

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه گیلان

دانشکده شیمی

گروه شیمی تجزیه

عنوان :

اصلاح الکتروود با پلیمرهای هادی

دانشجو:

سمیه حاجی زاده لجبینی

استاد راهنما:

دکتر فاطمه مصدرا لامور

استاد مشاور:

دکتر منصور عرب چم جنگلی

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ماه ۱۳۹۱

تقدیم به:

پدر و مادر مهربان و همسر عزیزم

که گرمی نفس‌های پر از عشقشان به من توان زیستن می‌دهد و در
کنارشان معنای بودن را حس می‌کنم
و هرچه دارم مرهون دعای خیر آنهاست.

تقدیر و تشکر

حمد و سپاس پروردگار یکتا را که لطف و کرم بی‌کرانش اینجانب را نیز در بر گرفت تا به وسع توان خویش گامی کوچک در گستره علم و معرفت بردارم و میسر گشت تا از مزرعه دانش و تجربه بزرگان و نیک‌اندیشان خوشه‌چینی کرده باشم. شاکرم که به من فرصتی داد تا از محضر اساتید بزرگوار بهره گیرم و گامی هرچند کوچک در گستره بیکران علم و معرفت بردارم.

از خانم دکتر فاطمه مصدralامور ، استاد راهنمای فرهیخته و بزرگوارم، که اولین روشنی بخش و راهنمای این راه بودند و بدون رهنمودهای ارزنده ایشان، به پایان رساندن این تحقیق ممکن نبود ، کمال تشکر و سپاسگزاری را دارم. از استاد محترم جناب آقای دکتر عرب که زحمت مشاوره این پروژه را بر عهده داشتند، کمال تشکر را دارم. از اساتید بزرگوار جناب آقایان دکتر باقریان و دکتر گودرزی که زحمت داوری این پایان نامه را بر عهده داشتند، کمال تشکر و قدردانی را دارم. از تمام اساتیدی که در دوران تحصیل در مقطع کارشناسی و کارشناسی ارشد به نحوی افتخار شاگردی در محضرشان را داشتم کمال تشکر و قدردانی را دارم. از دوستان عزیزم خانم ها داستانی و الحسینی، که در مراحل انجام این تحقیق کمک و همراه بنده بودند نهایت سپاسگزاری را داشته و برای همه این عزیزان آرزوی سلامتی و سعادت می‌نمایم. از همسر فداکارم و خانواده بزرگوارم که همواره و در همه حال دعای خیرشان بدرقه راهم بوده و علی‌رغم مشکلات فراوان همیشه همراه و مشوق من بودند کمال تشکر و قدردانی را دارم.

تعهد نامه

اینجانب **سمیه حاجی زاده لجبینی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **شیمی تجزیه** دانشکده **شیمی** دانشگاه صنعتی

شاهرود نویسنده پایان نامه **اصلاح الکتروود با پلیمرهای هادی** تحت راهنمایی **دکتر فاطمه مصدراامور** متعهد می شوم :

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج ، کتاب ، برنامه های رایانه ای ، نرم افزار ها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد . این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود .
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی باشد.

چکیده

در این پایان نامه ارائه‌ی روش‌های مناسب برای اصلاح سطح الکتروود با پلیمر هادی پلی (۲-متوکسی آنیلین-۵-سولفونیک اسید) PMAS به منظور استفاده از خواص ویژه شیمیایی و الکتروشیمیایی آن در سطح الکتروود اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفته است. اصلاح الکتروود با PMAS به چهار روش ولتامتری چرخه‌ای، پتانسیل ثابت، فروبری و تبخیر قطره انجام شد و الکتروسنتز پلی آنیلین در سطح الکتروود اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. همچنین پارامترهای موثر بر لایه‌ی اصلاح در روش اصلاح الکتروود با تبخیر قطره به عنوان بهترین روش اصلاح الکتروود، از جمله غلظت محلول PMAS، حجم محلول PMAS و نحوه‌ی آماده سازی الکتروود بررسی شد. بررسی خواص پلی آنیلین تهیه شده در سطح الکتروود اصلاح شده توسط تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای و اسپکتروفتومتری UV-vis انجام شد. نتایج به دست آمده از ولتامتری چرخه‌ای و اسپکتروفتومتری UV-vis حضور PMAS در پلیمر و تشکیل فیلم PAn پایدار و الکتروفعال را تایید می‌کند. نتایج بررسی حداقل غلظت آنیلین قابل سنتز با الکتروود اصلاح شده با PMAS، نشان داد که حتی در غلظت‌های بسیار کم آنیلین (۴/۰ میلی مولار) فیلم پایداری از پلی آنیلین روی سطح الکتروود تشکیل می‌شود. همچنین فعالیت الکتروشیمیایی پلیمر در محلول بافر فسفاتی در بازه‌ی گسترده‌ای از pH بررسی شد و نتایج نشان داد که پلیمر فعالیت الکتروشیمیایی خود را در محلول خنثی از دست نمی‌دهد. فیلم پلی آنیلین تهیه شده در سطح الکتروود اصلاح شده به عنوان واسطه انتقال الکترون عمل نموده و قابلیت الکتروکاتالیز فرآیند اکسایش آسکوربیک اسید را دارد.

واژه‌های کلیدی: پلی آنیلین; پلی (۲-متوکسی آنیلین-۵-سولفونیک اسید); اصلاح الکتروود;

دوپنت; الکتروپلیمریزاسیون.

مقالات مستخرج از این پایان نامه که در همایش ها ارائه شده است :

● دهمین سمینار دو سالانه الکترو شیمی ایران، دانشگاه رازی کرمانشاه، تیر ماه ۱۳۹۱

● پانزدهمین کنفرانس شیمی فیزیک، دانشگاه تهران، شهریور ماه ۱۳۹۱

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- پلیمرهای رسانای جریان الکتریسیته..... ۲
- ۱-۱-۱- تاریخچه پلیمرهای رسانا..... ۳
- ۱-۱-۲- مکانیسم هدایت در پلیمرهای رسانا..... ۴
- ۲-۱- پلی آنیلین ۵
- ۱-۲-۱- سنتز پلی آنیلین..... ۶
- ۱-۲-۱-۱- پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی آنیلین..... ۶
- ۱-۲-۱-۲- پلیمریزاسیون شیمیایی..... ۷
- ۱-۲-۲-۱- مکانیسم پلیمری شدن آنیلین..... ۸
- ۱-۲-۲-۱-۱- مکانیسم تهیه پلی آنیلین به روش الکتروشیمیایی ۸
- ۱-۲-۲-۲-۱- مکانیسم تهیه پلی آنیلین به روش شیمیایی ۱۰
- ۱-۲-۳-۱- خواص پلی آنیلین..... ۱۲
- ۱-۳-۲-۱- تبدیل حالت‌های اکسایشی-کاهش‌ی پلی آنیلین و اثر pH..... ۱۲
- ۱-۳-۲-۲-۱- دوپه شدن و رسانایی..... ۱۶

۱۹.....	۱-۲-۳-۳- حلالیت و فرآیند پذیری.....
۲۱.....	۱-۳- پلی آنیلین سولفونه شده
۲۲.....	۱-۳-۱- پلی (۲-متوکسی آنیلین-۵-سولفونیک اسید)
۲۷.....	۱-۴- مروری بر کارهای انجام شده.....

فصل دوم: بخش تئوری

۳۵.....	۲-۱- تکنیک‌های مختلف الکتروشیمیایی.....
۳۵.....	۲-۱-۱- ولتامتری.....
۳۶.....	۲-۱-۱-۱- ولتامتری چرخه‌ای.....
۳۷.....	۲-۲- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی.....
۳۸.....	۲-۳- معرف‌های اصلاح کننده.....
۳۹.....	۲-۴- انواع لایه های پلیمری.....
۳۹.....	۲-۴-۱- پلیمرهای ردوکس.....
۴۰.....	۲-۴-۲- پلیمرهای هادی الکترونی.....
۴۰.....	۲-۴-۳- پلیمرهای تعویض یون.....
۴۰.....	۲-۴-۴- پلیمرهای کثوردینه کننده.....
۴۱.....	۲-۵- روشهای ترسیب پلیمر.....
۴۱.....	۲-۵-۱- پوشش با فروبری.....

۴۲.....	۲-۵-۲- تبخیر قطره
۴۲.....	۳-۵-۲- پوشش همراه با چرخش
۴۲.....	۴-۵-۲- ترسیب الکتروشیمیایی
۴۳.....	۵-۵-۲- الکتروپلیمریزاسیون
۴۳.....	۶-۲- کاربردهای تجزیه‌ای الکترودهای اصلاح شده
۴۳.....	۲-۶-۱- الکتروکاتالیز
۴۴.....	۲-۶-۲- پیش تغلیظ
۴۵.....	۲-۶-۳- نفوذ پذیری انتخابی
۴۶.....	۲-۶-۴- رها سازی الکتریکی
۴۷.....	۲-۶-۵- زیست حسگرهای الکتروشیمیایی

فصل سوم: بخش تجربی

۵۱.....	۳-۱- دستگاه‌های مورد استفاده
۵۳.....	۳-۲- مواد و محلول‌های مورد نیاز
۵۴.....	۳-۳- حلال
۵۵.....	۳-۴- سنتز الکتروشیمیایی پلی آنیلین
۵۵.....	۳-۴-۱- الکترو سنتز پلی آنیلین در حضور HCl
۵۸.....	۳-۴-۲- استفاده از پلی الکترو لیت پلی (۲-متوکسی آنیلین-۵-سولفونیک اسید) در سنتز پلی آنیلین
۵۸.....	۳-۴-۲-۱- الکترو سنتز پلی آنیلین در حضور PMAS

۶۰	۴-۳- اصلاح سطح الکتروود.....
۶۱	۳-۵-۱- اصلاح سطح الکتروود به روش ولتامتری چرخه‌ای.....
۶۵	۳-۵-۲- اصلاح سطح الکتروود به روش پتانسیل ثابت.....
۶۹	۳-۵-۳- اصلاح سطح الکتروود به روش فروبری.....
۷۰	۳-۵-۴- اصلاح سطح الکتروود به روش تبخیر قطره.....
۷۳	۳-۶- بررسی و ارزیابی روش‌های مختلف اصلاح سطح الکتروود.....
۷۴	۳-۷-۱- بهینه سازی پارامترهای موثر بر فیلم PMAS در روش اصلاح الکتروود با تبخیر قطره.....
۷۴	۳-۷-۱- بررسی اثر غلظت PMAS.....
۷۶	۳-۷-۲- بررسی اثر حجم قطره.....
۷۸	۳-۷-۳- بررسی پایداری الکتروود اصلاح شده.....
۸۰	۳-۸- روش کلی اصلاح الکتروود برای سنتز پلی آنیلین.....
۸۱	۳-۹- بررسی تکرارپذیری در اصلاح الکتروود و استفاده از آن در پلیمریزاسیون آنیلین.....
۸۲	۳-۱۰- بررسی حداقل غلظت لازم از آنیلین برای سنتز با الکتروود اصلاح شده.....
۸۴	۳-۱۱- بررسی خواص پلی آنیلین سنتز شده در سطح الکتروود اصلاح شده.....
۸۴	۳-۱۱-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی پلی آنیلین در سطح الکتروود اصلاح شده با PMAS.....
۸۸	۳-۱۱-۲- مطالعه طیف سنجی UV-vis فیلم پلیمر سنتز شده بر روی الکتروود اصلاح شده.....
۹۳	۳-۱۱-۲-۱- بررسی اثر اسید و باز بر طیف UV-vis فیلم PMAS-PAn.....
۹۵	۳-۱۱-۳- بررسی فعالیت الکترو شیمیایی پلیمر در pHهای مختلف.....
۱۰۶	۳-۱۲- بررسی کاربرد تجزیه‌ای الکتروود اصلاح شده برای فرآیند اکسایش آسکوربیک اسید.....
۱۱۰	۳-۱۳- نتیجه‌گیری.....

۱۱۱.....۳-۱۴- آینده نگری

۱۱۲.....منابع

فهرست شکل‌ها

عنوان.....	صفحه.....
شکل (۱-۱) پلیمرهای هادی الکترونی رایج.....	۲.....
شکل (۲-۱) حالت‌های اکسایشی مختلف پلی آنیلین در فرم بازی. $y=1$ (لکوامرالدین)، $y=0.5$ (امرالدین) و $y=0$ (پرنیگر آنیلین).....	۶.....
شکل (۳-۱) اکسیداسیون مونومر آنیلین.....	۹.....
شکل (۴-۱) کوپل شدن رادیکال کاتیون‌های آنیلین و تشکیل PADPA.....	۹.....
شکل (۵-۱) انتشار زنجیره پلی آنیلین.....	۱۰.....
شکل (۶-۱) اکسیداسیون و دوپه شدن پلی آنیلین.....	۱۰.....
شکل (۷-۱) انتشار زنجیره و کاهش نمک پرنیگر آنیلین به نمک امرالدین در طول پلیمریزاسیون شیمیایی آنیلین در محلول آبی HA.....	۱۱.....
شکل (۸-۱) واکنش‌های اکسایشی-کاهشی بین حالت‌های اکسیدی مختلف نمک پلی آنیلین در فرم پروتونه شده.....	۱۳.....
شکل (۹-۱) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای PAN در محلول الکتrolیت ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش پتانسیل ۵۰ mV/s.....	۱۴.....
شکل (۱۰-۱) زوج شدن اُرتو مونومرهای آنیلین و تشکیل واحد فنازین.....	۱۵.....
شکل (۱۱-۱) دوپه شدن توسط پروتون اسیدی.....	۱۷.....
شکل (۱۲-۱) ساختار هندسی پلی آنیلین در فرم امرالدین، (a) قبل از پروتونه شدن و (b) تا (d) بعد از پروتونه شدن پلی آنیلین: تشکیل (b) بای پلارون‌ها، (c) پلارون‌ها و (d) جداسازی پلارون‌ها برای تشکیل شبکه‌ی پلارون.....	۱۹.....
شکل (۱۳-۱) ساختار شیمیایی SPAN.....	۲۱.....

- شکل (۱-۱۴) پلیمریزاسیون MAS برای تشکیل PMAS..... ۲۳
- شکل (۱-۱۵) برهم‌کنش الکتروستاتیکی بین گروه‌های سولفونات آزاد PMAS با بار مثبت پلی‌الکترولیت PLL..... ۲۴
- شکل (۱-۱۶) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای PMAS با غلظت ۰/۳ میلی مولار در محلول الکترولیت ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش پتانسیل ۵۰ mV/s..... ۲۶
- شکل (۱-۱۷) واکنش‌های اکسایشی-کاهش‌ی بین حالت‌های مختلف PMAS..... ۲۶
- شکل (۲-۱) پروفیل‌های پتانسیل-زمان برای ولتامتری چرخه‌ای ۳۶
- شکل (۲-۲) ولتاموگرام چرخه‌ای برای فرآیند برگشت‌پذیر ۳۶
- شکل (۲-۳) سطوح پیش تغلیظ کننده بر پایه اتصال کووالانت لیگاند به بدنه یک پلیمر..... ۴۵
- شکل (۲-۴) کاربرد فیلم‌های پلیمری با بار منفی برای حذف مزاحمت‌های آنیونی..... ۴۶
- شکل (۲-۵) الگوی پیشنهادی برای رها سازی کنترل شده بطور الکتروشیمیایی یون‌های مخالف از الکتروده‌های اصلاح شده با فیلم پلیمری مبادله کننده یون الکتروفعال..... ۴۷
- شکل (۲-۶) شمایی از آنزیم تثبیت شده بر الکتروده اصلاح شده با پلیمر..... ۴۹
- شکل (۳-۱) شمای کلی یک سل الکتروشیمیایی برای سیستم سه الکترودی..... ۵۱
- شکل (۳-۲) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در محلول آبی 10^{-1} مولار آنیلین و ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای چرخه‌های ۱، ۲، ۴، ۶، ۹، ۱۱، ۱۳ و ۱۵..... ۵۶
- شکل (۳-۳) ولتاموگرام تهیه شده از فیلم پلی آنیلین بر سطح الکتروده کربن شیشه‌ای (GC-PAn) در محلول آبی ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای چرخه ۲..... ۵۷
- شکل (۳-۴) واکنش‌های اکسایشی-کاهش‌ی بین حالت‌های مختلف پلی آنیلین..... ۵۷
- شکل (۳-۵) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در محلول آبی 10^{-2} مولار آنیلین در حضور PMAS با غلظت ۰/۱۰ درصد (وزنی-حجمی) در محلول الکترولیت ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید در بازه ۱/۱-۰/۵- ولت با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای ۱۰ چرخه..... ۵۹

شکل (۳-۶) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در محلول آبی $10^{-2} \times 1/0$ مولار آنیلین در $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای 10 چرخه..... ۵۹

شکل (۳-۷) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول آبی PMAS با غلظت $5/0 \times 10^{-3} \text{ g/L}$ ، سرعت روبش پتانسیل 50 mV/s در محدوده پتانسیل بین $1/1 \text{ V}$ - $0/2 \text{ V}$ ۶۱

شکل (۳-۸) ولتاموگرام چرخه‌ای GC-PMAS (تهیه شده به روش CV) در محلول آبی $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای 15 چرخه..... ۶۲

شکل (۳-۹) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در محلول آبی $10^{-2} \times 1/0$ مولار آنیلین در محلول الکترولیت $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید در بازه $1/1 - 0/2 \text{ V}$ ولت با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای 15 چرخه بر سطح الف) الکترود کربن شیشه‌ای عریان ب) الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با PMAS به روش ولتامتری چرخه‌ای ۶۴

شکل (۳-۱۰) پلیمریزاسیون آنیلین در سطح الکترود اصلاح شده با PMAS..... ۶۵

شکل (۳-۱۱) ولتاموگرام چرخه‌ای GC-PMAS (تهیه شده به روش اعمال پتانسیل ثابت) در محلول آبی $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای 15 چرخه..... ۶۶

شکل (۳-۱۲) بررسی اثر میزان پتانسیل اعمالی بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود $0/30 \text{ V}$) در چرخه 15 پلیمریزاسیون آنیلین..... ۶۷

شکل (۳-۱۳) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در محلول آبی $10^{-2} \times 1/0$ مولار آنیلین در محلول الکترولیت $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید در بازه $1/1 - 0/2 \text{ V}$ ولت با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای 15 چرخه بر سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با PMAS به روش اعمال پتانسیل ثابت..... ۶۸

شکل (۳-۱۴) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در محلول آبی $10^{-2} \times 1/0$ مولار آنیلین در محلول الکترولیت $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید در بازه $1/1 - 0/2 \text{ V}$ ولت با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای 15 چرخه بر سطح الف) الکترود کربن شیشه‌ای عریان، ب) الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با PMAS به روش فروبری..... ۷۰

شکل (۳-۱۵) ولتاموگرام چرخه‌ای GC-PMAS (تهیه شده به روش تبخیر قطره) در محلول آبی $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای 15 چرخه..... ۷۱

شکل (۳-۱۶) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای پلی آنیلین در محلول $10^{-2} \times 1/0$ مولار آنیلین و $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید در سرعت روبش 50 mV/s برای ۱۵ چرخه در سطح الف) الکتروکربن شیشه‌ای، ب) الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با PMAS به روش تبخیر قطره..... ۷۲

شکل (۳-۱۷) بررسی اثر غلظت PMAS (در روش اصلاح الکتروکربن با تبخیر قطره) بر جریان آندی مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود $0/30$ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین..... ۷۶

شکل (۳-۱۸) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای پلی آنیلین در محلول $10^{-2} \times 1/0$ مولار آنیلین و $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mV/s برای چرخه ۱۵ بر سطح الکتروکربن اصلاح شده با غلظت‌های متفاوت (a) $10^{-3} \times 1/0$ ، (b) $5/0 \times 10^{-3}$ ، (c) $1/0 \times 10^{-2}$ ، (d) $1/5 \times 10^{-2}$ ، (e) $2/0 \times 10^{-2}$ PMAS..... ۷۶

شکل (۳-۱۹) ولتاموگرام تهیه شده از GC-PMAS در محلول آبی $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای ۱۵ چرخه..... ۷۹

شکل (۳-۲۰) بررسی اثر ولتاموگرام‌های زمینه‌ای بر الکتروکربن اصلاح شده (در روش اصلاح الکتروکربن با تبخیر قطره) بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود $0/3$ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین..... ۸۰

شکل (۳-۲۱) الف) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در سطح الکتروکربن اصلاح شده در محلول آبی 10^{-3} $4/0 \times 10^{-2}$ مولار آنیلین برای ۳۰ چرخه (ب) ولتاموگرام فیلم پلیمر حاصل در محلول $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای چرخه ۲..... ۸۳

شکل (۳-۲۲) ولتاموگرام چرخه‌ای GC-PMAS (تهیه شده به روش تبخیر قطره) در محلول آبی $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای چرخه چهارم..... ۸۵

شکل (۳-۲۳) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در محلول $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید در سرعت روبش 50 mV/s از فیلم پلی آنیلین تهیه شده در سطح الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده با الف) ۱ میکرولیتر از $10^{-2} \times 2/0$ گرم بر میلی‌لیتر محلول PMAS/DMSO به روش تبخیر قطره ب) $5/0 \times 10^{-3}$ گرم بر میلی‌لیتر محلول آبی PMAS به روش ولتامتری چرخه‌ای ج) $5/0 \times 10^{-3}$ گرم بر میلی‌لیتر محلول آبی PMAS به روش اعمال پتانسیل ثابت د) $5/0 \times 10^{-3}$ گرم بر میلی‌لیتر محلول آبی PMAS به روش فروبری..... ۸۶

شکل (۳-۲۴) طیف UV-vis فیلم نمک ام‌الدین پلی آنیلین در صورت‌بندی ماریچی فشرده..... ۸۸

شکل (۳-۲۵) طیف UV-vis-NIR کامپوزیت PAn/PMAS..... ۸۹

شکل (۳-۲۶) طیف جذبی UV-vis-NIR فیلم PMAS بر روی شیشه..... ۹۰

شکل (۳-۲۷) طیف جذبی UV-vis (الف) فیلم PMAS، (ب) فیلم PMAS-PAn و (ج) فیلم PAn در سطح شیشه پوشیده شده با FTO..... ۹۲

شکل (۳-۲۸) دوپه شدن توسط پروتون اسیدی..... ۹۳

شکل (۳-۲۹) طیف UV-vis فیلم پلی آنیلین در حالت امرالدین بازی، در صورت بندی مارپیچی فشرده..... ۹۳

شکل (۳-۳۰) طیف جذبی UV-vis فیلم PMAS-PAn بعد از شستشو با (الف) ۰/۲۰ مولار NaOH و (ب) ۱/۰ مولار HCl..... ۹۵

شکل (۳-۳۱) ولتاموگرامهای چرخه ای GC-PAn (چرخه ی ۲)، در هیدروکلریک اسید با غلظت (A) ۱/۰ مولار، (B) ۰/۱ مولار و در بافر فسفاتی با pHهای (C) ۲/۰، (D) ۳/۰، (E) ۴/۰، (F) ۵/۰، (G) ۶/۰ و (H) ۷/۰، سرعت روبش پتانسیل ۵۰ mV/s. PAn به روش CV در محلول $۵/۰ \times ۱۰^{-۲}$ مولار آنیلین به تعدا ۱۵ چرخه تهیه شد..... ۹۷

شکل (۳-۳۲) ولتاموگرامهای چرخه ای GC-PMAS (چرخه ی ۲)، در هیدروکلریک اسید با غلظت (A) ۱/۰ مولار، (B) ۰/۱ مولار و در بافر فسفاتی با pHهای (C) ۲/۰ و (D) ۷/۰، سرعت روبش پتانسیل ۵۰ mV/s. فیلم PMAS با تبخیر ۱ میکرولیتر از محلول PMAS/DMSO با غلظت $۲/۰ \times ۱۰^{-۲}$ گرم بر میلی لیتر در سطح GC (به مدت ۳۰ دقیقه در دمای $۶۰/۰^{\circ}\text{C}$) تهیه شد..... ۹۹

شکل (۳-۳۳) ولتاموگرام چرخه ای GC-PMAS در (A) بافر فسفاتی با pH=۷/۰ و (B) بعد از قرار دادن مجدد در هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار برای چرخه دوم..... ۱۰۰

شکل (۳-۳۴) ولتاموگرامهای چرخه ای پلی آنیلین در سطح الکتروود اصلاح شده (GC-PMAS-PAn) (چرخه ی ۲)، در هیدروکلریک اسید با غلظت (A) ۱/۰ مولار، (B) ۰/۱ مولار و در بافر فسفاتی با pHهای (C) ۲/۰، (D) ۳/۰، (E) ۴/۰، (F) ۵/۰، (G) ۶/۰، (H) ۷/۰ و (I) ۴/۰ تا ۷/۰، سرعت روبش پتانسیل ۵۰ mV/s. PMAS-PAn به روش CV در محلول $۱/۰ \times ۱۰^{-۲}$ مولار آنیلین به تعدا ۱۵ چرخه تهیه شد..... ۱۰۱

شکل (۳-۳۵) ولتاموگرام چرخه ای مربوط به (الف) GC-PAn و (ب) GC-PMAS-PAn در (A) بافر فسفاتی با pH=۷/۰ و (B) بعد از قرار دادن مجدد در هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار، برای چرخه دوم..... ۱۰۴

شکل (۳-۳۶) ولتاموگرام چرخه ای GC-PMAS-PAn در محلول بافر فسفاتی با pH=۷/۰، برای چرخه های ۱۹/۰ تا ۳۳/۰ با سرعت روبش پتانسیل ۵۰ mVs^{-1} ۱۰۵

شکل (۳-۳۷) ولتاموگرام چرخه‌ای GC-PMAS-PAn در محلول بافر فسفاتی با $\text{pH}=7/0$ ، در روز (الف) اول و (ب) سوم..... 105

شکل (۳-۳۸) ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود GC-PMAS-PAn (الف) در غیاب AA و (ب) در حضور 10 میلی‌مولار AA، الکتروود GC (ج) در غیاب AA و (د) در حضور 10 میلی‌مولار AA، محلول الکتروولیت: بافر فسفاتی با $\text{pH}=3/0$ ، برای چرخه‌ی ۲ با سرعت 50mv/s 107

شکل (۳-۳۹) چرخه‌ی کاتالیزوری آسکوربیک اسید در سطح الکتروود اصلاح شده..... 108

شکل (۳-۴۰) ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود GC-PMAS-PAn (الف) در غیاب AA برای چرخه‌ی ۱۸ و (ب) در حضور 10 میلی‌مولار AA برای چرخه‌ی ۲، الکتروود GC (ج) در غیاب AA برای چرخه‌ی ۲ و (د) در حضور 10 میلی‌مولار AA برای چرخه‌ی ۲، سرعت روبش 50mv/s ، محلول الکتروولیت: بافر فسفاتی با $\text{pH}=7/0$ 109

فهرست جدول‌ها

عنوان.....	صفحه
جدول (۱-۳) مواد شیمیایی مورد استفاده	۵۴
جدول (۲-۳) بررسی اثر زمان اعمال پتانسیل (در روش اصلاح الکتروود با پتانسیل ثابت ۰/۷ ولت) بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین.....	۶۶
جدول (۳-۳) بررسی اثر میزان پتانسیل اعمالی به مدت ۱۲۰ ثانیه (در روش اصلاح الکتروود با پتانسیل ثابت) بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین.....	۶۷
جدول (۴-۳) بررسی اثر روش‌های مختلف اصلاح سطح الکتروود بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین.....	۷۴
جدول (۵-۳) بررسی اثر غلظت PMAS (در روش اصلاح الکتروود با تبخیر قطره) بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین.....	۷۵
جدول (۶-۳) بررسی اثر حجم قطره (در روش اصلاح الکتروود با تبخیر قطره) بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین.....	۷۷
جدول (۷-۳) بررسی اثر ولتاموگرام‌های زمینه‌ای بر الکتروود اصلاح شده (در روش اصلاح الکتروود با تبخیر قطره) بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین.....	۸۰
جدول (۸-۳) شرایط بهینه برای اصلاح سطح الکتروود با PMAS	۸۱
جدول (۹-۳) بررسی حداقل غلظت آنیلین (در روش اصلاح الکتروود با تبخیر قطره) بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین.....	۸۲

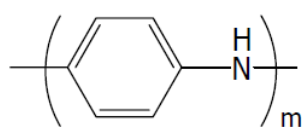
فصل اول

مقدمه

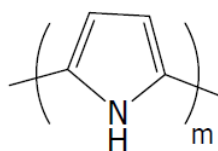
۱-۱- پلیمرهای رسانای جریان الکتریسیته

پلیمرهای رسانا، پلیمرهایی هستند که به طور ذاتی رسانای الکتریسیته هستند. این پلیمرها^۱ (ICPs) دارای سیستم پیوندهای دوگانه مزدوج می‌باشند. همپوشانی اوربیتال‌های P_z اتم‌های کربن متوالی، الکترون‌های غیر مستقر در طول زنجیره پلیمری ایجاد می‌کند که باعث تحرک بار در طول زنجیره پلیمری می‌شود. پلیمرهای رسانا به دلیل داشتن الکترون‌های غیر مستقر دارای ویژگی‌های الکترونی غیر معمول، نظیر هدایت الکتریکی زیاد، کم بودن انرژی انتقالات نوری، کم بودن پتانسیل یونش و الکترون دوستی زیاد می‌باشند [۱].

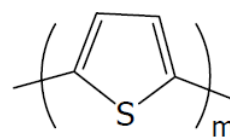
پلیمرهای رسانا (مانند پلی پیرول، پلی تیوفن و پلی آنیلین) (شکل ۱-۱) به دلیل توانایی آن‌ها در تعویض برگشت‌پذیر بین حالت رسانایی با بار مثبت و حالت خنثی (اصولاً عایق) و ورود و خروج گونه‌های آنیونی در حین اکسایش و کاهش، بطور قابل ملاحظه‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند [۲].



polyaniline



polypyrrole



polythiophene

شکل (۱-۱) پلیمرهای هادی الکترونی رایج [۳]

میزان رسانایی الکتریکی پلیمرهای هادی که از ساختار الکترونی پیکره پلیمری خود یعنی (جابه‌جایی الکترون با مشارکت الکترون‌های π غیرمتمرکز) نشأت می‌گیرد، می‌تواند با پتانسیل اعمال شده، pH و عوامل محیطی دیگر تغییر کند [۱]. میزان رسانایی پلیمر تابع تعداد حاملین بار بوجود

^۱ Inherently conducting polymer

آمده (الکترون‌ها یا حفرات) در زنجیره پلیمری (که با غلظت دوپنت^۱ در پلیمر تعیین می‌شود) و میزان تحرک حامل در پلیمر است [۲]. دوپه شدن^۲ در پلیمرهای رسانا، فرآیند اکسایشی-کاهشی است که در طی آن پلیمر از حالت عایق به حالت رسانا تبدیل می‌شود.

خاصیت منحصر به فرد فیزیکی و شیمیایی پلیمرهای هادی، تغییر شدید و قابل کنترل هدایت الکتریکی، کاربردهای الکتروشیمیایی گوناگونی را برای آنها رقم می‌زند. از جمله این کاربردها می‌توان به باتری‌های قابل شارژ، پیل‌های سوختی، حفاظت از خوردگی، سل‌های خورشیدی، غشای تبادل یون در سل‌های سوختی، دیودها، خازن‌ها، حسگرهای شیمیایی، سیستم‌های رها سازی دارو و حسگرهای زیستی اشاره نمود. پلیمرهای هادی همچنین می‌توانند به عنوان اعصاب مصنوعی عمل نموده و به انتقال سیگنال‌های الکتریکی کوچک در بدن کمک کنند [۳ و ۱].

۱-۱-۱- تاریخچه پلیمرهای رسانا

یکی از مشخصات اصلی که اکثر پلیمرها را در زمان پیدایش از فلزات متمایز می‌ساخت، ناتوانی آنها در انتقال جریان الکتریکی است و تصور عمومی این بود که مواد پلاستیکی و قابلیت رسانایی الکتریکی، دو مقوله‌ی انحصاری متقابل بودند. در بیست سال اخیر، گروه جدیدی از پلیمرهای آلی کشف شدند که مشخصاً از رسانایی الکتریکی قابل ملاحظه‌ای برخوردار هستند. پلی استیلن برای اولین بار در اواخر سال ۱۹۵۰ در آزمایشگاه ناتا به طور مستقیم از پلیمری شدن مونومر گاز استیلن به دست آمد [۳]. شیراکاوا^۳، مک دیارمید^۴ و هیگر^۵، در سال ۱۹۷۷ با تحقیقات مشترک بر روی پلیمر به

^۱ Dopant

^۲ Doping

^۳ Shirakawa

^۴ Mac Diarmid

^۵ Heeger

دست آمده توانستند با عمل دوپه کردن، برای اولین بار رسانایی الکتریکی پلی استیلن را تقریباً ۱۰ برابر حالت معمولی پلیمر افزایش دهند [۴].

بعد از مشاهده‌ی اثر دوپه کردن در پلی استیلن، از ۱۹۷۷ به بعد توجه بسیاری از مؤسسات تحقیقاتی و مراکز علمی به این نوع پلیمرها معطوف و پیشرفت‌های بسزایی حاصل شد. در سال ۱۹۷۹ با مشاهده‌ی افزایش رسانایی الکتریکی پلی پارافنیلین در اثر دوپه شدن، جهش بزرگی در زمینه پلیمرهای رسانا به وجود آمد. این اکتشاف که همراه با پژوهش گسترده‌ای در زمینه-ی پلیمرهای هادی بود، سرانجام با اعطای جایزه نوبل ۲۰۰۰ در شیمی به نویسندگان این کار بزرگ «کشف و توسعه پلیمرهای هادی» به اوج خود رسید [۳].

