمریزاسیون می‌شود به طوری که در غلظت بالاتر از ۰/۰۰۵ مولار سرعت انجام واکنش کمتر از غیاب SDS می‌باشد. و غلظت بهینه سورفکتانت ۰/۰۰۰۱ مولار جهت تهیهٔ فیلم پلی‌پیرول با فعالیت الکتروشیمیایی وخواص مکانیکی بهتر انتخاب گردید.



شکل (۴-۲۸) کرونوآمپروگرام حاصل از تشکیل پلیمر در غلظت‌های متفاوت از SDS بر سطح الکترود پلاتین در محلول ۰/۲ مولار KNO_3، ۰/۰۷ مولار پیرول در مدت زمان ۱۰۰ ثانیه بر سطح الکترود Pt

نتایج حاصل از آزمایشهای پتانسیل ثابت نشان می‌دهد که زمان لازم برای رسیدن به مقدار بار یکسان در حضور غلظت‌های متفاوت از SDS برابر نیست. همانطور که در شکل (۴-۲۹) ملاحظه

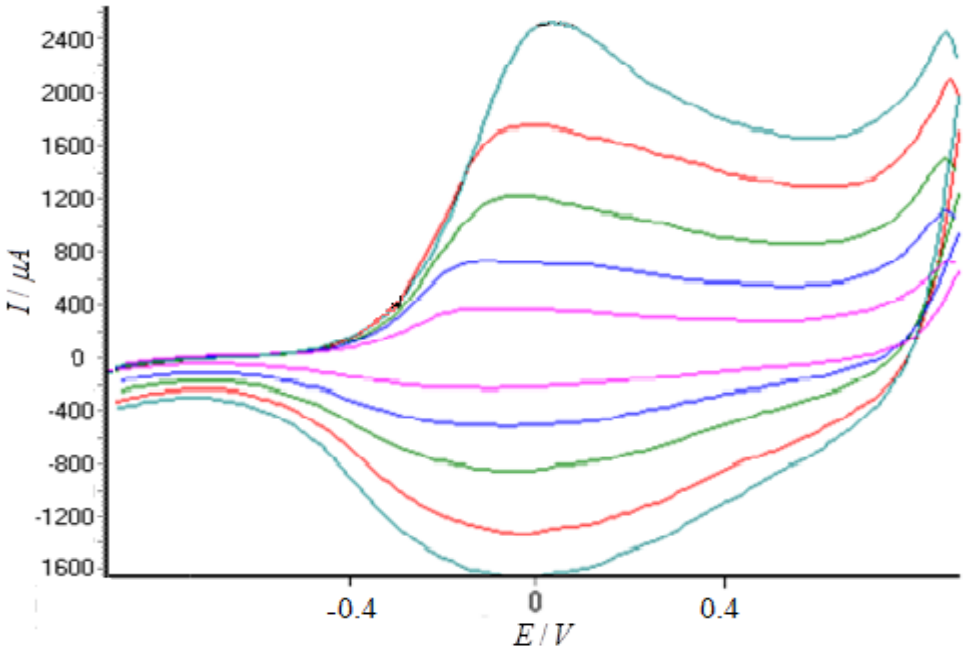
می‌شود کمترین زمان برای رسیدن به باری به میزان ۳۰ میکرو کولن در غلظت ۰/۰۰۰۱ مولار مشاهده می‌شود و نیز بیشترین زمان مربوط به غلظت‌های بالاتر از ۰/۰۰۵ مولار برای SDS می‌باشد. در غلظت‌های ۰/۰۰۵ مولار و بالاتر محیط واکنش به سمت دو فازی شدن پیش می‌رود و ویسکوزیتهٔ محیط واکنش افزایش می‌یابد. در شکل (۴-۲۹) زمان لازم برای رسیدن به این مقدار از بار در محیط فاقد سورفکتانت ۷۹ ثانیه است که با خط افقی نشان داده شده است، بنابراین تفاوت در میزان غلظت ماده فعال سطحی اثر قابل ملاحظه‌ای در سنتیک واکنش الکترو پلیمریزاسیون پیرول نشان می‌دهد.



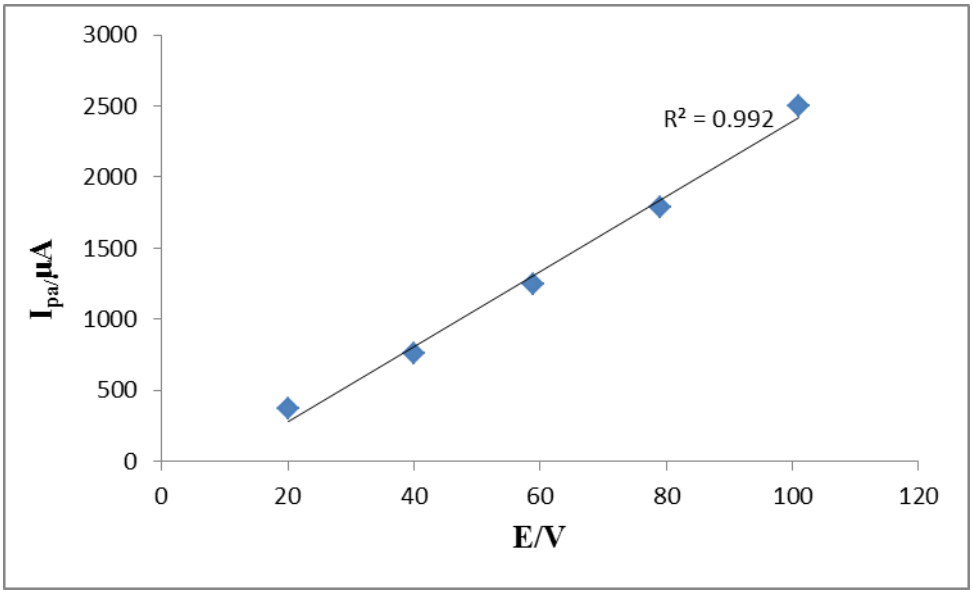
شکل (۴-۲۹) زمان لازم برای رسیدن واکنش پلیمریزاسیون به میزان ۳۰ mC بار الکتریکی به روش پتانسیل ثابت در حضور غلظت‌های مختلف SDS (۰/۰۰۵، ۰/۰۰۱، ۰/۰۰۰۵، ۰/۰۰۰۱، ۰/۰۰۰۰۵، ۰/۰۰۰۰۱ مولار) خط ممتد نشان دهندهٔ زمان رسیدن به این میزان بار در غیاب SDS است

نتایج نشان می‌دهند پلیمر تهیه شده در حضور SDS به روش پتانسیل ثابت دارای فعالیت الکتروشیمیایی بالاتری نسبت به غیاب این ماده می‌باشد. این موضوع در شکل (۴-۳۰) و (۴-۳۱) نشان داده شده است پلیمر تهیه شده در حضور SDS دارای جریان بیشتری نسبت به غیاب آن بوده و موقعیت پیک آندی به سمت مقادیر منفی جابجا شده است. میزان خطی بودن رابطهٔ I_{pa} بر حسب υ برابر با ۹۹/۲ می‌باشد که از مقدار ۹۹/۰۵ در غیاب SDSبیشتر است. پلیمر بدست آمده با کمک

پتانسیل ثابت همانند پلیمر تهیه شده به روش جریان ثابت در حضور SDS از یکنواختی و چسبنگی بیشتری در سطح الکترود نسبت به پلیمر سنتزی در غیاب این ماده برخوردار است.



شکل (۴-۳۰) ولتاموگرام چرخه‌ای از پلیمر تهیه شده در حضور۰/۰۰۰۱ مولار SDS، ۰/۰۷ مولار پیرول و ۰/۲ مولار KNO_3 به روش پتانسیل ثابت با ۰/۸ ولت، در سرعت روبش‌های mV/s (۲۰، ۴۰، ۶۰، ۸۰، ۱۰۰) در محدودهٔ پتانسیلی ۰/۸- تا ۰/۸ ولت

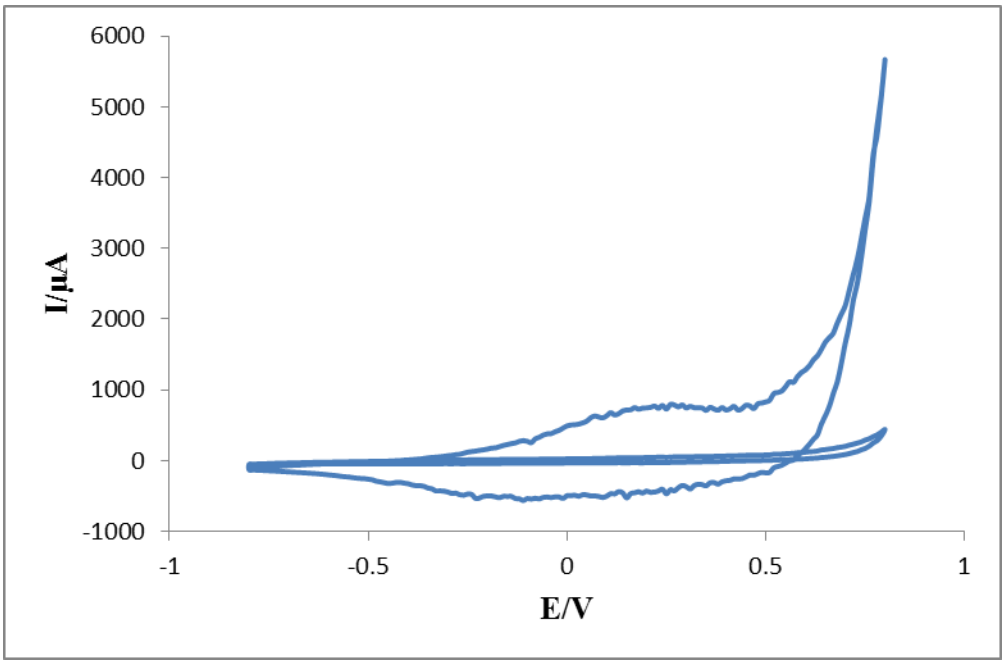


شکل (۴-۳۱) تغییرات I_{pa} بر حسب سرعت روبش برای پلیمر سنتزی به روش پتانسیل ثابت در محلول فاقد مونومر

در واقع حضور SDS در سطح الکترود موجب می‌شود الیگومرها و زنجیرهای پلی‌پیرول با نظم و آرایش بهتری در سطح الکترود قرار گرفته و رشد نمایند. به عبارت دیگر سطح الکترود توسط این ماده اصلاح شده به طوری که نشستن پلیمر بر سطح الکترود دارای نظم بیشتری می‌شود که این افزایش نظم در سنتز پلیمر باعث افزایش اتصالات پلیمر بر سطح الکترود شده در نتیجه چسبندگی پلیمر بر سطح الکترود افزایش می‌یابد، ضمن اینکه پلیمرهایی با یکنواختی بیشتری بدست می‌آید. مطابق مکانسیم الکتروپلیمریزاسیون با شروع واکنش و تشکیل رادیکال کاتیون‌های پیرول که دارای بار مثبت هستند حضور یون‌های سورفکتانت باعث پایداری نسبی آنها می‌شوند زیرا که سورفکتانت استفاده شده آنیونی بوده و رادیکال کاتیون‌ها را پایدارتر می‌کند در نتیجه رادیکال کاتیون‌ها فرصت بیشتری برای ادامهٔ مکانیسم رشد و پلیمریزاسیون پیرول دارند که این موضوع باعث تشکیل فیلم پلیمری با نظم و آرایش بهتر در سطح الکترود می‌شود.

۴-۳- اثر SDS بر غلظت بهینهٔ مونومر

در بخش ۴-۱-۴ به بررسی تأثیر غلظت مونومر بر فیلم‌های سنتز شده پرداخته شد و مشخص گردید که در غلظت‌های پایین‌تر از ۰/۰۳مولار از پیرول پلیمری تشکیل نمی‌شود. با تکرار آزمایشهای انجام شده در حضور غلظت بهینه از SDS مشخص شد که حد پایین از غلظت پیرول برای تشکیل فیلم پلی‌پیرول به غلظت ۰/۰۲ مولار از پیرول کاهش می‌یابد. شکل (۴-۳۲) چرخه دهم از ولتاموگرام تشکیل پلیمر را برسطح الکترود پلاتین در حضور سورفکتانت نشان داده است. این شکل در مقایسه با همتای خود شکل (ب ۴- ۲۱) تفاوت‌های آشکاری را نشان می‌دهد، رشد پلیمر و اکسید- احیاء آن کاملاً واضح است. نتایج نشان می‌دهد پتانسیل آندی برای اکسایش یا به عبارت دیگر انرژی فعالسازی شروع واکنش پلیمریزاسیون در حضور SDS کاهش می‌یابد. لذا حضورمادهٔ فعال سطحی توانایی تشکیل پلیمر را در غلظت‌های پایین‌تر فراهم می‌سازد.



شکل (۴-۳۲) چرخه دهم از ولتامو گرام رشد پلیمر در محلول حاوی .M ۰.۰۲ از پیرول و M ۰.۲ KNO_3 و

۰/۰۰۰۱M SDS مقایسهٔ آن با محلول آزمایشی فاقد سورفکتانت

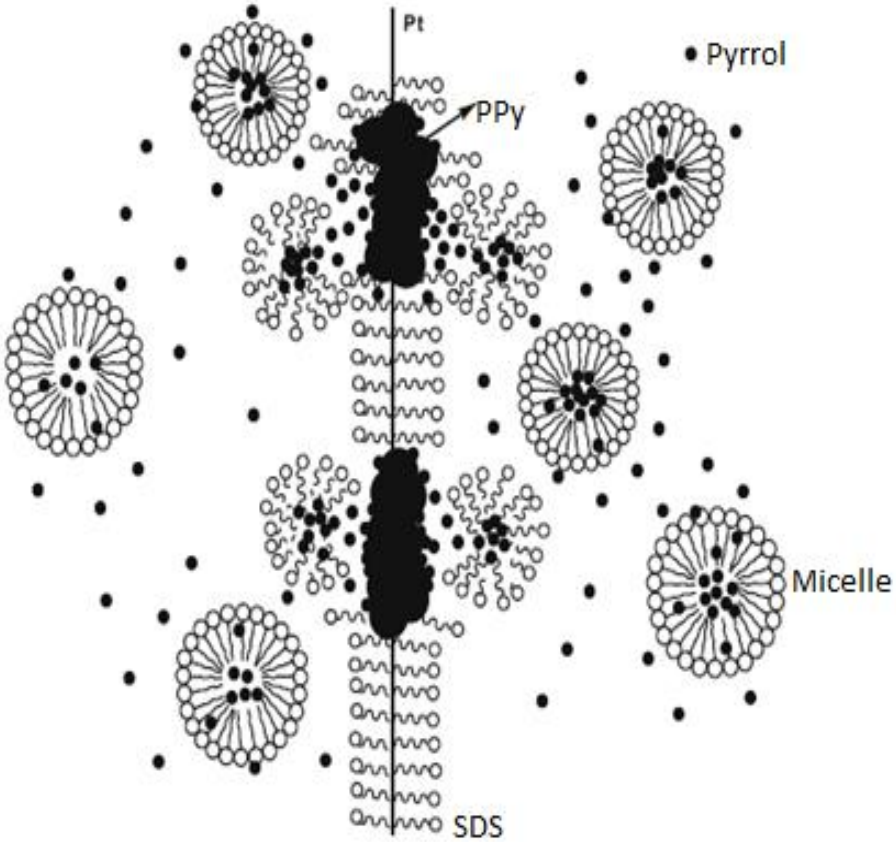
۴-۲-۳- اثر SDS بر پتانسیل اکسایش مونومر

بررسی‌های انجام شده در واکنش‌های الکتروپلیمریزاسیون به روش پتانسیل ثابت حاکی از آن است که در محلول ۰/۲مولار KNO_3 فاقد سورفکتانت در مدت زمان ۳۰۰ ثانیه با پتانسیل ۰/۵۵ ولت پلیمری در سطح الکترود مشاهده نمی‌شود. این در حالی است که در همین شرایط و با حضور ۰/۰۰۰۱ مولار از SDS، فیلم پلی‌پیرول در سطح الکترود قابل ملاحظه است. و به عبارت دیگر می‌توان نتیجه گرفت که حضور SDS باعث کاهش حداقل پتانسیل لازم برای الکتروپلیمریزاسیون پیرول شود.

شکل (۴-۳۳) نمایی از یک الکترود را در محلول آبی حاوی SDS نشان می‌دهد [۷۰]، یون‌های DS^- طوری به سطح الکترود می‌چسبد که سر قطبی آن در محیط آبی قرار گیرد بدین ترتیب با برهمکنش کمتر قسمت آبگریز با محلول، پایدارتر از حالت آزاد آن است. نکته دیگر که در شکل دیده می‌شود حضور مایسل‌ها است. مایسل ساختاری از تجمع مولکول‌های سورفکتانت است تا قسمت

آبگریز خود را از محلول آبی دور کنند چنانچه دیده می‌شود مونومرهای پیرول نیز می‌توانند در محیط مایسلی قرار گیرد.

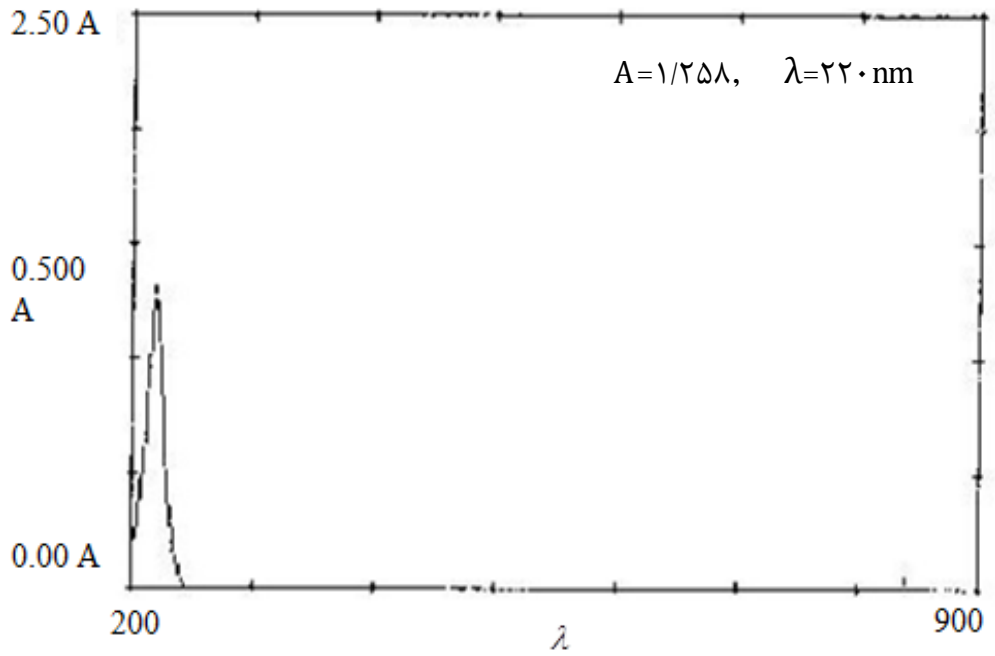
با حرکت ساختار مایسلی به سمت الکترود و باز شدن این ساختار در نزدیکی الکترود مونومرهای پیرول حبس شده در این ساختار در اختیار الکترود قرار گرفته در نتیجه غلظت مونومر در نزدیکی الکترود افزایش می‌یابد. بدین صورت با وجود ثابت بودن غلظت پیرول، در حضور SDS میزان بیشتری از مونومر در اختیار الکترود قرار می‌گیرد در نتیجه سنتز پلی‌پیرول در غلظت ۰/۰۲ مولار از مونومر امکان پذیر می‌شود. کاهش پتانسیل لازم برای الکتروپلیمریزاسیون پیرول نیز با توجه به رابطه بین غلظت ماده با پتانسیل قابل قبول می‌نماید.



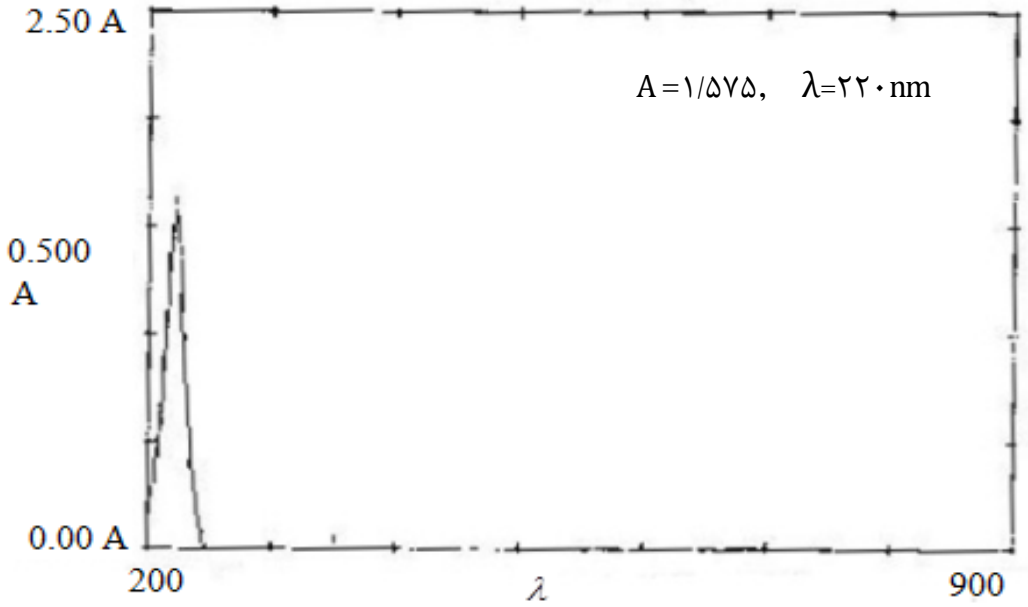
شکل (۴-۳۳) نمایی از الکترود پلاتین در محلول آبی شامل پیرول و SDS [۷۰].

۴-۳- مقایسهٔ غلظت مونومر در محیط آبی وسورفکتانتی

تأیید موارد آورده شده در دو قسمت قبل نیاز به بررسی بیشتری دارد که با کمک آن حضور بیشتر پیرول در محیط مایسلی نسبت به محیط آبی را تصدیق کند. آزمایشهای مربوط به طیف سنجی UV-VIS نتایج جالبی داشته که می‌تواند توجیه کننده نتایج آزمایشهای در حضور SDS و تأثیر آن بر سنتیک واکنش الکتروپلیمریزاسیون پیرول باشد. شکل (۴-۳۴) طیف‌های جذبی مربوط به دو محیط آبی را نشان می‌دهد که در هر دو غلظت‌های یکسان از نمک و پیرول وجود دارد، تفاوت آنها در این است که در طیف مربوط به شکل الف سورفکتانت به محیط اضافه شده بود اما در محیط دوم یعنی شکل ب، سورفکتانت حضور ندارد. که با جدا کردن سورفکتانت از محیط آبی از دو محلول آبی طیف گرفته شد. چنانچه در شکل دیده می‌شود پیرول در ناحیه UV و در $\lambda = 220nm$ دارای جذب است، طیف گرفته شده از محیط آبی محلول فاقد SDS جذبی برابر با ۱/۵۷۵ را نشان می‌دهد این در حالی است که برای محلول دیگر میزان جذب ۱/۲۵۱ می‌باشد. بدین ترتیب غلظت آزاد پیرول در محیطی که SDS در آن ریخته نشده بیشتر است، در واقع محیط سورفکتانتی سهم بیشتری از پیرول موجود در محیط را به خود اختصاص می‌دهد. از این نتایج می‌توان با کمک رابطه بیر-لامبر $(A = \varepsilon bc)$ اثبات کرد که غلظت پیرول موجود در فاز سورفکتانتی بیشتر از فاز آبی است که نسبتی حدوداً ۶ به ۵ یا (۱/۲۵۸) به سود محیط سورفکتانت بدست می‌آید. با توجه به تمایل سورفکتانت به سمت الکترود، این نتیجه تأییدی است بر آزمایشهای قبل که برطبق آن‌ها پتانسیل و غلظت لازم برای انجام واکنش در حضور میزان مناسب از SDS کاهش می‌یافت. حضور این سورفکتانت در محیط و این نسبت تقسیم پیرول، به نوع دیگری افزایش سرعت پلیمریزاسیون را تأیید می‌کند.



الف)



ب

شکل (۴-۳۴) طیف‌های UV-Vis مربوط به محیط آبی از نمونه‌های تهیه شده الف) در حضور SDS، ب) در غیاب SDS.