۱-۲- مکانیسم هدایت در پلیمرهای رسانا

الکتریسیته به وسیله حرکت الکترون‌ها جریان پیدا می‌کند. برای اینکه ماده‌ای بتواند حامل جریان الکتریسیته باشد باید تعدادی الکترون آزاد داشته باشد. در جامداتی که شبکه گسترده‌ای از پیوندهای اتمی دارند، الکترون‌ها در درون و بین حالت‌های انرژی مجزا و مشخص که نوارهای انرژی نامیده می‌شوند، حرکت می‌کنند. هر نوار انرژی ظرفیت معینی برای الکترون‌ها دارد و از طرفی خالی نیز می‌تواند، باشد. الکترون‌ها برای اشغال یک نوار معین باید دارای انرژی مشخصی باشند به طوری که یک الکترون برای انتقال از یک نوار دیگر با انرژی بالاتر، به انرژی اولیه نیاز دارد. برای حرکت الکترون وجود نوازی که به طور کامل اشغال نشده باشد، ضروری است و همچنین نوارهای خالی یا کاملاً پر نمی‌توانند حامل الکتریسیته باشند. فلزات از این لحاظ رسانا هستند که در آنها نوارهای انرژی به طور کامل پر نشده است. بر طبق تئوری نوار، بالاترین نوار اشغال شده نوار ظرفیت، و نوار بعدی که نوار رسانایی نامیده می‌شود. در عایق‌ها یک شکاف انرژی بزرگ این دو نوار ظرفیت و رسانایی را از هم جدا می‌کند. این شکاف در نیمه رسانا تا اندازه‌ای کوچکتر است و تنها با دادن انرژی به وسیله یک

منبع گرمایی یا نوری، الکترون‌ها می‌توانند از این شکاف انرژی عبور کنند. پلیمرهای معمولی یا پلیمرهایی که هر اتم کربن با چهار الکترون ظرفیت در پیوندهای کووالانسی درگیر است، عایق هستند، ولی در پلیمرهایی که آرایش مزدوج دارند، وجود رسانایی الکتریکی چندان هم دور از انتظار نیست. به عنوان مثال در پلی استیلن که ساده‌ترین پلیمر مزدوج است، سیستم π مزدوج از همپوشانی اوربیتال های P_z بوجود می‌آید و الکترون‌های π تنها در طول زنجیر پلیمر نامستقر بوده و به این علت از نظر ساختمان الکترونی شبه فلز می‌باشند [۵].

۱-۲- پلی آنیلین

پلی آنیلین^۱ (PAN) در سال ۱۹۳۴ با نام آنیلین سیاه کشف شد. این پلیمر به دلیل خواص منحصر به فرد الکتریکی، شیمیایی و مکانیکی بیشتر از پلیمرهای دیگر مورد بررسی قرار گرفته است. تحقیقات در زمینه‌ی پلی آنیلین و مشتقات آن همچنان ادامه یافت به‌طوری که تعداد زیادی مقاله در زمینه‌ی سنتز، فرآیندپذیری^۲، خواص، تئوری و کاربردهای پلی آنیلین منتشر گردید [۶-۱۶]. برخلاف پلی پیرول و پلی تیوفن، پلی آنیلین می‌تواند سه حالت اکسایشی متفاوت داشته باشد (شکل ۱-۲) [۱۷]. لکوامرالدین^۳ با $y=1$ ، حالت کاملاً کاهش یافته است و دارای واحد تکرار شونده، شامل دو حلقه-ی بنزنوئید^۴ می‌باشد. پرنیگر آنیلین^۵ حالت کاملاً اکسیدی ($y=0$) با واحد تکرار شونده، شامل یک حلقه‌ی بنزنوئید و یک حلقه‌ی کوئینوئید^۶ (دارای پیوندهای ایمینی) است. پلی آنیلین در فرم امرالدین

¹ Poly Aniline

² Processing

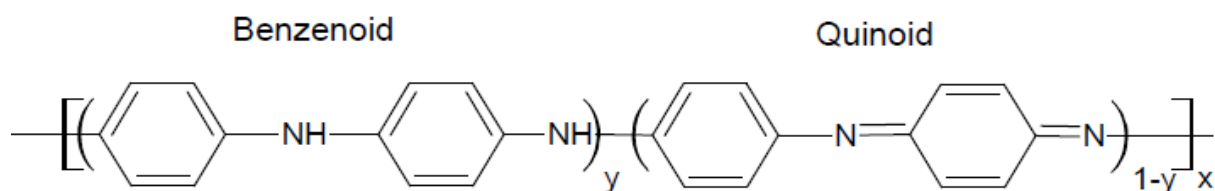
³ Leucoemeraldine

⁴ Benzenoid

⁵ Pernigraniline

⁶ Quinoid

بازی^۱ (EB) $y=0/5$ می‌باشد. امرالدین بازی به دلیل پایداری بالا در دمای اتاق، نسبت به فرم‌های دیگر پلی آنیلین بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرد. در مقابل، فرم لکوامرالدین به راحتی اکسید شده و پرنیگر آنیلین به راحتی تجزیه می‌شود.



شکل (۲-۱) حالت‌های اکسایشی مختلف پلی آنیلین در فرم بازی. $y=1$ (لکوامرالدین)، $y=0/5$ (امرالدین) و $y=0$ پرنیگر آنیلین) [۳]

۱-۲-۱- سنتز پلی آنیلین

پلی آنیلین به روش پلیمریزاسیون شیمیایی یا الکتروشیمیایی مونومرهای آنیلین در محیط اسیدی تهیه می‌شود. روش‌های دیگری نیز برای تهیه پلی آنیلین استفاده می‌شود که می‌توان به پلیمریزاسیون از طریق فتوشیمیایی و پلیمریزاسیون با کاتالیزور آنزیم اشاره نمود [۱۷ و ۱۸].

۱-۲-۱-۱- پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی آنیلین

در روش‌های الکتروشیمیایی، پلیمریزاسیون از طریق اعمال یک جریان ثابت، یک پتانسیل ثابت و یا روش ولتامتری چرخه‌ای^۲ (CV) در محلولی از آنیلین انجام می‌شود [۳]. متداولترین این روش‌ها، روش

^۱ Emeraldine base

^۲ Cyclic Voltammtry

ولتاژمتری چرخه‌ای می‌باشد [۱۹] که در این روش محدوده‌ی روبش پتانسیل بین -0.20 ولت تا 1.0 ولت نسبت به $Ag/AgCl$ می‌باشد. سرعت روبش پتانسیل بین $10-100\text{ mVs}^{-1}$ اختیار می‌شود [۳]. الکتروسنتر پلی آنیلین غالباً در شرایط اسیدی قوی با pH کمتر از 2.0 انجام می‌شود. الکترولیت استفاده شده معمولاً یک اسید (HA) است که pH به حد کافی پائین، برای حلالیت مونومرهای آنیلین و نیز دوپنت A^- ، برای ایجاد پلیمر در حالت رسانای نمک امرالدین^۱ (ES) را فراهم می‌کند [۳]. دوپنت عاملی با بار مخالف است که به درون شبکه‌ی پلیمر (جهت خنثی شدن بار پلیمر) نفوذ کرده و باعث تغییر خواص الکتریکی یا نوری پلیمر می‌شود. آنیون اسید قوی عموماً به عنوان دوپنت برای پلی آنیلین استفاده می‌شوند. ماهیت آنیون اثر مهمی روی ساختار، رسانایی، مشخصه‌یابی روبش‌های متوالی و سرعت واکنش اکسیداسیون پلی آنیلین دارد. آنیون‌های F^- ، ClO_4^- ، NO_3^- ، Cl^- ، HSO_4^- و پلی الکترولیت‌ها در محیط اسیدی به عنوان دوپنت برای پلی آنیلین استفاده می‌شوند [۳ و ۱۹]. اکسیداسیون آندی آنیلین معمولاً در سطح الکترودهای کربن شیشه‌ای، پلاتین، طلا و سطح الکترودهای شفاف نوری نظیر شیشه پوشش یافته با ایندیم-قلع اکسید^۲ (ITO) انجام می‌شود [۳] ولی از بین آن‌ها استفاده از الکترودهای کربن شیشه‌ای رایج‌تر است. غلظت آنیلین برای پلیمریزاسیون، نیز در اکثر موارد $10^{-1} \times 1.0$ مولار استفاده شده است [۱۹ و ۲۱].

۱-۲-۲- پلیمریزاسیون شیمیایی

پلیمریزاسیون شیمیایی نسبت به پلیمریزاسیون الکترو شیمیایی آنیلین، دارای مزایایی از قبیل ساده بودن روش و توانایی تولید مقدار زیادی از پودر پلی آنیلین است [۳]. پلیمریزاسیون شیمیایی آنیلین تحت شرایط اسیدی در حضور اکسید کننده شیمیایی انجام می‌شود. اکسیدکننده‌های شیمیایی بسیار متنوعی توسط محققین استفاده شده است که از آن جمله می‌توان پتاسیم دی کرومات، آمونیوم پر سولفات، آهن

^۱ Emeraldine salt

^۲ Indium-tin oxide

کلرید، آب اکسیژنه، سریم سولفات و سریم نترات، پتاسیم یدات را نام برد. در این روش عمدتاً از آمونیوم پرسولفات استفاده می‌شود و نسبت استوکیومتری آن به آنیلین را کمتر از ۱/۲ به کار می‌گیرند [۳]. بعد از اختلاط آنیلین با اکسید کننده‌ی شیمیایی، سرعت سنتز پلیمر حاصل بستگی به دما، غلظت، نوع حلال و همچنین اسید دارد. در طی انجام آزمایش، محلول به تدریج رنگی شده و یک رسوب سیاه رنگی ظاهر می‌گردد. رنگی شدن حلال احتمالاً به دلیل تشکیل الیگومر محلول می‌باشد. پلیمر سنتز شده به روش‌های فوق را به طریق فیلتراسیون جدا نموده و رسوب را می‌شویند و سپس مناسب با عملیات بعدی، آن را در یک حلال مناسب حل می‌کنند.

۱-۲-۲- مکانیسم پلیمری شدن آنیلین

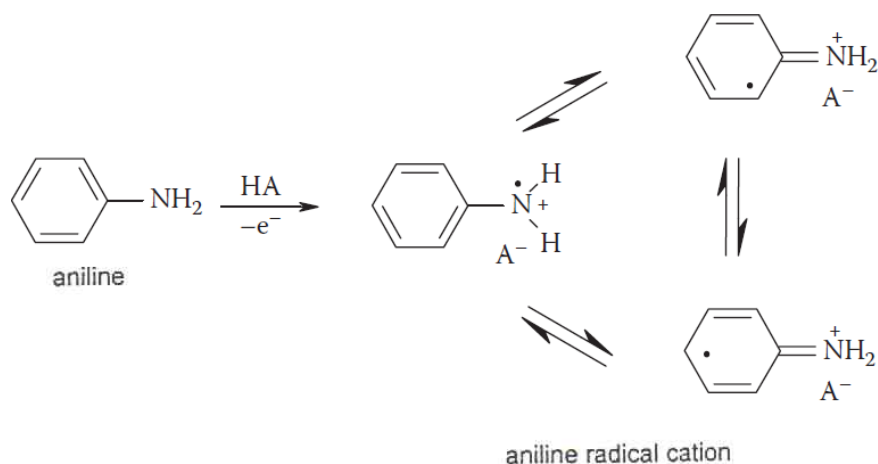
هر دو روش تهیه پلی آنیلین به روش شیمیایی و الکتروشیمیایی آنیلین شامل چندین مرحله است که در قسمت‌های بعدی به آنها اشاره می‌شود.

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

مکانیسم پیشنهادی برای الکتروپلیمریزاسیون آنیلین، از نوع $E(CE)n^1$ می‌باشد [۳] و شامل چهار مرحله است:

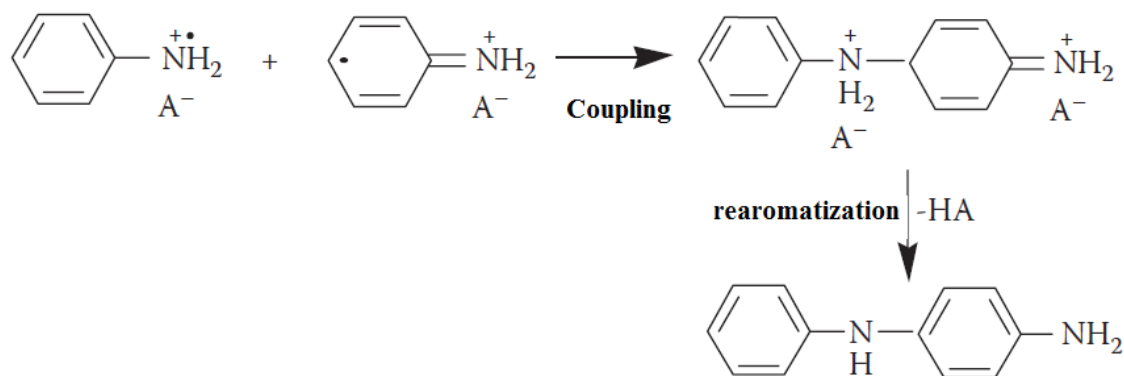
مرحله ۱: اولین مرحله در اکسیداسیون آنیلین که مرحله‌ی تعیین کننده‌ای در پلیمر شدن نیز می‌باشد، تشکیل کاتیون-رادیکال است که دارای فرم رزونانسی است [۳].

¹ Electrochemical (chemical electrochemical)n



شکل (۳-۱) اکسیداسیون مونومر آنیلین [۳۳]

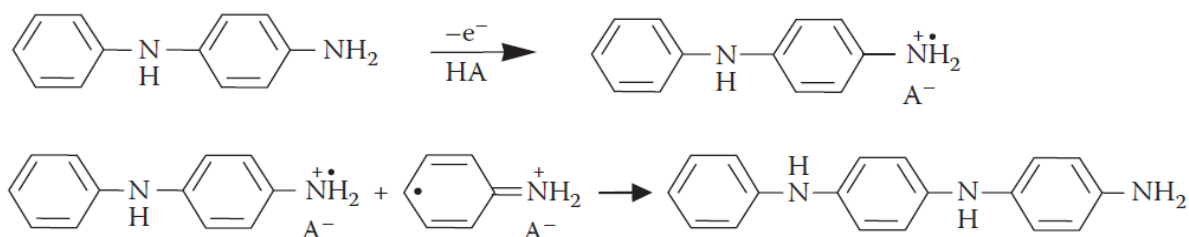
مرحله ۲: زوج شدن رادیکال-کاتیون‌های آنیلین، منجر به تشکیل دimer دی کاتیون می‌شود. زوج شدن رادیکال-کاتیون‌ها عمدتاً به صورت سربه دم یا زوج شدن از موقعیت پارا انجام می‌شود. سپس دimer دی کاتیون به حالت آروماتیک خود برگشته و به یک ماده‌ی واسطه‌ی پارا-آمینودی فنیل آمین^۱ (PADPA) تبدیل می‌شود [۳]. وجود PADPA با اسپکتروسکوپی IR اثبات شده است [۲۰] و مکانیسم تشکیل PADPA به صورت زیر است [۳]:



شکل (۴-۱) کوپل شدن رادیکال کاتیون‌های آنیلین و تشکیل PADPA [۳]

^۱ P-aminodiphenylamine

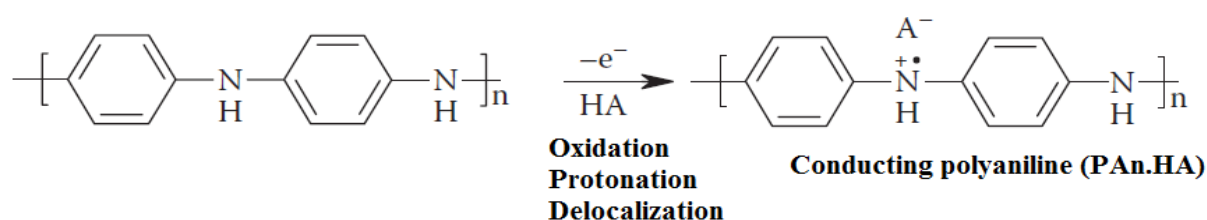
مرحله ۳: دایمر تشکیل شده همراه با مونومر آنیلین در سطح الکتروکد اکسید شده و سپس انتشار زنجیره توسط زوج شدن دایمر رادیکال-کاتیون (از موقعیت اتم نیتروژن) با رادیکال-کاتیون آنیلین در موقعیت پارا رخ می‌دهد [۳].



Coupling and rearomatization

شکل (۵-۱) انتشار زنجیره پلی آنیلین [۳]

مرحله ۴: اکسید شدن پلیمر رشد یافته به رادیکال-کاتیون و دوپه شدن توسط اسید (HA) موجود در محلول، تا به حالت PAn/HA به دست بیاید [۳].

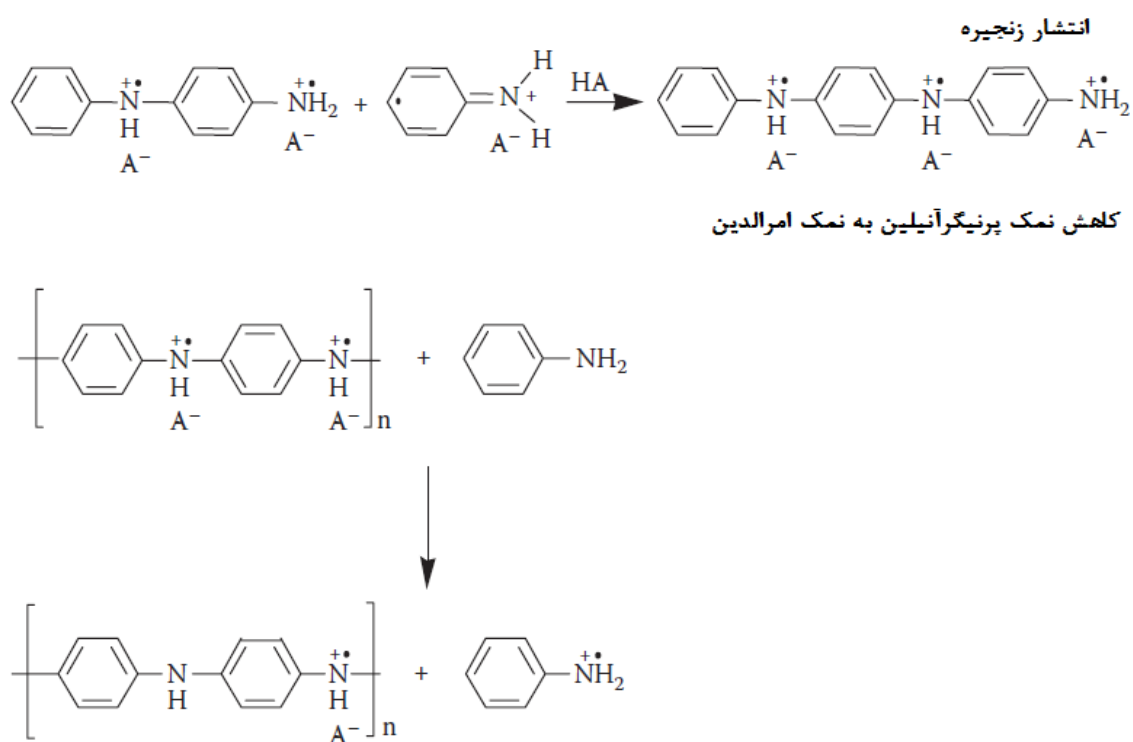


شکل (۶-۱) اکسیداسیون و دوپه شدن پلی آنیلین [۳]

۱-۲-۲-۲- مکانیسم تهیه پلی آنیلین به روش شیمیایی

مکانیسم تهیه پلی آنیلین به روش شیمیایی، در مراحل اولیه، همچون مکانیسم تهیه پلیمر به روش الکتروشیمیایی (قسمت ۱-۲-۲-۱) است. به این صورت که، در مرحله اول اکسیداسیون مونومر و در مرحله دوم زوج شدن رادیکال-کاتیون‌ها، برگشت به حالت آروماتیک و تشکیل حد

واسط PADPA صورت می‌گیرد. ولی محصول اولیه در مرحله ی ۳ در روش پلیمریزاسیون شیمیایی با روش قبلی متفاوت است. در این مرحله، اکسیداسیون PADPA به دی رادیکال دی کاتیون و تشکیل پلی آنیلین در حالت کاملاً اکسیدی نمک پرنیگرآنیلین^۱ (PS) رخ می‌دهد [۳]. زمانی که تمام مواد اکسید کننده مصرف می‌شود، آنیلین باقیمانده در محلول، نمک پرنیگرآنیلین را به نمک امرالدین پلی آنیلین (محصول نهایی) کاهش می‌دهد (شکل ۷-۱) [۳].



شکل (۷-۱) انتشار زنجیره و کاهش نمک پرنیگر آنیلین به نمک امرالدین در طول پلیمریزاسیون شیمیایی آنیلین در محلول آبی HA [۳]

¹ Pernigraniline salt

۱-۲-۳- خواص پلی آنیلین

از خواص پلی آنیلین به موارد زیر اشاره می‌شود و خواص نوری در فصل ۴ مورد بحث قرار خواهد گرفت.

۱-۲-۳-۱ تبدیل حالت‌های اکسایشی-کاهش‌ی پلی آنیلین و اثر pH

پلی آنیلین دارای حالت‌های متنوع ساختاری است؛ که ساختارهای پلیمر از لحاظ درجه‌ی اکسیداسیون و درجه‌ی پروتونه شدن اتم‌های نیتروژن گروه ایمینی، متفاوت هستند [۱۹]. حالت‌های اکسایشی پلی آنیلین در دو فرم پروتونه نشده (بازی^۱ (B)) و پروتونه شده (نمک^۲ (S)) می‌تواند وجود داشته باشد. سه حالت اکسایشی پلیمر در فرم پروتونه شده شامل LS^۳، ES و PS بوده و همچنین سه حالت اکسایشی پلیمر در فرم پروتونه نشده شامل LB^۴، EB و PB^۵ می‌باشد [۱۹].

بین سه حالت اکسیدی پلی آنیلین در فرم پروتونه شده، دو فرآیند اکسایشی-کاهش‌ی^۶ متمایز وجود دارد (شکل ۸-۱). این فرآیندهای اکسایشی-کاهش‌ی با استفاده از ولتاموگرام چرخه‌ای، به راحتی مشاهده می‌شود (شکل ۹-۱). اغلب فرم رسانای PAn یا فرم نمک امراالدین پلی آنیلین، در پتانسیل‌های بین ۰/۲ ولت تا ۰/۶ ولت نسبت به Ag/AgCl تشکیل می‌شود. در پتانسیل‌های کمتر مثبت، فرم کاملاً دوپه نشده (لکو امراالدین) که نارسا، است ایجاد می‌شود. همچنین فرم کاملاً اکسید شده (پرنیگر آنیلین) در پتانسیل‌های بالاتر تشکیل می‌شود [۳].

^۱ Basic

^۲ Salt

^۳ Leucoemeraldine salt

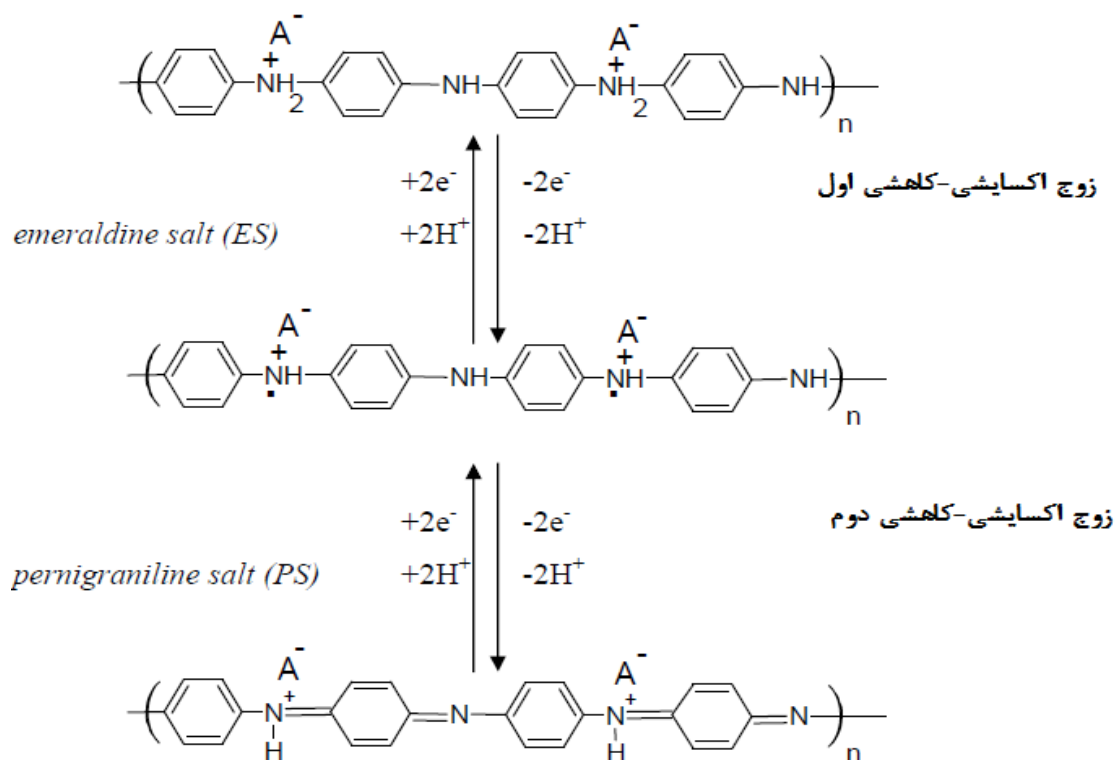
^۴ Leucoemeraldine base

^۵ Pernigraniline base

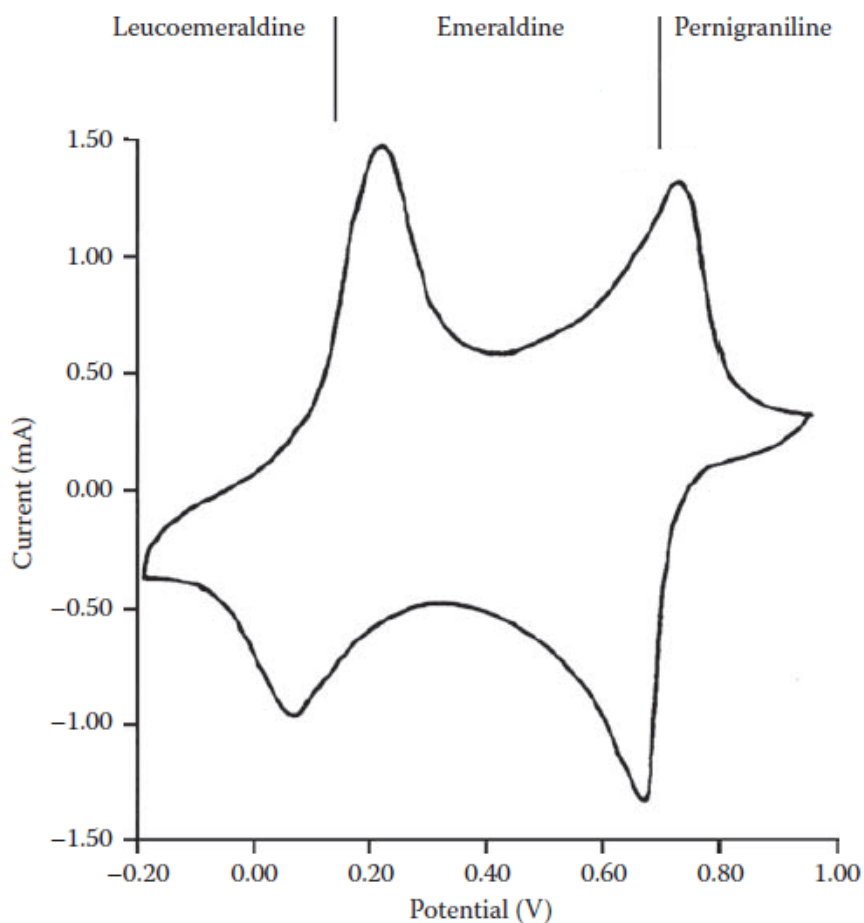
^۶ Red-Ox

پلی آنیلین، تنها در فرم نمک امرالدین، رسانای الکتریسیته است. اتم‌های نیتروژن آمین و ایمین در فرم امرالدین بازی پلی آنیلین، در معرض اسید قوی پروتونه شده و به نمک امرالدین تبدیل می‌شود و بنابراین، پلی آنیلین به تغییرات pH حساس است. پلی آنیلین در مقادیر pH کمتر از ۴/۰ الکتروفعال است. در مقادیر بیشتر pH، پلی آنیلین فعالیت الکتروشیمیایی خود را به طور کامل از دست می‌دهد، زیرا نمک امرالدین، که تنها فرم رسانای پلی آنیلین است، نمی‌تواند تشکیل شود (شکل ۱-۱۱ که در قسمت بعدی اشاره خواهد شد) [۳].

leucoemeraldine salt (LS)



شکل (۸-۱) واکنش‌های اکسایشی-کاهشی بین حالت‌های اکسیدی مختلف پلی آنیلین در فرم پروتونه شده [۳]



شکل (۹-۱) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای PAN در محلول الکترولیت ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش پتانسیل ۵۰ mV/s [۳]

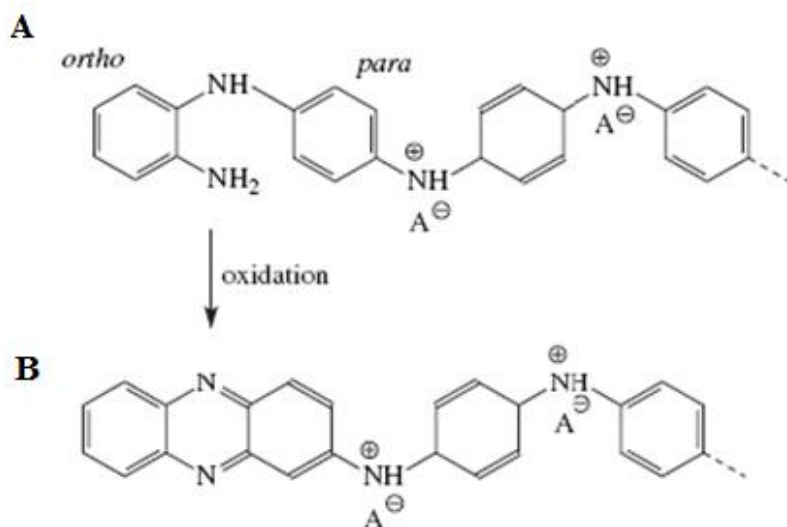
اگر PAN در معرض پتانسیل‌های بیشتر از پتانسیل پیک اکسیدی دوم قرار بگیرد، زوج اکسایشی-کاهش‌ی سومی ظاهر می‌شود. منشا زوج اکسایشی-کاهش‌ی سوم ممکن است ناشی از فرآیند اکسایشی-کاهش‌ی محصولات تجزیه‌ای PAN (کوئینون^۱ و هیدروکوئینون^۲) که در پتانسیل‌های بالا رخ می‌دهد، باشد [۳] و یا ممکن است ناشی از نقص‌های ساختاری فنازین^۳ شکل باشد. ساختارهای فنازین از زوج شدن اُرتو مونومرهای آنیلین و متعاقباً اکسایش و ایجاد حلقه درون مولکولی تشکیل

^۱ Quinone

^۲ Hydroquinone

^۳ Phenazine

می‌شوند (شکل ۱-۱۰). این ساختارهای غیر معمول، غیر محلول و دارای رسانایی الکتریکی کمی هستند [۱۹].



شکل (۱-۱۰) زوج شدن اُرتو مونومرهای آنیلین و تشکیل واحد فنازین [۲۱]

پلی آنیلین رفتار اکسایشی-کاهش‌ی مشابهی در هر دو محلول آبی و غیر آبی نشان می‌دهد، اما در حلال‌های آلی، پیک اکسیدی دوم به علت از دست دادن پروتون غیر برگشت پذیر می‌شود [۳]. از آنجایی که تبدیل حالت‌های اکسایشی-کاهش‌ی پلی آنیلین به میزان پرتونه شدن محیط بستگی دارد، پتانسیل پیک‌ها با تغییر pH جابه‌جا می‌شود. در شکل (۱-۹) ولتاموگرام چرخه‌ای PAN در pH=۰/۰ نشان داده شده است. پتانسیل پیک اکسیدی دوم با افزایش pH به سمت پتانسیل‌های کمتر جابه‌جا می‌شود. سرعت تبدیل حالت‌های اکسایشی-کاهش‌ی با تغییر pH، به الکترولیت استفاده شده (با یون‌های کوچک‌تر، تغییر حالت‌های اکسایشی-کاهش‌ی سریع‌تر است) و حلال به کار برده شده بستگی دارد [۳].

زمانی که از پلی الکترولیت‌ها به عنوان دوپنت برای PAn استفاده می‌شود، تبدیل از حالت رسانا به غیر رسانا در pHهای بسیار بالا رخ می‌دهد و PAn در حضور دوپنت پلی الکترولیت می‌تواند در $pH=7/0$ الکترود فعال باقی بماند.

۱-۲-۳-۲- دوپه شدن و رسانایی

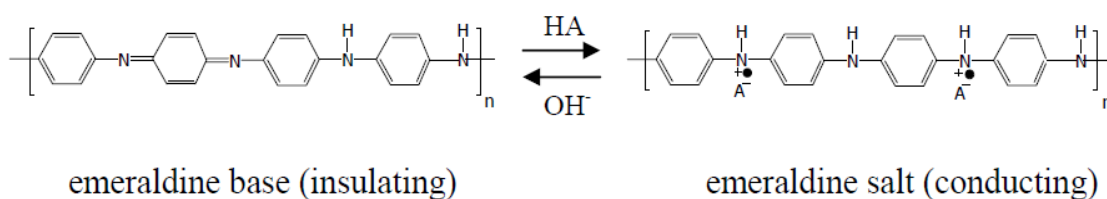
دوپه شدن در پلیمرهای رسانا، فرآیند اکسایشی-کاهش‌ی است که در طی آن پلیمر از حالت عایق به حالت رسانا تبدیل می‌شود.

اکسایش پلیمر را دوپه شدن نوع P و کاهش آن را دوپه شدن نوع n می‌گویند. روش مرسوم دوپه شدن از نوع P (اکسایش) پلیمر آلی، شامل از دست دادن الکترون توسط مواد اکسید کننده یا تحمیل جریان‌های خارجی می‌باشد. پلیمرها در اثر اکسید شدن دارای حفره‌های مثبت در طول سطوح زنجیره مزدوج شده و با دوپه شدن پلیمر توسط آنیون، بار مثبت توسط بار منفی دوپه کننده خنثی می‌گردد و پلیمر از لحاظ الکتریکی خنثی می‌شود.

وقتی پلیمر دوپنت خود را از دست می‌دهد، از فرم رسانا به فرم عایق در می‌آید. این فرآیند همراه با خارج شدن آنیون از زنجیره‌ی پلیمری است، ولی در مورد دوپنت‌های بزرگی مانند پلی الکترولیت‌ها، آنیون در کنار پلیمر باقی می‌ماند. در پلیمرهای رسانا دوپه شدن و از دست دادن دوپنت، فرآیندی برگشت پذیر است.

رسانایی الکتریکی پلی آنیلین، بر خلاف دیگر پلیمرهای رسانا، به حالت اکسایشی (تغییر در تعداد الکترون‌ها) و نیز به میزان پروتونه شدن (تغییر در تعداد پروتون‌ها) آن وابسته بوده و از بین حالت‌های اکسیدی متفاوت پلی آنیلین، تنها نمک امرالدین پلی آنیلین رسانا است. زمانی که پلی آنیلین در حالت امرالدین بازی، پروتونه شود، حامل‌های بار در پلیمر ایجاد گردیده و به پلی آنیلین در حالت نمک امرالدین؛ که رسانا است تبدیل می‌شود. به عبارت دیگر دوپه شدن از نوع P، با افزایش

پروتون به پلیمر رسانا، نیز صورت می‌گیرد. این نوع دوپه شدن، در واقع یک واکنش ساده‌ی اسید-باز بوده که در آن اکسایش یا کاهش انجام نمی‌گیرد و اصطلاحاً دوپه شدن توسط پروتون اسیدی^۱ نامیده می‌شود (شکل ۱-۱۱). دوپه شدن توسط پروتون اسیدی، پلی آنیلین را نسبت به پلیمرهای رسانای دیگر، متمایز می‌کند [۲۱].



شکل (۱-۱۱) دوپه شدن توسط پروتون اسیدی [۲۱]

رسانا شدن پلی آنیلین به وسیله‌ی انتقالات دو مرحله‌ای توضیح داده می‌شود. پلی آنیلین در حالت امرالدین بازی (شکل ۱-۱۲، الف)، به تعداد مساوی محل‌های آمین (-NH-) و ایمین (=N-) در زنجیره‌ی پلیمری‌اش دارد. اضافه شدن دو پروتون به محل‌های ایمین موجود در دو سمت حلقه‌ی کوئینوئید، منجر به تشکیل دی کاتیون^۲ بدون اسپین می‌شود (شکل ۱-۱۲، ب). مرحله‌ی اول، شامل یک واکنش اکسایش-کاهش درونی است و دو پلارون پارا مغناطیس پایدارتر ایجاد می‌شود (شکل ۱-۱۲، ج). در مرحله‌ی دوم، جدا شدن دو پلارون به دلیل دافعه‌ی الکتروستاتیک و تشکیل یک شبکه‌ی پلارون در نمک امرالدین پلی آنیلین صورت می‌گیرد (شکل ۱-۱۲، د).

در پلیمرهای مزدوج خنثی یا پلیمرهای مزدوج بدون دوپنت، دو نوع اوربیتال مولکولی پیوندی^۳ π و ضدپیوندی^۴ π^* تشکیل نوارهای ظرفیت^۵ (VB) و رسانش^۶ (CB) (با شکاف انرژی^۷ (EG)) را می‌-

¹ Protonic acid doping

² Bi-Polaron

³ Bonding

⁴ Antibonding

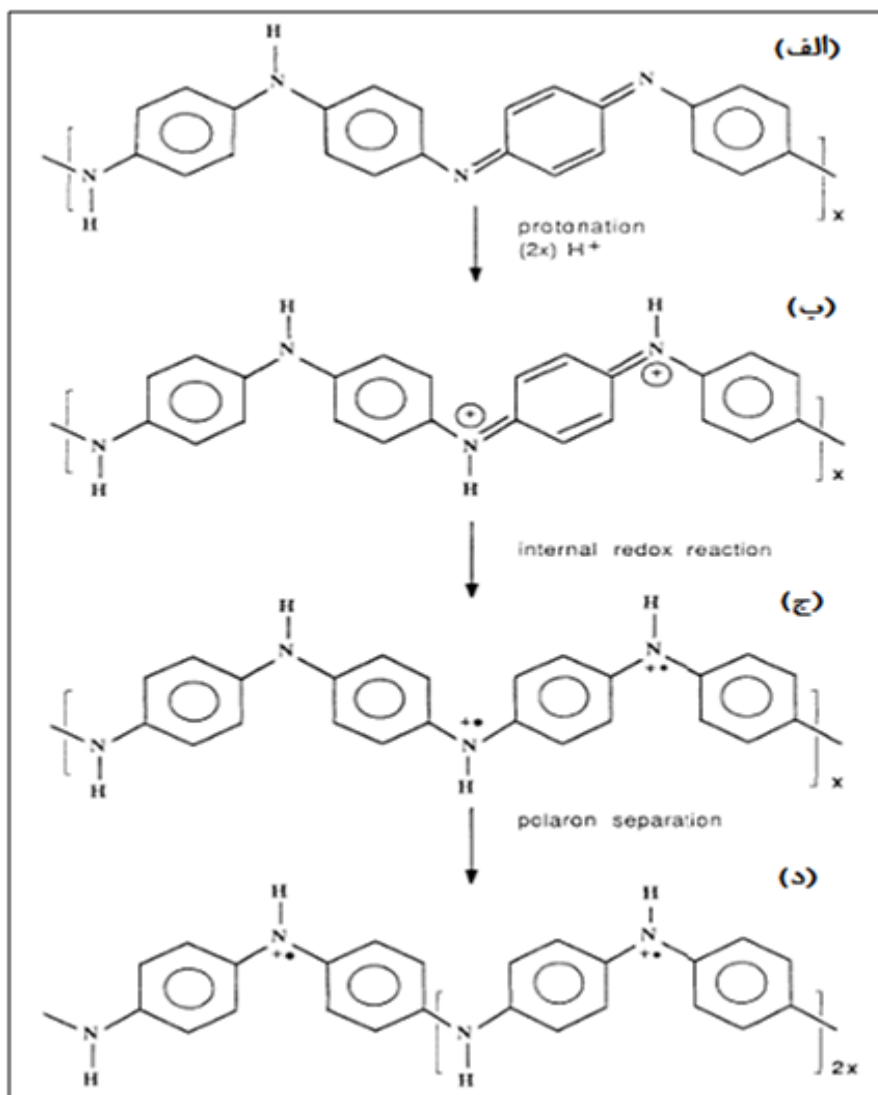
⁵ Valance Band

⁶ Conduction Band

⁷ Energy Gap

دهند. در پلیمرهای مزدوج، خارج شدن یک الکترون از اوربیتال، به پدید آمدن یک رادیکال-کاتیون یا پلارون^۱ می‌انجامد. اکسایش بیشتر، منجر به تشکیل پلارون‌های دیگر یا ایجاد دی کاتیون می‌شود. این پلارون‌ها و دی کاتیون‌ها، حامل‌های بار در پلیمرهای رسانا هستند که با اعمال الکتریکی در طول زنجیره پلیمر حرکت نموده و مسئول رسانایی در پلیمرهای رسانا می‌باشند. میزان رسانایی پلیمر تابع تعداد حاملین بار بوجود آمده در زنجیره پلیمری و میزان تحرک حامل در پلیمر است [۲۱].

^۱ Polaron



شکل (۱۲-۱) ساختار هندسی پلی آنیلین در فرم امرالدین، (الف) قبل از پروتونه شدن و (ب) تا (د) بعد از پروتونه شدن پلی آنیلین: تشکیل (ب) دی کاتیون، (ج) پلارون ها و (د) جداسازی پلارون ها برای تشکیل شبکه‌ی پلارون [۲۱]

۱-۲-۳-۳- حلالت و فرآیند پذیری

نمک امرالدین پلی آنیلین در اکثر حلال‌های آلی رایج و محلول‌های آبی غیر قابل حل بوده و در سولفوریک اسید غلیظ حل می‌شود. زمانی که پلی آنیلین در حالت نمک امرالدین، پروتون خود را از دست می‌دهد و تبدیل به پلی آنیلین در حالت امرالدین بازی می‌شود، می‌تواند در تعدادی از حلال‌های

آلی، از قبیل ۱-متیل-۲-پیرولیدینون^۱ (NMP)، دی متیل فرمامید^۲ (DMF)، دی متیل سولفوکسید^۳ (DMSO)، کلروفرم، تتراهیدروفوران^۴ (THF) حل شود [۲۱].

فرآیندپذیری یک موضوع مهم در سنتز و کاربرد پلیمرهای هادی است. غیر محلول بودن پلی آنیلین در اکثر حلالهای معمولی و آب با عث محدودیت در آنها، از نظر خواص مکانیکی و قابلیت شکل دهی و قالب گیری شده و در نهایت فرآیندپذیری و کاربرد این پلیمرها را مشکل می سازد. حلالهایی هم که قادرند این پلیمر را حل نمایند اکثراً حلال هایی می باشند که مخدر اعصاب، سرطانزا و آتش گیر می باشند. حمل و نقل، کارکردن و در نهایت زدایش این حلال ها از طبیعت بدون اینکه به محیط زیست آسیبی برسانند، یک فرآیند پرهزینه و مشکل و در بعضی مواقع غیر ممکن می باشد. از این جهت، تعدادی روش با هدف بهبود قابلیت حلالیت و فرآیندپذیری پلی آنیلین ارائه شده است. روش هایی از قبیل جایگزینی گروه های استخلافی مانند گروه های آلکیل و آلکوکسی روی حلقه های بنزن مونومر (آنیلین) برای افزایش حلالیت پلیمر حاصل در حلال های آلی [۲۲-۲۴] و یا جایگزینی گروه های سولفونیک بر روی حلقه های بنزن پلی آنیلین به منظور تهیه پلی آنیلین قابل حل در آب [۲۵]، سنتز پلی آنیلین در ابعاد نانو [۲۶ و ۲۷]، تهیه ی کامپوزیت پلی آنیلین [۲۸]، استفاده از دوپنت مناسب [۲۹]، عامل دار کردن و اصلاح شیمیایی پلی آنیلین [۳۰-۳۳] به وفور مورد مطالعه قرار گرفته اند.

^۱ N-Methyl-Pyrrolidinone

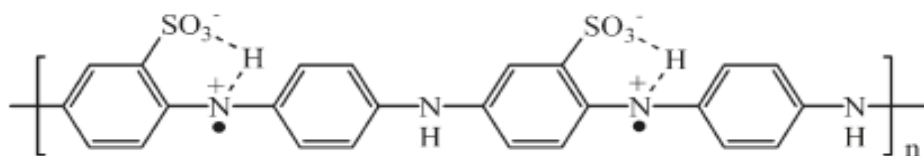
^۲ Dimethyl formamide

^۳ Dimethyl Sulfoxide

^۴ Tetrahydrofuran

۱-۳- پلی آنیلین سولفونه شده

وارد کردن گروه‌های سولفونیک اسید به پلی آنیلین (یا مستقیماً روی حلقه‌های آنیلین یا در زنجیره‌های جانبی پلیمر) روش مفیدی برای افزایش حلالیت پلی آنیلین در آب می‌باشد. پلی آنیلین سولفونه شده^۱ (SPAN) اولین گزارش از مشتقات پلی آنیلین رسانای محلول در آب است. سنتز SPAN از طریق واکنش بخار سولفونیک اسید با پلی آنیلین در حالت امرالدین بازی (EB) یا لکوامرالدین بازی (LB) صورت گرفته و به ترتیب ۵۰ یا ۷۵ درصد از حلقه‌های آنیلین موجود در زنجیره پلی آنیلین، دارای گروه سولفونیک اسید می‌شوند. SPAN به شکل رسانای نمک امرالدین است که در آن استخلاف‌های سولفونیک اسید، ساختارهای خود دپه شده^۲ شش عضوی با نیتروژن-های رادیکال کاتیونی در طول زنجیره‌ی پلیمری ایجاد می‌کند (گروه‌های سولفونیک اسید به عنوان دوپنت برای پلی آنیلین عمل می‌کنند). در شکل (۱-۱۳) SPAN با میزان سولفونه شده‌ی ۵۰ درصد نشان داده شده است.



شکل (۱-۱۳) ساختار شیمیایی SPAN [۳۴]

SPAN رسانایی الکتریکی خوبی (۰/۰۲-۱/۰ S/cm در دمای اتاق) دارد و طیف الکترونی و خصوصیات اکسایشی-کاهش‌ی آن، مشابه با نمک امرالدین پلی آنیلین است. در حالی که پلی آنیلین بدون استخلاف در ۰/۴ pH عایق می‌باشد [۳۴]، SPAN در محیط قلیایی، به راحتی دوپنت خود را

^۱ sulfonated polyaniline

^۲ Self-doped

از دست نداده و به فرم امرالدین بازی عایق تبدیل نمی‌شود و در $pH=0/0-14/0$ رسانا باقی می‌ماند. این امر یک مزیت مهم، در مواردی که پلیمر در محیط‌های بسیار قلیایی قرار می‌گیرد را نشان می‌دهد [۲۱].

سولفونه کردن پلی آنیلین به دو روش صورت می‌گیرد. (۱) از طریق افزایش گروه سولفونیک بر زنجیره‌ی پلی آنیلین [۲۵] یا (۲) از طریق ورود گروه سولفونات بر مونومر آنیلین [۳۵ و ۳۶] انجام می‌شود.

ورود گروه سولفونات بر مونومر آنیلین تاثیر فزاینده‌ای بر پلیمریزاسیون دارد. خاصیت الکترون کشندگی قوی گروه سولفونات دانسیته‌ی الکترونی روی گروه آمینو را کمتر می‌سازد و بدست آوردن پلیمر سولفونه شده با وزن مولکولی بالا و هدایت بالا را مشکل می‌سازد. به منظور حل این مشکل علاوه بر گروه سولفونات، استخلاف الکترون دهنده مانند گروه متوکسی بر روی حلقه آنیلین نیز نشانده شد. با پلیمریزاسیون ۲-متوکسی آنیلین-۵-سولفونیک اسید (MAS) که در آن بر روی حلقه آنیلین علاوه بر گروه سولفونات، گروه الکترون دهنده‌ی متوکسی قرار دارد پلی (۲-متوکسی آنیلین-۵-سولفونیک اسید)^۱ (PMAS) به دست آمد. بررسی‌های اخیر بر روی پلی آنیلین کاملاً سولفونه شده، PMAS، متمرکز بوده است [۲۱] که در ادامه به آن پرداخته می‌شود.

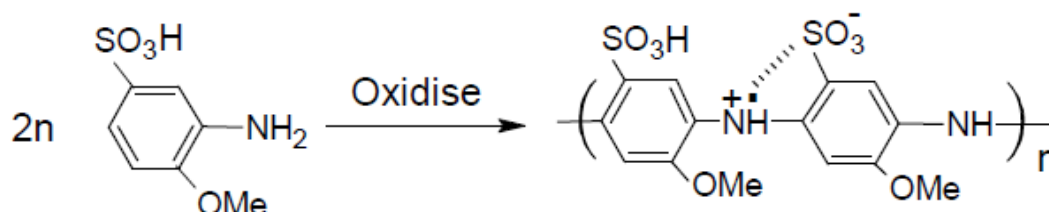
۱-۳-۱- پلی (۲-متوکسی آنیلین-۵-سولفونیک اسید)

PMAS در حالت نمک امرالدین (ES) از اکسیداسیون شیمیایی [۳۷] یا الکتروشیمیایی [۳۸] و [۳۹] مونومر ۲-متوکسی آنیلین-۵-سولفونیک اسید (MAS) به دست می‌آید (شکل ۱-۱۴).

^۱ Poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid)

سنتز PMAS غالباً در شرایط اسیدی با $\text{pH}=4/0$ انجام می‌شود زیرا pH پائین، برای حلالیت مونومرهای MAS لازم است. شرایط بهینه برای سنتز PMAS شامل غلظت $0/47$ مولار مونومر، دمای محیط پلیمریزاسیون کمتر از 10 درجه‌ی سانتی گراد و حضور نسبت مولی مساوی از اکسید کننده و مونومر با مخلوط کردن سریع اکسید کننده و مونومر در $\text{pH}=4/0$ می‌باشد [۲۱].

بعد از سنتز PMAS، خالص کردن و جداسازی محصول معمولاً با استفاده از غشای کیسه‌ی دیالیز^۱ انجام می‌شود، که این روش باعث حذف جزء پلیمری با وزن مولکولی کم (جزء الیگومری) نمی‌شود. در سال 2005 ، روش جدیدی برای جداسازی (فیلتراسیون) PMAS با عبور محلول با فشار از غشایی که توانایی جداسازی اجزاء با وزن مولکولی متفاوت را دارد^۲ ارائه شد [۴۰]. این امر منجر به جداسازی دو جزء PMAS با وزن مولکولی بالا که رسانا می‌باشد و الیگومرهای نارسانا با وزن مولکولی پائین شد.



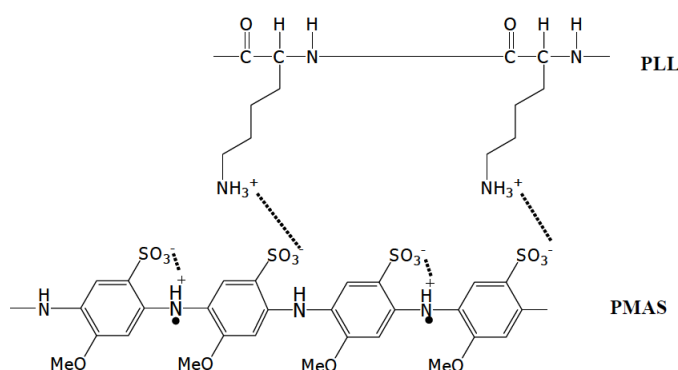
شکل (۱۴-۱) پلیمریزاسیون MAS برای تشکیل PMAS [۲۱]

¹ Tubing

² Tangential flow dialysis

خواص PMAS

حلالیت PMAS در آب برابر با ۳۰ درصد وزنی-حجمی می‌باشد. پلی آنیلین خود دوپه شده (PMAS)، دو گروه سولفونات در واحدهای تکرار شونده‌ی دیمری دارد. یکی از این گروه‌های سولفونات با نیتروژن‌های رادیکال کاتیونی در طول زنجیره‌ی پلیمری برهم‌کنش الکتروستاتیکی ایجاد نموده و به عنوان دوپنت برای پلی آنیلین عمل می‌کند (شکل ۱-۱۴). گروه سولفونات دیگر، آزاد است و می‌تواند برهم‌کنش الکتروستاتیکی با کاتیونهایی مانند H^+ ، Na^+ و NH_4^+ [۴۱] یا مولکولهای درشت با بار مثبت و پلی الکترولیت‌ها (آمین‌ها، آمینواسیدها، پروتئین‌ها و آنزیم‌ها) مانند فنیل اتیل آمین [۴۲]، پلی-ال-لایزین^۱ (PLL) [۱۹]، پلی (۴-وینیل پیریدین) [۴۳] و پلی (آمیدو آمین) داشته باشد [۴۴]. شکل (۱-۱۵)، برهم‌کنش الکتروستاتیکی بین گروه‌های سولفونات آزاد PMAS با بار مثبت پلی الکترولیت PLL را نشان می‌دهد [۱۹].



شکل (۱-۱۵) برهم‌کنش الکتروستاتیکی بین گروه‌های سولفونات آزاد PMAS با بار مثبت پلی الکترولیت PLL [۱۹]

PMAS به عنوان دوپنت مولکولی برای پلی آنیلینی که از پیش تهیه شده، عمل می‌کند [۲۸] و [۲۹]. PMAS و به عنوان دوپنت مولکولی، در طی سنتز پلی پیرول به روش الکتروشیمیایی استفاده

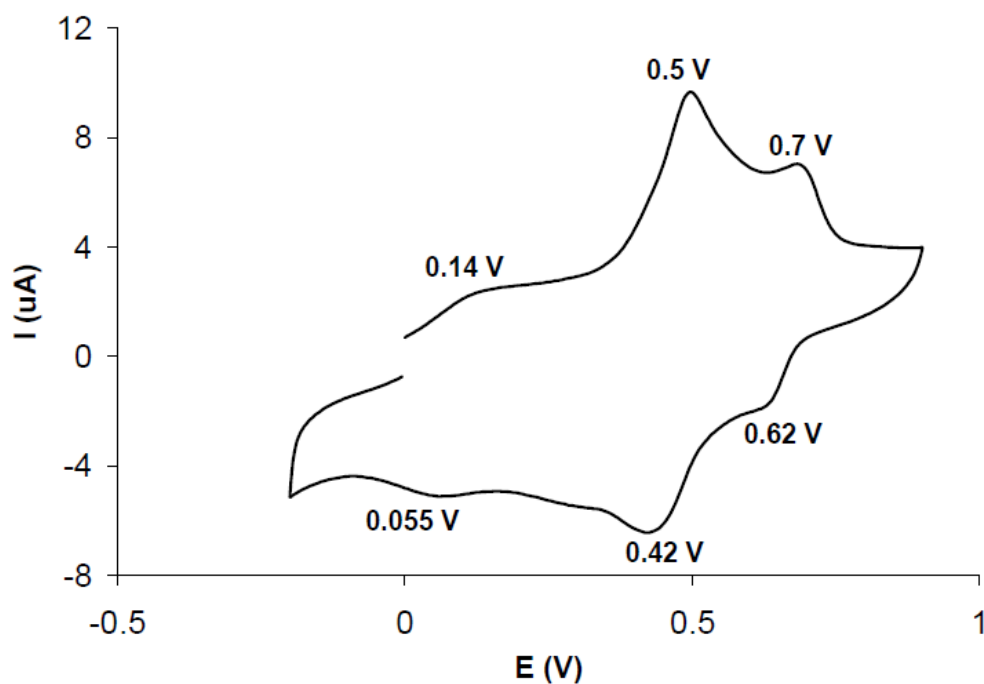
^۱ Poly-L-lysine

می‌شود [۴۵]. علاوه بر این چون PMAS یک پلی الکترولیت رسانا است به عنوان عایق وارد مواد نمی‌شود [۲۱].

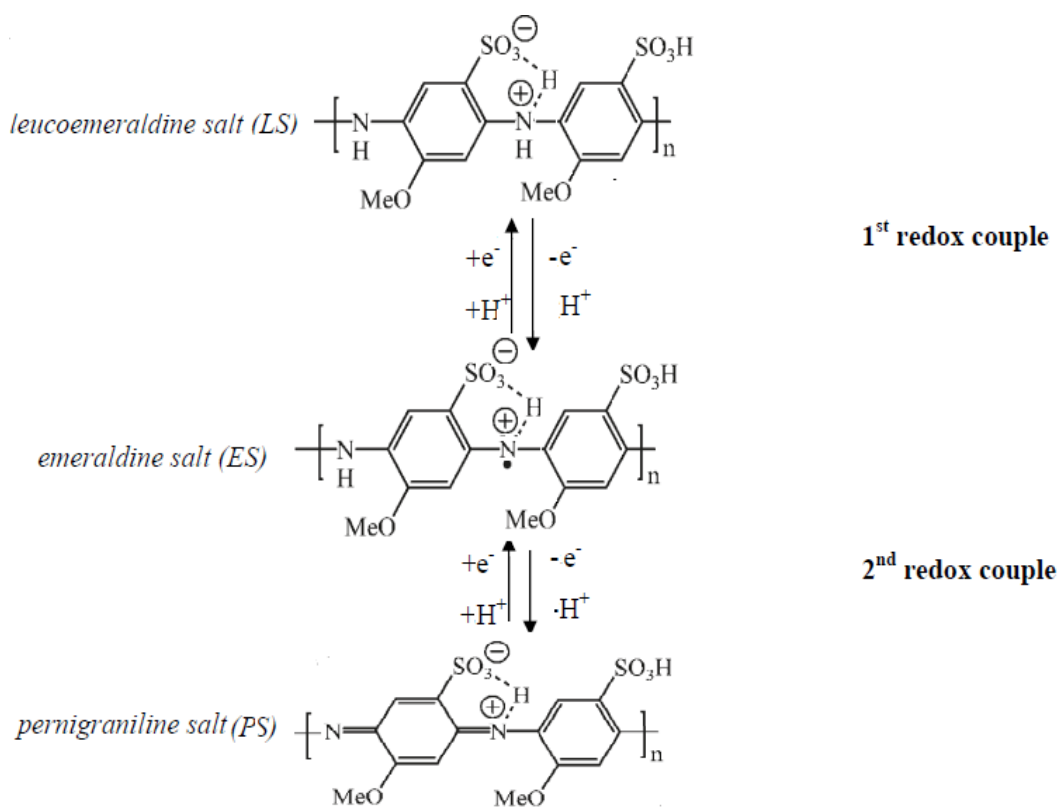
خصوصیات نوری PMAS در حالت‌های امرالدین و لکوامرالدین از پلی آنیلین سولفونه شده (SPAN) و پلی آنیلین بدون استخلاف متفاوت است. حضور گروه متوکسی و سولفونات بر حلقه‌های آنیلین PMAS(ES) تأثیر عمده‌ای بر طیف نوری فرابنفش و ساختار پلیمر دارد.

PMAS در محلول و در حالت جامد؛ زمانی که با سایر مواد تشکیل کمپلکس می‌دهد، الکتروفعلال است [۲۱]. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای PMAS به محیط الکترولیت و فاز PMAS (در سطح الکترود یا محلول) وابسته است [۱۹]. شکل (۱-۱۶) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای نوعی از محلول PMAS در الکترولیت ۰/۱۰ مولار هیدروکلریک اسید را نشان می‌دهد، که در این ولتاموگرام‌های چرخه‌ای، سه پیک اکسایشی-کاهشی مشاهده می‌شود (شکل ۱-۱۷). این پیک‌ها مشابه پیک‌های پلی آنیلین هستند که اولین زوج اکسایشی-کاهشی (در پتانسیل‌های ۰/۱۴ و ۰/۵۵ ولت) مربوط به تبدیل نمک لکوامرالدین به نمک امرالدین و سومین زوج اکسایشی-کاهشی (در پتانسیل‌های ۰/۷۰ و ۰/۶۲ ولت)، مربوط به تبدیل نمک امرالدین به نمک پرنیگرآنیلین PMAS است (شکل ۱-۱۶) و (۱-۱۷). شکل اولین پیک به طور واضح گسترده و ضعیف است. دومین زوج اکسایشی-کاهشی (در پتانسیل‌های ۰/۵۰ و ۰/۴۲ ولت) یا اصطلاحاً پیک وسط^۱ که معمولاً در هنگام استفاده از پتانسیل بالا یا غلظت کم مونومر در طول پلیمریزاسیون ایجاد می‌شود [۱۹ و ۲۱]، می‌تواند همانند پیک وسط پلی آنیلین، ناشی از (۱) واکنش اکسایشی-کاهشی محصولات تجزیه‌ای PMAS، (۲) ایجاد نقص‌های ساختاری فنازین شکل و (۳) انشعاب‌دار شدن زنجیره‌های PMAS باشد [۱۹].

^۱ Middle peak



شکل (۱-۱۶) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای PMAS با غلظت ۰/۳۰ میلی مولار در محلول الکترولیت ۰/۱۰ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش پتانسیل ۵۰ mV/s [۱۹]



شکل (۱-۱۷) واکنش‌های اکسایشی-کاهش‌ی بین حالت‌های مختلف PMAS [۳۴]

مطالعه‌ی ولتامتری چرخه‌ای PMAS در محلول‌های اسیدی و خنثی، نشان می‌دهد که PMAS برخلاف پلی آنیلین در $pH=7/0$ الکتروفعال است. اولین پیک اکسایشی-کاهش‌ی مشاهده شده در محلول‌های اسیدی و خنثی با افزایش pH ، شیف‌ت بسیار کمی به سمت پتانسیل‌های منفی می‌کند و این نشان می‌دهد که در این پیک فرآیند انتقال پروتون صورت نمی‌گیرد، چون این فرآیند به پروتون محیط وابسته نیست. این در حالی است که پیک‌های دوم و سوم در محلول خنثی ناپدید می‌شوند و این نشان می‌دهد که پروتون‌ها در واکنش‌های اکسایشی-کاهش‌ی آن‌ها دخیل هستند [۱۹، ۲۱ و ۴۳].

۱-۴- مروری بر کارهای انجام شده

دوپنت مورد استفاده در سنتز پلیمرهای رسانا اثر عمیقی در خواص فیزیکی و شیمیایی مواد حاصل می‌گذارد. گستره‌ای از آنیون‌ها از جمله، پلی الکترولیت‌ها و مولکول‌های عامل‌دار به عنوان دوپنت (A^-) در ساختار پلیمر می‌توانند گنجانده شوند [۸-۱۱]. البته شرایط اسیدی مورد نیاز برای تولید پلی آنیلین رسانا، محدودیت‌هایی را در استفاده از انواع دوپنت ایجاد می‌نماید. پلی الکترولیت‌ها، پلیمرهایی هستند که دارای تعداد زیادی بار در ساختارشان می‌باشند. استفاده از پلی الکترولیت‌ها، خواص منحصر به فردی مانند زیست سازگاری [۱۵ و ۱۶] و بهبود خواص مکانیکی [۴۶] در پلیمر رسانای حاصل ایجاد می‌کند. بعلاوه با استفاده از پلی الکترولیت‌ها امکان تهیه هیدروژل‌های الکتروفعال محتوی مقادیر زیادی آب وجود دارد [۱۳ و ۱۴]. تعدادی از محققان، کاربرد سیستم‌های پلی آنیلین/پلی الکترولیت را در زمینه‌هایی از قبیل سنسورها [۸]، باتری‌ها [۴۷] و دستگاه‌های الکتروکرومیک [۴۸ و ۴۹] مورد بررسی قرار داده‌اند.

پلی الکترولیت‌های سولفونه همچون پلی استایرن سولفونات^۱ (PSS) [۵۰]، پلی وینیل سولفونات^۲ [۵۱]، نافیون^۳ [۵۲] و PMAS [۲۸ و ۲۹] می‌توانند به عنوان دوپنت مولکولی برای پلیمرهای هادی از قبیل پلی آنیلین عمل کنند. همچنین پلی الکترولیت‌ها، بستری برای جهت گیری الکتروستاتیک مونومرهای آنیلین فراهم می‌کنند که احتمال جفت شدن سر به دم را بیشتر می‌کند. این عامل اخیر، شاخه ای شدن پلیمر در طول پلیمریزاسیون را به حداقل رسانده و رشد زنجیره‌ی پلی آنیلین را تسهیل می‌کند.

استفاده از پلی الکترولیت‌های حاوی گروه‌های اسیدی مانند پلی الکترولیت‌های سولفونه در پلی آنیلین، باعث می‌شود که پلیمر در pH های خنثی فعالیت الکتروشیمیایی خود را حفظ کند. پلی الکترولیت‌های سولفونه، از یک سو باعث کاهش موضعی pH در محیط پلیمری و ایجاد محیط اسیدی کوچک در نزدیکی اتم‌های نیتروژن زنجیره‌ی پلی آنیلین شده و از سوی دیگر به دلیل داشتن گروه‌های سولفونه، یون مقابل با بار منفی مورد نیاز برای دوپه شدن پلی آنیلین را فراهم می‌کنند. این امر، امکان استفاده از پلی آنیلین، به عنوان سنسور در محیط‌های بیولوژیکی (با pH خنثی) را فراهم می‌نماید.

در ادامه استفاده از پلی الکترولیت‌ها (از جمله PMAS) در تهیه‌ی پلیمرهای هادی و کاربرد پلیمرهای رسانای حاصل مرور می‌شود.

بارتلت^۴ و همکارانش سنتز الکتروشیمیایی PAn در حضور پلی الکترولیت پلی استایرن سولفونات (PSS) را گزارش کردند [۵۰]. کامپوزیت PAn/PSS در محیط آبی شامل ۰/۵ مولار آنیلین و PSS و HCl (۱/۰ M) به روش ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیو استات بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای تهیه و بررسی رفتار الکتروشیمیایی فیلم پلیمری با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای انجام گردید. PSS،

^۱ poly(styrenesulfonate)

^۲ poly(vinylsulfonate)

^۳ Nafion

^۴ Bartlett

پلی الکترولیت محلول در آب است که غیر الکتروفعال می‌باشد. نتایج بررسی‌ها نشان داد که وارد شدن آنیون PSS به فیلم PAn در طول سنتز باعث پایداری و حفظ فعالیت الکتروشیمیایی پلیمر در محلول خنثی می‌شود. از این الکتروود برای اندازه‌گیری نیکوتینامید ادين دی نوکلئوتید^۱ (NADH) در pH=۷/۰ استفاده شد.

در سال ۱۹۹۸ ژائو^۲ و همکارانش برای اولین بار، پلی آنیلین کاملاً سولفونه شده‌ی رسانا و الکتروفعال (PMAS) را به عنوان دوپنت مولکولی برای پلی پیرول (PPy) استفاده کردند [۴۵]. کامپوزیت PPy/PMAS به روش جریان ثابت بر سطح دیسک پلاتین تهیه شد و همچنین تاثیر دوپنت PMAS بر خواص پلیمر حاصل بررسی شد. بررسی رفتار الکتروشیمیایی فیلم تهیه شده نیز به روش ولتامتری چرخه‌ای انجام شد. ساختار کامپوزیت PPy/PMAS محتوی مقادیر زیادی آب بوده (بیشتر از ۹۰٪) و همچنین کامپوزیت حاصل، رسانایی الکتریکی خوب (۵-۸ S/cm) و بهبود در خواص مکانیکی در حضور دوپنت PMAS نشان می‌دهد.

مصدرالامور و همکارانش در سال ۲۰۰۶، نانوکامپوزیت PAn/PMAS را به روش اکسیداسیون شیمیایی از محلول $10^{-2} \times 1/0$ مولار آنیلین در حضور پلی الکترولیت PMAS به عنوان دوپنت تهیه کردند [۲۹]. با این روش محلول کلئیدی بسیار پایداری نسبت به نانو فیبرهای PAn/HCl حاصل می‌شود. رسانایی نانو کامپوزیت PAn/PMAS حدود ۳ S/cm است که نسبت به نانو فیبرهای PAn/HCl (در شرایط مشابه) ده برابر بیشتر است. همچنین تصاویر TEM تشکیل نانو ذرات و نانو فیبرهای PAn/PMAS با ابعاد بین ۲۰ و ۱۰۰ نانومتر را نشان می‌دهد. مطالعات الکتروشیمیایی، نشان داد که هر دو جزء، پلیمر هادی بوده و قابلیت اکسایش و کاهش را دارند.

مصدرالامور و همکارانش در سال ۲۰۰۸، برای اولین بار سنتز الکتروشیمیایی و مشخصه‌یابی PAn را در حضور PMAS به عنوان یک پلی الکترولیت رسانا و الکتروفعال گزارش کردند [۲۸].