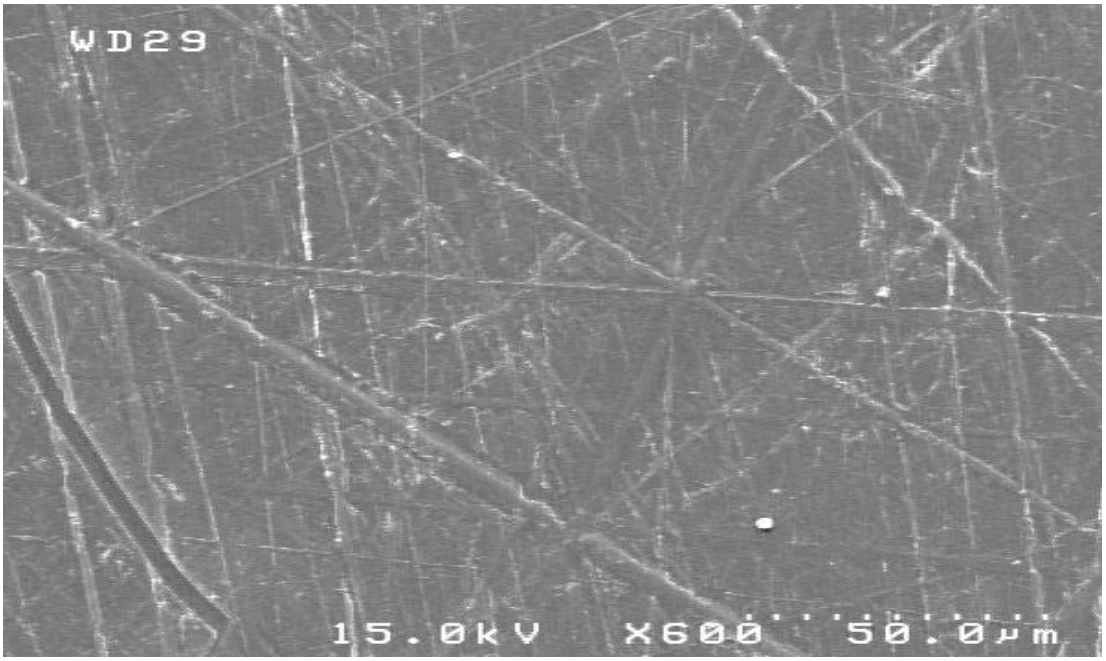
۴-۴- شکل شناختی[1] فیلم‌های پلی‌پیرول

۴-۴-۱- شکل شناختی سطح رو به الکترود پلی‌پیرول در غیاب SDS

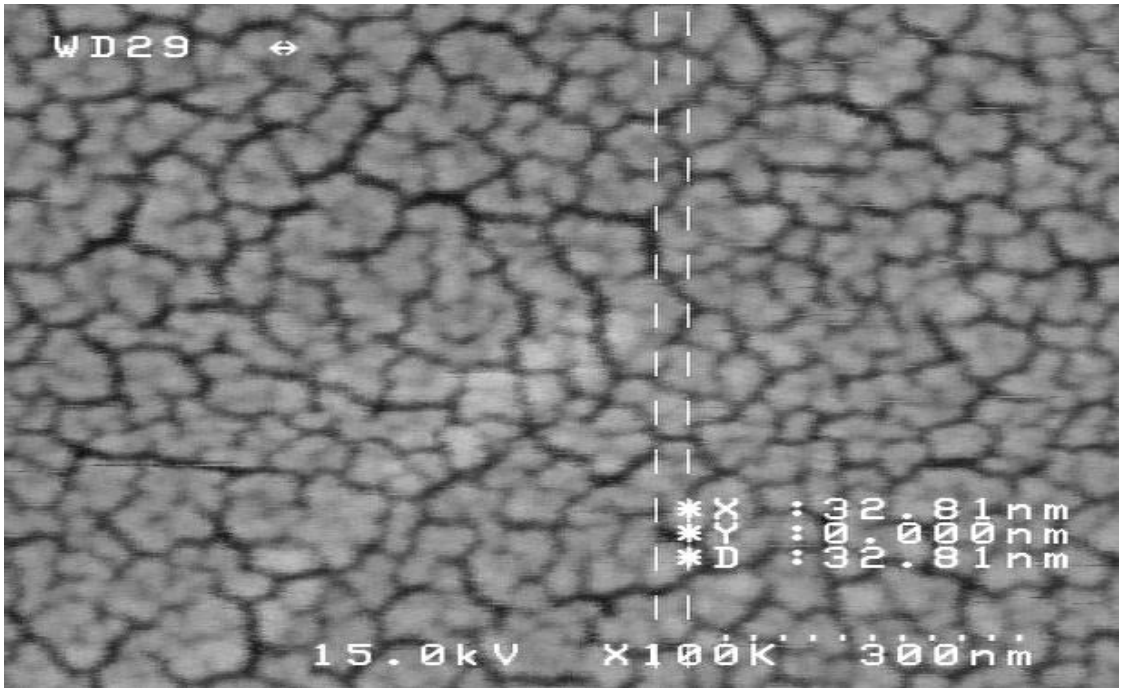
بعد از تهیه فیلم‌های پلیمری مورد نظر به منظور مطالعه ریز ساختار، تصاویر SEM از آنها تهیه گردید. روش تهیه پلیمرهای رسانا بر مورفولوژی فیلم‌های بدست آمده مؤثر است، شکل (۴-۳۷،۳۶،۳۵) فیلم‌های تهیه شده در شرایط غلظتی یکسان از الکترولیت و پیرول با روش‌های پتانسیل ثابت، جریان ثابت و ولتامتری چرخه‌ای را نشان می‌دهد. این تصاویر از سطح روبه الکترود گرفته شده است. شکل (۴-۳۵) الف و ب پلیمر تهیه شده از محلول ۰/۲ مولار KNO_3 و ۰/۰۷ مولار پیرول به روش پتانسیل ثابت و در ۰/۸ ولت بدست آمده است. همانطور که در شکل الف مشاهده می‌شود پلیمر سطح الکترود را کاملاً می‌پوشاند در شکل ب که با بزرگنمایی بیشتر (۳۰۰ نانومتر) نسبت به الف گرفته شده است تراکم و یکنواختی اندازه ذرات پلی‌پیرول را در سطح الکترود نشان می‌دهد.

شکل (۴-۳۶) فیلم پلیمری تهیه شده به روش جریان ثابت را نشان می‌دهد، پلیمر با جریان ۰/۱ میلی آمپر تهیه شد همانطور که در تصاویر دیده می‌شود پلیمر تشکیل شده در این روش دارای یکنواختی مناسبی است به طوری که سطح الکترود را به خوبی می‌پوشاند. شکل(۴- الف ۳۶) تفاوتی با همتای خود در شکل (۴- الف ۳۵) ندارد، اما در شکل(۴- ب ۳۶) که با بزرگنمایی بیشتری گرفته شده است، مشخص گردید که تراکم ذرات کمتر واندازهٔ آنها بزرگتر از پلیمر سنتزی به روش پتانسیل ثابت است.

[1] Morphology

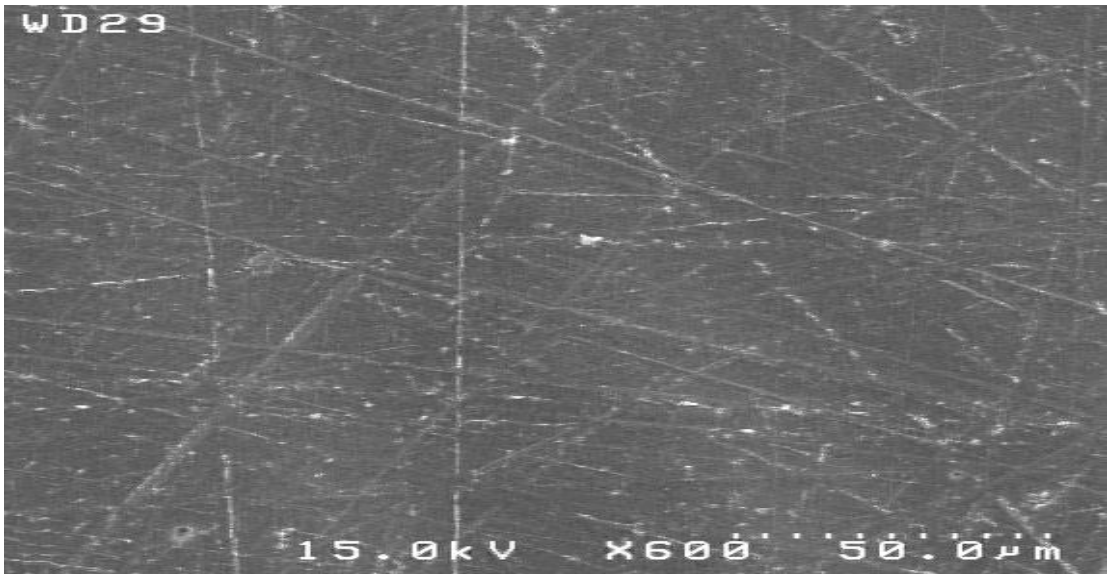


الف

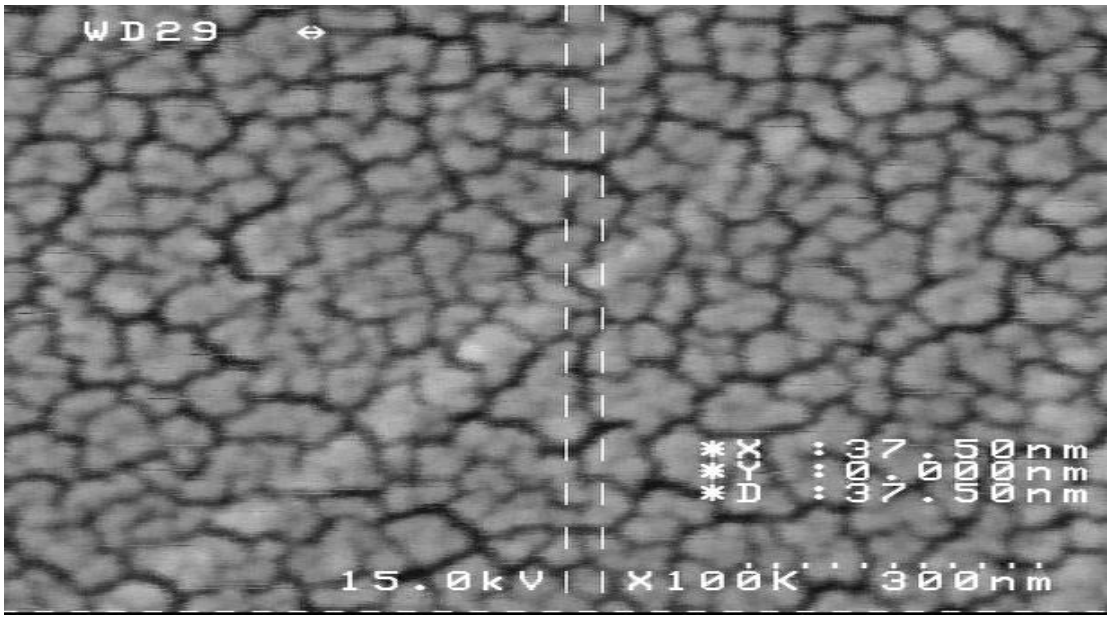


ب

شکل (۴-۳۵) تصاویر SEM پلیمر تهیه شده به روش پتانسیل ثابت با پتانسیل ۰/۸ولت و مدت ۳۰ ثانیه از محلول ۰/۲ مولار KNO_3 و پیرول ۰/۰۷ مولار در بزرگنمایی‌های متفاوت



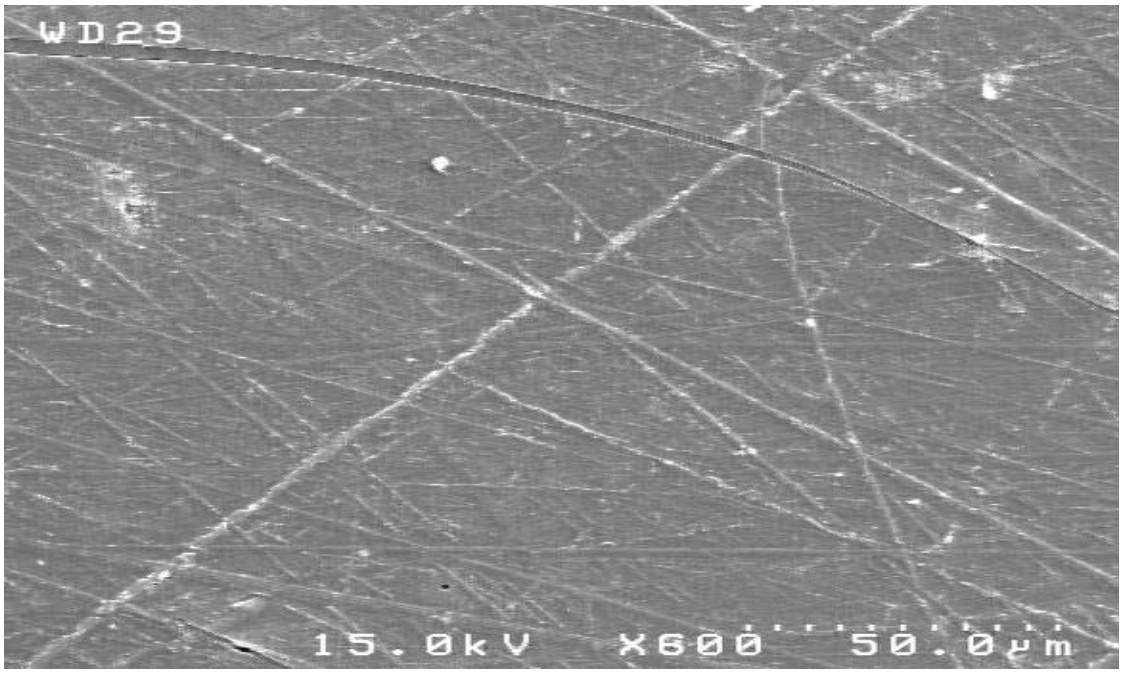
الف



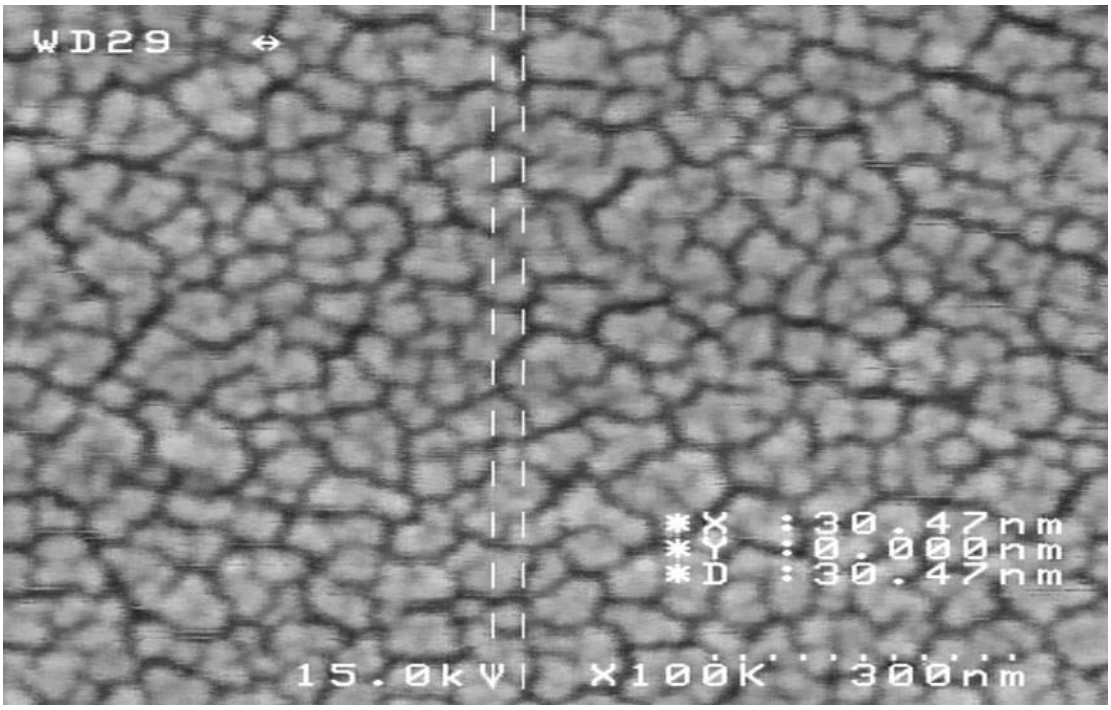
ب

شکل (۴-۳۶) تصاویر SEM پلیمر تهیه شده به روش جریان ثابت با جریان ۰/۱ میلی آمپر و مدت ۳۰ ثانیه در محلول ۰/۲مولار KNO_3و ۰/۰۷ مولار پیرول در بزرگنمایی‌های متفاوت

شکل (۴-۳۷) تصاویر SEM مربوط به پلیمر سنتز شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در تعداد ۱۵ چرخه ودر محدودهٔ پتانسیلی ۰/۸- تا ۰/۸ ولت را نشان می‌دهد، در این روش نیز پلیمر کاملاً سطح الکترود را می‌پوشاند و یکنواختی خوبی را نشان می‌دهد اما پلیمر سنتزی در این روش دارای دانه بندی ریزتری بوده و تراکم بیشتری را نسبت به دو روش دیگر نشان می‌دهد.