^۱ nicotinamide adenine dinucleotide

^۲ Zhao

کامپوزیت PAN/PMAS در محیط آبی شامل $10^{-2} \times 1/0$ مولار آنیلین و PMAS به روش ولتامتری چرخه‌ای بر روی الکتروده کربن شیشه‌ای تهیه و بررسی رفتار الکتروشیمیایی فیلم پلیمری با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای انجام گردید. نتایج بررسی‌ها نشان داد که PMAS به عنوان دوپنت و نیز یک بستر مناسب برای جذب مونومرهای آنیلین عمل کرده است. PMAS نسبت به سایر دوپنت‌های پلی الکترولیت غیر رسانا همانند پلی استایرن سولفونه شده (PSS)، پلیمریزاسیون آنیلین را در غلظت‌ها و پتانسیل‌های کمتر، آسان‌تر نموده و در حضور PMAS سرعت فرآیند الکتروپلیمریزاسیون پلیمر افزایش می‌یابد.

چن^۱ و همکارانش، الکترودهای اصلاح شده با کامپوزیت پلی آنیلین با پلی الکترولیت‌های سولفونه شده‌ای از قبیل پلی استایرن سولفونات و پلی وینیل سولفونات را با تکنیک لایه لایه^۲ بر سطح الکتروده طلا تهیه کردند [۵۲]. این الکتروده به دلیل حضور دوپنت پلی الکترولیت می‌تواند در pH=۷/۰ الکترو فعال باقی بماند. الکترودهای اصلاح شده به عنوان یک سنسور حساس به یون‌های آمونیوم در محیط‌های بیولوژیکی استفاده شدند. برای تهیه‌ی کمپلکس PAN/PSS ابتدا الکتروده داخل محلول‌های الکترولیت PSS به مدت ۳۰ دقیقه قرار می‌گیرد و سپس با آب مقطر شسته و در محلول آنیلین حاوی PSS قرار گرفت. پلی آنیلین به روش ولتامتری چرخه‌ای در سطح الکتروده اصلاح شده با PSS سنتز شد. کامپوزیت PAN/PVS نیز مشابه کامپوزیت PAN/PSS تهیه شد. بعد از پلیمریزاسیون، پلی آنیلین موجود در سطح الکتروده برای ۴۰۰ ثانیه در پتانسیل کاهش ۰/۲۷ کاهش یافته تا با تبدیل به حالت لکوامرالدین دوپنت خود را از دست دهد. فیلم پلی آنیلین کاهش یافته بعد از شستشو با آب، داخل محلول PSS برای ۱۰ دقیقه قرار گرفت تا دوپنت PSS را دوباره جذب کند. الکتروده بعد از شستشو با NaCl، ۱۰ دقیقه در محلول پلی آلایل آمین هیدروکلرید^۳ (PAH) قرار می‌گیرد. PAH به

^۱ Chen

^۲ layer-by-layer

^۳ Allylamine hydrochloride,

عنوان پلی کاتیون با PSS با بار منفی تشکیل کمپلکس می‌دهد و باعث تثبیت PSS در سطح الکتروود می‌شود. چند بار این کار تکرار شده تا چند لایه‌ی مورد نیاز با خاصیت الکتروفعال بودن در $\text{pH}=7/0$ به دست بیاید. برای افزایش پایداری الکتروود نیز، روی لایه‌ی آخر پوشیده شده بر سطح الکتروود، رزین دی آزو^۱ قرار می‌گیرد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، این تکنیک با قرار دادن لایه‌های متوالی پلی آنیون PSS و پلی کاتیون PAH انجام می‌شود و تهیه‌ی الکتروود اصلاح شده نیاز به زمان طولانی دارد. به دلیل خواصی که دوپنت‌های پلی الکتروولیت (از جمله PMAS) دارا می‌باشند، مطالعاتی در زمینه‌ی کاربرد آنها در شاخه‌های مختلفی از قبیل اصلاح الکتروود برای اندازه‌گیری گونه‌های بیولوژیکی، تثبیت آنزیم‌ها و انجام واکنش‌های اکسایشی-کاهش‌ی کاتالیزوری شده با آنزیم [۵۳ و ۵۴]، در پیوند اعضاء مصنوعی برای رشد و تمایز سلول‌های عصبی [۵۶ و ۵۷] و تهیه‌ی الیاف رسانا [۵۸] و [۵۹] گزارش شده‌اند.

استفاده از الکتروود اصلاح شده‌ی شیمیایی PMAS/PLL/HRP به عنوان بیو سنسور در اندازه-گیری H_2O_2 گزارش شده است [۵۳ و ۵۴]. از الکتروود اصلاح شده با فیلم PMAS/PLL به عنوان حد واسط انتقال بار و برای تثبیت آنزیم پراکسیداز تروپ کوهی^۲ (HRP) در اندازه‌گیری H_2O_2 در $8/4-$ $\text{pH}=4/5$ استفاده شده است. به منظور اصلاح الکتروود حجم مشخصی (۱۰ یا ۳۵ میکرو لیتر) از محلول آبی شامل PMAS، آنزیم HRP و پلی کاتیون پلی(ال-لایزین) PLL روی الکتروود SnO_2 و در دمای اتاق خشک می‌شود. PMAS که یک پلیمر محلول در آب است، به عنوان یک واسطه‌گر پتانسیل برای زیست حسگرها استفاده می‌شود. اضافه کردن پلی کاتیون PLL به PMAS باعث ایجاد کمپلکس غیر محلول در آب شده، که یک ویژگی مهم برای کاربرد زیست حسگرها در محلول‌های آبی است.

¹ Diazo-resin

² Horseradish peroxidase

لیتل^۱ و همکارانش در سال ۲۰۰۹ رفتار الکترو کرومیک پلی پیرول را در حضور دوپنت الکترو فعال PMAS و غیر الکترو فعال پارا-تولوئن سولفونات PTS بررسی کردند [۵۵]. پلی پیرول در حضور دوپنت PMAS و PTS به روش جریان ثابت بر روی الکترو د کربن شیشه‌ای تهیه شد. بررسی رفتار الکتروشیمیایی فیلم پلیمری با استفاده از تکنیک ولتا متری چرخه‌ای و رفتار الکترو کرومیک پلی پیرول با کمک مطالعات اسپکتروالکتروشیمی انجام شد. نتایج بررسی‌ها نشان داد که رفتار الکترو کرومیک پلی پیرول در حضور PMAS نسبت به PTS بهتر است.

پلیمرهای هادی به عنوان بستر هادی الکترو فعال برای مهندسی بافت به کار می‌روند [۵۶]. قرار دادن پلیمر هادی در مرز الکترو د-عصب که تحریک الکتریکی روی سلول‌ها، جذب سطحی فاکتورهای رشد عصبی را بالا می‌برد که کارایی الکترو د را برای رشد سلول‌های عصبی بهبود می‌بخشد.

در سال ۲۰۰۹ لیو^۲ و همکارانش، استفاده از بستر PPy/PMAS برای تمایز سلول‌های عصبی را گزارش کردند [۵۷]. PMAS به عنوان دوپنت پلی الکترو لیت با خواص محلول‌پذیر در آب، رسانایی الکتریکی خوب و زیست سازگاری زیاد برای سنتز پلی پیرول به کار برده شد. بررسی خواص کامپوزیت PPy/PMAS نشان می‌دهد که این فیلم نسبت به PPy/NO₃، به دلیل حضور PMAS سطح هموار، آبدوستی خوب و رسانایی الکتریکی زیادی پیدا کرده است. همچنین فیلم PPy/PMAS زیست سازگاری خوبی نشان می‌دهد. با توجه به خواص PPy/PMAS، تحریک الکتریکی سلول‌ها در سطح الکترو د PPy/PMAS در حضور فاکتورهای رشد عصبی باعث تمایز سلول‌های عصبی می‌شود که می‌تواند برای ترمیم بافت‌های عصبی مورد استفاده قرار گیرد.

استفاده از PMAS برای رنگ کردن و هادی ساختن الیاف و سپس به عنوان بستر برای رشد پلی آنیلین گزارش شده است. ابتدا فیبر کربن متخلخل [۵۸] و یا پارچه‌ی پشمی [۵۹] توسط PMAS برای ایجاد یک بستر رنگ می‌شود. سپس پلیمریزاسیون آنیلین [۵۹] و یا کوپلیمریزاسیون آنیلین و

¹ Little

² Liu

پیرو [۵۸] بر سطح آن انجام می‌شود. این فیبرهای اصلاح شده برای افزایش ظرفیت خازنی استفاده شده است.

هدف از تحقیق حاضر ارائه‌ی روش‌های مناسب برای اصلاح الکتروود با PMAS به منظور استفاده از خواص ویژه شیمیایی و الکتروشیمیایی آن در سطح الکتروود اصلاح شده می‌باشد. PMAS به دلیل رسانا و الکتروفعال بودن و داشتن گروه‌های سولفونات با بار منفی خواص جالبی به الکتروود می‌بخشد. به عنوان مثال می‌تواند به عنوان یک بستر رسانا برای جذب مونومر و سنتز پلیمرهای هادی استفاده شود. از الکتروود اصلاح شده همچنین می‌توان برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری گونه‌های با بار مثبت و نیز اندازه‌گیری گونه‌های تجزیه‌ای در سنسورها استفاده نمود.

در این پایان نامه، از الکتروود اصلاح شده برای سنتز پلی آنیلین استفاده شده است و قابلیت الکتروود حاصل برای اندازه‌گیری آسکوربیک اسید مورد مطالعه قرار گرفته است.

فصل دوم

بخش تئوری

در این بخش به توضیح مختصری در مورد تکنیک‌های الکتروشیمی و روش‌های مختلف اصلاح الکتروُد پرداخته می‌شود.

۲-۱- تکنیک‌های مختلف الکتروشیمیایی

در الکتروشیمی با تکنیک‌های متفاوتی سروکار داریم که هر کدام از این تکنیک‌ها کاربردهای خاصی را دارا می‌باشند. تکنیک‌های پتانسیومتری، آمپرومتری، کولومتری، ولتامتری، کروئوپتانسیومتری، کروئوآمپرومتری و الکترولیز از جمله مهم‌ترین روش‌هایی هستند که در علم الکتروشیمیایی کاربردهای گسترده‌تری را نسبت به سایر روش‌ها دارا می‌باشند. تکنیک ولتامتری در الکتروسنتر ترکیبات آلی کاربرد بیشتری دارد، به همین منظور به توضیح این تکنیک می‌پردازیم.

۲-۱-۱- ولتامتری

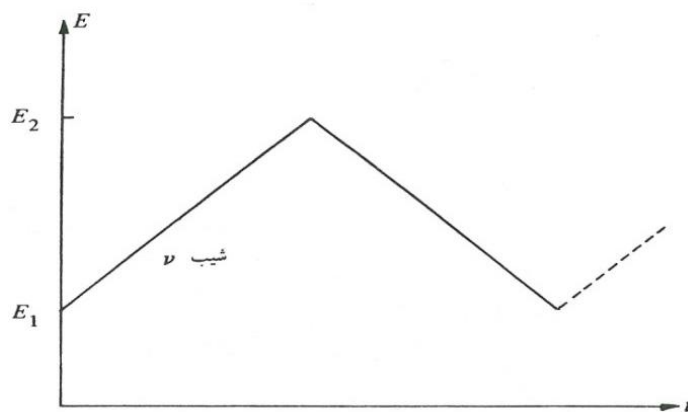
ولتامتری شامل گروهی از روش‌های الکترو شیمیایی تجزیه‌ای است که اطلاعات مربوط به آنالیت از طریق اندازه‌گیری جریان به صورت تابعی از پتانسیل اعمال شده، تحت شرایطی که قطبش الکتروُد شناساگر^۱ یا کار^۲ را ترغیب می‌کند به دست می‌آید. یکی از پرکاربردترین روش‌های ولتامتری در الکتروسنتر ترکیبات آلی، ولتامتری چرخه‌ای می‌باشد.

^۱ Indicator electrode

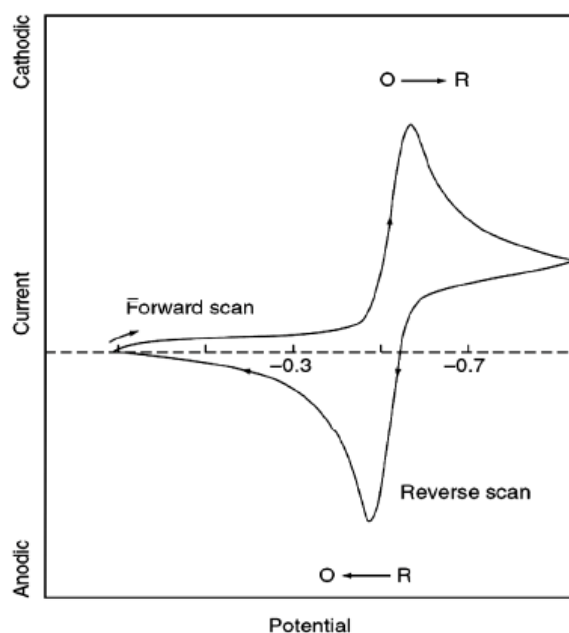
^۲ Working electrode

۲-۱-۱-۱- ولتامتری چرخه‌ای

ولتامتری چرخه‌ای یکی از روش‌های الکتروشیمیایی پتانسیودینامیک است. در روش ولتامتری چرخه‌ای پتانسیل از مقدار اولیه E_1 به E_2 روبش شده و سپس مطابق شکل (۱-۲) جهت اعمال پتانسیل تا مقدار E_1 جهت مشاهده‌ی واکنش برگشت معکوس می‌شود. پاسخ ولتامتری چرخه‌ای برای یک زوج برگشت‌پذیر در شکل (۲-۲) نشان داده شده است [۶۰].



شکل (۱-۲) پروفیل‌های پتانسیل-زمان برای ولتامتری چرخه‌ای [۶۰]



شکل (۲-۲) ولتاموگرام چرخه‌ای برای فرآیند برگشت‌پذیر [۶۰]

میزان برگشت‌پذیری فرآیند الکتروشیمیایی از برابری سطح زیر منحنی دماغه‌های آندی و کاتدی در هر چرخه که نشان دهنده برابری بار مبادله شده در فرآیندهای اکسایش و کاهش و میزان جدایی پتانسیل دماغه‌ها در روبش آندی و کاتدی، قابل دریافت است. در روش ولتامتری چرخه‌ای، برای تعیین مکانیسم واکنش‌ها، محدوده‌ی روبش پتانسیل و نیز جهت و سرعت آن را تغییر داده و از روی تأثیر آن بر شکل ولتاموگرام^۱ و پارامترهای وابسته به آن، به مکانیزم فرآیند الکترودی پی می‌برند [۶۱]. ولتامتری چرخه‌ای، هم‌چنین برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی پلیمرهای هادی الکترو فعال و بررسی‌های مکانیسمی رشد پلیمرها استفاده می‌شود.

۲-۲- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی^۲ (CMEs)

الکترودهای اصلاح شده شیمیایی، نگرش جدیدی نسبت به سیستم‌های الکترودی است. این الکترودها با قرار دادن یک معرف انتخابی بر روی سطح الکترود با هدف استفاده از رفتار آن معرف در سطح اصلاح شده ایجاد می‌گردند. الکترودهای اصلاح شده می‌توانند کاربردهای مفید تجزیه‌ای داشته باشند که تسریع واکنش‌های انتقال الکترون، پیش تغلیظ و یا نفوذپذیری انتخابی از آن جمله می‌باشند. چنین مراحل می‌توانند برگزیدگی و حساسیت بالا و پایداری در ابزارهای الکترو شیمیایی را به وجود آورند. این نوع کاربردهای تجزیه‌ای و پیشرفت‌های انجام گرفته بطور گسترده‌ای در مراجع مورد بررسی و مرور قرار گرفته‌اند [۶۲-۶۴]. کاربردهای مهم و زیاد دیگری از جمله رهاسازی کنترل شده دارو^۳، الکتروسنتز و محافظت از خوردگی نیز از طراحی منطقی سطوح الکترودی بهره می‌گیرند. برای ساخت الکترودهای اصلاح شده، مواد شیمیایی مخصوصی را به روش خاص بر سطح الکترود تثبیت می‌کنند که در نتیجه ماهیت الکترود عوض شده و الکترود از این پس خواص شیمیایی یا

^۱ Voltamogram

^۲ Chemically modified electrodes

^۳ Controlled drug release

الکترو شیمیایی، نوری و سایر ویژگی‌های مولکولی تثبیت شده را ظاهر می‌سازد. از این‌رو، ترکیبات تثبیت شده بر سطح الکتروود معمولاً از میان موادی با: ۱- خواص کاتالیزوری جهت تسریع واکنش‌های مبادله الکترون مربوط به سوبستراهای مختلف، ۲- خواص کمپلکس‌کنندگی برای پیش تغلیظ^۱ مولکول‌ها و یون‌ها از محلول جهت اندازه‌گیری آن‌ها، ۳- خواص نوری (مراکز کایرال)، ۴- خواص مهار کنندگی خوردگی^۲ و ۵- خواص نیمه رسانایی انتخاب می‌شوند [۶۵].

الکترودهای اصلاح شده شیمیایی می‌توانند پاسخ‌های آمپرومتری و پتانسیومتری ایجاد نمایند. معمولاً پاسخ‌های آمپرومتری آنها مد نظر قرار گرفته، بطوری‌که یک واکنش فارادی (انتقال بار) موجود، اساس مطالعه و اندازه‌گیری آزمایشگاهی را تشکیل می‌دهد.

۲-۳- معرف‌های اصلاح‌کننده

از برخی از ترکیبات شیمیایی آلی و معدنی می‌توان جهت اصلاح سطوح الکتروودها استفاده کرد، که در اغلب موارد این ترکیبات الکتروفعال می‌باشند. البته الکتروفعال بودن شرط لازم برای انتخاب یک معرف اصلاح‌کننده نیست و در مواردی نیز می‌توان از ترکیبات غیر الکتروفعال به عنوان اصلاح‌کننده بهره گرفت. مشخص شده است که طبیعت شیمیایی ماده متصل شونده و میزان تمایل آن به الکتروود، در ایجاد اتصال بین معرف اصلاح‌کننده و سطح الکتروود عامل مهمی است [۶۹].

معرف‌های اصلاح‌کننده شامل تک لایه‌های خود انباشته^۳ [۷۰ و ۷۱]، نانو لوله کربنی [۷۲] و [۷۳]، فیلم‌های معدنی [۷۴] و فیلم‌های پلیمری [۱] می‌باشند. الکترودهای اصلاح شده، معمولاً فعالیت الکتروشیمیایی خود را به سادگی با ناپایدار بودن مواد اصلاح‌کننده از دست می‌دهند که

¹ Preconcentration

² Corrosion inhibiting

³ Self-assembled monolayers

منجر به اندازه‌گیری‌های غیر قابل اعتماد می‌شود. در حالی که، الکترودهای اصلاح شده با فیلم‌های پلیمری به دلیل توزیع سه بعدی ماده اصلاح کننده، ثبات الکترودی مناسب و دارا بودن پنجره‌های پتانسیلی گسترده، مزایای بیشتری نشان می‌دهند [۷۵]. در ادامه، معرف اصلاح کننده پلیمری به اختصار شرح داده می‌شود.

۲-۴- انواع لایه های پلیمری

پلیمرها به چهار دسته: پلیمرهای ردوکس، کئوردینه کننده، تعویض یون و هادی الکترونی تقسیم می‌شوند که هر یک از آنها به طور خلاصه معرفی می‌گردند.

۲-۴-۱- پلیمرهای ردوکس

در این نوع پلیمرها مراکز الکتروفعال می‌تواند به عنوان بخشی از پیکره زنجیره پلیمری باشد و یا این که با پلیمرهای عامل دار شده قبل و یا بعد از ترسیب بر سطح الکتروود جفت شود. این نوع پلیمرها دارای مراکز ردوکس با حالت‌های الکترونی غیر مستقر می‌باشند، بطوری که الکترون‌ها در مجرای هدایت الکتریکی میان مراکز اکسیدی و احیایی بطور خودبخودی مبادله شده و هدایت الکتریکی را بوجود می‌آورند. علاوه بر پلیمرهای ایجاد شده از کمپلکس‌های فلزی، تعداد زیادی از پلیمرهای واجد مراکز ردوکس آلی وجود دارند که بصورت لایه نازکی بر سطح الکتروودها نشسته و مورد استفاده قرار می‌گیرند. این زوج‌های ردوکس آلی نظیر کینون‌ها، دوپامین، نیتروفنیل، پورفیرین‌ها، آزوبنزن و پیرول می‌باشند [۷۶].

۲-۴-۲- پلیمرهای هادی الکترونی

در این نوع پلیمرها هدایت الکتریکی به مراتب بهتر از مجرای نامستقر پلیمرهای ردوکس صورت می‌گیرد. بر همین اساس برای این نوع پلیمرها ساختمان‌هایی شبیه نوار رسانایی یا هدایتی فلزات هادی در نظر گرفته‌اند. از جمله این پلیمرها می‌توان به پلی آنیلین [۲۸ و ۲۹]، پلی تیازول و پلی فنیلین [۷۷] اشاره نمود. امروزه از این دسته پلیمرها که به آسانی از طریق الکتروپلیمریزاسیون قابل تهیه هستند برای به تله انداختن الکتروکاتالیست‌هایی نظیر آنزیم‌ها بطور گسترده استفاده می‌شود [۷۸-۸۰].

۲-۴-۳- پلیمرهای تعویض یون

این دسته از پلیمرها بصورت الکتروفعال تهیه شده و قادر به تعویض تعدادی از یون‌های مخالف جبران کننده بار خود با گونه‌های الکتروفعال موجود در درون محلول هستند. این امر باعث شده تا از این نوع پلیمرها بتوان به منظور پیش تغلیظ و اندازه‌گیری انتخابی استفاده کرد. نافیون، پلی‌استایرن و پلی (۴-وینیل پیریدین) از این دسته‌اند [۴۳ و ۵۲-۵۰].

۲-۴-۴- پلیمرهای کئوردینه کننده

پلیمرهای کئوردینه کننده یا پلیمرهای دارای لیگاند، دارای گروه‌هایی هستند که قابلیت کئوردینه کردن یون‌های فلزی را دارا هستند. بدین ترتیب با کمک این پلیمرها می‌توان یون‌های

فلزی راکتوردینه کرده و آنها را وارد ساختار پلیمر نمود. بعنوان نمونه پلی (۴-وینیل پیریدین) از این دسته است [۴۳ و ۷۴].

۲-۵- روشهای ترسیب پلیمر

در سالهای اخیر الکترودهای اصلاح شده با فیلم پلیمری رسانا توجه ویژه‌ای را به خود معطوف نموده است [۸۱ و ۸۲]. ترسیب پلیمرهای آلی همانند پلی تیوفن [۸۳]، پلی پیرول [۸۴] و پلی آنیلین [۷۸]، موقعیت ویژه‌ای را در زمینه‌های تحقیقاتی به خود اختصاص داده‌اند. پلیمرها به روش‌های مختلف بر سطوح الکترودها قرار می‌گیرند که می‌توان به مواردی همانند پوشش با فروبری، پوشش با چرخش سریع، تبخیره قطره، ترسیب الکتروشیمیایی از محلول و الکتروپلیمریزاسیون اشاره کرد [۷۴].

۲-۵-۱- پوشش با فروبری^۱

روشی ساده است که الکترودها چندین بار در محلول رقیقی از پلیمر قرار گرفته و بدین ترتیب لایه پلیمری جذب سطحی شده و بر سطح الکترودها قرار می‌گیرد. خود پلیمر ممکن است دارای مراکز ردوکس بوده و یا اینکه این مراکز بعداً با تشکیل کمپلکس‌های فلزی یا ایجاد پیوندهای آمیدی بوجود آیند.

^۱ Dip-coating

۲-۵-۲- تبخیر قطره^۱

پاشیدن و سپس تبخیر چند میکرولیتر از محلول رقیق پلیمر یا کوپلیمر روش مناسبی برای ایجاد پوشش پلیمری بر سطوح الکترودی نسبتاً کوچک ($1-2\text{ cm}^2$) می‌باشد. لایه‌های پلیمری که با این روش تهیه می‌شوند ناهموارند مگر اینکه تبخیر حلال خیلی کند صورت گیرد [۸۵].

۲-۵-۳- پوشش همراه با چرخش^۲

در این روش پلیمر مورد نظر در حلال مخصوصی حل می‌شود و محلول پلیمر با غلظت معین وارد دستگاهی به نام تابنده می‌شود که می‌تواند با سرعت $2500-4000\text{ rpm}$ بچرخد. سپس پلیمر توسط این دستگاه در سطح الکتروود مورد نظر پاشیده می‌گردد که در اثر تبخیر حلال، لایه نازکی از پلیمر بر سطح الکتروود می‌نشیند. با این روش معمولاً ضخامت‌های بزرگتر از 10 نانومتر و کوچکتر از 1 میکرومتر ایجاد می‌شود [۸۶].

۲-۵-۴- ترسیب الکتروشیمیایی^۳

¹ Droplet evaporation

² Spin coating

³ Electrochemical deposition

این شیوه بر پایه تغییر حلالیت پلیمر با حالت اکسایش آن انجام می‌شود، بطوریکه وقتی پلیمر به حالت کم محلول‌تر خود اکسید یا احیا می‌گردد، تشکیل فیلم اغلب بطور برگشت ناپذیر بر سطح الکترود رخ می‌دهد [۸۶].

۲-۵-۵- الکتروپلیمریزاسیون^۱

روشی بسیار مناسب برای تهیه پلیمرهای هادی الکترسیته می‌باشد که این نوع پلیمرها کاربردهای بسیار جالب و وسیعی دارند. در این روش الکترود کار را در محلولی از مونومر شناور کرده سپس با اکسایش یا احیای مونومر به روش الکتروشیمیایی، حد واسطه‌هایی در سطح الکترود کار ایجاد می‌شود که به سرعت پلیمریزه می‌گردد و پلیمر ایجاد شده به سرعت سطح الکترود را می‌پوشاند [۸۷].

۲-۶- کاربردهای تجزیه‌ای الکترودهای اصلاح شده

الکترودهای اصلاح شده شیمیایی با پنج ایده اساسی در الکتروشیمی تجزیه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند که شامل الکتروکاتالیز [۷۵ و ۸۱]، پیش تغلیظ [۸۸ و ۸۹]، نفوذ پذیری انتخابی [۹۰ و ۹۱]، رها سازی الکتریکی [۹۲] و حسگرهای الکترو شیمیایی [۱ و ۹۳ و ۹۴] می‌باشند.

۲-۶-۱- الکتروکاتالیز

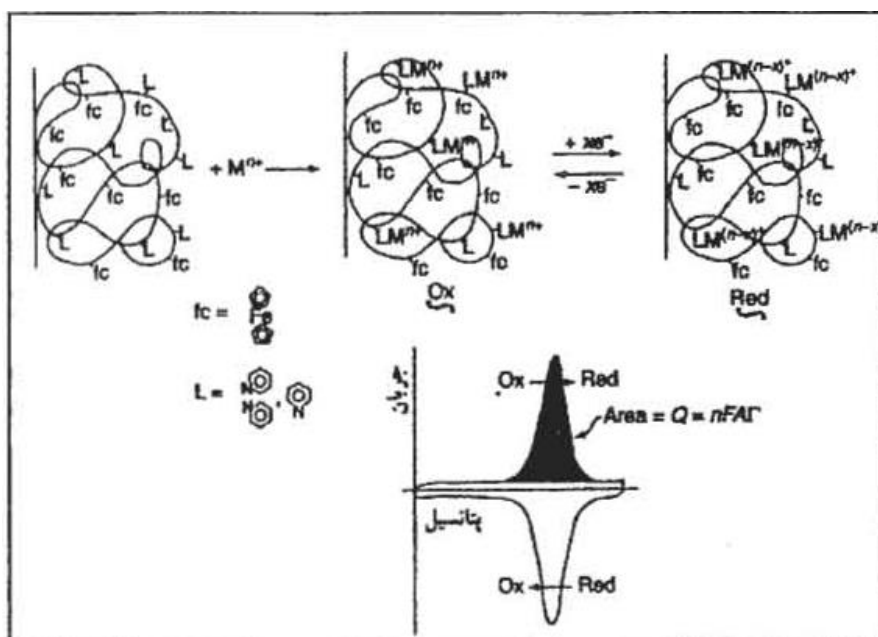
^۱ Electropolymerization

یکی از اهداف مهم اصلاح سطوح الکترودها، الکتروکاتالیز واکنش الکترودی سوسترهایی است که از نظر تجزیه‌ای مورد توجه هستند. اغلب مشاهده می‌شود که سینتیک مبادله الکترون یک گونه آزمایشی مورد نظر در سطح الکتروود برهنه کند می‌باشد، بطوری‌که، اکسایش یا کاهش آن در پتانسیلی به ترتیب مثبت‌تر یا منفی‌تر از پتانسیل ترمودینامیکی اتفاق می‌افتد. بنابراین، الکتروکاتالیز راهی برای تسریع واکنش الکترودی مورد نظر به کمک واسطه‌گرها می‌باشد، که این نوع واسطه‌گرها با کاهش سد انرژی، واکنش مبادله الکترون را تسریع می‌کنند. چندین الکتروود اصلاح شده‌ی مختلف برای الکتروکاتالیز ساخته شده که شامل: ۱- حدواسطه‌های تثبیت شده در فیلم تک لایه ۲- فیلم‌های چند لایه ۳- ذرات فلزی یا نیمه رسانا در پیکره فیلم‌های پلیمری می‌باشند. الکتروکاتالیز با این نوع الکترودهای اصلاح شده به روش‌های متفاوتی انجام می‌شود [۹۵ و ۹۶].

۲-۶-۲- پیش تغلیظ

الکترودهای اصلاح شده شیمیایی پیش تغلیظ کننده با سطوح طراحی شده برای واکنش و ایجاد پیوند با مواد آزمایشی، چشم انداز روشنی را برای تهیه حسگرهای شیمیایی به وجود آورده‌اند [۹۷ و ۹۸]. اساس آن‌ها شبیه ولتامتری با برهنه سازی است، که طی آن ماده مورد اندازه‌گیری، ترجیحاً از محلول رقیق نمونه به لایه سطحی پیش تغلیظ کننده منتقل شده و سپس، طی یک روبش پتانسیل اکسایش یا کاهش از سطح الکتروود عاری می‌گردد ولی برخلاف شیوه برهنه سازی، مرحله پیش تغلیظ غیرالکترولیزی است. برای جمع آوری ماده آزمایشی، در بیشتر الکترودهای انتخابی پیش تغلیظ کننده، از پیوندهای الکترواستاتیک و واکنش‌های کئوردیناسیون استفاده می‌شود و عامل پیش تغلیظ کننده ممکن است از طریق فیلم‌های پلیمری عامل‌دار در پیکره الکتروود جای گیرد. برای مثال، همچنان که در شکل (۲-۳) نشان داده شد، مراکز لیگاند می‌توانند بطور کووالانسی به پیکره یک پلیمر در الکتروود متصل شوند، تا کاتیون‌های فلزات مورد نظر به طور مؤثر جمع آوری و اندازه‌گیری

شوند. نیازهای اساسی برای کاربرد تجزیه‌ای موفق الکترودهای پیش تغلیظ کننده، اتصال قوی و انتخابی، جلوگیری از اشباع شدگی و تجدید سطح مناسب می‌باشند. مثال‌های عملی از کاربرد الکترودهای انتخابی پیش تغلیظ کننده، شامل استفاده از پوشش‌های پلی الکترولیتی برای جمع‌آوری ولتامتری کمپلکس‌های فلزی پربار [۹۹ و ۱۰۰] و تجزیه کمی جیوه در الکترودهای پوشیده شده با پلیمر می‌باشند [۸۹].

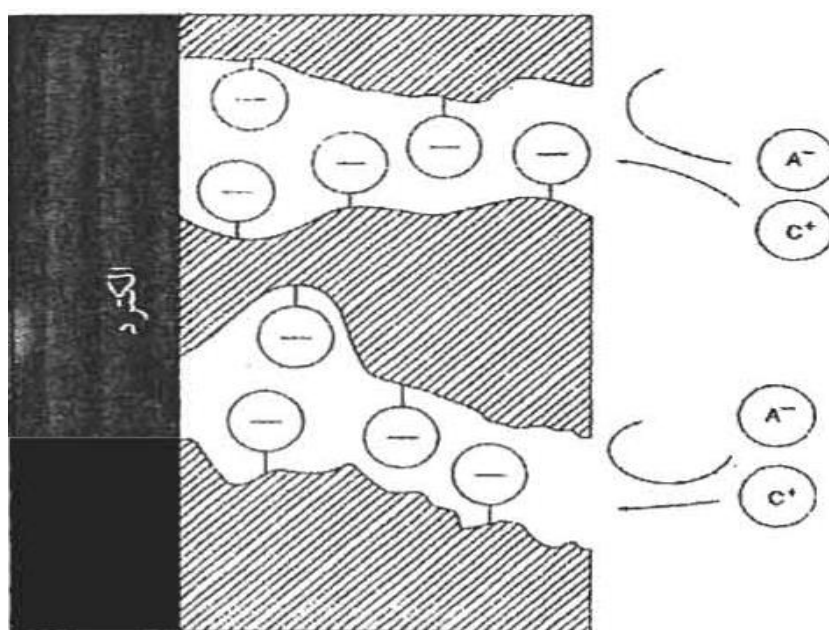


شکل (۳-۲) سطوح پیش تغلیظ کننده بر پایه اتصال کووالانت لیگاند به بدنه یک پلیمر [۱۰۱]

۳-۶-۲- نفوذ پذیری انتخابی

پوشش‌های با نفوذ پذیری انتخابی، گزینش پذیری و پایداری بالایی را در ابزارهای الکترو-شیمیایی به وجود می‌آورند. این امر در اثر حذف گونه‌های مزاحم از سطح، ولی انتقال ماده آزمایشی مورد نظر به سطح انجام می‌گیرد. راه‌های مختلفی برای کنترل ورود مواد به سطح، بر اساس مکانیسم-های مختلف انتقال ماده ارائه شده است که از جمله آنها می‌توان از کاربرد فیلم‌های پلی (۱،۲-دی آمینو بنزن) به منظور طرد بر اساس اندازه، پوشش‌های نافیونی با بار منفی به منظور حذف بر اساس

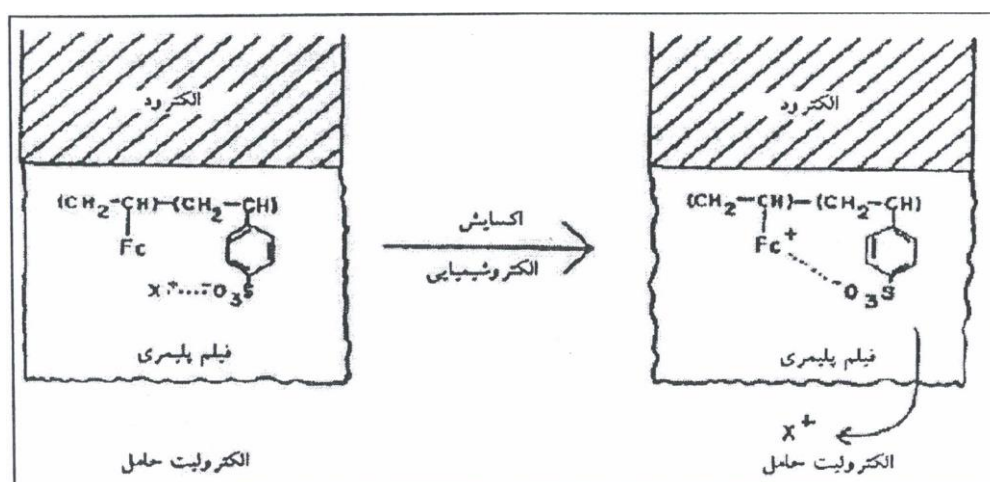
بار یون، لایه‌های لیپید آب گریز، یا آلکان تیول نام برد [۱۰۱]. این چنین سدهای غشائی ضد مزاحمت، مرحله موثری را در جداسازی (در محل و در سطح) ارائه می‌دهند و در نتیجه، سطح را در مقابل جذب سطحی مولکول‌های درشت محافظت نموده یا همپوشانی علائم حاصل از مزاحمت‌های مواد الکتروفعال ناخواسته را به حداقل می‌رسانند. همچنین خواص حذفی بر اساس اندازه (غربال کردن) به شکل ساختاری فیلم‌های الکتروپلیمریزه شده نسبت داده می‌شود (شکل ۲-۴). به طرز مشابهی، ریز الکترودهای پوشیده شده با نافین اغلب برای بررسی انتقال دهنده‌های عصبی کاتیونی، نظیر دوپامین در مایع برون سلولی مغز و در حضور آسکوربیک اسید مزاحم در محیط زنده به کار رفته‌اند [۱۰۱]. این گونه مزاحمت‌های آنیونی از طریق دافعه الکتروستاتیکی گروه‌های سولفونات با بار منفی از سطح حذف می‌شوند (شکل ۲-۴).