الف



ب

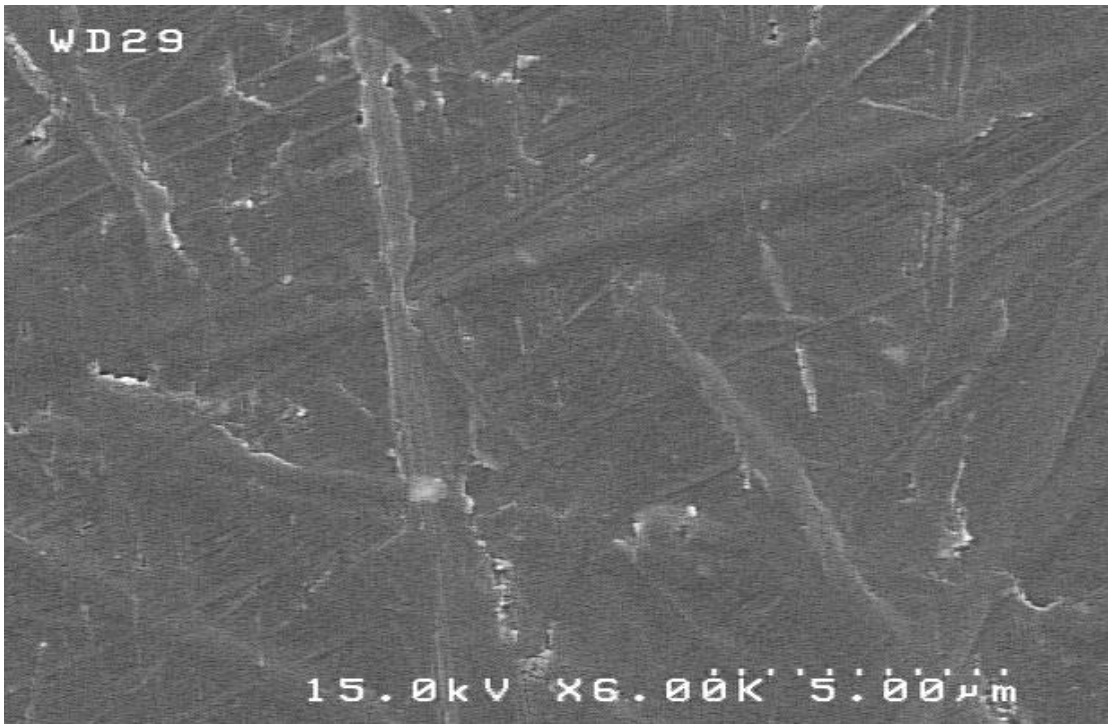
شکل (۴-۳۷) تصاویر SEM پلیمر تهیه شده به روش جریان ولتامتری چرخه‌ای در محدودهٔ ۰/۸- تا ۰/۸ ولت با ۱۵ چرخه در محلول ۰/۲مولار KNO3 و ۰۷/ مولار پیرول در بزرگنمایی‌های متفاوت

۴-۴-۲- شکل شناختی سطح رو به الکترود پلی‌پیرول در حضور SDS

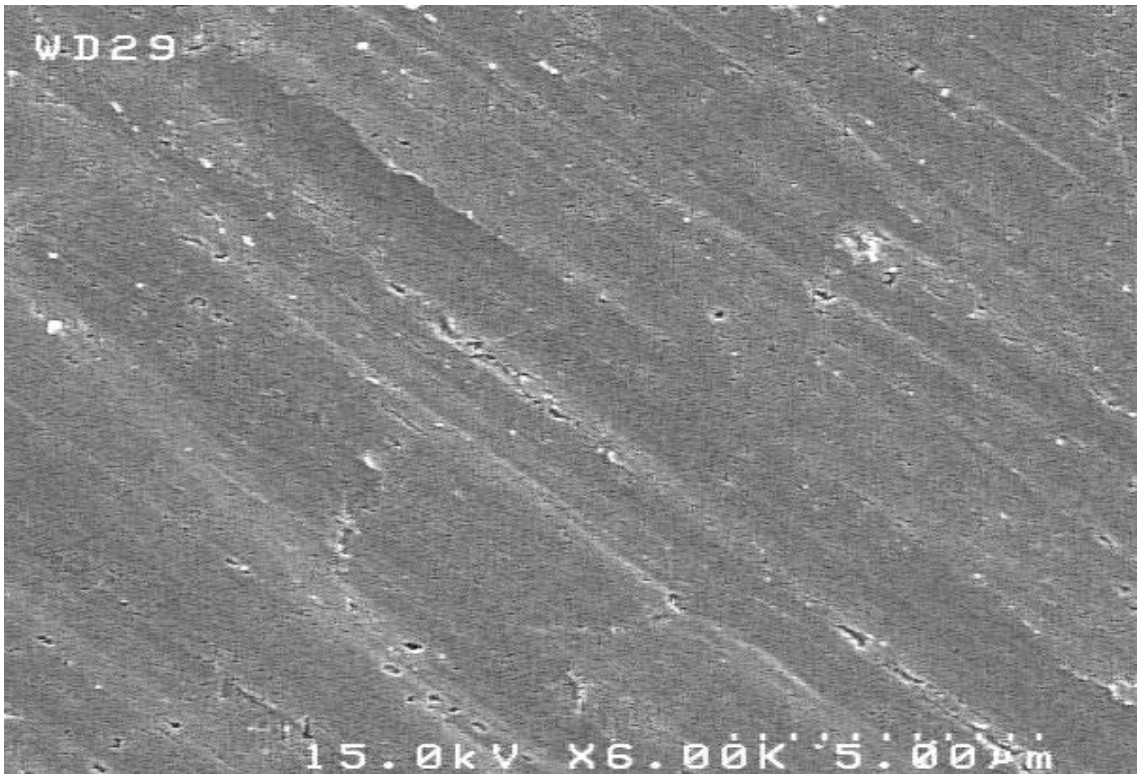
برای بررسی ریز ساختار پلیمرهای سنتزی در حضور سورفکتانت به مقایسه کیفی تصاویر SEM تهیه شده برای فیلم‌های پلی‌پیرول به دست آمده از دو محیط فاقد SDS و حاوی SDS در غلظت ثابت از مونومر، الکترولیت و SDS می‌پردازیم.

شکل (۴-۳۸) تصاویر SEM تهیه شده برای فیلم‌های پلی‌پیرول تهیه شده به روش پتانسیل ثابت (۰/۸ ولت) در غیاب الف) SDS و حضور ب) SDS را نشان می‌دهد. چنانکه در شکل (۴-۳۸) مشاهده می‌شود در غیاب سورفکتانت فیلم با نفوذ پذیری کم بدست آمده ولی در حضور سورفکتانت فیلم پلی‌پیرول دارای منافذ بیشتری است که محل تبادل آنیون DS^- و یون‌های دوپ کنندهٔ الکترولیت می‌باشد لذا این تبادل تسهیل شده و می‌تواند فعالیت الکتروشیمیایی پلیمر را افزایش دهد.

شکل (۴-۳۹) پلیمرهای سنتزی با روش جریان ثابت را نشان می‌دهد، این پلیمرها با جریان ۰/۱ میلی آمپر تهیه شده‌اند. پلیمر تهیه شده در حضور و غیاب SDS به خوبی سطح الکترود را می‌پوشاند، منافذ پلیمر در حضور SDS افزایش یافته است که تبادل آنیونها را در پلیمر راحت‌تر می‌کند. در اینجا نیز پلیمر به دست آمده در حضور سورفکتانت دارای چسبندگی و یکنواختی بیشتری نسبت به پلیمر تهیه شده در غیاب این ماده است.

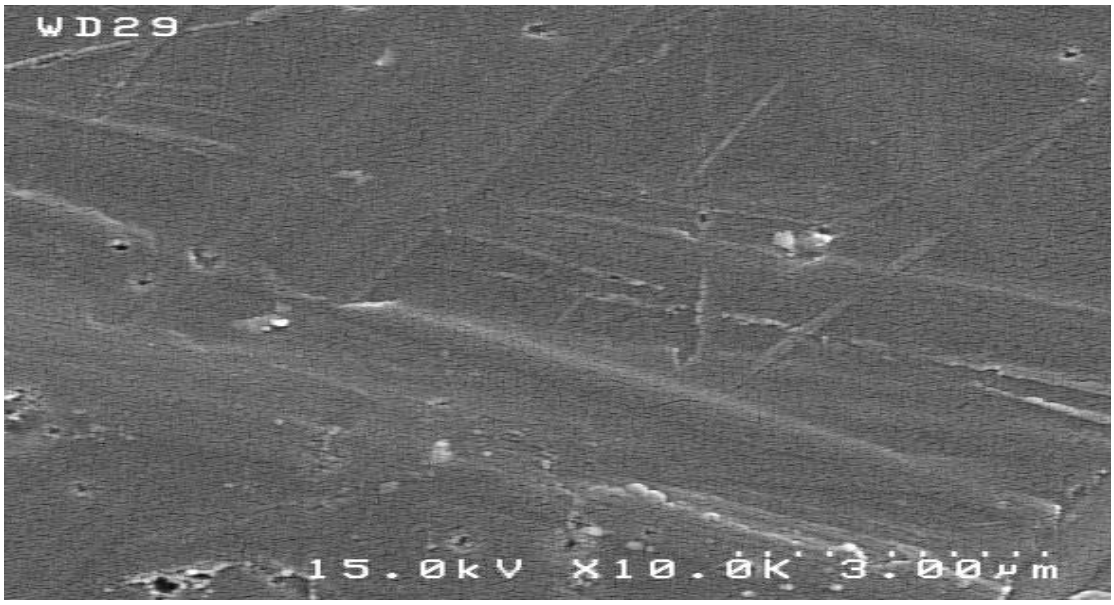


الف

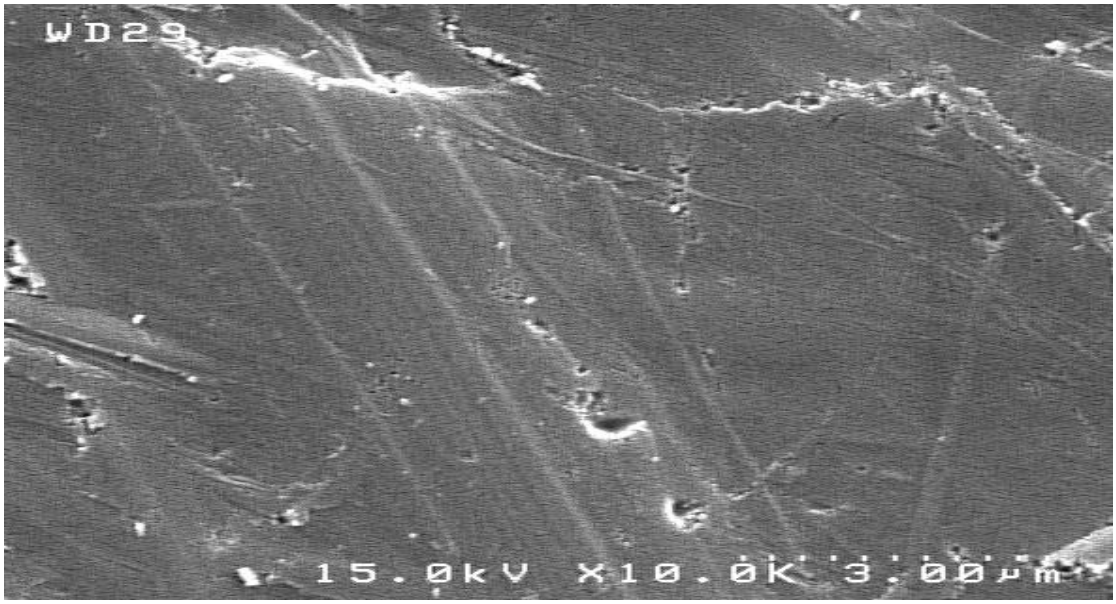


ب

شکل (۴-۳۸) تصاویر SEM پلیمر تهیه شده به روش پتانسیل ثابت با پتانسیل ۰/۸ولت و مدت ۳۰ ثانیه از محلول ۰/۲ مولار KNO_3 و پیرول ۰/۰۷ مولار الف) در غیاب SDS، ب) در حضور ۰/۰۰۰۱ مولار SDS