شکل (۲-۴) کاربرد فیلم‌های پلیمری با بار منفی برای حذف مزاحمت‌های آنیونی [۱۰۱]

۲-۶-۴- رها سازی الکتریکی

هنگام تجمع مواد در سطح CME و بویژه در الکتروُد با فیلم پلیمری، یک گونه آزمایشی یا واکنش گر می تواند متحمل رها سازی کمی تحت کنترل شیمیایی یا الکتروشیمیایی به داخل محلول گردد. مکانیسم های مختلفی در رها سازی کنترل شده از CME وجود دارد که به ماهیت گونه آزمایشی یا واکنش گر و روش تجمع بستگی دارد. در مورد تجمع با پیوند کووالانسی، پیوند می تواند بطور الکتروشیمیایی شکسته شود [۷۶]. در مورد تجمع مبادله یونی، یک گونه آزمایشی (اسید-باز یا ردوکس) می تواند با خنثی نمودن بار خود یا بار فیلم پلیمری رسانا یا فیلم ردوکس مبادله کننده یون، رها شود. خنثی سازی گونه های ردوکس تجمع یافته با پلیمرهای ردوکس یا پلیمرهای رسانای مبادله کننده یون می تواند با واکنش گر ردوکس همگن (با استفاده از یک واکنش گر انتخابی ردوکس مناسب) یا با انتقال بار ناهمگن (همانند الکتروُد) انجام شود. برای گونه های آزمایشی یونی اسید-باز یک تغییر pH مناسب محلول، خنثی سازی آن ها را باعث می شود. شکل (۵-۲)، رها سازی الکتریکی را به طور طرح گونه نشان می دهد [۱۰۲]. رها سازی الکتریکی میکرو الکترودهای واجد داروها [۱۰۳] و انتقال دهنده های عصبی [۱۰۱] مثال هایی از رها سازی کنترل شده بطریق الکتروشیمیایی (رها سازی الکتریکی) از الکترودهای فیلم های پلیمری رسانا یا ردوکس، می باشند.



شکل (۵-۲) الگوی پیشنهادی برای رها سازی کنترل شده بطور الکتروشیمیایی یون های مخالف از الکترودهای اصلاح شده با فیلم پلیمری مبادله کننده یون الکتروفعال [۱۰۲]

۲-۶-۵- زیست حسگرهای الکتروشیمیایی

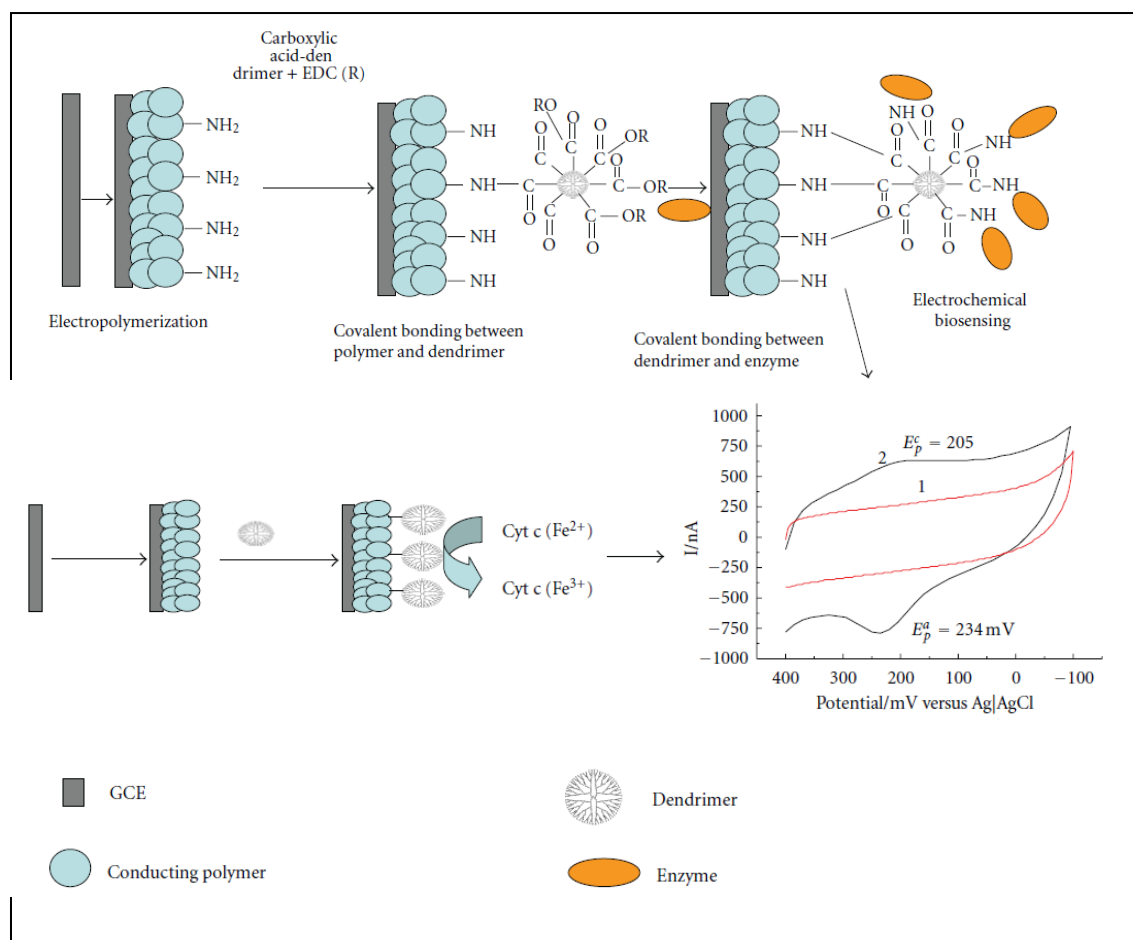
زیست حسگرهای الکتروشیمیایی، توانمندی فنون الکتروشیمیایی را با اختصاصی بودن فرآیندهای تشخیصی زیستی، تلفیق می‌نمایند. هدف، تولید یک علامت الکتریکی به شیوه زیستی است که با غلظت یک ترکیب آزمایشی در ارتباط باشد. بدین منظور، یک معرف اختصاصی زیستی، بر روی الکترودی مناسب تثبیت یا نگه داشته می‌شود، به طوری که این الکتروود، فرآیند تشخیصی زیستی را به یک پاسخ آمپرومتری یا پتانسیومتری کمی تبدیل می‌نماید. این چنین ترکیب‌های الکتروود-جزء زیستی، ابزارهای تجزیه‌ای قدرتمند و جدیدی را به وجود می‌آورند که در بسیاری از چالش‌های تجزیه‌ای، قابل به کارگیری می‌باشند. معمولاً سطح بالایی از مهارت و فن آوری هنری در تولید حسگرهای با کاربرد آسان، متراکم و ارزان قیمت به کار می‌رود. به طور کلی، با در نظر گرفتن طبیعت فرآیند تشخیص مواد زیستی، دو نوع از زیست حسگرهای الکتروشیمیایی، یعنی ابزارهای زیست کاتالیزی^۱ (که در آنها از آنزیم‌ها، سلول‌ها یا بافت‌ها به صورت اجزاء زیستی تثبیت شده استفاده می‌شود) و حسگرهای تمایلی^۲ (مبتنی بر پادتن‌ها^۳، گیرنده‌های غشایی یا نوکلئیک اسیدها) را می‌توان طبقه بندی کرد.

یکی از کاربردهای بالقوه پلیمرهای رسانا در ساخت سنسورها و بیوسنسورها گزارش شده است. پلیمرهای هادی با خواص انتقال بار یا رسانایی الکتریکی و زیست سازگاری به عنوان یکی از مواد منحصر به فرد برای تثبیت معرف‌های زیستی و ساخت زیست حسگرهای الکتروشیمیایی به کار می‌روند. شکل (۲-۶) تشکیل یک زیست حسگر الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد که پلیمر هادی از طریق سنتز الکتروشیمیایی به طور مستقیم در بستر الکتروودی تشکیل شده و به دنبال آن تثبیت بیومولکول‌ها بر روی پلیمر رخ می‌دهد [۱].

^۱ Biocatalytic device

^۲ Affinity sensors

^۳ Antibody



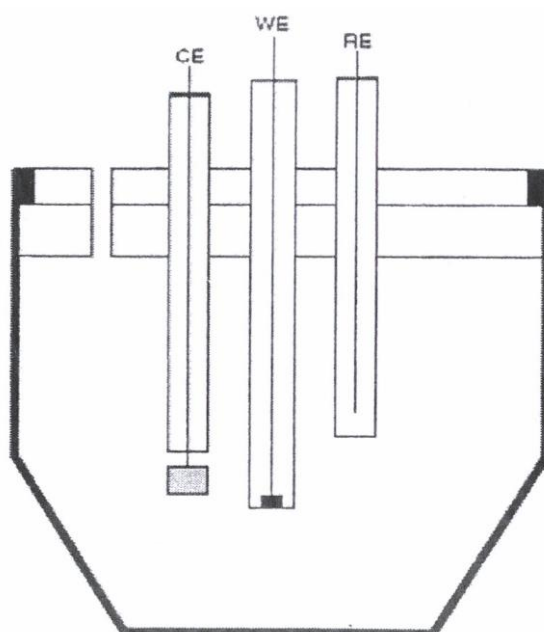
شکل (۶-۲) شمایی از آنزیم تثبیت شده بر الکترود اصلاح شده با پلیمر [۱]

فصل سوم

بخش تجربی

۳-۱- دستگاه‌های مورد استفاده

برای اندازه‌گیری pH محلول‌ها از pH متر مترآهم مدل ۷۸۰ مجهز به یک الکترود مرکب شیشه-کالومل (KCl ۳/۰M) و برای اندازه‌گیری جرم مواد از ترازوی تجزیه‌ای سارتیوس^۱ مدل A200S استفاده شد. تمام مطالعات ولتامتری با استفاده از دستگاه الکتروشیمی مترآهم^۲ مدل ۷۴۶ انجام شد. در تمام اندازه‌گیری‌های ولتامتری، از سیستم سه الکترودی شامل الکترود مرجع (Ag/AgCl/KCl ۳/۰M)، الکترود کمکی پلاتین و به عنوان الکترود کار نیز، از الکترود کربن شیشه‌ای^۳ (GC) با سطح متوسط ۰/۰۳۱۴ سانتی متر مربع و الکترود کربن - شیشه‌ای اصلاح شده با فیلم PMAS استفاده گردید. در شکل (۳-۱) شمای کلی یک سل سه الکترودی نشان داده شده است.



شکل (۳-۱) شمای کلی یک سل الکتروشیمیایی برای سیستم سه الکترودی

^۱ Sartorius analytic

^۲ Metrohm

^۳ Glassy Carbon

آماده سازی الکتروود کربن شیشه‌ای: به منظور آماده‌سازی سطح الکتروود کار، الکتروود روی پارچه‌ی آغشته به دوغاب ذرات آلومینا صیقل داده شد تا سطح الکتروود آینه‌ای شود. سپس دو بار الکتروود با اتانول و با آب مقطر شستشو داده شد.

برای برداشتن محلول PMAS جهت اصلاح سطح الکتروود به روش تبخیر قطره از میکروپیپت‌های ساخت شرکت اپندورف^۱ و میکرولیت^۲ استفاده شد.

برای ثبت طیف جذبی در گستره‌ی طول موج ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر از دستگاه طیف سنج UV-vis شیمادزو^۳ مدل ۱۸۰۰ استفاده گردید. پلیمر به صورت فیلم نازکی روی شیشه‌ی پوشیده شده با فلوئور-قلع اکسید^۴ (FTO) به عنوان الکتروود کار سنتز و طیف جذبی آن ثبت گردید. FTO توسط آزمایشگاه فیزیک تهیه شد [۱۰۴]. لایه نشانی FTO، نیز با استفاده از مخلوطی از مواد شامل SnO_2 ، NH_4F ، آب و اتانول به روش اسپری بر روی شیشه انجام شد.

^۱ Eppendorf, model Research 100

^۲ Micro lit

^۳ Shimadzu

^۴ Flouro-Tin oxide

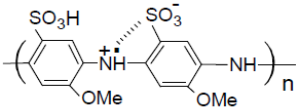
۳-۲- مواد و محلول های مورد نیاز

مشخصات مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی در جدول (۳-۱) ارائه شده است. برای تهیه تمامی محلول ها از آب دو بار تقطیر استفاده شد.

آنیلین مورد استفاده در دمای ۸۰ درجه سانتی گراد تقطیر گردید و در فریزر در دمای 4°C - نگهداری شد. محلول $10^{-2} \times 1/0$ مولار آنیلین از به حجم رساندن ۲۲۷ میکرولیتر آنیلین در بالن ۲۵۰ میلی لیتر توسط هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار تهیه گردید. محلول ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید با به حجم رساندن ۴۱/۵ میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ در بالن پانصد میلی لیتر توسط آب مقطر تهیه شد. محلول $10^{-2} \times 2/0$ گرم بر میلی لیتر PMAS از حل کردن ۰/۲۰۰۰ گرم PMAS در DMSO در بالن حجمی ده میلی لیتری تهیه شد و در یخچال نگهداری شد.

برای تهیه محلول بافر فسفاتی با $\text{pH}=5/0-2/0$ از مخلوط کردن حجم های معینی از محلول های پتاسیم دی هیدروژن فسفات ۰/۱۰ مولار و هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار استفاده شد. محلول های بافر فسفاتی با $7/0-$ $\text{pH}=5/0$ نیز از مخلوط کردن حجم های معینی از محلول های سدیم دی هیدروژن فسفات دی هیدرات ۰/۱۰ مولار و پتاسیم هیدروژن فسفات ۰/۱۰ مولار تهیه شدند.

جدول (۳-۱) مواد شیمیایی مورد استفاده

نام ماده شیمیایی	فرمول شیمیایی	شرکت سازنده
آنیلین	$C_6H_5NH_2$	مرک ^۱
هیدروکلریک اسید	HCl	مرک
سدیم دی هیدروژن فسفات دی هیدرات	$NaH_2PO_4 \cdot 2H_2O$	مرک
پتاسیم هیدروژن فسفات	K_2HPO_4	مرک
پودر آلومینا با قطر ۰/۰۵ میکرومتر	Al_2O_3	مرک
سدیم هیدروکسید	NaOH	مرک
دی متیل سولفوکسید	C_2H_6SO	مرک
پلی (۲-متوکسی آنیلین-۵-سولفونیک اسید)		مرک

۳-۳- حلال

برای تهیه محلول PMAS مورد استفاده از حلال آب در اصلاح الکترود به روش پتانسیو استات، ولتامتری چرخه‌ای و فروبری و از حلال DMSO در اصلاح الکترود به روش تبخیر قطره استفاده گردید. لازم به ذکر است که محلول‌های آنیلین مورد استفاده در پلیمریزاسیون در محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار تهیه شدند.

^۱ Merck

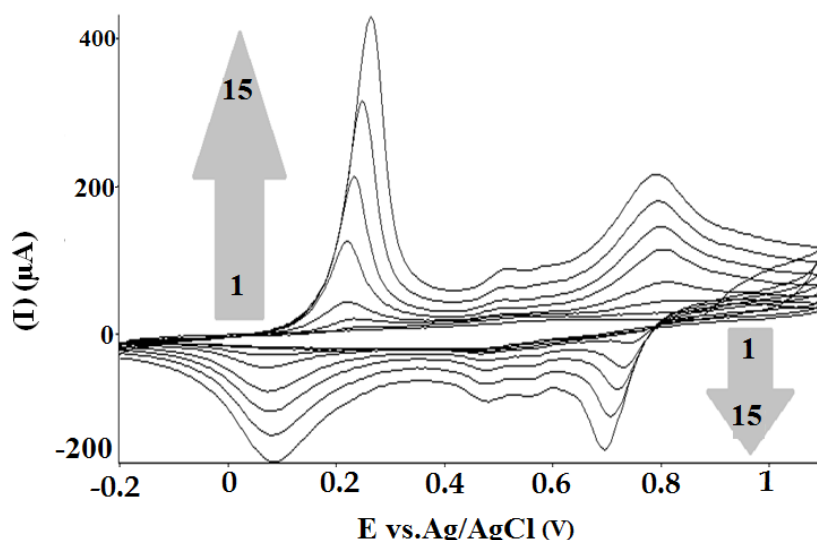
تحقیق حاضر به مطالعه‌ی اصلاح الکتروود با PMAS به روش‌های مختلف پرداخته است. به منظور بررسی قابلیت الکتروود اصلاح شده، پلیمریزاسیون آنیلین در سطح الکتروود اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفته است.

۳-۴- سنتز الکتروشیمیایی پلی آنیلین

سنتز الکتروشیمیایی پلی آنیلین در قسمت ۱-۲-۱-۱ به تفصیل بررسی شده است. در این قسمت پلیمریزاسیون نوعی آنیلین در حضور یک دوپنت ساده (Cl^-) و نیز در حضور پلی الکتروولیت PMAS نشان داده می‌شود.

۳-۴-۱- الکتروسنتز پلی آنیلین در حضور HCl

به منظور تهیه فیلم پلی آنیلین، ابتدا سطح الکتروود کربن شیشه‌ای آماده‌سازی شد (قسمت ۳-۱، صفحه ۵۲). پس از آماده‌سازی، الکتروود داخل محلول $10^{-1} \times 1/0$ مولار آنیلین در $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید قرار داده شد. به منظور گاززدایی به مدت یک دقیقه به محلول مورد آزمایش، گاز نیتروژن دمیده شد و سپس با اعمال پتانسیل در دامنه‌ی -0.2 تا $+1.1$ ولت (نسبت به الکتروود مرجع $Ag/AgCl$) و با سرعت روبش 50 میلی‌ولت بر ثانیه به تعداد 15 چرخه، فیلم پلیمری روی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای نشانده شد. در شکل (۳-۲)، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در چرخه‌ی اول مونومر در پتانسیل حدود $1/0$ V به طور غیر برگشت پذیر اکسید شده و رادیکال-کاتیون ایجاد می‌کند. فقدان حضور پیک کاتدی به کوپل شدن سریع رادیکال-کاتیون‌ها مربوط است [۳].

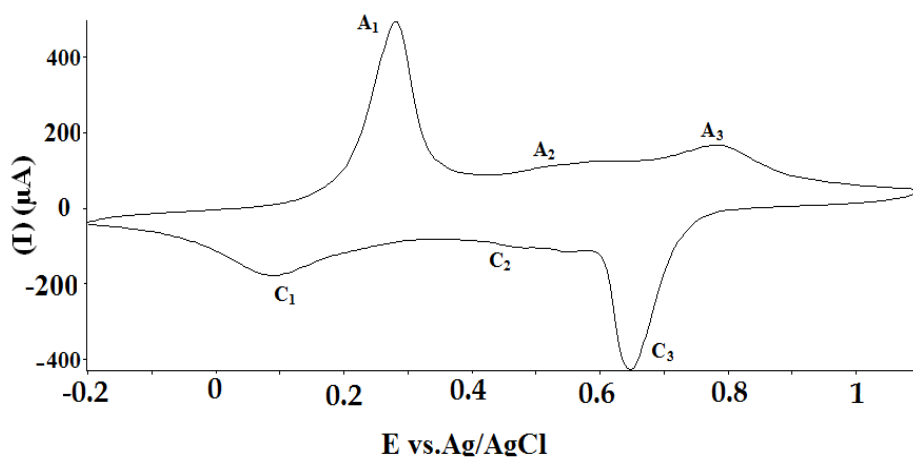


شکل (۲-۳) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در محلول آبی 10^{-1} مولار آنیلین و 10^{-1} مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای چرخه‌های ۱، ۲، ۴، ۶، ۹، ۱۱، ۱۳ و ۱۵

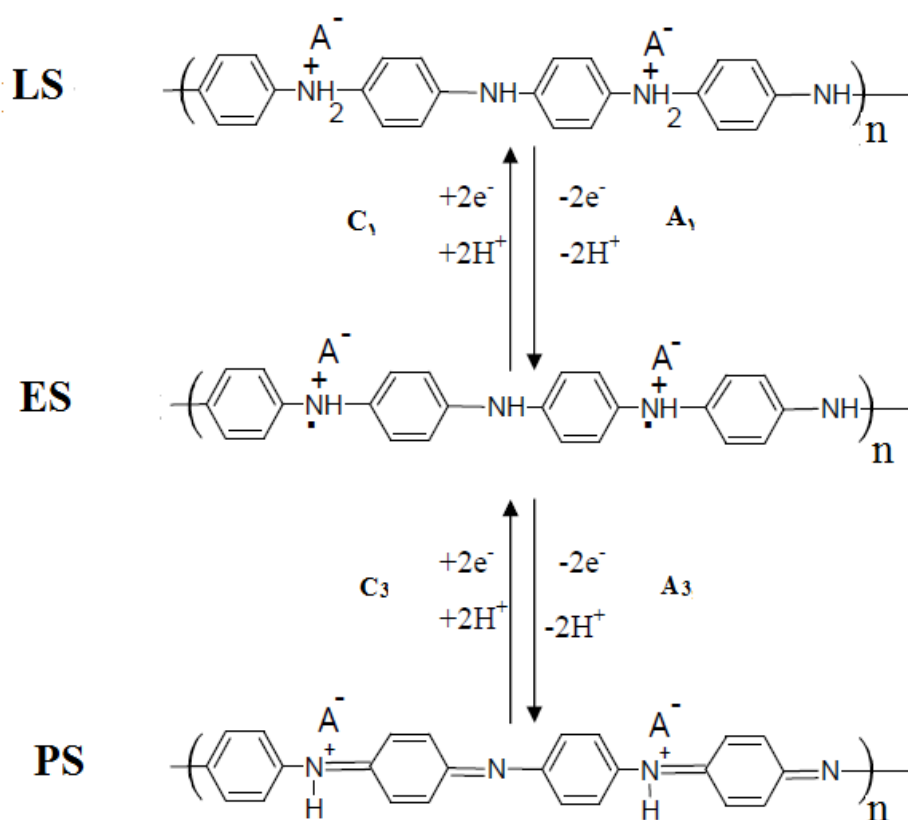
همان‌طور که در قسمت (۱-۲-۲-۱) بیان شد مکانیسم الکتروپلیمریزاسیون آنیلین، از نوع $E(CE)_n$ می‌باشد. مراحل پلیمریزاسیون شامل (۱) اکسیداسیون مونومر، (۲) زوج شدن رادیکال-کاتیون‌ها، برگشت به حالت آروماتیک و تشکیل حد واسط $PADPA$ ، (۳) انتشار زنجیره و (۴) اکسیداسیون و دوپه شدن پلی آنیلین می‌باشد.

با افزایش تعداد چرخه‌ها، شدت جریان آندی و کاتدی افزایش می‌یابد که تشکیل و نشست پلیمر در سطح الکتروود را نشان می‌دهد. همچنین با افزایش تعداد چرخه‌ها، از جریان آندی مونومر (پتانسیل حدود $1/0 \text{ V}$) کاسته می‌شود چون مونومر به پلیمر تبدیل شده و غلظت آن کاهش می‌یابد.

بعد از تشکیل فیلم‌های پلیمری جهت بررسی رفتار الکتروشیمیایی پلیمر تشکیل شده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. در شکل (۳-۳)، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای پلی آنیلین در محلول آبی 10^{-1} مولار هیدروکلریک اسید نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود اولین زوج اکسایشی-کاهش (A_۱, C_۱) مربوط به تبدیل نمک لکوامرالدین (LS) به نمک امرالدین (ES) و سومین زوج اکسایشی-کاهش (A_۳, C_۳)، مربوط به تبدیل نمک امرالدین به نمک پرنیگراآنیلین (PS) است (شکل ۳-۴).



شکل (۳-۳) ولتاموگرام تهیه شده از فیلم پلی آنیلین بر سطح الکترود کربن شیشه‌ای (GC-PAn) در محلول آبی ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای چرخه‌ی ۲



شکل (۴-۳) واکنش‌های اکسایشی-کاهش‌ی بین حالت‌های مختلف پلی آنیلین [۳]

دومین زوج اکسایشی-کاهش‌ی (A_2, C_2) یا اصطلاحاً پیک وسط، معمولاً با استفاده از پتانسیل بالا [۳] و

[۱۹] یا غلظت کم مونومر [۲۱] در طول سنتز ایجاد می‌شود. دومین زوج اکسایشی-کاهش‌ی (A_2, C_2), نیز

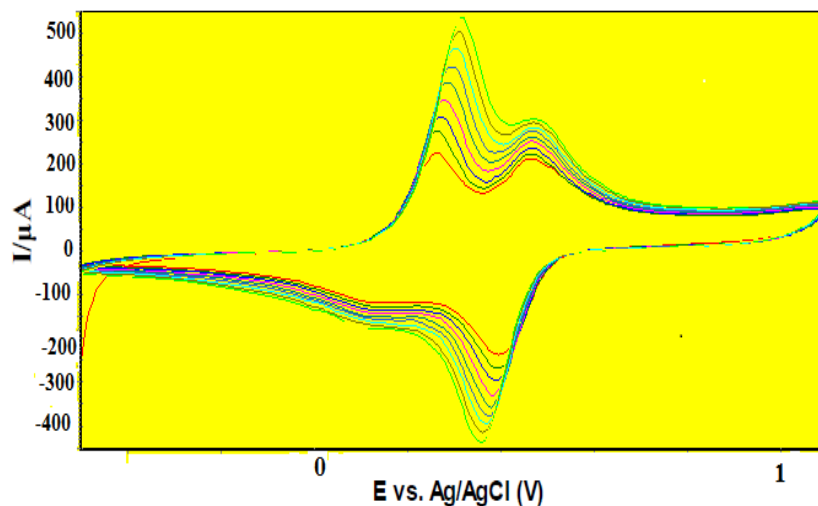
همانطور که در مورد پلی آنیلین (قسمت ۱-۲-۳-۱) اشاره شده است، می‌تواند ناشی از واکنش اکسایشی-کاهشی محصولات تجزیه‌ای PAN و یا نقص‌های ساختاری فنالین شکل باشد [۳ و ۱۹].

۳-۴-۲- استفاده از پلی الکترولیت پلی (۲-متوکسی آنیلین-۵-سولفونیک اسید) در سنتز پلی آنیلین

پلی (۲-متوکسی آنیلین-۵-سولفونیک اسید) مشتقی از پلی آنیلین است که به دلیل داشتن گروه‌های استخلافی سولفونیک اسید در آب محلول است. همان‌طور که در بخش مقدمه به تفصیل بحث شد، این پلیمر به عنوان یک دوپنت پلی الکترولیت در تهیه کامپوزیت‌های پلی آنیلین به روش شیمیایی [۲۹]، الکتروشیمیایی [۲۸] و پلی پیرول به روش الکتروشیمیایی [۴۵] استفاده شده است. در تهیه این کامپوزیت‌ها، از PMAS به عنوان دوپنت محلول در آب در محیط پلیمریزاسیون استفاده شده است. کامپوزیت‌های حاصل به دلیل خاصیت الکترو فعال بودن و رسانایی PMAS که در سایر پلی الکترولیت‌ها از قبیل پلی استایرن سولفونات مشاهده نمی‌شود، خواص ویژه‌ای از خود نشان می‌دهند. در حضور PMAS رسانایی و فعالیت الکتروشیمیایی کامپوزیت بهبود می‌یابد [۲۸، ۲۹، ۴۵، ۵۳ و ۵۴].

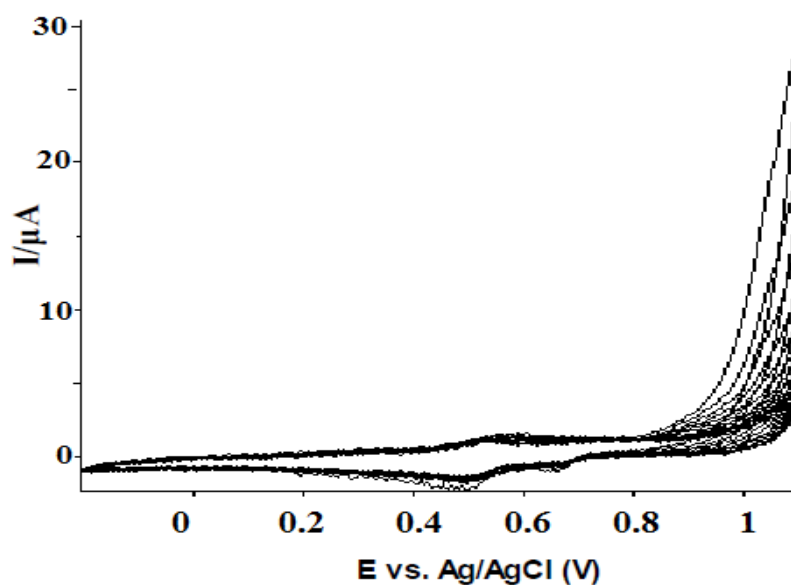
۳-۴-۲-۱- الکتروسنتز پلی آنیلین در حضور PMAS

پلیمریزاسیون آنیلین با غلظت $10^{-2} \times 10^{-2}$ مولار مونومر، در حضور PMAS با غلظت ۱۰/۱۰ W/V٪ در محلول الکترولیت در بازه‌ی ۱/۱-۰/۵- ولت انجام شد. همان‌طور که در شکل (۳-۵) مشاهده می‌شود، ولتاموگرام‌های چرخه‌ای، به وضوح رشد پلیمر الکترو فعال و رسانا را نشان می‌دهد. بعد از ۱۰ چرخه، ۲ پیک اکسیداسیون مشاهده می‌شود که مربوط به انتقالات اکسایشی-کاهشی لکومرالدین به امرالدین و امرالدین به پرنیگرآنیلین پلی آنیلین و PMAS در کامپوزیت است [۲۱].



شکل (۳-۵) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در محلول آبی $10^{-2} \times 0.1$ مولار آنیلین در حضور PMAS با غلظت ۰/۱۰ درصد وزنی-حجمی در محلول الکتrolیت ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید در بازه‌ی ۱/۱-۰/۵ ولت با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای ۱۰ چرخه

پلیمریزاسیون آنیلین در شرایط مشابه در غیاب PMAS انجام شد. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به سنتز PAn در محلول $10^{-2} \times 0.1$ مولار آنیلین و ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای با سرعت 50 mVs^{-1} در شکل (۳-۶) نشان داده شده است.



شکل (۳-۶) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در محلول آبی $10^{-2} \times 0.1$ مولار آنیلین در ۰/۱ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای ۱۰ چرخه

همان‌طور که مشاهده می‌شود، رشد پلیمر با این شرایط صورت نمی‌گیرد. در روبش اول در پتانسیل ۱/۰ ولت مونومر جهت ایجاد رادیکال-کاتیون‌ها اکسید شده و با افزایش تعداد چرخه‌ها جریان مربوط به اکسیداسیون مونومر آنیلین کاهش می‌یابد. این کاهش جریان، ممکن است به دلیل زوج شدن رادیکال کاتیون‌ها و تشکیل الیگومرهای غیر الکترو فعال باشد که نمی‌توانند زنجیره‌های بلند پلیمری را تولید کند [۲۱]. این امر نشان می‌دهد که غلظت مونومر ($10^{-2} \times 1/0$ مولار)، برای انجام پلیمریزاسیون در حضور دوپنت Cl^- مناسب نیست، ولی در حضور PMAS (در محیط پلیمریزاسیون) پلیمریزاسیون آنیلین به صورت موثر تسهیل می‌شود. علت تشکیل پلیمر در حضور PMAS مربوط به نقش PMAS به عنوان دوپنت برای زنجیره‌ی پلی آنیلین می‌باشد. همچنین PMAS به عنوان یک بستر پلی الکترولیت، با منظم ساختن مونومرهای آنیلین به انتشار زنجیره‌ی پلیمر کمک می‌کند [۲۱].

۳-۵- اصلاح سطح الکتروود

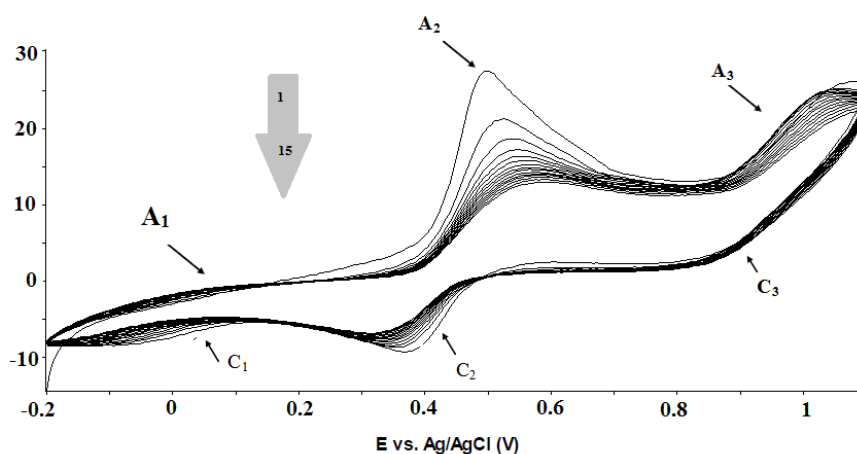
یکی از راه‌های اصلاح سطح الکتروود که در بخش مقدمه به آن اشاره گردید اصلاح الکتروود با پلیمرهای هادی می‌باشد. هدف از این تحقیق ارائه‌ی روش‌های مناسب برای اصلاح الکتروود با PMAS می‌باشد. PMAS به دلیل رسانا و الکتروفعال بودن و داشتن گروه‌های سولفونات با بار منفی خواص جالبی به الکتروود می‌بخشد. به عنوان مثال می‌تواند به عنوان یک بستر رسانا برای جذب آنیلین و پلیمریزاسیون آن استفاده شود. از الکتروود اصلاح شده همچنین می‌توان برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری گونه‌های با بار مثبت و نیز اندازه‌گیری گونه‌های تجزیه‌ای در سنسورها استفاده نمود.

پلیمریزاسیون مونومر MAS در محیط آبی منجر به ایجاد پلیمر PMAS در فاز محلول می‌گردد [۳۹] و [۴۰]. بنابراین برای اصلاح سطح الکتروود با PMAS نمی‌توان از پلیمریزاسیون مونومر در سطح الکتروود استفاده نمود. لذا برای اصلاح سطح، از پلیمر PMAS استفاده گردید. به این منظور فیلم نازک پایداری از

PMAS، به روش‌های مختلف روی سطح الکتروود قرار گرفت و پلیمریزاسیون آنیلین در سطح الکتروود اصلاح شده بررسی شد.

۳-۵-۱- اصلاح سطح الکتروود به روش ولتامتری چرخه‌ای

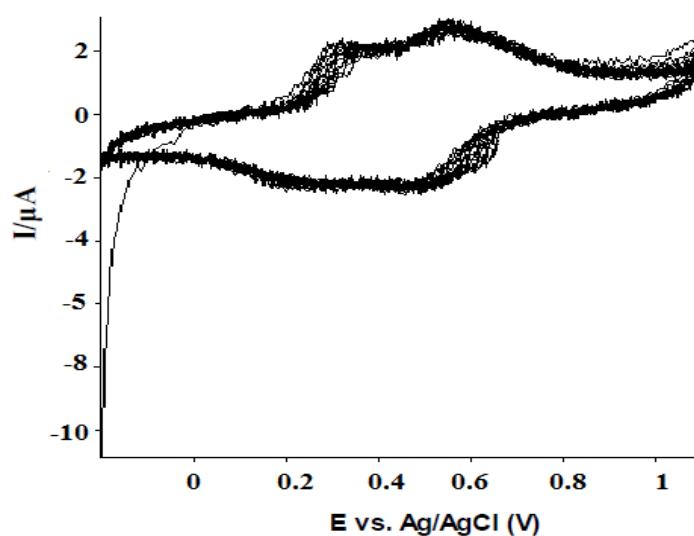
به منظور اصلاح سطح الکتروود به روش ولتامتری چرخه‌ای، الکتروود کار پس از آماده سازی (قسمت ۱-۳، صفحه ۵۲) داخل محلول آبی 5×10^{-3} گرم بر میلی‌لیتر PMAS قرار داده شد. به منظور گاززدایی به مدت ۱ دقیقه به محلول گاز نیتروژن دمیده شد و سپس با اعمال پتانسیل در دامنه -0.2 تا $+1.1$ ولت (نسبت به الکتروود مرجع Ag/AgCl) و با سرعت روبش 50 میلی‌ولت بر ثانیه به تعداد 15 چرخه، اصلاح سطح الکتروود انجام گردید. در شکل (۳-۷) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای PMAS در حلال آبی ثبت گردید. رفتار الکتروشیمیایی PMAS در قسمت ۱-۳-۱ توضیح داده شده است.



شکل (۳-۷) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای محلول آبی PMAS با غلظت 5×10^{-3} g/L، سرعت روبش پتانسیل 50 mV/s در محدوده پتانسیل بین -0.2 تا $+1.1$ V

برای بررسی پایداری فیلم تشکیل شده PMAS روی سطح الکتروود GC (GC-PMAS) به روش ولتامتری چرخه‌ای، الکتروود اصلاح شده در محیط الکتروولیت (1.0 M HCl) با سرعت 50 mV/s در بازه‌ی

پتانسیل -0.2 تا $+1.1$ ولت تحت روبش پتانسیل قرار گرفت. ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده (شکل ۳-۸)، وجود فیلم PMAS الکتروفعال را در سطح الکتروود نشان می‌دهد که با روبش‌های متوالی افت ناچیزی در جریان مشاهده می‌گردد. به دلیل پایداری مناسب فیلم PMAS در محیط اسیدی، الکتروود اصلاح شده قبل از استفاده برای پلیمریزاسیون آنیلین در هیدروکلریک اسید $1/0$ مولار (۵ mL) به مدت ۶۰ ثانیه قرار داده شد تا از شسته شدن PMAS اضافی در سطح الکتروود اطمینان حاصل گردد.

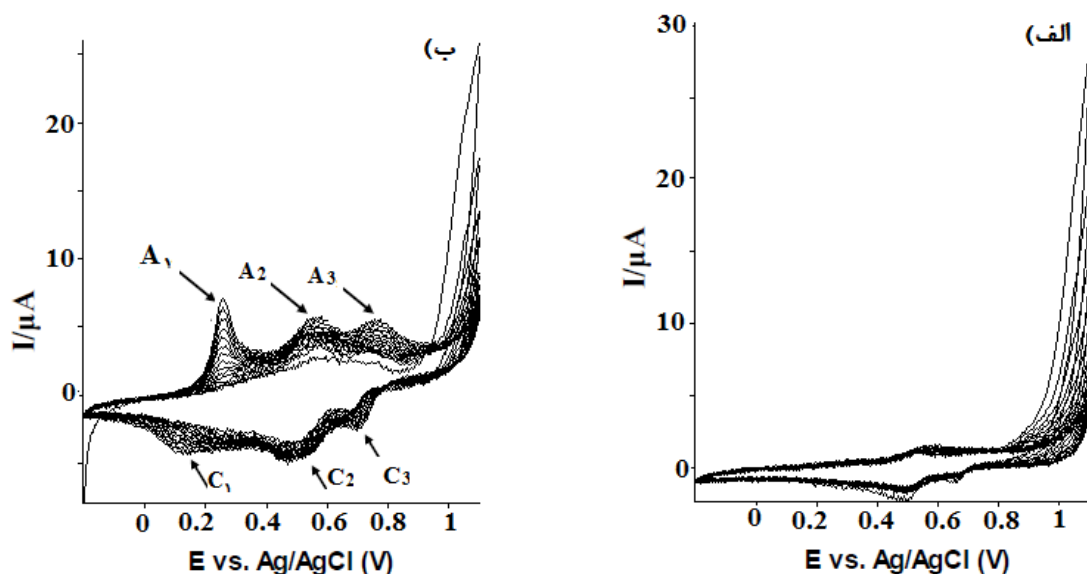


شکل (۳-۸) ولتاموگرام چرخه‌ای GC-PMAS (تهیه شده به روش CV) در محلول آبی $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای ۱۵ چرخه

الکتروپلیمریزاسیون آنیلین مشابه روش ذکر شده در قسمت (۳-۴-۱)، ولی در غلظت $10^{-2} \times 1/0$ مولار آنیلین (به جای $10^{-1} \times 1/0$ مولار آنیلین) در سطح الکتروود اصلاح شده انجام شد و با پلیمریزاسیون آنیلین در شرایط مشابه با استفاده از الکتروود عریان مقایسه گردید. در شکل (۳-۹) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای مربوط به سنتز پلی آنیلین در سطح الکتروود اصلاح شده با PMAS (PMAS-PAn) و در سطح الکتروود عریان (PAn) در محلول آبی حاوی $10^{-2} \times 1/0$ مولار آنیلین و $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید نشان داده شده است. شکل (۳-۹، الف) مربوط به پلیمریزاسیون آنیلین در سطح الکتروود عریان است. در چرخه‌ی اول مونومر اکسید می‌شود ولی با روبش‌های متوالی افزایشی در جریان پیک‌های اکسایشی-کاهشی مربوط به پلی آنیلین مشاهده نمی‌شود به عبارت دیگر فیلم پلی آنیلین بر سطح الکتروود نمی‌شیند. در حالی که

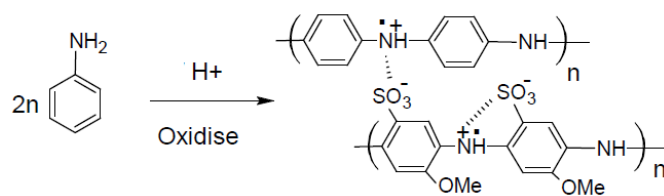
ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در شکل (۳-۹، ب) به وضوح رشد پلیمر الکترو فعال و رسانا را در سطح الکتروود اصلاح شده نشان می‌دهد.

لازم به ذکر است، افزایش جریان پلی آنیلین در پتانسیل مربوط به پیک آندی اول (در پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) کاملاً مشهود است. با حضور PMAS در سطح الکتروود، ماهیت الکتروود تغییر نموده و یک جریان زمینه در سطح الکتروود اصلاح شده با PMAS مشاهده می‌شود. بنابراین در پلیمریزاسیون آنیلین، اختلاف بین جریان مشاهده شده در چرخه ۱ و ۱۵ در پیک آندی اول ($\Delta I_{Pa} = (I_{Pa})_{15} - (I_{Pa})_1$)، به عنوان سیگنال تجزیه‌ای، در نظر گرفته می‌شود. ΔI_{Pa} در پیک آندی اول (در پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) برای پلیمریزاسیون آنیلین در سطح الکتروود عریان برابر با ۰/۳ میکرو آمپر و برای پلیمریزاسیون آنیلین در سطح الکتروود اصلاح شده ۶/۵ میکرو آمپر می‌باشد. بنابراین وجود فیلم نازک PMAS نیز پلیمریزاسیون آنیلین را در این شرایط تسهیل می‌کند. بعد از ۱۵ چرخه، سه زوج اکسایشی-کاهشی با پیک‌های آندی در حدود (۰/۲۶، ۰/۵۶ و ۰/۷۶ ولت) مشاهده می‌شود. در دو زوج اکسایشی-کاهشی اول و سوم افزایش جریان پلی آنیلین بیشتر است، که اولین زوج اکسایشی-کاهشی (A_1, C_1)، مربوط به تبدیل لکومرالدین به امرالدین و سومین زوج اکسایشی-کاهشی (A_3, C_3)، مربوط به تبدیل امرالدین به پرانیگرا نیلین PAn و PMAS می‌باشد. دومین زوج اکسایشی-کاهشی (A_2, C_2)، نیز همانطور که در مورد پلی آنیلین (قسمت ۳-۴-۱) اشاره شده است، می‌تواند ناشی از واکنش اکسایشی-کاهشی محصولات تجزیه‌ای PAn و یا نقص‌های ساختاری فنازین شکل باشد [۳ و ۱۹].



شکل (۳-۹) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در محلول آبی $10^{-2} \times 1/0$ مولار آنیلین در محلول الکترولیت $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید در بازه $1/1 - 0/2$ ولت با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای ۱۵ چرخه بر سطح الف) الکترواد کربن شیشه-ای (ب) الکترواد کربن شیشه‌ای اصلاح شده با PMAS به روش ولتامتری چرخه‌ای

برای بیان نقش PMAS در تسهیل پلیمریزاسیون آنیلین می‌توان گفت که، مونومرهای آنیلین در محیط اسیدی به یون‌های آنیلینیوم با بار مثبت تبدیل شده و با گروه‌های سولفونات آزاد با بار منفی، موجود در PMAS به صورت الکترواستاتیک برهم‌کنش داده و یک کمپلکس Aniline-PMAS را تشکیل می‌دهند. بنابراین آنیلین در سطح الکترواد تغلیظ می‌شود. پلیمریزاسیون آنیلین در بستر پلی الکترولیت PMAS شامل اکسیداسیون آنیلین به رادیکال-کاتیون، زوج شدن رادیکال کاتیون‌ها به صورت سر به دم در سر تا سر زنجیره‌ی پلیمری PMAS و انتشار زنجیره‌ی پلیمری به صورت افزایش یافته می‌شود. همان‌طور که برای سایر پلی‌الکترولیت‌های سولفون (غیر هادی) توضیح داده شده است [۳ و ۱۸]، استفاده از بستر پلی الکترولیت PMAS، به دلیل منظم ساختن مونومرهای آنیلین، به انتشار زنجیره‌ی پلیمری کمک نموده و همچنین PMAS به عنوان یک پلی الکترولیت رسانا انتقال بار را در سطح الکترواد آسان می‌کند. گروه سولفونات آزاد PMAS (یکی برای هر واحد دیمر) با فراهم نمودن یون مقابل با بار منفی همچنین به عنوان دوپنت برای تبدیل زنجیره‌ی پلی آنیلین به فرم رسانای نمک ام‌رالدین ایفای نقش می‌کند (شکل (۳-۱۰)).

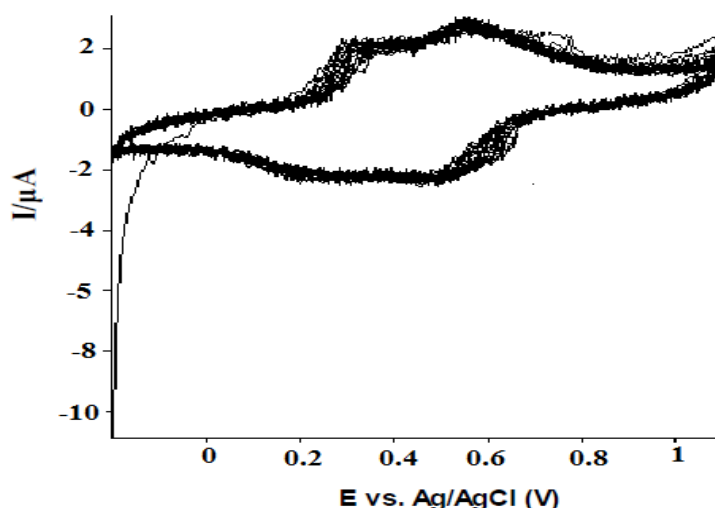


شکل (۳-۱۰) پلیمریزاسیون آنیلین در سطح الکترود اصلاح شده با PMAS [۲۱]

۳-۵-۲- اصلاح سطح الکترود به روش اعمال پتانسیل ثابت

به منظور قرار دادن فیلم نازکی از PMAS روی سطح الکترود، الکترود GC پس از آماده سازی (قسمت ۳-۱، صفحه ۵۲) داخل محلول آبی $5/0 \times 10^{-3}$ گرم بر میلی لیتر PMAS قرار داده شد و پس از گاززدایی پتانسیل ثابت ۰/۷ ولت به مدت ۲ دقیقه اعمال گردید.

برای بررسی پایداری فیلم تشکیل شده PMAS بر اثر پتانسیل ثابت، الکترود اصلاح شده (با اعمال پتانسیل ثابت ۰/۷ ولت در محیط آبی PMAS) در محیط الکترولیت ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت ۵۰ mV/s در پتانسیل ۰/۲۰- تا ۱/۱+ ولت تحت روبش پتانسیل قرار گرفت. ولتاموگرام چرخه‌ای الکترود اصلاح شده (شکل ۳-۱۱)، وجود فیلم PMAS الکتروفعال را در سطح الکترود نشان می‌دهد که با روبش‌های متوالی افت ناچیزی (۰/۲۲ میکروآمپر در پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در جریان مشاهده می‌گردد. چون PMAS در محیط اسیدی رفتار الکترو شیمیایی پایداری نشان می‌دهد و برای شستشوی PMAS اضافی نیازی به آماده سازی بیشتر الکترود اصلاح شده نیست. بنابراین الکترود اصلاح شده قبل از استفاده برای پلیمریزاسیون آنیلین به مدت ۶۰ ثانیه در هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار (۵ mL) قرار داده شد.



شکل (۱۱-۳) ولتاموگرام چرخه‌ای GC-PMAS (تهیه شده به روش اعمال پتانسیل ثابت) در محلول آبی ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای ۱۵ چرخه

برای بدست آوردن پتانسیل و زمان بهینه برای اصلاح سطح الکترود میزان پتانسیل اعمالی و زمان اعمال آن تغییر داده شد. ابتدا پتانسیل ثابت ۰/۷۰ ولت در زمان‌های متفاوت ۲ و ۴ و ۶ دقیقه اعمال گردید و الکترود اصلاح شده بعد از شستشو در ۱/۰ HCl مولار برای پلیمریزاسیون آنیلین استفاده گردید. نتایج مربوط به اثر زمان اعمال پتانسیل در جدول (۲-۳) نشان داده شده است.

جدول (۲-۳) بررسی اثر زمان اعمال پتانسیل (در روش اصلاح الکترود با پتانسیل ثابت ۰/۷ ولت) بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین

$((I_{Pa})_{15} - (I_{Pa})_1) (\mu A)$	E(V)	Time(min)
4/6	0/28	2
4/8	0/27	4
4/5	0/27	6

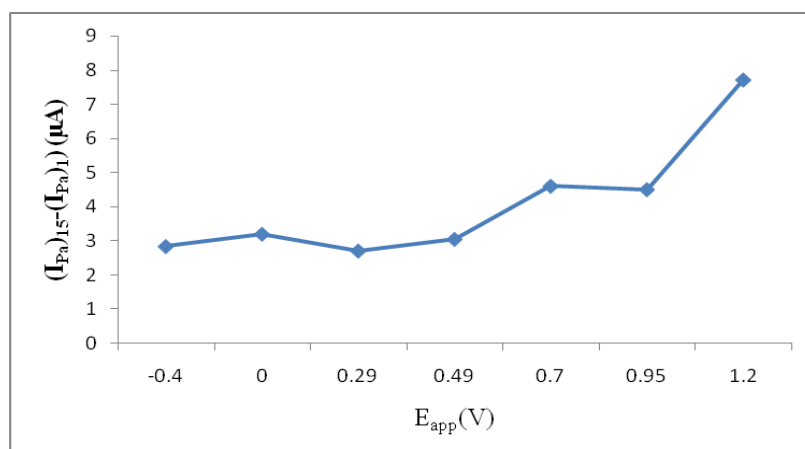
همان‌طور که مشاهده می‌شود، زمان تغییر محسوسی در سرعت رشد پلیمر ایجاد نمی‌کند و در نتیجه

زمان ۱۲۰ ثانیه به عنوان زمان بهینه برای بررسی اثر میزان پتانسیل اعمالی، انتخاب گردید.

به منظور بررسی اثر میزان پتانسیل اعمال شده برای اصلاح سطح الکتروود پتانسیل‌های ۰/۹۵، ۱/۲، ۰/۷۰، ۰/۴۹، ۰/۲۹، ۰/۰۰ و ۰/۴۰- ولت به مدت زمان ۱۲۰ ثانیه در محلول آبی PMAS به سطح الکتروود اعمال شد. جدول (۳-۳) و شکل (۱۲-۳) نتایج پلیمریزاسیون آنیلین را در سطح الکتروود اصلاح شده نشان می‌دهند.

جدول (۳-۳) بررسی اثر میزان پتانسیل اعمالی به مدت ۱۲۰ ثانیه (در روش اصلاح الکتروود با پتانسیل ثابت) بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین

$E_{app}(V)$	$E(V)$	$((I_{Pa})_{15} - (I_{Pa})_1) (\mu A)$
-۰/۴۰	۰/۲۷	۲/۸
۰/۰۰	۰/۲۸	۳/۲
۰/۲۹	۰/۲۸	۲/۷
۰/۴۹	۰/۲۸	۳/۱
۰/۷۰	۰/۲۸	۴/۶
۰/۹۵	۰/۲۸	۴/۵
۱/۲۰	۰/۲۵	۷/۷



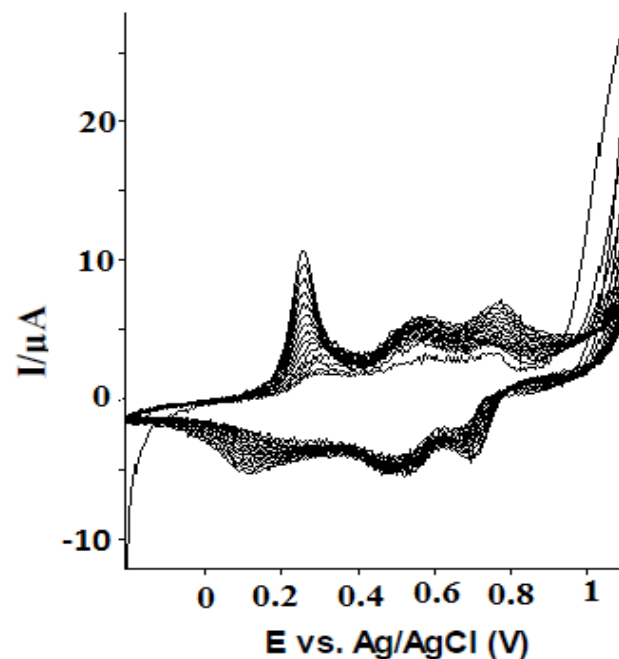
شکل (۱۲-۳) بررسی اثر میزان پتانسیل اعمالی بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین

همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش پتانسیل، پلیمریزاسیون آنیلین به میزان نسبتاً بیشتری انجام می‌شود. این افزایش جریان می‌تواند به دلیل افزایش جذب PMAS در پتانسیل‌های مثبت‌تر و یا به دلیل حالت اکسایشی PMAS در پتانسیل ۱/۲ ولت (حالت کاملاً اکسایش یافته‌ی پرنیگرآنیلین) باشد که به

عنوان یک اکسنده، اکسایش مونومرهای آنیلین را تسهیل می‌کند. در نتیجه پتانسیل $1/2$ به عنوان پتانسیل بهینه انتخاب شد.

شکل (۳-۱۳) پلیمریزاسیون آنیلین را در سطح الکترود اصلاح شده، با پتانسیل ثابت بهینه نشان می‌-

دهد.



شکل (۳-۱۳) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در محلول آبی $10^{-2} \times 1/0$ مولار آنیلین در محلول الکتrolیت $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید در بازه $1/1 - 0/2$ ولت با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای ۱۵ چرخه بر سطح الکترود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با PMAS به روش اعمال پتانسیل ثابت

ΔI_{Pa} (در پتانسیل حدود $0/26$ ولت) برای پلیمریزاسیون آنیلین در سطح الکترود اصلاح شده به روش

اعمال پتانسیل ثابت (اصلاح شده با پتانسیل ثابت $1/2$ ولت) $7/7$ میکرو آمپر (میانگین ۳ بار تکرار) و برای

پلیمریزاسیون آنیلین در سطح الکترود اصلاح شده به روش ولتامتری چرخه‌ای $6/5$ میکرو آمپر (میانگین ۳

بار تکرار) را به دست می‌دهد. نتایج حاصل نشان می‌دهند که الکترود اصلاح شده با هر دو روش ولتامتری

چرخه‌ای و پتانسیل ثابت تقریباً به یک میزان، توانایی تهیه پلی آنیلین الکتروفعال را از محلول آبی 10^{-2}

$10^{-2} \times 1/0$ مولار آنیلین دارند.

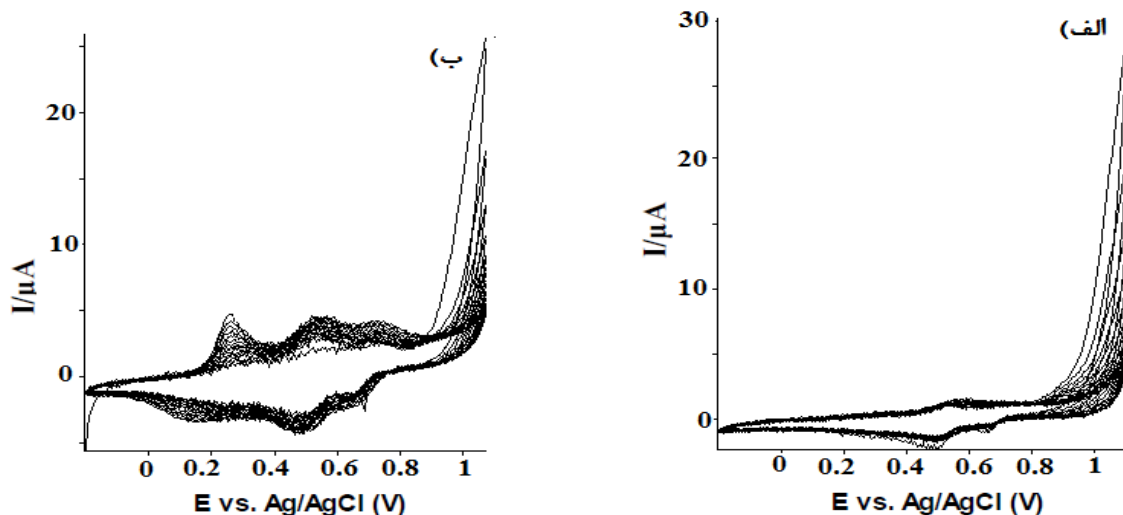
بنابراین همان‌طور که در قسمت اصلاح الکتروُد به روش ولتامتری چرخه‌ای اشاره شد، وجود فیلم نازک PMAS پلیمریزاسیون آنیلین را در این شرایط تسهیل می‌کند.

۳-۵-۳- اصلاح سطح الکتروُد به روش فروبری

اصلاح سطح الکتروُد با PMAS به روش فروبری نیز مورد بررسی قرار گرفت. به این منظور الکتروُد GC پس از آماده سازی (قسمت ۳-۱، صفحه ۵۲) به مدت ۱۰ دقیقه (برای اطمینان از کافی بودن زمان برای جذب سطحی پلیمر) در داخل محلول $5/0 \times 10^{-3}$ گرم بر میلی لیتر PMAS قرارداده شد.

برای بررسی پایداری فیلم تشکیل شده PMAS به روش فروبری، الکتروُد اصلاح شده در محیط الکتروولیت (۱/۰ M HCl) با سرعت ۵۰ mv/s در بازه‌ی پتانسیل ۰/۲- تا ۱/۱+ ولت تحت روبش پتانسیل قرار گرفت. با روبش‌های متوالی افت ناچیزی در جریان مشاهده گردید که نشان دهنده‌ی پایداری فیلم PMAS در محیط اسیدی می‌باشد. بنابراین الکتروُد اصلاح شده، قبل از استفاده برای پلیمریزاسیون آنیلین به مدت ۶۰ ثانیه در هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار (۵ mL) قرار گرفت تا از شسته شدن PMAS اضافی در سطح الکتروُد اطمینان حاصل گردد.

الکتروپلیمریزاسیون آنیلین مشابه روش ذکر شده در قسمت (۳-۵-۱) در سطح الکتروُد اصلاح شده انجام شد و با پلیمریزاسیون آنیلین در شرایط مشابه با استفاده از الکتروُد عریان مقایسه گردید. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در سطح الکتروُد اصلاح شده با PMAS و در غیاب آن در محلول آبی شامل $1/0 \times 10^{-2}$ مولار آنیلین در ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید در شکل (۳-۱۴) نشان داده شده است. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در شکل (۳-۱۴، ب) به وضوح رشد پلیمر الکترو فعال و رسانا را نشان می‌دهد. در حالی که پلیمریزاسیون آنیلین در سطح الکتروُد عریان مشاهده نگردید (شکل ۳-۱۴، الف). بنابراین وجود فیلم نازک PMAS در سطح الکتروُد که از طریق اصلاح الکتروُد به روش فروبری ایجاد شده است، پلیمریزاسیون آنیلین را تسهیل می‌کند.



شکل (۳-۱۴) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در محلول آبی $10^{-2} \times 10^{-2}$ مولار آنیلین در محلول الکتrolیت ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید در بازه‌ی ۱/۱-۰/۲ ولت با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای ۱۵ چرخه بر سطح الف) الکتrod کربن شیشه-ای عریان، ب) الکتrod کربن شیشه‌ای اصلاح شده با PMAS به روش فروبری

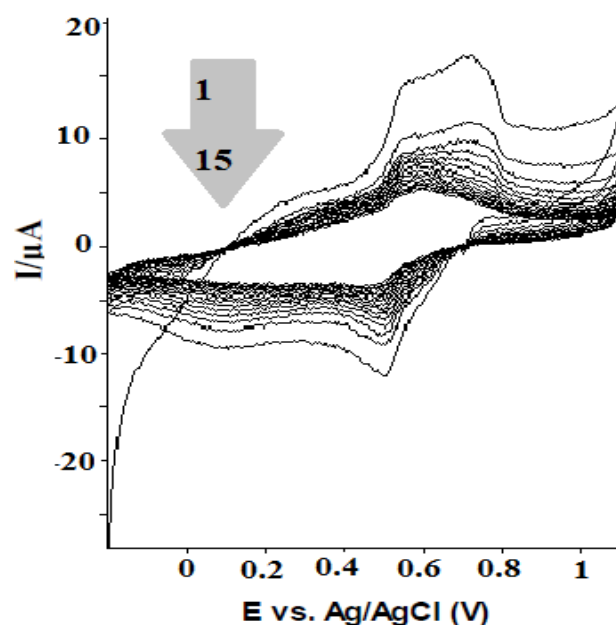
ΔI_{Pa} (در پتانسیل حدود ۰/۲۶ ولت) برای پلیمریزاسیون آنیلین در سطح الکتrod اصلاح شده به روش‌های فروبری، اعمال پتانسیل ثابت و ولتامتری چرخه‌ای به ترتیب ۳/۹، ۷/۷ و ۶/۵ میکرو آمپر می‌باشد. مقایسه‌ی مقادیر ΔI_{Pa} نشان می‌دهد که دو روش ولتامتری چرخه‌ای و اعمال پتانسیل ثابت در اصلاح سطح الکتrod برای پلیمریزاسیون آنیلین موثرتر از روش فروبری می‌باشد. در حالی که روش اصلاح الکتrod با فروبری بدون نیاز به اعمال پتانسیل انجام می‌شود و برای جذب PMAS در سطح الکتrod، می‌توان مقادیر کمتری از PMAS استفاده کرد.

۳-۵-۴- اصلاح سطح الکتrod به روش تبخیر قطره

یکی از راه‌های اصلاح سطح الکتrod نشان دادن فیلم نازکی از ماده اصلاح کننده به روش قطره‌گذاری و تبخیر قطره می‌باشد. بررسی‌های اولیه نشان داد که فیلم حاصل از تبخیر قطره تهیه شده از محلول آبی PMAS روی سطح الکتrod در محیط الکتrolیت و پلیمریزاسیون پایدار نیست (با قرار دادن فیلم، محلول الکتrolیت باعث حل شدن PMAS شد). به منظور دستیابی به فیلم پایدار PMAS نوع حلال تغییر داده

شد. PMAS در اکثر حلال‌های آلی نظیر حلال‌های پروتیک متانول، اتانول و استیک اسید و حلال‌های آپروتیک استونیتریل، استون، اتیل استات، کلروفرم، تتراهیدروفوران، ۱-متیل-۲-پیرولیدینون نامحلول می‌باشد ولی در حلال DMSO با شاخص قطبیت^۱ ۷/۲ حلالیت خوبی نشان می‌دهد [۲۱].

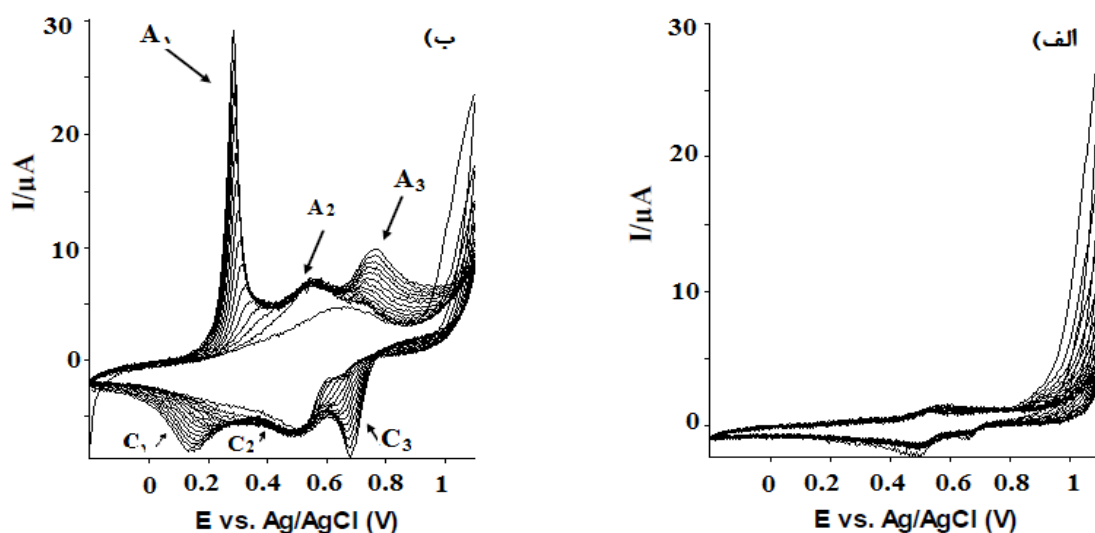
برای اصلاح سطح الکتروود به روش تبخیر قطره از محلول PMAS در DMSO استفاده گردید. به منظور بررسی روش اصلاح سطح الکتروود با تبخیر قطره، ۱/۰ میکرولیتر از محلول 5.0×10^{-3} گرم بر میلی-لیتر PMAS بر روی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای قرار گرفت و برای تبخیر حلال، الکتروود به مدت ۳۰ دقیقه در آن در دمای ۶۰/۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. به منظور رسیدن به شرایط پایدار، الکتروود اصلاح شده در محیط هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار به تعداد ۱۵ چرخه تحت روبش پتانسیل قرار گرفت (شکل ۳-۱۵).