الف

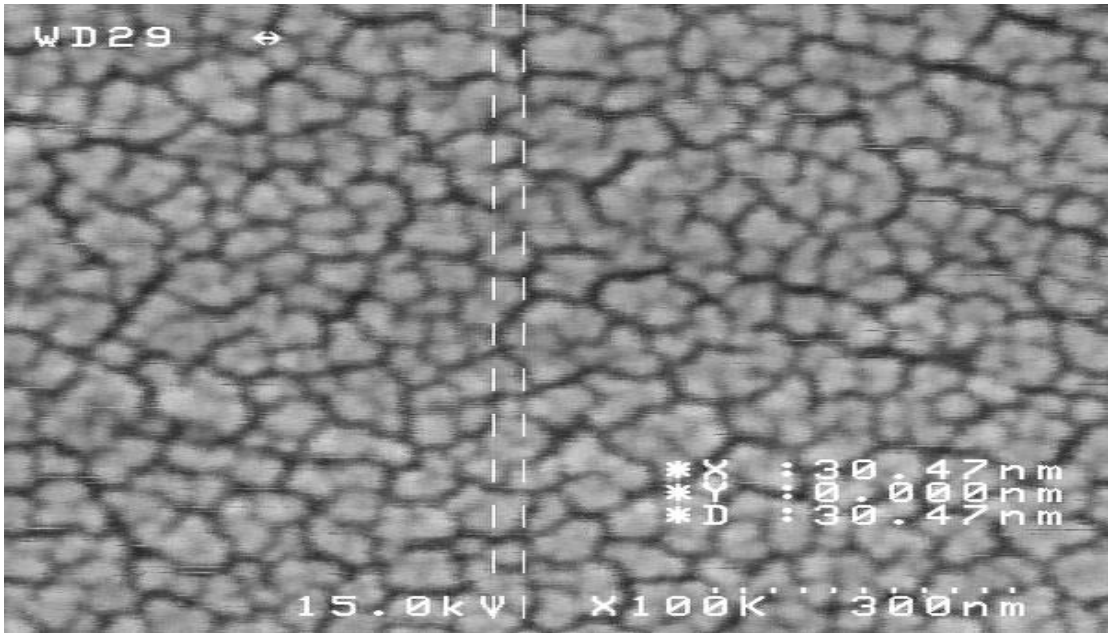


ب

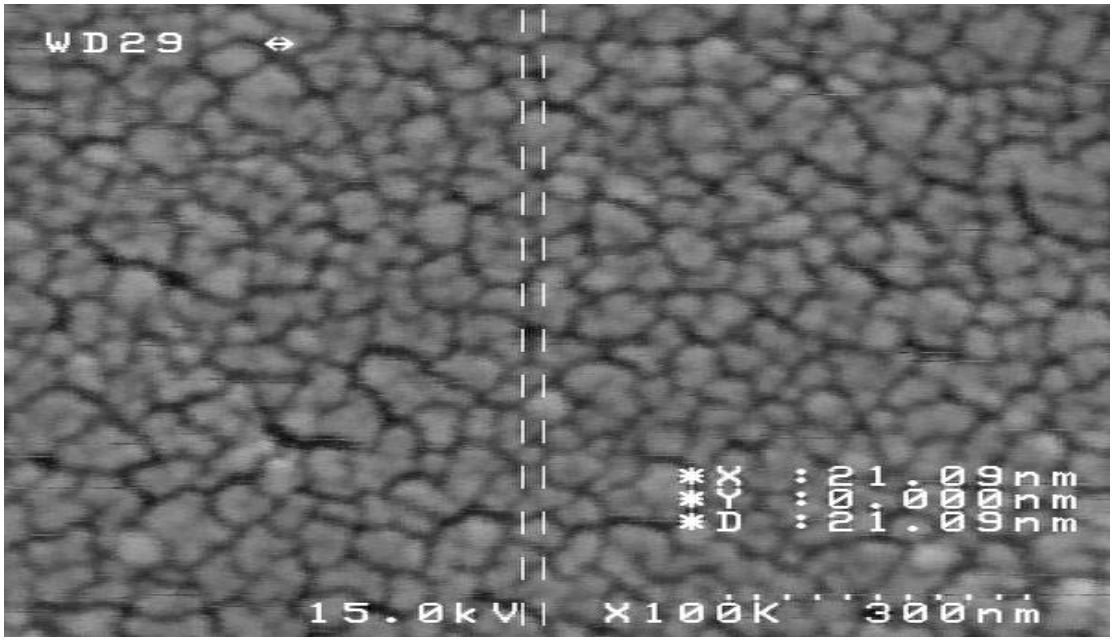
شکل (۴-۳۹) تصاویر SEM پلیمر تهیه شده به روش جریان ثابت با جریان ۰/۱ میلی آمپر و مدت ۳۰ ثانیه در محلول ۰/۱مولار KNO_3 و ۰۷/ مولار پیرول الف) غیاب SDS، ب) در حضور ۰/۰۰۰۱مولار SDS

شکل (۴-۴۰) پلیمرهای تشکیل شده در حضور و غیاب SDS را نشان می‌دهند، این پلیمرها به روش ولتامتری چرخه‌ای و در محدودهٔ پتانسیلی ۰/۸- تا ۰/۸ ولت و با تعداد ۱۵ چرخه در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه بدست آمده‌اند. مهمترین تفاوت که بین این تصاویر دیده می‌شود کوچکتر شدن ذرات پلیمر در حضور SDS است البته این مورد در دو روش دیگر نیز صادق است،

همانطور که در شکل دیده می‌شود اندازه ذرات در حضور SDS، حدود ۲۱ نانومتر است در حالی که اندازهٔ ذرات در غیاب SDS بالاتر از ۳۰ نانومتر است.



الف



ب

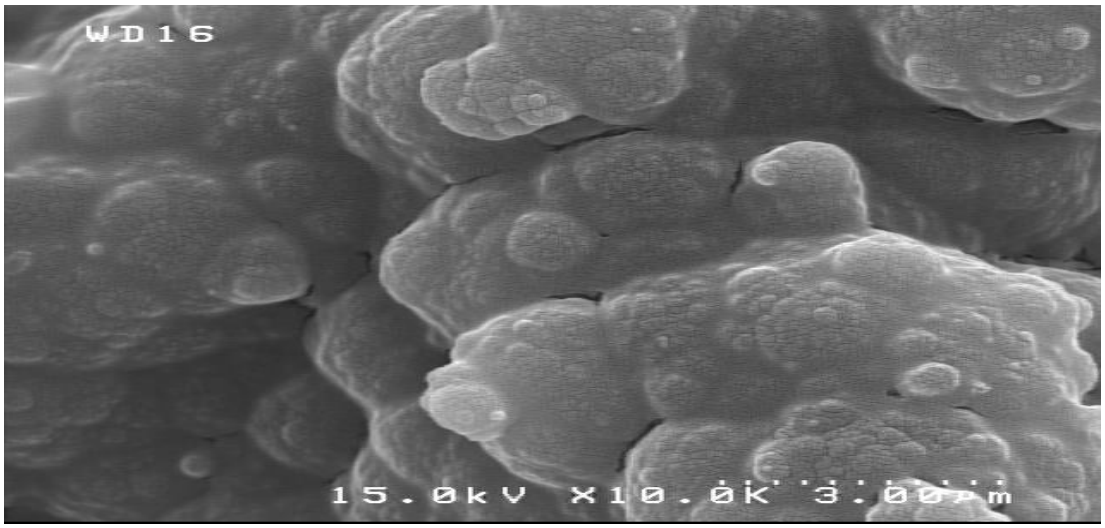
شکل (۴-۴۰) تصاویر SEM پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در محدودهٔ ۰/۸- تا ۰/۸ ولت با ۱۵ چرخه در محلول ۰/۲مولار KNO3 و ۰۷/ مولار پیرول الف) در غیاب SDS ب) در حضور ۰/۰۰۰۱مولار SDS

۴-۴-۳- شکل شناختی سطح رو به محلول پلی‌پیرول

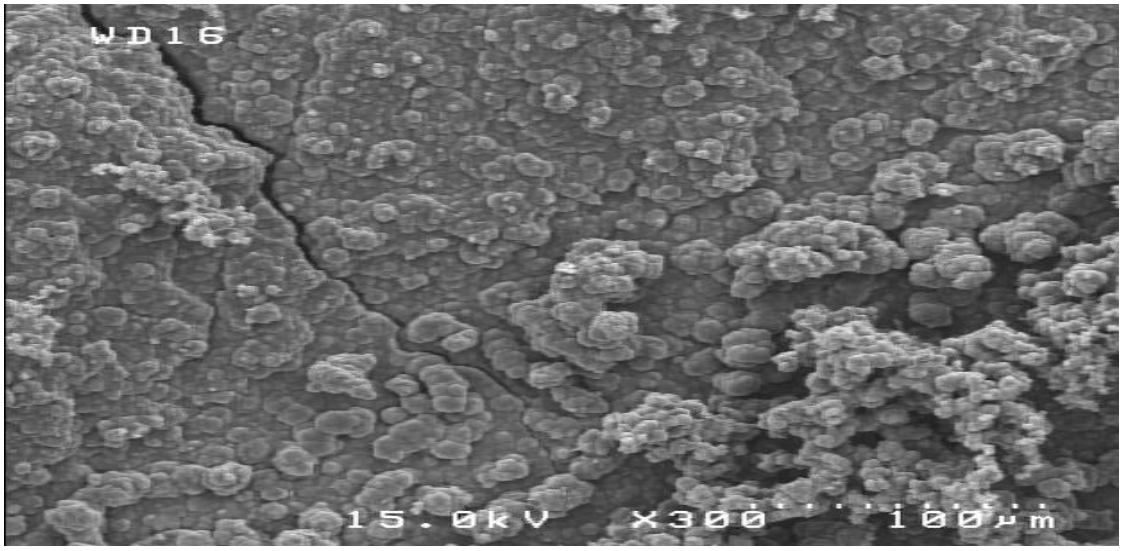
به منظور بررسی سطح رو به محلول پلیمر، در شرایط یکسان از غلظت مونومر و الکترولیت به الکتروسنتز فیلم‌های پلیمری با سه روش ولتامتری چرخه‌ای، پتانسیل ثابت و جریان ثابت پرداخته شد. بدلیل چسبندگی بالای پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای جدا کردن آن امکان پذیر نشد.

شکل (۴-۴۱) و (۴-۴۲) پلیمر تهیه شده به روش پتانسیل ثابت را بترتیب در غیاب و حضور SDS در بزرگنمایی‌های متفاوت نشان می‌دهد. رشد پلیمرها به صورت سه بعدی مشخص است، بنظر می-رسد که رشد پلیمر در حضور SDS به صورت رشته‌ای بوده در حالی که در غیاب آن بصورت گل کلمی است، در اینجا افزایش سطح کاملاً مشخص است کاهش اندازهٔ ذرات و قطر رشته‌ها، یکی دیگر از موارد قابل مشاهده در تصاویر است. افزایش حفرات امکان تبادل یون و بهتر دوپه شدن را در پلیمرهای بدست آمده در حضور SDS بوجود می‌آورد که می‌تواند تأیید کنندهٔ اثر این ماده بر افزایش فعالیت الکتروشیمیایی پلیمر حاصله باشد.

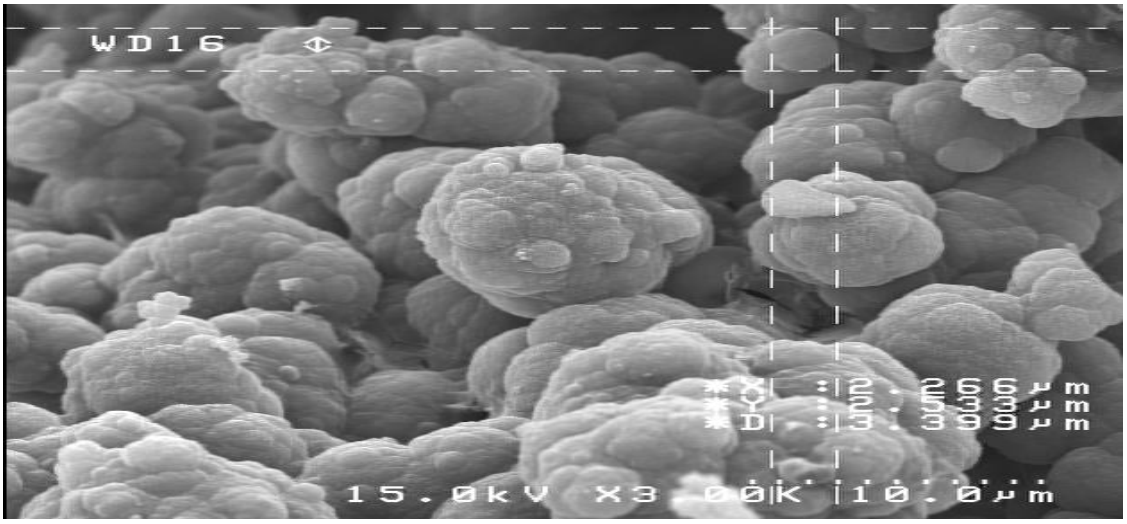
شکل (۴-۴۳) و (۴-۴۴) که پلیمرهای تهیه شده به روش جریان ثابت را در حضور و غیاب SDS با ضخامت یکسان را نشان می‌دهد. در اینجا نیز رشد پلیمر در حضور SDS از حالت گل کلمی به فرم رشته‌ای تغییر پیدا می‌کند، افزایش سطح و کاهش اندازهٔ ذرات در حضور این سورفکتانت از موارد قابل مشاهده در این تصاویر است. ساختار رشته‌ای پلی‌پیرول بدست آمده تبادل یون‌ها در پلیمر را آسان‌تر کرده که می‌تواند تأیید کنندهٔ افزایش فعالیت الکتروشیمیایی پلیمر باشد.