شکل (۳-۱۵) ولتاموگرام چرخه‌ای GC-PMAS (تهیه شده به روش تبخیر قطره) در محلول آبی ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای ۱۵ چرخه

^۱ Polarity index

بررسی ولتاموگرام‌های چرخه‌ای افت جریانی در چرخه‌های اولیه نشان می‌دهد و در چرخه‌های بعدی جریان تقریباً ثابت می‌شود. اثر تعداد چرخه‌ی زمینه‌ای الکتروود اصلاح شده، بر پلیمریزاسیون آنیلین در قسمت (۳-۷-۳) بررسی خواهد شد. سپس الکتروسنتز پلی آنیلین مشابه روش ذکر شده در قسمت (۳-۵-۵) (۱) بر روی آن انجام شد. در شکل (۳-۱۶) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در حضور الکتروود اصلاح شده با PMAS و در سطح الکتروود عریان آورده شده است. همان‌گونه که در شکل (۳-۱۶، الف) مشاهده می‌شود رشد پلیمر در سطح الکتروود عریان مشاهده نشده است. همچنین ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در شکل (۳-۱۶، ب) افزایش قابل ملاحظه‌ای در میزان جریان در حضور PMAS، نشان می‌دهد. این ولتاموگرام‌ها نقش PMAS را با وضوح بیشتری نشان می‌دهند.



شکل (۳-۱۶) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای پلی آنیلین در محلول $10^{-2} \times 10^{-2}$ مولار آنیلین و 10^{-2} مولار هیدروکلریک اسید در سرعت روبش 50 mV/s برای ۱۵ چرخه در سطح الف) الکتروود کربن شیشه‌ای، ب) الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با PMAS به روش تبخیر قطره

نتایج نشان می‌دهد که پلیمریزاسیون آنیلین در سطح الکتروود اصلاح شده به میزان چشمگیری تسهیل می‌شود و فیلم پایداری از پلی آنیلین با خواص الکتروشیمیایی و رسانایی مورد انتظار سنتز می‌شود. این نتایج، نقش PMAS را به عنوان بستر برای مونومر آنیلین و همچنین دوپنت مولکولی برای پلی آنیلین نشان می‌دهد. در روبش‌های متوالی سه زوج اکسایشی-کاهش‌ی ظاهر می‌شود. دو زوج اکسایشی-کاهش‌ی

اول (A_1, C_1) و سوم (A_3, C_3) که به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش جریان دارد، به ترتیب مربوط به تبدیل لکومرالدین به امرالدین و امرالدین به پرنیگر آنیلین PAn می‌باشد. دومین زوج اکسایشی-کاهش (A_2, C_2)، نیز همانطور که در مورد پلی آنیلین (قسمت ۳-۴-۱) اشاره شده است، می‌تواند ناشی از واکنش اکسایشی-کاهش محصولات تجزیه‌ای PAn و یا نقص‌های ساختاری فنازین شکل باشد [۳ و ۱۹].

۳-۶- بررسی و ارزیابی روش‌های مختلف اصلاح سطح الکترود

اصلاح سطح الکترود با PMAS به هر چهار روش، ولتامتری چرخه‌ای، پتانسیل ثابت، فروبری و تبخیر قطره امکان‌پذیر است. فرآیند الکتروپلیمریزاسیون آنیلین، در حضور و غیاب PMAS فعالیت متفاوتی را نشان می‌دهد. با مقایسه‌ی ولتاموگرام‌های چرخه‌ای تشکیل پلیمر، در می‌یابیم که پیک آندی پلی آنیلین با افزایش تعداد چرخه افزایش می‌یابد. نتایج حاصله نشان دهنده‌ی توانمندی الکترود اصلاح شده با PMAS به عنوان بستر مناسب جهت تهیه‌ی پلی آنیلین از محلول آبی دارای $10^{-2} \times 1/0$ مولار از مونومر آنیلین در حضور $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید به عنوان الکترولیت حامل به روش ولتامتری چرخه‌ای می‌باشد. در نهایت داده‌های ولتامتری پلی آنیلین در سطح الکترود اصلاح شده با PMAS که با روش‌های متفاوت تهیه شده در جدول (۳-۴) ارائه شده است. نتایج بدست آمده نشان می‌دهد که I_p و در نتیجه فعالیت الکتروشیمیایی و رسانایی پلیمر تهیه شده بر سطح الکترود اصلاح شده با PMAS به روش تبخیر قطره، بسیار بیشتر از سایر روش‌ها می‌باشد. به علاوه، روش اصلاح الکترود با تبخیر قطره به آسانی با قطره‌گذاری ماده‌ی اصلاح کننده بدون نیاز به اعمال پتانسیل انجام می‌شود. همچنین در این روش می‌توان از محلول PMAS و حلال آلی DMSO به میزان بسیار کم (۱۰-۱ میکرولیتر) استفاده کرد این در حالی است که در روش‌های دیگر مورد بررسی اصلاح سطح الکترود، بایستی از محلول الکترولیت PMAS با حجم بسیار زیادتری (۱۰ میلی لیتر) استفاده نمود.

جدول (۳-۴) بررسی اثر روش‌های مختلف اصلاح سطح الکتروود بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین

روش اصلاح الکتروود	E(V)	$((I_{Pa})_{15} - (I_{Pa})_1) (\mu A)$
بدون اصلاح	۰/۲۷	۰/۳
اصلاح به روش فروبری	۰/۲۷	۳/۹
اصلاح به روش اعمال پتانسیل ثابت	۰/۲۵	۷/۷
اصلاح به روش ولتامتری چرخه‌ای	۰/۲۶	۶/۵
اصلاح به روش تبخیر قطره	۰/۲۸	۲۸/۵

بنابراین، روش اصلاح الکتروود با تبخیر قطره به عنوان بهترین روش اصلاح سطح الکتروود انتخاب گردید و به منظور بررسی عوامل موثر در بهبود روش مورد مطالعه بیشتر قرار گرفت.

۳-۷- بهینه سازی پارامترهای موثر بر فیلم PMAS در روش اصلاح الکتروود با تبخیر قطره

۳-۷-۱- بررسی اثر غلظت PMAS

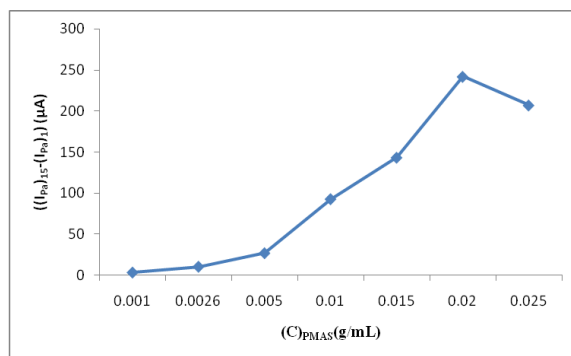
به منظور بررسی اثر غلظت PMAS، سطح الکتروود با استفاده از محلول‌هایی با غلظت متفاوت PMAS اصلاح شد. محلول‌هایی از PMAS در محدوده‌ی غلظتی $۱۰^{-۳}$ تا $۵/۰ \times ۱۰^{-۲}$ گرم بر میلی‌لیتر در حلال DMSO تهیه و ۱/۰ میکرولیتر از آن بر روی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای قرار گرفت و برای تبخیر حلال به مدت ۳۰ دقیقه در آون در دمای ۶۰/۰ درجه قرار داده شد. برای پیدا کردن شرایط پایدار (و اطمینان از پایداری فیلم)، الکتروود اصلاح شده در محیط الکترولیت در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۲۰- تا ۱/۱ ولت، با سرعت ۵۰ mV/s و به تعداد ۱۵ چرخه روبش شد. سپس الکترو سنتز پلی آنیلین مشابه روش ذکر شده در قسمت (۳-۵-۱) بر روی الکتروود اصلاح شده با غلظت‌های مختلف PMAS انجام و جریان آندی حاصل از اکسیداسیون پلی آنیلین، در پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت مبنای انتخاب غلظت بهینه قرار گرفت. نتایج در جدول (۳-۵) و شکل‌های (۳-۱۷) و (۳-۱۸) نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل مشاهده

می‌شود با افزایش غلظت PMAS جریان آندی افزایش می‌یابد، به این دلیل که با افزایش غلظت PMAS ضخامت فیلم بیشتر می‌شود در نتیجه مکان‌های بیشتری برای جذب مونومر آنیلین به بستر پلی الکترولیت PMAS ایجاد می‌شود که این امر باعث افزایش ارتفاع پیک آندی می‌شود. در غلظت‌های بالاتر از 2×10^{-2} گرم بر میلی‌لیتر، مشاهده‌ی چشمی سطح الکتروود نشان داد که با افزایش ضخامت فیلم‌های پلیمری، لایه‌ی اصلاح به صورت لایه لایه و فاقد چسبندگی لازم بر سطح الکتروود به دست می‌آیند. فیلم تهیه شده قبل از استفاده در محیط پلیمریزاسیون، پایداری مناسبی نشان نمی‌دهد و نتایج تکرار پذیری در پلیمریزاسیون آنیلین به دست نمی‌آید. با ثابت بودن پارامترهای موثر بر فیلم PMAS، غلظت 2×10^{-2} گرم بر میلی‌لیتر به عنوان غلظت بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب گردید. چون فیلم‌های تهیه شده در این غلظت، علاوه بر رفتار الکتروشیمیایی مطلوب از یکنواختی و چسبندگی مناسبی بر سطح الکتروود برخوردارند.

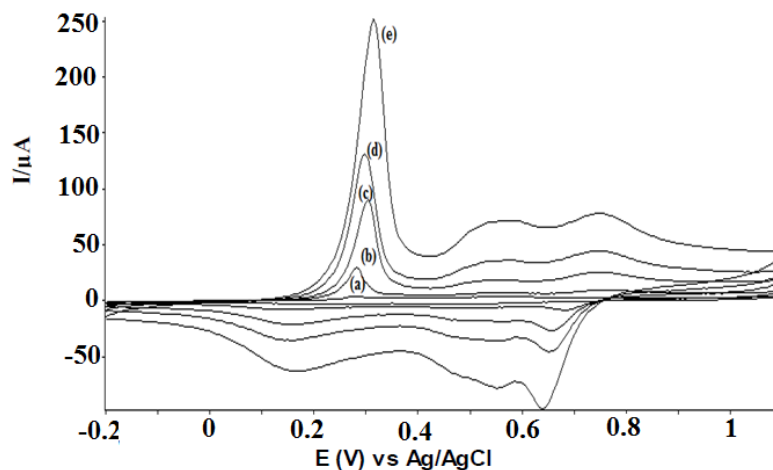
جدول (۳-۵) بررسی اثر غلظت PMAS (در روش اصلاح الکتروود با تبخیر قطره) بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین

$((I_{Pa})_{15} - (I_{Pa})_1) (\mu A)$	$E(V)$	$(C)_{PMAS}(g/mL)$
0.2 ± 0.1	۰/۲۸	۰/۰
3.2 ± 0.1	۰/۲۸	1.0×10^{-3}
10.1 ± 0.2	۰/۲۹	2.6×10^{-3}
26.6 ± 1.8	۰/۲۹	5.0×10^{-3}
92.6 ± 3.1	۰/۳۰	1.0×10^{-2}
143.2 ± 12.7	۰/۲۶	1.5×10^{-2}
241.7 ± 9.9	۰/۳۱	2.0×10^{-2}
207.0 ± 22.3	۰/۳۱	2.5×10^{-2}
—	۰/۳۰	3.0×10^{-2}
—	۰/۳۱	4.0×10^{-2}
—	۰/۳۱	5.0×10^{-2}

* داده‌های گزارش شده میانگین ۳ بار تکرار آزمایش $\pm$ انحراف استاندارد است.



شکل (۳-۱۷) بررسی اثر غلظت PMAS (در روش اصلاح الکتروود با تبخیر قطره) بر جریان آندی مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین



شکل (۳-۱۸) ولتاموگرامهای چرخه‌ای پلی آنیلین در محلول 10^{-2} مولار آنیلین و ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش ۵۰ mV/s برای چرخه‌ی ۱۵ بر سطح الکتروود اصلاح شده با غلظت‌های متفاوت (a) 10^{-3} ، (b) 5×10^{-3} ، (c) 10^{-2} ، (d) 10^{-2} ، (e) 5×10^{-2} PMAS

۳-۷-۲- بررسی اثر حجم قطره

اثر حجم PMAS بر جریان آندی حاصل در سنتز پلی آنیلین مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی اثر حجم قطره، حجم‌های متفاوت ۱/۰ تا ۱۰/۰ میکرولیتر از محلول PMAS/DMSO با غلظت 2×10^{-2} گرم بر میلی‌لیتر با استفاده از میکروپیت بر روی سطح الکتروود GC قرار گرفت و برای تبخیر حلال، الکتروود در آون در دمای ۶۰/۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. زمان لازم برای خشک شدن قطره با توجه به حجم قطره از ۳۰ تا ۹۰ دقیقه متفاوت بود. نحوه آماده سازی الکتروود اصلاح شده (برای اطمینان از پایداری فیلم

PMAS) و الکتروپلیمریزاسیون آنیلین مشابه روش ذکر شده در قسمت ۳-۷-۱ می‌باشد. نتایج بررسی اثر حجم قطره در جدول (۳-۶) نشان داده شده است.

جدول (۳-۶) بررسی اثر حجم قطره (در روش اصلاح الکتروود با تبخیر قطره) بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی آندی پلیمر (پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین

غلظت (g/mL)	حجم (μL)	E(V)	((I _{pa}) ₁₅ -(I _{pa}) ₁) (μA)
۰/۰۲	۱/۰	۰/۲۹	۲۴۱/۷
۰/۰۲	۲/۰	۰/۳۰	۱۳/۱
۰/۰۲	۵/۰	۰/۲۹	۳۵/۹
۰/۰۲	۱۰/۰	۰/۳۰	۲۶/۵
۰/۰۱	۱/۰	۰/۲۸	۹۲/۶
۰/۰۱	۱۰/۰	۰/۲۹	۹۴/۷

همان‌طور که مشاهده می‌شود در حجم‌های بیشتر از یک میکرولیتر PMAS، جریان آندی به شدت کاهش یافته است و علت این است که ضخامت فیلم پلیمری، افزایش یافته و فیلم فاقد چسبندگی لازم بر سطح الکتروود کربن شیشه‌ای است. در نتیجه حجم ۱/۰ میکرولیتر به عنوان حجم بهینه PMAS برای آزمایش‌های بعدی انتخاب گردید. لازم به ذکر است حجم‌های کمتر از یک میکرولیتر، سطح الکتروود GC را به طور کامل پوشش نمی‌دهد.

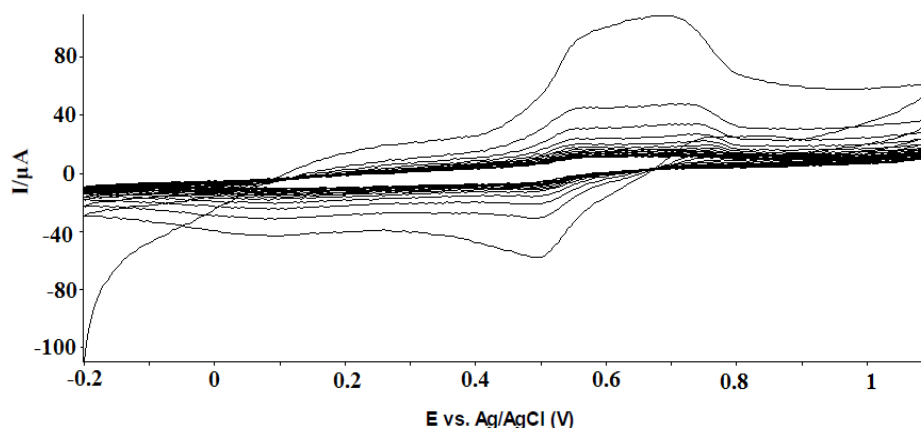
اثر حجم قطره در غلظت $10^{-2} \times 1/0$ گرم بر میلی‌لیتر PMAS در DMSO نیز بررسی گردید، نتایج در دو ردیف آخر جدول (۳-۶) آمده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در غلظت‌های کمتر PMAS می‌توان قطره‌ای با حجم‌های بیشتر در سطح الکتروود قرار داد. در غلظت‌های کمتر PMAS فیلم تشکیل شده یکنواختی و پایداری بیشتری دارد و بنابراین می‌توان، قطره‌های بزرگتری روی سطح الکتروود GC قرار داد. بنابراین در صورت نیاز برای قرار دادن قطره‌های بزرگتر می‌توان غلظت‌های کمتری از PMAS استفاده کرد. یکسان بودن مقادیر ΔI_{pa} در دو حجم ۱/۰ و ۱۰/۰ میکرولیتر در غلظت $10^{-2} \times 1/0$ گرم بر میلی‌لیتر از PMAS در DMSO، می‌تواند به دلیل یکسان بودن سطح درگیر در واکنش اکسایشی-کاهش (سطح الکتروود GC) باشد.

مقایسه‌ی مقادیر ΔI_{Pa} در سطح الکتروود اصلاح شده با $5/0$ میکرولیتر $10^{-2} \times 2/0$ گرم بر میلی‌لیتر و $10/0$ میکرولیتر $10^{-2} \times 1/0$ گرم بر میلی‌لیتر از PMAS در DMSO که دارای میزان پلیمر یکسانی هستند، نیز انجام شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود در حجم بیشتر PMAS ($10/0$ میکرولیتر)، جریان آندی افزایش یافته است. به این دلیل که با افزایش حجم قطره، زمان لازم برای تبخیر حلال افزایش و سرعت تبخیر حلال کاهش می‌یابد که باعث ایجاد فیلم PMAS با کیفیت بهتری می‌شود. بنابراین در صورت نیاز برای قرار دادن حجم‌های بیشتری از PMAS می‌توان قطره‌های بزرگتر با غلظت‌های کمتری از محلول PMAS استفاده کرد. به نظر می‌رسد که خصوصیات فیلم PMAS به پارامترهای متفاوتی از قبیل غلظت محلول PMAS، حجم محلول PMAS، سرعت تبخیر حلال و سطح موثر پوشش داده شده با PMAS بستگی دارد.

۳-۷-۳- بررسی پایداری الکتروود اصلاح شده

الکتروود اصلاح شده با PMAS، بایستی در مراحل استفاده‌ی بعدی و از جمله در محیط پلیمریزاسیون آنیلین، پایداری مناسب و ولتاموگرام زمینه‌ای پایداری داشته باشد. به این منظور برای بررسی پایداری فیلم PMAS در سطح الکتروود، از روبش چرخه‌ای پتانسیل در محیط الکتروولیت ($1/0$ M, HCl) استفاده شد. الکتروود اصلاح شده، با قرار دادن $1/0$ میکرولیتر از محلول $10^{-2} \times 2/0$ گرم بر میلی‌لیتر PMAS/DMSO روی سطح الکتروود GC و تبخیر حلال، به مدت ۳۰ دقیقه در آون در دمای $60/0$ درجه سانتی‌گراد، تهیه شد. سپس از الکتروود اصلاح شده در محیط $1/0$ M HCl، ولتاموگرام زمینه‌ای (به تعداد ۱۵ چرخه‌ی متوالی) در بازه‌ی $-0/2$ تا $1/1$ ولت ثبت گردید. نتایج حاصل در شکل (۳-۱۹) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود جریان‌های آندی و کاتدی PMAS تا چرخه‌ی چهارم کاهش پیدا می‌کند و سپس در چرخه‌های بالاتر تفاوت قابل ملاحظه‌ای در میزان جریان مشاهده نمی‌شود. به نظر می‌رسد که

الکتروُد پس از آماده‌سازی به وسیله‌ی چهار چرخه‌ی متوالی در بازه‌ی پتانسیل -0.2 تا 1.1 ولت به پایداری نسبی می‌رسد و می‌تواند برای پلیمریزاسیون آنیلین مورد استفاده قرار گیرد.

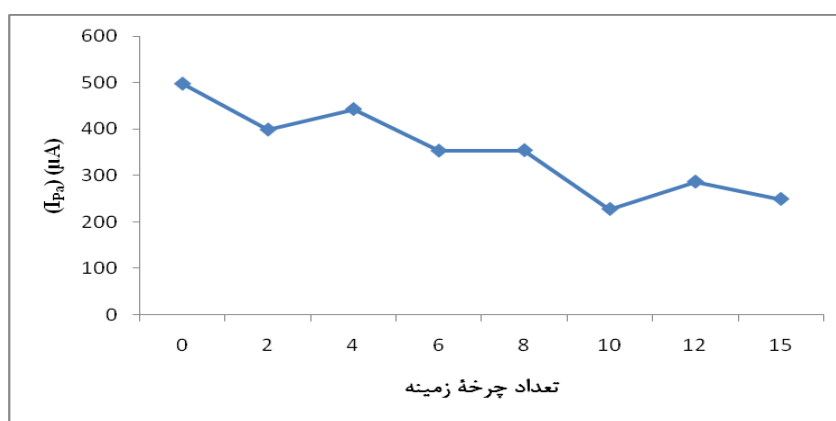


شکل (۳-۱۹) ولتاموگرام تهیه شده از GC-PMAS در محلول آبی $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای ۱۵ چرخه

برای بررسی بیشتر اثر ولتاموگرام‌های زمینه‌ای بر الکتروُد اصلاح شده (آماده‌سازی الکتروُد) بر روی پلیمریزاسیون آنیلین، الکتروُد اصلاح شده در هیدروکلریک اسید $1/0$ مولار به تعداد ۲ تا ۱۵ چرخه تحت روبش پتانسیل قرار داده شد و پلیمریزاسیون آنیلین در سطح آنها صورت گرفت. در جدول (۳-۷) میزان جریان مشاهده شده (برای پتانسیل حدود 0.30 ولت) در چرخه‌ی پانزدهم پلیمریزاسیون برای آزمایش‌های مختلف نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد وقتی الکتروُد تحت روبش‌های متوالی پتانسیل قرار می‌گیرد پلیمریزاسیون با درجه‌ی کمتری در سطح الکتروُد اصلاح شده انجام می‌شود. در واقع می‌تواند روی کارایی لایه اصلاح برای استفاده‌های بعدی اثر گذار باشد. از طرف دیگر با توجه به شکل (۳-۱۹) در چند چرخه‌ی اول افت زیادی در جریان مشاهده می‌شود که ناشی از حل شدن مقداری از فیلم PMAS است. لذا برای اطمینان بیشتر از پایداری لایه‌ی اصلاح در هنگام استفاده از آن به عنوان مثال برای پلیمریزاسیون آنیلین و تکرار پذیری بیشتر نتایج، می‌توان از روبش پتانسیل در سطح لایه‌ی اصلاح به تعداد چند چرخه (۴ تا ۶ چرخه) در محیط الکتروولیت استفاده نمود.

جدول (۷-۳) بررسی اثر ولتاموگرام‌های زمینه‌ای بر الکتروود اصلاح شده (در روش اصلاح الکتروود با تبخیر قطره) بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین

تعداد ولتاموگرام‌های زمینه‌ای	E(V)	$((I_{Pa})_{15} - (I_{Pa})_1) (\mu A)$
۰	۰/۲۹	۴۸۰/۱
۲	۰/۳۰	۳۹۳/۶
۴	۰/۳۰	۴۴۳/۶
۶	۰/۳۰	۳۵۳/۵
۸	۰/۳۰	۳۵۴/۷
۱۰	۰/۲۹	۲۲۷/۹
۱۲	۰/۳۰	۲۸۵/۵
۱۵	۰/۲۹	۲۴۷/۶



شکل (۳-۲۰) بررسی اثر ولتاموگرام‌های زمینه‌ای بر الکتروود اصلاح شده (در روش اصلاح الکتروود با تبخیر قطره) بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین

۳-۸- روش کلی اصلاح الکتروود برای سنتز پلی آنیلین

نتایج بررسی پارامترهای مؤثر در اصلاح سطح الکتروود با PMAS برای استفاده در پلیمریزاسیون

آنیلین نشان داد که بهترین شرایط برای اصلاح سطح الکتروود به صورت زیر است:

جدول (۳-۸) شرایط بهینه برای اصلاح سطح الکترود با PMAS

غلظت محلول PMAS	$2/0 \times 10^{-2} \text{ g/mL}$
حجم محلول PMAS	$1/0 \text{ }\mu\text{L}$
زمان خشک شدن قطره	30 min
دمای خشک شدن قطره	$60/0^{\circ}\text{C}$
تعداد چرخه برای آماده‌سازی الکترود اصلاح شده	۴-۶

۳-۹- بررسی تکرارپذیری در اصلاح الکترود و استفاده از آن در پلیمریزاسیون آنیلین

به منظور بررسی تکرارپذیری روش، الکترود اصلاح شده، در شرایط بهینه تهیه شدند و به تعداد ۴ چرخه قبل از پلیمریزاسیون تحت روبش پتانسیل قرار گرفتند.

مقادیر جریان در چرخه‌ی چهارم در پتانسیل حدود $0/7$ ولت (مربوط به پیک اکسایشی سوم PMAS، شکل (۳-۱۹)) دارای میانگین $21/7 \pm 1/78$ و انحراف استاندارد نسبی $8/20\%$ (برای سه بار اندازه‌گیری تکراری) است. سپس این الکترودهای اصلاح شده در پلیمریزاسیون آنیلین مورد استفاده قرار گرفتند. در پلیمریزاسیون آنیلین، میزان جریان در چرخه‌ی پانزدهم (در حدود پتانسیل $0/29$ ولت) میانگین $443/50 \pm 25/87$ و انحراف استاندارد نسبی $5/83\%$ به دست می‌دهد. به منظور مقایسه‌ی تکرارپذیری الکتروپلیمریزاسیون آنیلین در الکترودهای اصلاح شده و الکترود کربن شیشه‌ای عریان، فیلم‌های پلی آنیلین نیز مطابق روش ذکر شده در قسمت (۳-۴-۱) در سطح الکترود کربن شیشه‌ای عریان در محلول آبی شامل $1/0 \times 10^{-1}$ مولار آنیلین در $1/0$ مولار هیدروکلریک اسید تهیه شدند. برای پلیمریزاسیون آنیلین در سطح الکترود عریان، میزان جریان در چرخه‌ی پانزدهم (در حدود پتانسیل $0/27$ ولت) میانگین $612/3 \pm 96/7$ و انحراف استاندارد نسبی $15/5\%$ را نشان می‌دهد.

با توجه به ماهیت روش در اصلاح الکترود (تبخیر قطره) و الکتروپلیمریزاسیون آنیلین که معمولاً نتایج پراکنده‌ای دارد (با انحراف استاندارد نسبی $15/5\%$)، به دست آوردن انحراف استانداردهای خوب ذکر شده، قابلیت روش اصلاح الکترود را نشان می‌دهد.

۳-۱۰- بررسی حداقل غلظت لازم از آنیلین برای سنتز با الکتروود اصلاح شده

در بخش بررسی‌های اولیه بیان شد که الکترو سنتز پلی آنیلین با الکتروود عریان، معمولاً در غلظت 10^{-1} مولار انجام می‌شود و در غلظت‌های کمتر از $10^{-2} \times 2/0$ مولار پلیمری تشکیل نمی‌شود. ولی الکترو سنتز پلی آنیلین با الکتروود اصلاح شده در غلظت‌های بسیار کم، حدود $10^{-2} \times 1/0$ مولار نیز قابل انجام است. به منظور یافتن حداقل غلظت لازم از مونومر برای پلیمریزاسیون در سطح الکتروود اصلاح شده، غلظت آنیلین به تدریج کاهش داده شد و پلیمریزاسیون آنیلین در سطح الکتروود اصلاح شده بررسی شد. نتایج مربوط به چرخه‌ی پانزدهم پلیمریزاسیون آنیلین به روش CV در غلظت‌های مختلف در جدول (۳-۹) نشان داده شده است. مقایسه‌ی چرخه‌ی ۱۵ پلیمریزاسیون در غلظت‌های مختلف مونومر نشان می‌دهد که کاهش غلظت آنیلین تا $5/0$ میلی‌مولار نیز می‌تواند به تشکیل فیلم پلیمری بر سطح الکتروود منجر گردد.

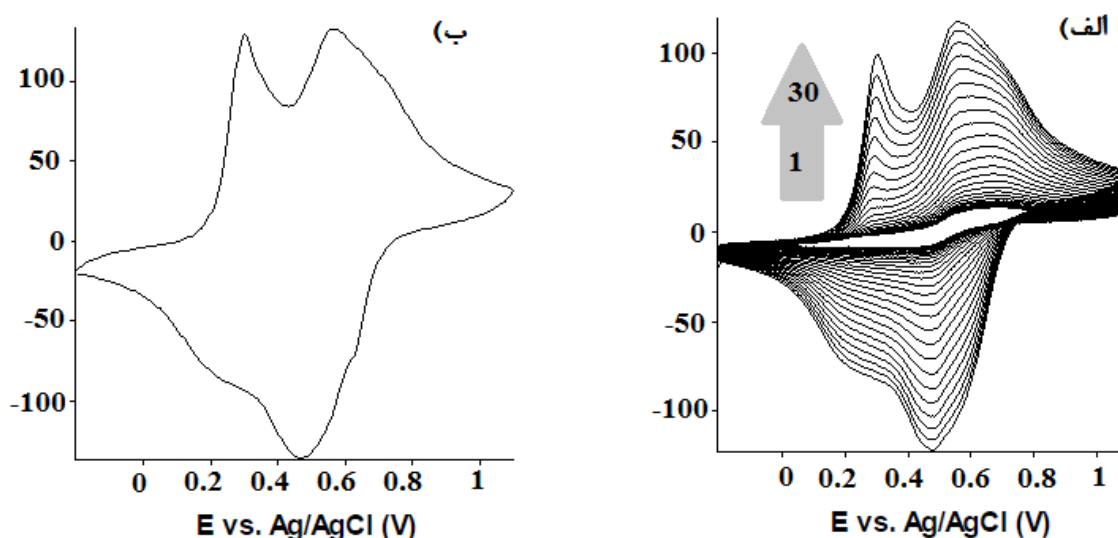
جدول (۳-۹) بررسی حداقل غلظت آنیلین (در روش اصلاح الکتروود با تبخیر قطره) بر جریان مشاهده شده در اولین پیک آندی پلیمر (پتانسیل حدود $0/30$ ولت) در چرخه ۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین

$((I_{Pa})_{15} - (I_{Pa})_1) (\mu A)$	$E(V)$	$(C)_{Aniline}(M)$
$2/5$	$0/30$	$2/0 \times 10^{-3}$
$0/8$	$0/32$	$3/0 \times 10^{-3}$
$1/0$	$0/30$	$4/0 \times 10^{-3}$
$164/8$	$0/30$	$5/0 \times 10^{-3}$
$272/4$	$0/29$	$7/5 \times 10^{-3}$
$443/6$	$0/29$	$1/0 \times 10^{-2}$

پلیمریزاسیون آنیلین در غلظت‌های کمتر مونومر ممکن است، با اعمال پتانسیل در زمان بیشتر و یا افزایش تعداد چرخه‌ها عملی شود. به منظور بررسی تشکیل یک فیلم مناسب پلی آنیلین در غلظت‌های کمتر از $5/0$ میلی‌مولار مونومر، تعداد چرخه‌ها به 30 افزایش یافت. با افزایش تعداد چرخه‌ها پیشرفتی در پلیمریزاسیون آنیلین در غلظت‌های $3/0$ میلی‌مولار و کمتر حاصل نشد ولی در غلظت $4/0$ میلی‌مولار آنیلین با افزایش تعداد چرخه‌ها به 30 ، افزایش جریان در پلیمریزاسیون مشاهده گردید که نشان دهنده‌ی

تشکیل پلی آنیلین در سطح الکتروده می‌باشد. ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به پلیمریزاسیون (الف) و CV پلیمر حاصل در محلول الکتrolیت (ب) (شکل ۳-۲۱)، تشکیل یک فیلم پایدار الکتروفعال و رسانا را در سطح الکتروده اصلاح شده نشان می‌دهد. بنابراین استفاده از الکتروده اصلاح شده امکان تشکیل پلیمر را در غلظت‌های بسیار کم آنیلین (حدود ۴/۰ میلی مولار) فراهم می‌سازد.

در CV پلیمر حاصل پیک سوم به میزان ضعیفی مشاهده می‌شود. در CV کامپوزیت PAn/PMAS [۲۸] دو جفت اکسایشی-کاهش‌گرازش شده است که می‌تواند به دلیل دپنه شدن پلی آنیلین با دپنت-های دارای عامل سولفونه (PMAS) باشد [۲۱]. در پلی آنیلین تهیه شده با استفاده از GC-PMAS، PMAS و نیز Cl^- می‌تواند نقش دپنت را داشته باشد. به نظر می‌رسد که با کاهش غلظت آنیلین نقش PMAS به عنوان دپنت پررنگ‌تر می‌شود و باعث می‌شود پیک سوم به طور ضعیف ظاهر گردد.



شکل (۳-۲۱) (الف) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی آنیلین در سطح الکتروده اصلاح شده در محلول آبی 4.0×10^{-3} مولار آنیلین برای ۳۰ چرخه (ب) ولتاموگرام فیلم پلیمر حاصل در محلول ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای چرخه‌ی ۲

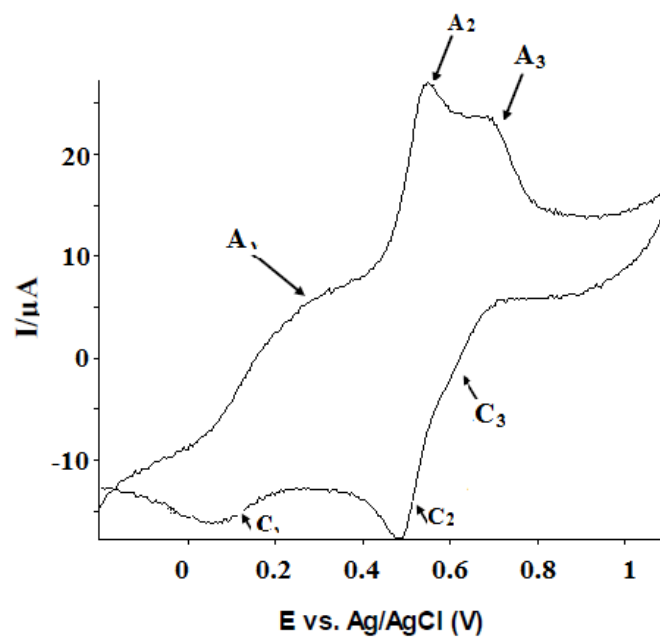
یادآوری می‌شود که در مطالعه‌ی حاضر برای بهینه‌سازی روش اصلاح الکتروده و بررسی خواص پلیمر تهیه شده روی الکتروده اصلاح شده، غلظت 1.0×10^{-2} مولار آنیلین استفاده شده است که در آن پلیمریزاسیون آنیلین در سطح الکتروده عریان ممکن نیست.