الف

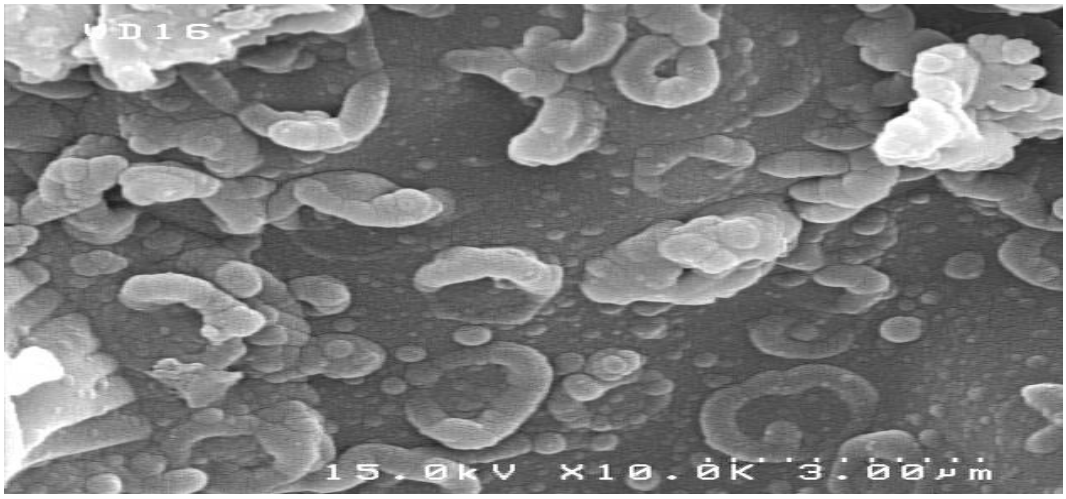


ب

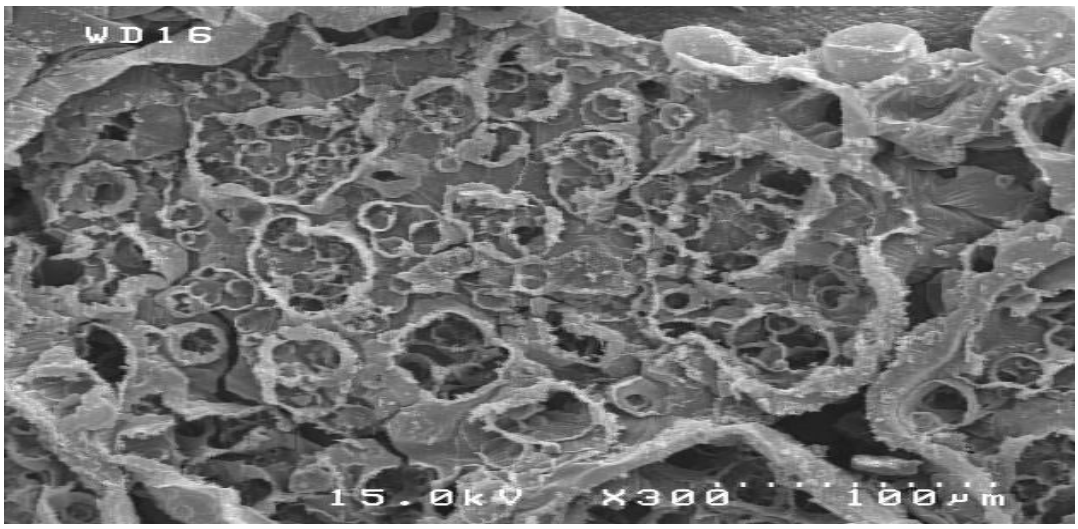


پ

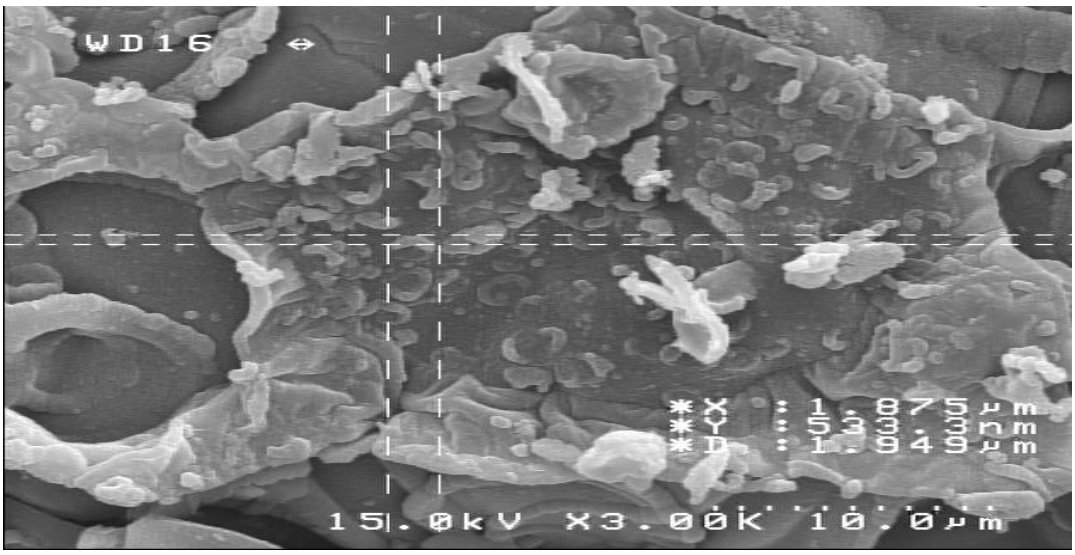
شکل (۴-۴۱) تصاویر SEM از سطح رو به محلول پلیمر بدست آمده به روش پتانسیل ثابت (۰/۸ ولت) با بزرگنمایی-های متفاوت در حضور، ۰/۲ مولار KNO3 و ۰/۰۷ مولار پیرول



الف



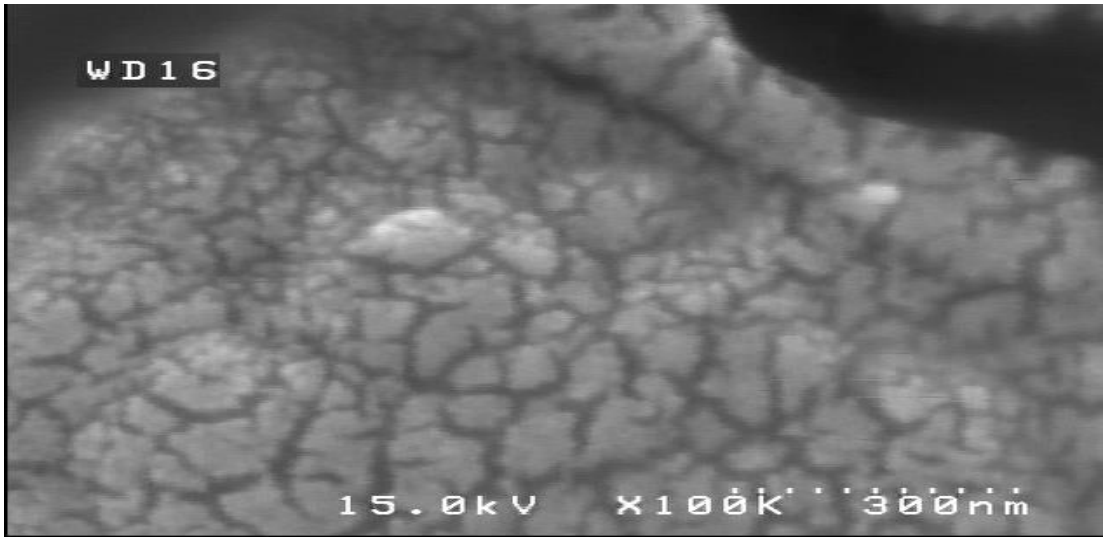
ب



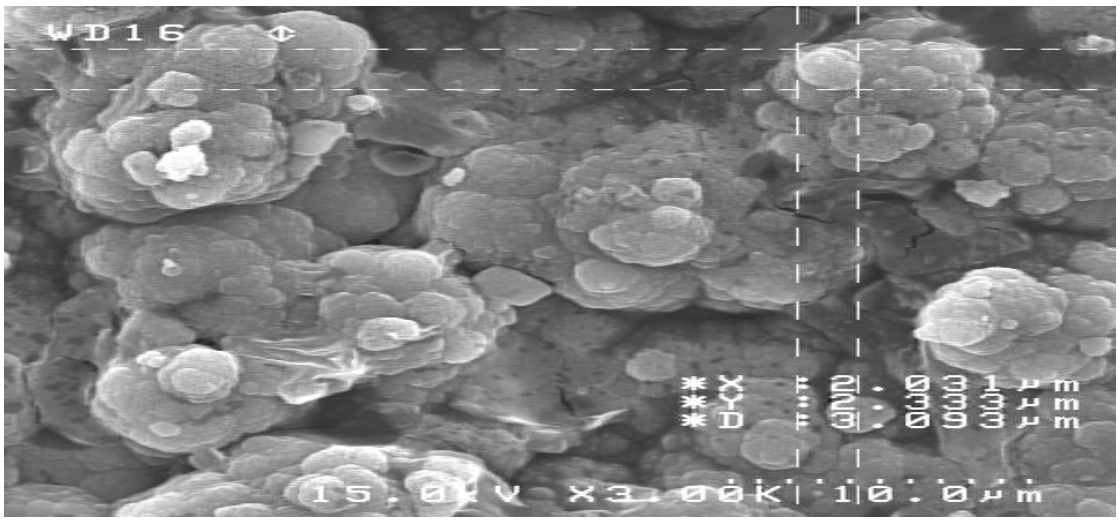
پ

شکل (۴-۴۲) تصاویر SEM از سطح رو به محلول پلیمر بدست آمده به روش پتانسیل ثابت (۰/۸ ولت) با بزرگنمایی-های متفاوت در حضور ۰/۰۰۰۱ مولار SDS ، ۰/۲ مولار KNO_3 و ۰/۰۷ مولار پیرول

الف

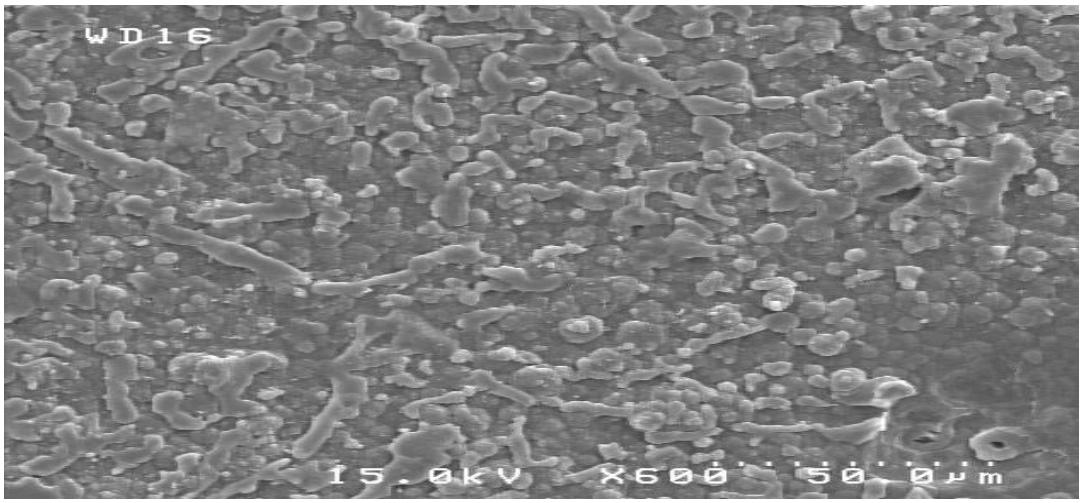


ب

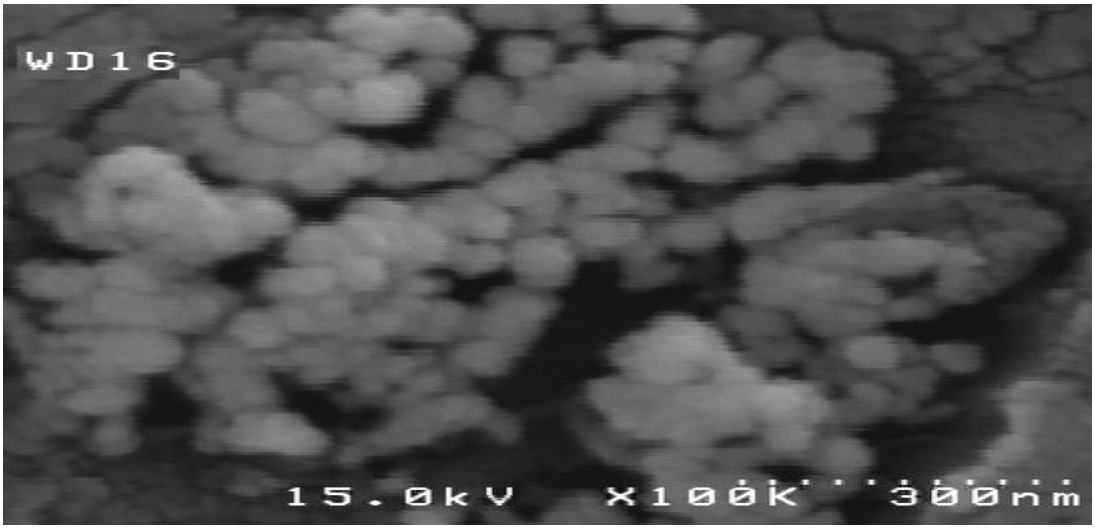


پ

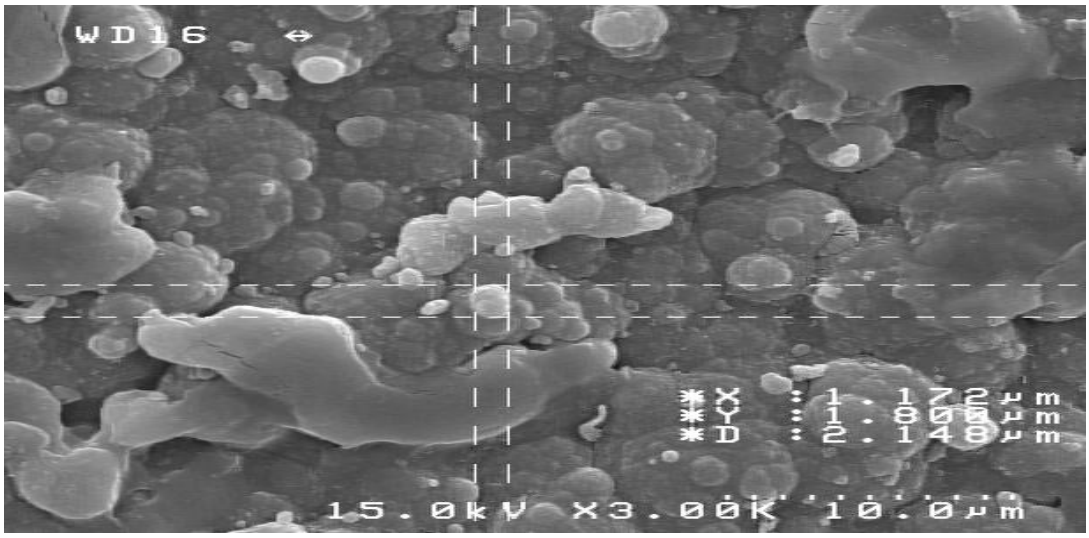
شکل (۴-۴۳) تصاویر SEM از سطح رو به محلول برای پلیمر بدست آمده به روش جریان ثابت (۰/۱ میلی آمپر) با بزرگ نمایی‌های متفاوت در محلول ۰/۲ مولار KNO_3 و ۰/۰۷ مولار پیرول



الف



ب



پ

شکل (۴-۴۴) تصاویر SEM از سطح رو به محلول برای پلیمر بدست آمده به روش پتانسیل ثابت با بزرگ نمایی‌های متفاوت در حضور SDS

۴-۵- جمع بندی نتایج

نوع الکترود در الکتروپلیمریزاسیون پیرول تأثیر گذار است، الکترود کربن شیشه‌ای دارای جریان زمینهٔ بیشتری نسبت به الکترودهای پلاتین و طلا بود و نیز پلیمری با پیک‌های ردوکس نامتقارن‌تر و جریان پایین‌تر برای این الکترود بدست آمد، جریان بالاتر و تقارن و تیزی مناسب پیک‌های پلیمر در الکترود پلاتین نسبت به دو الکترود دیگر نشان می‌دهد که سرعت انجام الکتروپلیمریزاسیون بر سطح الکترود پلاتین بالاتر از دو الکترود دیگر بوده و پلیمر حاصل بر سطح این الکترود دارای فعالیت الکتروشیمیایی بهتری است.

همواره برای غلبه بر مقاومت محلول حضور میزانی از الکترولیت لازم است، در بررسی‌ها میزان بهینهٔ الکترولیت برای الکتروپلیمریزاسیون ۰/۷ مولار برای الکترولیت KNO_3 بود و بالاتر از این غلظت تأثیری بر الکتروپلیمریزاسیون پیرول ندارد. نوع الکترولیت بکار رفته اثرات متفاوتی بر الکتروپلیمریزاسیون پیرول دارند. در حضور KSCN پلیمر سنتز نشد، در حضور KI پیک‌های اکسید و احیا الکترولیت کاملاً پیک‌های ردوکس پلیمر را پوشانده و مانع بررسی بیشتر پلیمر شد. نوع کاتیون تأثیر چندانی بر الکتروپلیمریزاسیون نداشته چرا که عامل دوپه کننده آنیون‌ها هستند. در بین الکترولیت‌های بررسی شده KNO_3 بدلیل اینکه پلیمر تشکیل شده در حضور آن دارای جریان ردوکس بالا و تقارن مناسب بود، بهتر از سایر الکترولیت‌ها تشخیص داده شد.

حداقل غلظت لازم از پیرول برای تشکیل فیلم پلیمری در حضور ۰/۲ مولار الکترولیت، ۰/۰۳ مولار بود. و در غلظت‌های بالاتر از ۰/۱ مولار پلیمر حالت پودری داشته چسبندگی آن کاهش می‌یابد.

شیوهٔ سنتز بر فعالیت الکتروشیمیایی، میزان چسبندگی و ریز ساختار فیلم‌های حاصل شده مؤثر است. پلیمر بدست آمده با ولتامتری چرخه‌ای دارای هسته‌زایی ریزتر و با یکنواختی و همگنی بیشتر نسبت به دو روش دیگر بود، این فیلم همچنین چسبندگی بالایی نسبت به دو فیلم دیگر به سطح الکترود از خود نشان می‌دهد بدین ترتیب فعالیت الکتروشیمیایی آن بهتر از دو پلیمر دیگر است.

پلیمرهای بدست آمده به روش پتانسیل ثابت دارای یکنواختی، چسبندگی و همگنی بهتری نسبت به پلیمر تشکیل شده به روش جریان ثابت هستند همچنین ولتاموگرام‌های حاصل از این پلیمر در محلول فاقد مونومر تقارن بهتر و جریان بالاتری را از خود نشان می‌دهند بدین ترتیب می‌توان گفت پلیمر تشکیل شده با پتانسیل ثابت دارای فعالیت الکتروشیمیایی بالاتری نسبت به پلیمر تشکیل شده باجریان ثابت است. ریز ساختارهای حاصل از هر سه پلیمر بدست آمده با سه روش مختلف در سطح رو به الکترود یک رشد دو بعدی با هسته زایی در اندازهٔ کمتر از ۵۰ نانومتر را نشان می‌دهند. اما در سطح رو به محلول در هر دو پلیمرهای سنتزی به روش پتانسیل ثابت و جریان ثابت شاهد رشد سه بعدی و گل کلمی پلی پیرول هستیم اما پلیمر سنتز شده با پتانسیل ثابت نسبت به پلیمر بدست آمده با جریان ثابت دارای رشته‌هایی منظم‌تر و اندازهٔ ذرات کوچتری است.

نمودار I_{pa}- υ پلیمرهای سنتزی در هر سه روش در محلول فاقد مونومر دارای ضریب خطی بالایی بودند (ولتامتری چرخه‌ای: ۰/۹۹۸۱، پتانسیل ثابت: ۰/۹۹۰۵ و جریان ثابت: ۰/۹۹۵۶)، این موضوع در همهٔ پلیمرهای سنتز شده به روش جریان ثابت، پتانسیل ثابت و ولتامتری چرخه‌ای مشخص است، در واقع ردوکس پلیمر از مکانسیم جذب پیروی می‌کند نه از نفوذ.

در الکتروپلیمریزاسیون با ولتامتری چرخه‌ای دامنهٔ پتانسیل بین ۰/۸- تا ۰/۸ ولت به عنوان محدودهٔ پتانسیلی بهینه تشخیص داده شد. در پتانسیل ثابت پتانسیل بهینه ۰/۸ ولت و در جریان ثابت ۰/۱ میلی آمپر جریان بهینه برای الکتروپلیمریزاسیون پیرول است.

پلیمریزاسیون در حضور SDS با روش ولتامتری چرخه‌ای تأثیرات مشخصی بر ولتاموگرام‌های بدست آمده می‌گذارد، افزایش جریان، افزایش تیزی قلهٔ پیک که نشان از تشکیل پلیمری با یکنواختی بیشتر زنجیر پلیمری دارد. ریز ساختارهای بدست آمده در حضور SDS نیز مانند غیاب آن رشد دو بعدی را برای سطح رو به الکترود نشان می‌دهد، تفاوت مشاهده شده در اندازهٔ ذرات است که با حضور سورفکتانت کاهش یافته است در اینجا نیز همگنی خوبی برای پلیمر دیده می‌شود. جدا کردن پلیمر سنتز شده در حضور SDS از سطح الکترود سخت‌تر از پلیمر سنتز شده در غیاب آن است.

الکتروپلیمریزاسیون با روش پتانسیل ثابت نیز افزایش سرعت در انجام واکنش را با اضافه کردن SDS نشان می‌دهد این افزایش سرعت تا اضافه کردن ۰/۰۰۰۱ مولار از سورفکتانت ادامه دارد اما در ادامه باعث کاهش سرعت الکتروپلیمریزاسیون می‌شود. ولتاموگرام‌های بدست آمده از محلول فاقد مونومر برای پلیمر تهیه شده در حضور SDS با روش پتانسیل ثابت نشان می‌دهد که جریان برای I_p افزایش داشته که افزایش فعالیت الکتروشیمیایی پلیمر را می‌رساند. ریز ساختارها از سطح روبه الکترود نیز کاهش اندازه ذرات را نشان می‌دهند در سطح رو به الکترود نیز حضور سورفکتانت باعث تغییر رشد پلیمر از حالت گل کلمی به رشته‌ای شده که این موضوع افزایش سطح، نفوذ پذیری و در نتیجه تبادل بهتر یون‌ها و بهتر شدن فعالیت الکتروشیمیایی پلیمر می‌شود.

در الکتروپلیمریزاسیون با جریان ثابت SDS با غلظت۰/۰۰۰۱ مولار در مؤثر ترین حالت کاتالیزوری خود برای الکتروپلیمریزاسیون پیرول قرار دارد. ریز ساختار پلی‌پیرول در غیاب این سورفکتانت رشد گل کلمی را نشان می‌دهد در صورتی که در حضور غلظت بهینه از SDS رشد پلیمر به صورت رشته‌ای بوده که باعث افزایش نفوذ پذیری پلیمر و در نتیجه افزایش فعالیت الکتروشیمیایی پلی‌پیرول می‌گردد.

پلیمرهای بدست آمده در حضور سورفکتانت نیز از مکانیسم جذب سطحی پیروی می‌کنند رابطهٔ خطی بین I_{pa}-υ نشان دهندهٔ پیروی فرایند ردوکس پلی‌پیرول از مکانیسم جذب است (پتانسیل ثابت ۰/۹۹۲ و جریان ثابت ۰/۹۹۵۷) .

حد پایین مورد نیاز از غلظت پیرول برای تشکیل فیلم پلیمری در حضور سورفکتانت کاهش یافت. در آزمایشهای مشخص شد که پتانسیل لازم برای اکسید پیرول از ۰/۶ ولت به ۰/۵۵ ولت کاهش می‌یابد این موضوع نشان از تغییر سطح الکترود و اصلاح آن و یا افزایش غلظت پیرول نزدیک سطح الکترود دارد.

آزمایشهای UV-Vis نسبت غلظت پیرول موجود در فاز سورفکتانتی به فاز آبی را ۶ به ۵ برای فاز سورفکتانتی نشان می‌دهد.

۴-۶- آینده نگری

۱- بررسی خواص مکانیکی، حرارتی و رسانایی پلیمر سنتز شده.

۲- مطالعهٔ الکتروپلیمریزاسیون پیرول در محیط غیر آبی در حضور سورفکتانت‌ها و بررسی نقش مایسل‌های معکوس در الکتروپلیمریزاسیون.

۳- الکترو پلیمریزاسیون پیرول در محیط آبی و غیر آبی در حضور سورفکتانت و با حضور موادی مانند الکل‌ها و مواد آلی دیگر که بر نقطهٔ CMC اثر می‌گذارند.

۴- بررسی نانو ذرات بر الکترو پلیمریزاسیون پیرول.

۵- الکتروپلیمریزاسیون همزمان پیرول و دیگر مونومرها برای تشکیل کوپلیمر و بررسی خواص آنها.

منابع

[۱]. باقر بیرجندی (۱۳۶۹)، پلیمرهای رسانای جریان الکتریسیته، ***مجلهٔ علوم و تکنولوژی پلیمر***، سال سوم، شمارهٔ سوم.

[۲]. S. Venkatachalam, K. Rao, P. Mnharan, (1989) "Electrically conducting three-dimensional (octacyano phthalocyaninato polysiloxane) polymer," ***J. Polymer***, Vol 30, pp 1633-1638.

[۳]. M. Takakubo, (1986). "Electrochimical polymerization of pyrrole in aquous solutions, ***J. Synth. metals,***. Vol 16, pp 167-172

[۴]. A. Mohamadi, Y. Yamini, (2005). "Dodecylsulfate-doped polypyrrole film prepared by electrochemical fiber coating technique for headspace solid-phase microextraction of polycyclic aromatic hydrocarbons," ***J. Chromatography A***, Vol 1063, pp 1-8

[۵]. K. Pekmez, N. Pekmez, A.Yildiz, (1998). "Electropolymerization of Thiophene with and without Aniline in Acetonitrile,"***Tr. J. Chemistry***, Vol 22, pp 47-53

[۶]. M. Kanugo, A. Kumar, A.Q. Contractor, (2002). "Studies on electropolymerization of aniline in the presence of sodium, dodecyl sulfate and its application in sensing urea," ***J. Electronal Chem***, Vol 528, pp 46-56

[۷]. J. Heinze, B. Frontana-Uribe, S. Ludwigs, (2010). "Electrochemistry of Conducting Polymers Persistent Models and New Concepts," ***J. Chem. Rev***, Vol 110, pp 4724-4771

[۸]. C. Ding, X. Qian, G. Yu, (2010). "Dopant effect and characterization of polypyrrole-cellulose composites prepared by in situ polymerization process," ***J. Cellulose,*** Vol 17, pp 1067-1077

[۹]. http:// homepage.dtn ntl.com/colin.pratt/cpoly.htm.

[۱۰]. L. Alcacer, (1987) "Conducting Polymers special applications," D. Reidel ***Publishing Company***.

[۱۱] . W.R. Salanceck, D.T. Clark, E.J. Samuelsen, (1994) "Science and application of Conducting Polymers," ***J. EPS.***

[۱۲]. M. I. Campbell, (1994) “Introduction to Synthetic Polymers,” Chapter 10, ***Oxford Science publications***

[١٣] . J. Ahonen, J. Lukkari, J. Kankare, (2000) “n- and p-Doped Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Two Electronically”, ***J. Macromolecules***, Vol 33, pp 6787-6793.

[١٤]. G. Wallace, M. Spvainks, A.P. Kane-Maguire, P.R. Teasdale, (2002).”***Conductive electroactive polymers***,” Chapter 1, Second Edition

[١٥]. R. Ansari, J. Feizy, A. Delavar, (2008). Removal of Arsenic Ions from Aqueous

Solutions Using Conducting Polymers, ***E J. Chem***, Vo l5, pp 853-863.

[١٦]. C. Sanchis, M.A. Ghanem, H.J. Salavagione, E. Morlhon, P.N. Bartlett, (2010). ***J. Bioelectrochemistry-us.***

[١٧]. M. Tang, T.Y. Wen, T.B. Du, Y.P. Chen, (2003). “Synthesis of electrically conductive polypyrrole–polystyrene composites using supercritical carbon dioxide I. Effects of the blending conditions,” ***J. Eur polym***, Vol 39, pp 143-149

[١٨]. Q.W. Zhang, X. Zhou, H.S. Yang, (2004) Capacitance properties of composite electrodes prepared by electrochemical polymerization of pyrrole on carbon foam in aqueous solution***, J. Pow Sour***, Vol 125, pp 141-147.

[١٩]. M. A. DE Paoli, S. Anero, P. Prosperi, B. Scrocati, (1990) Study of the Electrochoromism of Polypyrrole/Dodecylsulfat in Aqueous Solution, ***J. Elecrrochim Acra*** Vol 35, pp 1145-1148.

[٢٠]. S. M. Ashraf, Sharif Ahmad, U. Riaz, (2004) Pseudothermoset blends of poly (methyl methacrylate) and polypyrrole morphological, thermal, and conductivity studies, ***J. Appl polym symp***, Vol 93, pp 83-91.

[٢١]. J. Arjomandi, (2004), Phd. Thesis, “Spectroelectrochemistry of Heteroatom-Containing Intrinsically Conducting Polymers Synthesized via Encapsulated Monomers” ***Von der Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz***

[٢٢]. G. Wallace, M. Spvainks, A.P. Kane-Maguire, P.R. Teasdale, (2002). “***Conductive electroactive polymers***,” Chapter 3, Second Edition

[٢٣]. H.S. Nalwa, (1992) Evaluation of electrical conduction in iodine-doped polypyrrole, ***J. Mater***. Sci, Vol 27, pp 210-21.

[٢٤]. S. Rapi, V. Bochi, G. p. Gardini, (1988) Conducting Polypyrrole by chemical synthesis in water, ***J. synth. Metals***, Vol 24, pp 217-221.

[٢٥]. S. Machida, S. Miyata, T. Techagumpuch, (1989) Chemical synthesis of highly electrically conductive polypyrrole, ***J. synth. Metals***, Vol 31, pp 311-318 .

[٢٦]. T.H. Chao, J. March, (1988) A study of polypyrrole synthesized with oxidative transition metal ions, ***J. polym. Sci. Polym. Chem***, Vol 26, pp 743-753.

[٢٧]. S.P Armes, (1987) Optimum reaction condition for the polymerization of pyrrole by iron chlorid in aqueous solution, ***J. synth. Metal***, Vol 20, pp 365-371. (1987) 365

[٢٨]. E.T. Kang, K.G. Neoh, Y.K. Ong, K.L. Tan, B.T.G. Tan, ***J. Macromolucoles***, 24 (1991) 2822

[٢٩]. M.G. Kanatzidis, L.M. Tong, T.K. Marks, H.O. Marey, C.R. Kannewurf, ***J. Am. Chem. Soc, 109 (1987) 3797***

[٣٠]. M. Zagorska, A. Pron, (1987) Synthesis and spectroscopic chractrization of polypyrrole containing ferrous cyanide anions, ***J. Synth. Metals***, Vol 18, pp 43-48.

[٣١]. Y.A. Dubitsky, B.A. Zhubanov, G.G. Maresch, (1991) synthesis of polypyrrole in presence of ferric tetrafluoroborate, ***J. Synth. Metal***, Vol 41, pp 373-376.

[٣٢]. G. Wallace, M. Spvainks, A.P. Kane-Maguire, P.R. Teasdale, (2002). ***Conductive electroactive polymers***, Chapter 2, Second Edition

[٣٣]. K. Gurunathan, A. Murgan, R. Marimuthu. U.P. Mulik, (1999) Electrochemically synthesised conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices, ***J. Mater chem phys,*** Vol 61, pp 173-191

[٣٤]. J. Ryu, S. Jung, S. Lee, B. Kim, (2005) Thickness Characteristics and Improved Surface Adhesion of a Polypyrrole Actuator by Analysis of Polymerization Process, ***J. MST*** (KSME Int: J.), Vol 19, pp 1910-1918

[٣٥]. S. Sadki, P. Schottland, N. Brodi, G. Sabouraud, (2000) The mechanisms of pyrrole electropolymerization, ***J. RSC***, Vol 29, pp 283-293

[٣٦]. C. M. Li, C. Q. Sun, W. Chen, L. Pan, (2005) Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates, ***J Surf coat tech,*** Vol 198, pp 474-477

[٣٧]. E. Garcia, M. Romero, M. Silva, J. Morales, M. T. Ramírez-Silva2, J. Morale, M. Palomar-Pardavé, (2010) Eletrochemical Nucleation of Polypyrrole onto Different Substrates, ***J. Electrochem sci***, Vo l5, pp 763-773

[٣٨]. M. Cheugn, D. Bloor, G.C. Stevens, (1988) Chractrization of polypyrrole electropolymerization on different electrode, ***J. Polymer***, Vol 29, pp 1709-1717.

[٣٩]. V. Branozi, Florentina Golgivoci, F. Branozi, (2008) Electronically conductive polymers type polypyrrole and polyaniline obtained by electropolymerization onto aluminium substrate, ***J. Rev roum chim***, Vol 53, pp 553-561

[۴۰]. I.L. Lehr, S.B. Saidman, (2009) Morphology and properties of polypyrrole electrosynthesized onto iron from asurfactant solution, ***J. Synth Metals***, Vol 159, pp 1522-1528.

[۴۱]. V. Gutmann, (1978) the donor-Acceptor Approch to molecule interaction, ***plenum New york.***

[۴۲]. S. Lee, H. Sung, S. Han, W. Paik, (1994) Polypyrrole Film Formation by Solution-Surface Electropolymerization: Influence of Solvents and Doped Anions, ***J. Phys. Chem***, Vol 98, pp 1250-1253

[۴۳]. M. S. Kiani and G. R. Mitchell, (1992) The role of the counter-ion in the preparation of polypyrrole films with enhanced properties using a pulsed electrochemical potential, ***J. Synth Metals***, Vol 48, pp 203-218

[۴۴]. A. arrieta almario, R. Tarazona cáceresb, (2009) Study of kinetic formation and the electrochemical behavior of polypyrrole films, ***J. Chil. Chem. Soc***, Vol 54, pp 14-20

[۴۵]. H.S. Nalwa, (1997) "***Handbook of organic conductive molucules and polymers***: Vol 2. Conductive polymers: synthesis and electrical properties", Jhon Wile & Sons Ltd, New York.

[۴۶]. S. Carquigny, O. Segut, B. Lakard, F. Lallemand, P. Fievet, (2008) Effect of electrolyte solvent on the morphology of polypyrrole films: Application to the use of polypyrrole in pH sensors, ***J. Synth Metals***, Vol 158, pp 453-461.

[۴۷]. X. Dua, Z. Wang a, (2003) Effects of polymerization potential on the properties of Electro synthesized PEDOT films, ***J. Electrochim Acta***, Vol 48, pp 1713-1717

[۴۸] . P. Marque, J. Roncali, F. Garnier, (1987) Electrolyte effect on the electrochemical properties of poly(3-methylthiophene) thin films, ***J. Electronal. Chem***. Vol 218, pp 107-118.

[۴۹]. W. Prissanaroon, N. Brack, P. J. Pigram, J. Liesegang1, T. J. Cardwell, (2002) Surface and electrochemical study of DBSA-doped polypyrrole films grown on stainless steel, ***J. Surf. Interface Anal***, Vol 33, pp 653-662.

[۵۰] . N. Bahrami Panah, (2008) Study of the Anticorrosive Properties of Polypyrrol/Polyaniline Composite (as a Conductive Polymer) via Electrochemical Techniques, ***J. Color Science and Technology***, 65-57

[۵۱]. نوری م، حقیقت کیش م، انتظامی ع، (۱۳۸۴) مقایسهٔ رسانندگی الکتریکی الیاف پوشش داده شده با پلی‌پیرول و پلی‌آنیلین، ***مجلهٔ علوم و تکنولوژی پلیمر***، سال هجدهم، شمارهٔ ۵ صفحهٔ ۲۹۱-۳۰۱

[۵۲]. W. Deesa, V. S. Battagliaa, A. Be´lange, (2002) Electrochemical modeling of lithium polymer batteries, ***J. Pow Sour***, Vol 110, pp 310-320.

[۵۳]N. Alizadeh, M. Mohamadiam, (2000) A New Dodecylsulfate Ion-Selective Sensor Based on Electrochimically Prepared Polypyrrole and PVC, ***J. Electroanal***, Vol 12, pp 509-513.

[۵۵]. چالکش امیری م، (۱۳۸۷) ***مواد فعال سطحی به ضمیمهٔ کف و ضد کف***، انتشارات ارکان دانش چاپ اول فصل دوم..

[۵۶]. شفیعی دستجردی، ل، (۱۳۸۱)، ***پایان نامهٔ ارشد، الکترودانتخابی از نوع سیم پوشش داده شده برای آلکیل بنزن سولفونات های خطی، براساس پلی پیرول سنتز شده به طریق الکتروشیمیایی***، دانشکده شیمی، دانشگاه تربیت مدرس

[۵۷]. Attwood, D. Florence, (1983) “Surfactant System”, ***Chapman Hall. London*** ,

[۵۸]. Falbe J. (1987) Surfactant in Consumer Products’, ***Springer-Verlag***, New York, 1987

[۵۹]. R. B. Steele, (2004) ***Several New surfactant***, Georgeville Quebec Canada

[۶۰]. E. H. Crookd, b. Fordycaend, F. Trebbi, (1963) Moliecular weight distribution of nonionic surfactants. surface and interfacial tensios of sormal distribution and Homogeneous p,t-octylphenoxyethoxyethaxols, ***J. Phys. Chem***, Vol 67, 1963-1994

[۶۱]. C. vidal, S. Menddez, R. Castillo, (1999) Electropolymerization of pyrrole and phenylenediamini over an organic conducting salt based amperometric sensor of increased selectivity for glucose determination, ***J. Anal. chim. Acta***, Vol 385, pp 203-211.

[۶۲] . T. E. Campbell1, A. J. Hodgson1, G. Wallace, (1999) Incorporation of Erythrocytes into Polypyrrole to Form the Basis of a Biosensor to Screen for Rhesus (D) Blood Groups and Rhesus (D) Antibodies, ***J. Electroanal***, Vol 11, pp 215-222.

[۶۳]. چالکش امیری م، (۱۳۸۷) ***مواد فعال سطحی به ضمیمهٔ کف و ضد کف***، انتشارات ارکان دانش چاپ اول فصل سوم.

[۶۴]. گلابی. م، (۱۳۸۷) ***مقدمه‌ای بر الکتروشیمی تجزیه اصول و کاربردها***، انتشارات ستوده، فصل هفتم..

[۶۵]. آر. گریف، آر پیت، ال. ام. پتر و دی، ***روش‌های دستگاهی در الکترو شیمی***، گروه الکتروشیمی دانشگاه ساوتمتن، موسوی. م.ف، گلابی. م، (۱۳۷۶) چاپ اول

[۶۶]. Bard. A. J. (1980) ***Electrochemical Methods***, Jhon Wiley & Sons Inc

[۶۷]. Rieger, P. H.; "***Electrochemistry",*** Prentice-Englewood Cliffs, NJ 1987.

[۶۸]. K. David, J. Gosser, (1993) ***Cyclic Voltametry simulation and analysis of reaction mechanism,*** Library of congress cataloging in publication data, Chapter 3.

[۶۹]. N. Sakmeche, S. Aeiyach, J. Aaron, M. Jouini, J. Lacroix, P. Lacaze (1999) Improvement of the Electrosynthesis and Physicochemical Properties of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) Using a Sodium Dodecyl Sulfate Micellar Aqueous Medium, ***J. Langmuir***, Vol 15, pp 2566-2574 .

[۷۰]. Y. Wena, J. Xu, H. He, B. Lu, Y. Li, B. Dong, (2009) Electrochemical polymerization of 3,4-ethylenedioxythiophene in aqueous micellar solution containing biocompatible amino acid-based surfactant, ***J. Electroanal Chem***, Vol 634, pp 49-58.

[۷۱]. گلابی. م، (۱۳۸۷) ***مقدمه‌ای بر الکتروشیمی تجزیه اصول و کاربردها***، انتشارات ستوده، فصل دهم

[۷۲]. گلابی. م، (۱۳۸۷) ***مقدمه‌ای بر الکتروشیمی تجزیه اصول و کاربردها***، انتشارات ستوده، فصل هشتم

Abstract

In this thesis, electropolymerization of Pyrrole has been studied in the presence of anionic surfactant (SDS) in aqueuos media. The rate of polymer grouth and its properties depended to electropolymerization conditions such as electrosynthesis techniques, substrates, electrolyes, monomer concentration and also the presence of material stabilizers.

Electrochemical study and morphology of polypyrrole film show that polymers obtained from poentiostatic technique have very well electroactivity and hemogenity than galvanostatic technique. cyclic voltammograms of polypyrrole on the Pt electrod, demonsterated a lower background current and the better symmetrical peaks comparing with Au and GC electrodes. Nitrate electrolyte had the best efficiency for electropolymerization.

The results show that the rate of electropolymerization increases in presence of SDS and then yields the electroactive, adhesive and unic polymer films. Also, we find that the optimized concenteration of monomer decreases in presence of SDS. Anodic peak and activation energy polymerization, approach to low quatities in presence of SDS.

Scaning electron microscopy images show that PPy films take a small size and extended surface particles with better diffusity wich affected by stabilizers. Models of polymer grouth is flowers-like in absence of SDS and it is string-like in SDS media.

Keyword: electropolymerization, cyclic voltametry, morphology, surfactant.

Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

Investigation of electropolymerisation of pyrrole in the presence sodium dodecyl sulfat in aqueous solution

Mojtaba Omidian

Supervisor:

Dr. H. Nikofard

Advisor:

Dr. Z. Kalantar

Feb - 2012