۳-۱۱- بررسی خواص پلی آنیلین سنتز شده در سطح الکتروود اصلاح شده

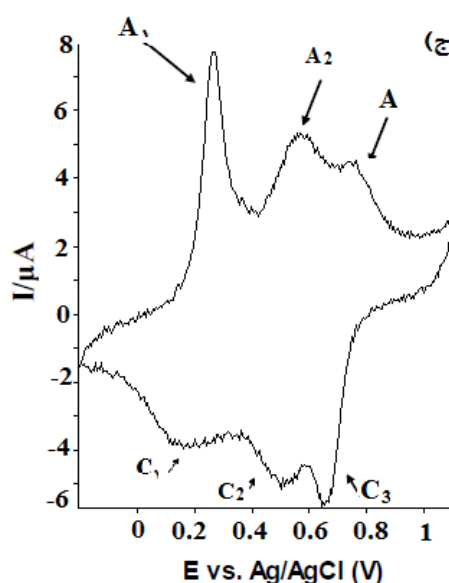
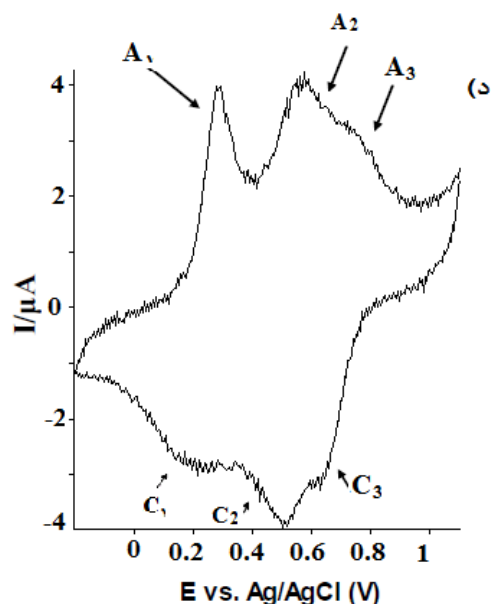
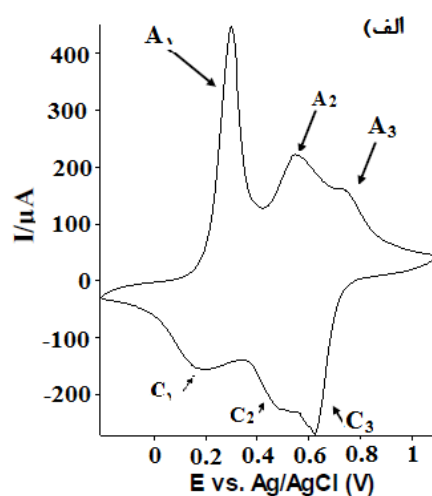
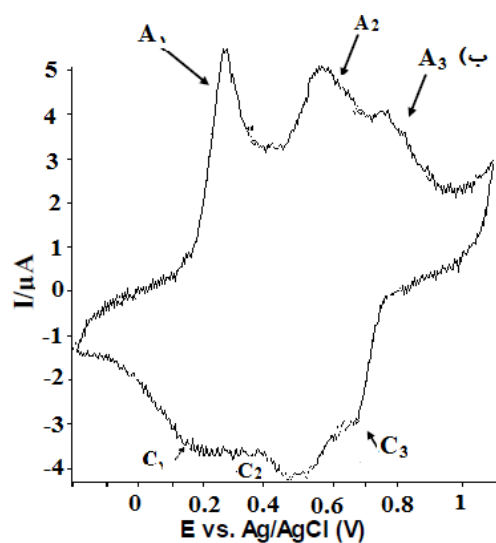
۳-۱۱-۱- بررسی رفتار الکتروشیمیایی پلی آنیلین در سطح الکتروود اصلاح شده با PMAS

بعد از تشکیل پلی آنیلین در سطح الکتروود اصلاح شده، جهت بررسی رفتار الکتروشیمیایی پلیمر تشکیل شده، از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. الکتروودی که پلیمر بر روی سطح آن تشکیل شده بود، با هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار شسته شد و ولتاموگرام آن در محلول هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار (در غیاب مونومر) در محدوده ی پتانسیل ۰/۲- تا ۱/۱+ ولت با سرعت روبش ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه ثبت گردید. ولتاموگرام چرخه‌ای پلی آنیلین سنتز شده در سطح الکتروودی که به روش‌های مختلف اصلاح شده است در شکل (۳-۲۳) نشان داده شده است.

به منظور مقایسه، ولتاموگرام چرخه‌ای فیلم PMAS روی سطح الکتروود GC (به روش تبخیر قطره) قبل از پلیمریزاسیون آنیلین در شکل (۳-۲۲) نشان داده شده است. در CV مربوط به فیلم PMAS در محلول ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید، سه زوج اکسایشی-کاهشی مشاهده می‌شود، که اولین زوج اکسایشی-کاهشی (A_1, C_1) می‌تواند مربوط به تبدیل نمک لکوامرالدین (LS) به نمک امرالدین (ES) و سومین زوج اکسایشی-کاهشی (A_3, C_3)، می‌تواند مربوط به تبدیل نمک امرالدین به نمک پرنیگرانیلین (PS) PMAS باشد. شکل اولین پیک به طور واضح گسترده و ضعیف است. دومین زوج اکسایشی-کاهشی (A_2, C_2) نیز، همانطور که در مورد پلی آنیلین اشاره شده است، می‌تواند از واکنش اکسایشی-کاهشی محصولات تجزیه‌ای PMAS، ایجاد نقص‌های ساختاری فنالین شکل و انشعاب‌دار شدن زنجیره‌های PMAS، ناشی شود (همان‌طور که در قسمت ۱-۳-۱ ذکر شده است) [۱۹].



شکل (۳-۲۲) ولتاموگرام چرخه‌ای GC-PMAS (تهیه شده به روش تبخیر قطره) در محلول آبی ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید با سرعت روبش 50 mVs^{-1} برای چرخه چهارم



شکل (۳-۲۳) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای در محلول ۱/۰ مولار هیدروکلریک اسید در سرعت روبش ۵۰ mV/s از فیلم پلی آنیلین تهیه شده در سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با (الف) ۱/۰ میکرولیتر از $2/0 \times 10^{-2}$ گرم بر میلی‌لیتر محلول PMAS/DMSO به روش تبخیر قطره (ب) $5/0 \times 10^{-3}$ گرم بر میلی‌لیتر محلول آبی PMAS به روش ولتامتری چرخه‌ای (ج) $5/0 \times 10^{-3}$ گرم بر میلی‌لیتر محلول آبی PMAS به روش اعمال پتانسیل ثابت (د) $5/0 \times 10^{-3}$ گرم بر میلی‌لیتر محلول آبی PMAS به روش فروبری

در قسمت‌های (الف) تا (د) در شکل (۳-۲۳) ولتاموگرام چرخه‌ای پلی آنیلین در سطح الکتروود اصلاح شده،

سه زوج اکسایش و کاهش نشان می‌دهد. در اثر روبش پتانسیل به سمت پتانسیل‌های آندی اولین زوج اکسایشی-

کاهشی (A_1, C_1) در پتانسیل حدود ۰/۳۰ ولت می‌تواند به انتقالات بین حالت‌های لکو امرالدین و امرالدین PAn و

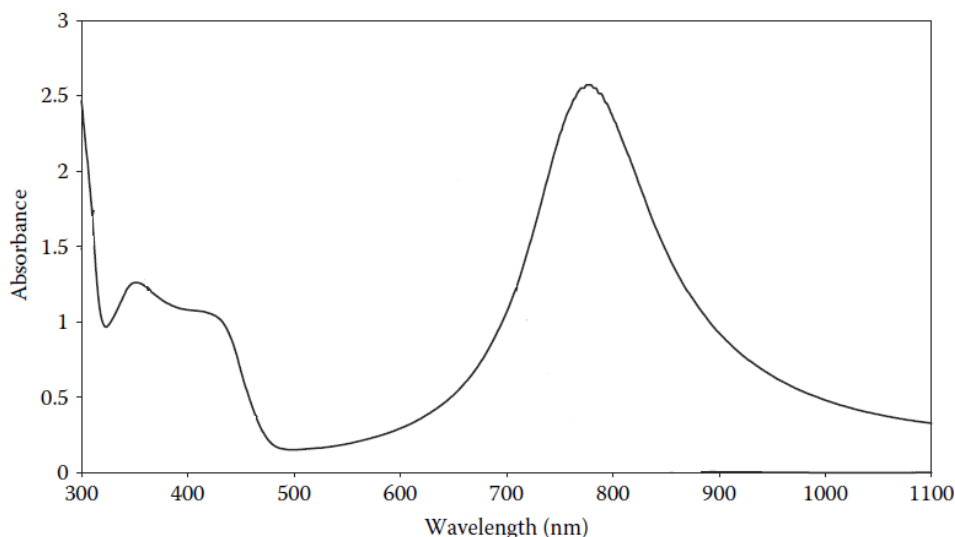
PMAS نسبت داده شود. سومین زوج اکسایشی-کاهشی (A_3, C_3) در پتانسیل حدود ۰/۷۰ ولت می‌تواند به انتقالات

بین حالت‌های اکسایش امرالدین به پرنیگرآنیلین PAN و PMAS استفاده شده برای اصلاح الکتروود نسبت داده شود (تبدیلات بین حالت‌های اکسایشی پلی آنیلین در شکل ۳-۴ آمده است). قابل ذکر است که PMAS به عنوان یک زیر لایه، نسبت به PAN سهم کمی در این تبدیلات اکسایشی-کاهشی دارد. دومین زوج اکسایشی-کاهشی (A_2, C_2) در پتانسیل حدود ۰/۵۰ ولت نیز می‌تواند از PMAS و یا PAN ناشی شود. پیک وسط معمولاً در ولتاموگرام‌های چرخه‌ای PAN و PMAS (به ترتیب در شکل‌های ۳-۳ و ۳-۲۲) مشاهده می‌شود که دلیل آن، تشکیل حلقه‌های فنازین ناشی از زوج شدن اُرتو مونومرهای آنیلین، انشعاب دار شدن و محصولات تجزیه‌ای حاصل از اکسید شدن پلی آنیلین، گزارش شده است [۳ و ۱۹]. زوج اکسایشی-کاهش سوم (A_3, C_3) در ولتاموگرام‌های چرخه‌ای فیلم PMAS-PAN (در پتانسیل حدود ۰/۷ ولت) نسبت به فیلم PAN (در پتانسیل حدود ۰/۸ ولت) به سمت پتانسیل‌های منفی جابجایی نشان می‌دهد، این جابجایی پتانسیل می‌تواند ناشی از دوپه شدن پلی آنیلین با دوپنت آروماتیک سولفونه باشد [۲۱]. نتایج حاصل نشان می‌دهند که الکتروود اصلاح شده با هر چهار روش ولتامتری چرخه‌ای، پتانسیل ثابت، فروبری و تبخیر قطره توانایی تهیه پلی آنیلین الکتروفعال را از محلول آبی $10^{-2} \times 10^{-1}$ مولار آنیلین دارند. در سه روش اول جذب PMAS در سطح الکتروود به میزان بسیار کمتری صورت می‌گیرد و در نتیجه فیلم پلی آنیلین تشکیل شده در سطح الکتروود اصلاح شده بسیار کمتر است. در ولتاموگرام چرخه‌ای پلی آنیلین حاصل از اصلاح الکتروود به روش تبخیر قطره میزان جریان بسیار بیشتر است. بعلاوه نسبت جریان مربوط به پیک اول نسبت به پیک‌های دیگر در این ولتاموگرام بیشتر می‌باشد که نشان دهنده‌ی رسانایی بیشتر پلی آنیلین می‌باشد [۱۹]. همان‌طور که در قسمت ۳-۶ بحث شده است، روش تبخیر قطره نسبت به روش‌های دیگر دارای CV مناسب‌تر و مزیت‌هایی می‌باشد. فعالیت الکتروشیمیایی مناسب پلیمر PAN تهیه شده در سطح الکتروود اصلاح شده به روش تبخیر قطره مویدی در انتخاب این روش به عنوان بهترین روش است. از این‌رو، روش تبخیر قطره به عنوان بهترین روش اصلاح الکتروود تعیین گردید.

۳-۱۱-۲- مطالعه طیف سنجی UV-vis فیلم پلیمر سنتز شده بر روی الکتروود اصلاح شده

طیف جذبی UV-vis پلی آنیلین به حالت اکسایش، pH محلول و صورتبندی اتخاذ شده توسط زنجیره‌ی پلیمر بستگی دارد [۳ و ۲۱]. بر اساس مطالعات تئوری، مشخص شده است که یک ارتباط قوی، بین صورتبندی و ساختار الکترونی و در نتیجه با طیف جذبی PAn وجود دارد. پلی آنیلین درسه حالت اکسایشی وجود دارد که در قسمت ۱-۲ اشاره گردید. برای زنجیره‌ی پلی آنیلین در حالت نمک امرالدین دو صورتبندی مارپیچی فشرده^۱ و مارپیچی بسط یافته^۲ پیشنهاد شده است [۳].

یک طیف نوعی از فیلم نمک امرالدین پلی آنیلین در صورتبندی مارپیچی فشرده سه نوار جذبی نشان می‌دهد که شامل نوار جذبی $\pi-\pi^*$ در حدود ۳۳۰ نانومتر و ۲ نوار جذبی در ناحیه‌ی مرئی در حدود ۴۴۰ و ۸۰۰ نانومتر بوده و به ترتیب به انتقالات $\pi \leftarrow \pi$ (نوار جذبی پلارون با طول موج کوتاه) و پلارون $\pi^* \leftarrow \pi$ (نوار جذبی پلارون با طول موج بلند) مربوط می‌شود (شکل ۳-۲۴) [۳].

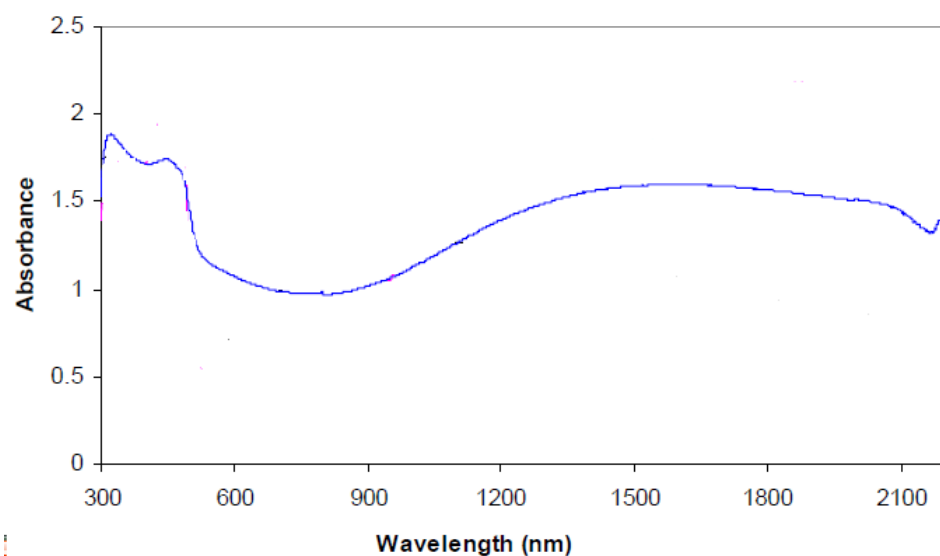


شکل (۳-۲۴) طیف UV-vis فیلم نمک امرالدین پلی آنیلین در صورتبندی مارپیچی فشرده [۳]

^۱ Compact coil

^۲ Extended coil

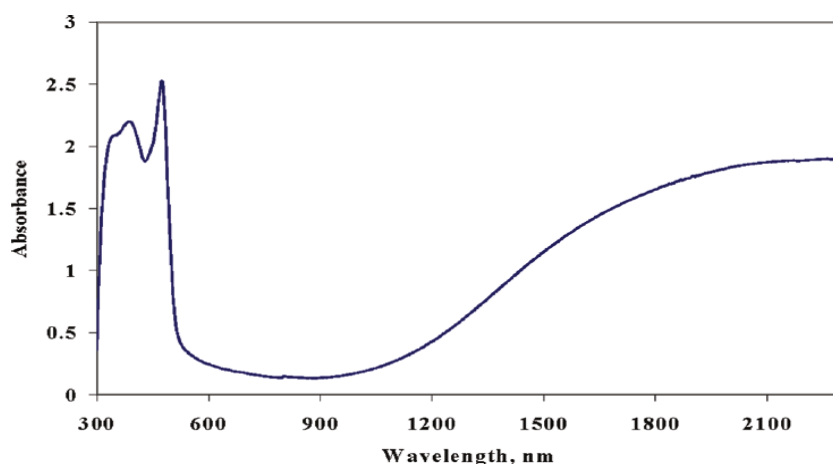
در نمک امرالدین پلی آنیلین، شدت و موقعیت نوار جذبی پلارون π^* به صورتبندی اتخاذ شده توسط زنجیره‌ی پلیمر و طول پیوند دو گانه‌ی مزدوج بستگی دارد و با افزایش طول پیوند مزدوج، این نوار جذبی به ناحیه‌ی قرمز جابه‌جا می‌شود. اغلب، نوار جذبی پلارون π^* به عنوان آزمون تشخیصی برای تعیین صورتبندی PAn به کار می‌رود. همان‌طور که در شکل (۳-۲۴) مشاهده می‌شود زمانی که پلی آنیلین دارای صورتبندی مارپیچی فشرده است، نوار جذبی پلارون با طول موج بلند یا پلارون π^* در ناحیه‌ی حدود ۷۵۰ تا ۸۵۰ نانومتر ظاهر می‌شود. زمانی که پلی آنیلین (ES) صورتبندی مارپیچی بسط یافته را اتخاذ می‌کند نوار پلارون مستقر در طول موج حدود ۷۸۰ نانومتر با نوار جذبی قوی و گسترده‌ای در ناحیه‌ی NIR (Free carrier tail) جایگزین می‌گردد. این نوار با طول موج ماکزیممی در رنج ۲۵۰۰-۱۵۰۰ نانومتر، از این به بعد دنباله‌ی نوار جذبی نامیده می‌شود. شکل (۳-۲۵)، طیف جذبی پلی آنیلین سنتز شده در حضور پلی الکترولیت PMAS را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پلی آنیلین در این کامپوزیت، صورتبندی مارپیچی بسط یافته را اتخاذ می‌کند. لازم به ذکر است که دنباله‌ی این پیک قوی در ناحیه‌ی NIR در طول موج‌های بالاتر از ۹۰۰ nm مشاهده می‌شود [۲۱].



شکل (۳-۲۵) طیف UV-vis-NIR کامپوزیت PAn/PMAS [۲۱]

غیر مستقر بودن پلارون در سرتاسر زنجیره‌ی پلی آنیلین در صورتبندی مارپیچی بسط یافته منجر به افزایش هدایت الکتریکی می‌شود. صورتبندی اتخاذ شده توسط پلی آنیلین، می‌تواند توسط دوپنت و یا حلال‌های خاص تغییر داده شود [۳].

طیف جذبی UV-vis-NIR نوعی از فیلم PMAS بر خلاف پلی آنیلین، در گستره‌ی ۶۰۰ تا ۹۰۰ نانومتر جذب کمی دارد و نوارهای جذبی در این ناحیه‌ی امواج الکترومغناطیسی مشاهده نمی‌شود (شکل ۳-۲۶). ولی یک نوار جذبی قوی در ۴۷۳ nm همراه با نوارهای تلاقی یافته^۱ در ۳۲۰-۳۳۰ nm که به ترتیب به نوار پلارون با طول موج کوتاه و انتقال $\pi-\pi^*$ نسبت داده می‌شود، نشان می‌دهد. همچنین یک دنباله‌ی نوار جذبی قوی در ناحیه‌ی NIR، با طول موج ماکزیممی در رنج ۱۵۰۰-۲۵۰۰ نانومتر برای فیلم PMAS بر روی شیشه مشاهده می‌شود، که این دنباله‌ی نوار جذبی مربوط به نوار پلارون با طول موج بلند غیر مستقر می‌باشد. حضور دنباله‌ی نوار جذبی، نشان می‌دهد که بر خلاف نمک امرالدین پلی آنیلین، PMAS در محلول آبی صورتبندی مارپیچی بسط یافته را اتخاذ می‌کند [۳۴].



شکل (۳-۲۶) طیف جذبی UV-vis-NIR فیلم PMAS بر روی شیشه [۳۴]

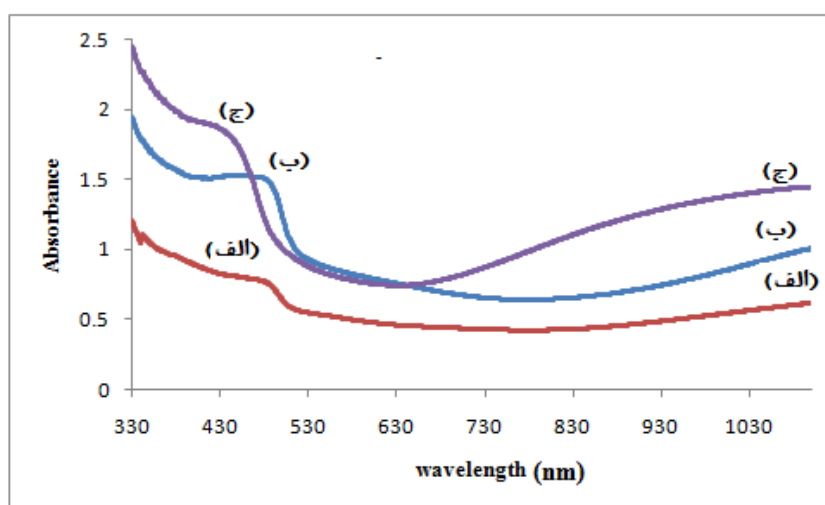
^۱ Over lapping

دافعه الکتروستاتیک بین گروه‌های سولفونات آزاد با بار منفی، صورتبندی مارپیچ بسط یافته را در PMAS(ES) گسترش می‌دهد. برهم‌کنش پلیمر-پلیمر که باعث ایجاد صورتبندی مارپیچ فشرده می‌شود در مقایسه با پلی آنیلین بدون استخلاف به دلیل دافعه‌ی الکتروستاتیکی بین گروه‌های منفی سولفونات در زنجیره‌های PMAS(ES)، ضعیف‌تر است. همچنین برهم‌کنش‌های قوی بین گروه‌های سولفونات و حلال آب باعث گسترده‌تر شدن صورتبندی مارپیچی بسط یافته PMAS(ES) می‌شود [۳۴].

به منظور بررسی ساختار پلی آنیلین و تایید نقش PMAS به عنوان بستر برای پلی آنیلین، طیف‌های جذبی UV-vis فیلم PMAS، فیلم PAn سنتز شده روی الکتروود اصلاح شده با PMAS (PMAS-PAn) و الکتروود عریان (PAn) مقایسه شدند (شکل ۳-۲۷). پلی آنیلین بر سطح الکتروود شفاف FTO اصلاح شده و عریان، به عنوان الکتروود کار سنتز گردید و طیف جذبی آن در محدوده ۳۰۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر نسبت به FTO به عنوان مرجع، با دستگاه اسپکتروفوتومتر ثبت گردید. به منظور تهیه الکتروود اصلاح شده و تشکیل فیلم مناسبی از PMAS در سطح FTO با مساحت تقریبی ۰/۵ سانتی متر مربع، ۱۰/۰ میکرولیتر از محلول $10^{-2} \times 2/0$ گرم بر میلی-لیتر PMAS/DMSO روی سطح الکتروود FTO قرار گرفت و برای تبخیر حلال، الکتروود به مدت ۹۰ دقیقه در آون در دمای ۶۰/۰ درجه سانتی گراد قرار داده شد. سپس مشابه روش ذکر شده در قسمت (۳-۵-۱) پلی آنیلین در محلول $10^{-2} \times 1/0$ مولار آنیلین (به تعداد ۱۵ چرخه) بر روی الکتروود اصلاح شده با PMAS به روش ولتامتری چرخه‌ای سنتز شد. فیلم PAn در سطح الکتروود عریان نیز مشابه روش ذکر شده در قسمت (۳-۴-۱) در محلول $10^{-1} \times 1/0$ مولار آنیلین برای ۱۰ چرخه (برای حصول ضخامتی مشابه فیلم PMAS-PAn) در سطح شیشه پوشیده شده با FTO تهیه گردید.

طیف جذبی (الف) مربوط به PMAS و (ب) مربوط به PAn در سطح الکتروود اصلاح شده است. افزایش میزان جذب در طیف جذبی فیلم PMAS-PAn (قسمت ب) نسبت به طیف جذبی فیلم PMAS (قسمت الف) نشان دهنده‌ی تشکیل فیلم PAn در سطح الکتروود اصلاح شده است. همان‌طور که در طیف جذبی (قسمت ب) مشاهده می‌شود، پیک جذبی در ۴۷۳nm حضور PMAS به عنوان اصلاح کننده را نشان می‌دهد. به منظور مقایسه‌ی ساختار PAn در سطح الکتروود اصلاح شده و عریان، طیف فیلمی از PAn در سطح الکتروود FTO عریان نیز به دست آمد

(شکل ۳-۲۷، ج). عدم حضور نوار پلارون مستقر در حدود ۸۳۰ نانومتر و وجود دنباله‌ی NIR در طیف (قسمت ب) نشان دهنده‌ی صورتبندی مارپیچی بسط یافته در PMAS-PAn است. صورتبندی مارپیچی بسط یافته می‌تواند توسط PMAS موجود روی الکترود؛ که به عنوان یک بستر و نیز دوپنت برای پلی آنیلین عمل می‌کند؛ القا شده باشد.

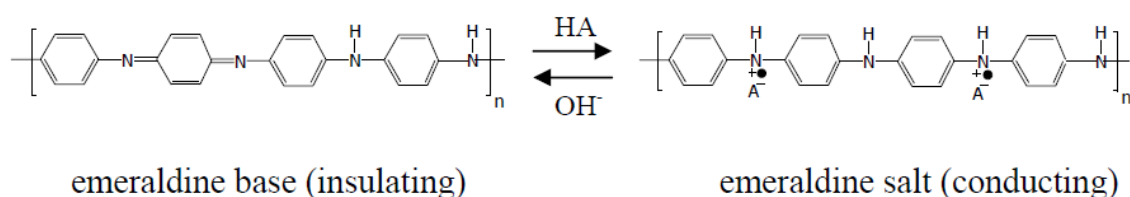


شکل (۳-۲۷) طیف جذبی UV-vis (الف) فیلم PMAS، (ب) فیلم PMAS-PAn و (ج) فیلم PAn در سطح شیشه پوشیده شده با FTO

از آنجایی که وجود نوار پلارون غیر مستقر با طول موج بلند نشان دهنده‌ی ساختار بسط یافته و رسانایی بیشتر فیلم پلی آنیلین است، می‌توان پیش‌بینی کرد که PAn در سطح الکترود اصلاح شده نسبت به PAn در سطح الکترود عریان در شرایط مشابه رسانایی بیشتری خواهد داشت.

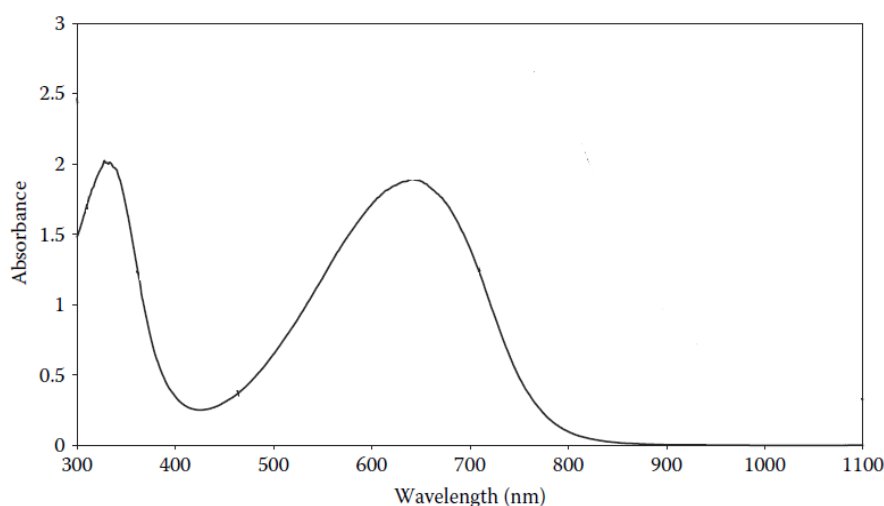
۳-۱۱-۲-۱- بررسی اثر اسید و باز بر طیف جذبی UV-vis فیلم PMAS-PAn

پلی آنیلین در حالت نمک امرالدین (ES)، در محلول‌های قلیایی، دوپنت خود را از دست می‌دهد و تبدیل به پلی آنیلین در حالت امرالدین بازی (EB) می‌شود (شکل ۳-۲۸). با تغییر حالت اکسایشی و pH، رنگ پلی آنیلین تغییر می‌کند. فرم‌های ES و EB به ترتیب سبز و آبی هستند.



شکل (۳-۲۸) دوپه شدن توسط پروتون اسیدی [۲۱]

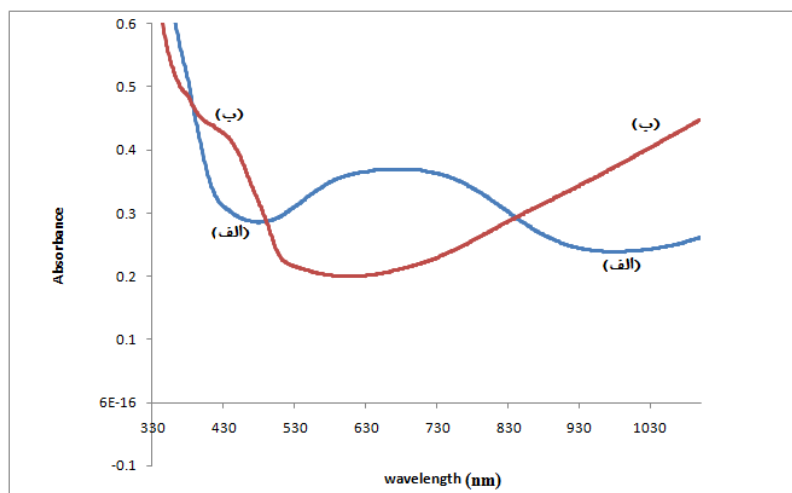
طیف جذبی PAn در فرم امرالدین بازی، یک نوار $\pi-\pi^*$ با طول موج کوتاه در حدود ۳۲۰ نانومتر و یک نوار جذب قوی در حدود ۶۰۰ نانومتر نشان می‌دهد، که مربوط به انتقال بار، بین حلقه‌ی کوئینوئید و واحدهای ایمین-فنیل-آمین مجاور (انتقال بار درون مولکولی اگزیتون^۱) می‌باشد (شکل ۳-۲۹) [۳].



¹ Exiton

شکل (۳-۲۹) طیف UV-vis فیلم پلی آنیلین در حالت امرالدین بازی، در صورتبندی مارپیچی فشرده [۳] در مقابل، زمانی که PMAS در معرض NaOH قرار می‌گیرد؛ نوار جذبی $\pi-\pi^*$ پهن می‌شود و به سمت طول موج‌های بلندتر در حدود ۳۵۸ نانومتر جابجا می‌شود، در حالی که نوار جذبی پلارون در ۴۷۲ نانومتر و نوار جذبی NIR ناپدید می‌شود و یک پیک قوی جدیدی در ۷۵۰ نانومتر ظاهر می‌شود. این تغییرات نشان دهنده‌ی تغییر صورتبندی PMAS از حالت مارپیچ بسط یافته به مارپیچ فشرده می‌باشد. به عبارت دیگر به دلیل خود دوپه بودن PMAS، در محلول قلیایی از دست دادن دوپنت و تبدیل به EB صورت نمی‌گیرد [۲۱].

به منظور بررسی ساختار PAn و نقش PMAS به عنوان بستر، فیلم PMAS-PAn تحت تاثیر NaOH قرار گرفت. در شکل (۳-۳۰) طیف جذبی UV-vis PMAS-PAn در محلول بازی و اسیدی مشاهده می‌شود. لایه PMAS-PAn روی شیشه پوشیده شده با FTO به آهستگی با ۲ میلی لیتر از محلول ۰/۲۰ مولار NaOH شسته شد. رنگ لایه از سبز به آبی تغییر کرده و محلول NaOH نیز آبی رنگ شد که به دلیل حل شدن مقداری از PMAS موجود روی فیلم در محلول NaOH می‌باشد. در شکل (۳-۳۰، الف) طیف فیلم آبی رنگ PMAS-PAn پیک پهنی در ناحیه ۶۰۰-۷۵۰ نانومتر نشان می‌دهد. این نوار جذبی پهن وجود پلی آنیلین در حالت EB (با مشخصه‌ی جذبی مربوط به نوار اگزیتون در حدود ۶۰۰ نانومتر) و حضور PMAS در صورتبندی مارپیچ فشرده (با مشاهده‌ی جذب در ۷۵۰ نانومتر) را نشان می‌دهد. وجود پیک اخیر تاییدی بر نقش PMAS به عنوان بستر و نیز احتمالاً دوپنت می‌باشد. زمانی که فیلم PMAS-PAn در محلول ۱/۰ مولار HCl قرار گرفته شد، رنگ لایه از آبی به سبز تبدیل شد. طیف UV-vis آن بعد از خشک شدن (شکل ۳-۳۰، ب)، یک دنباله نوار جذبی در ناحیه‌ی NIR نشان می‌دهد، که با پلی آنیلین در فرم نمک امرالدین سازگار است. با توجه به طیف‌های پلیمر، زمانی که فیلم پلیمر در معرض اسید و باز قرار می‌گیرد یک تغییر برگشت‌پذیر در صورتبندی پلیمر رخ می‌دهد.



شکل (۳-۳) طیف جذبی UV-vis فیلم PMAS-PAN بعد از شستشو با (الف) ۰/۲۰ مولار NaOH و (ب) ۱/۰ مولار HCl

۳-۱۱-۳- بررسی فعالیت الکتروشیمیایی پلیمر در pH های مختلف

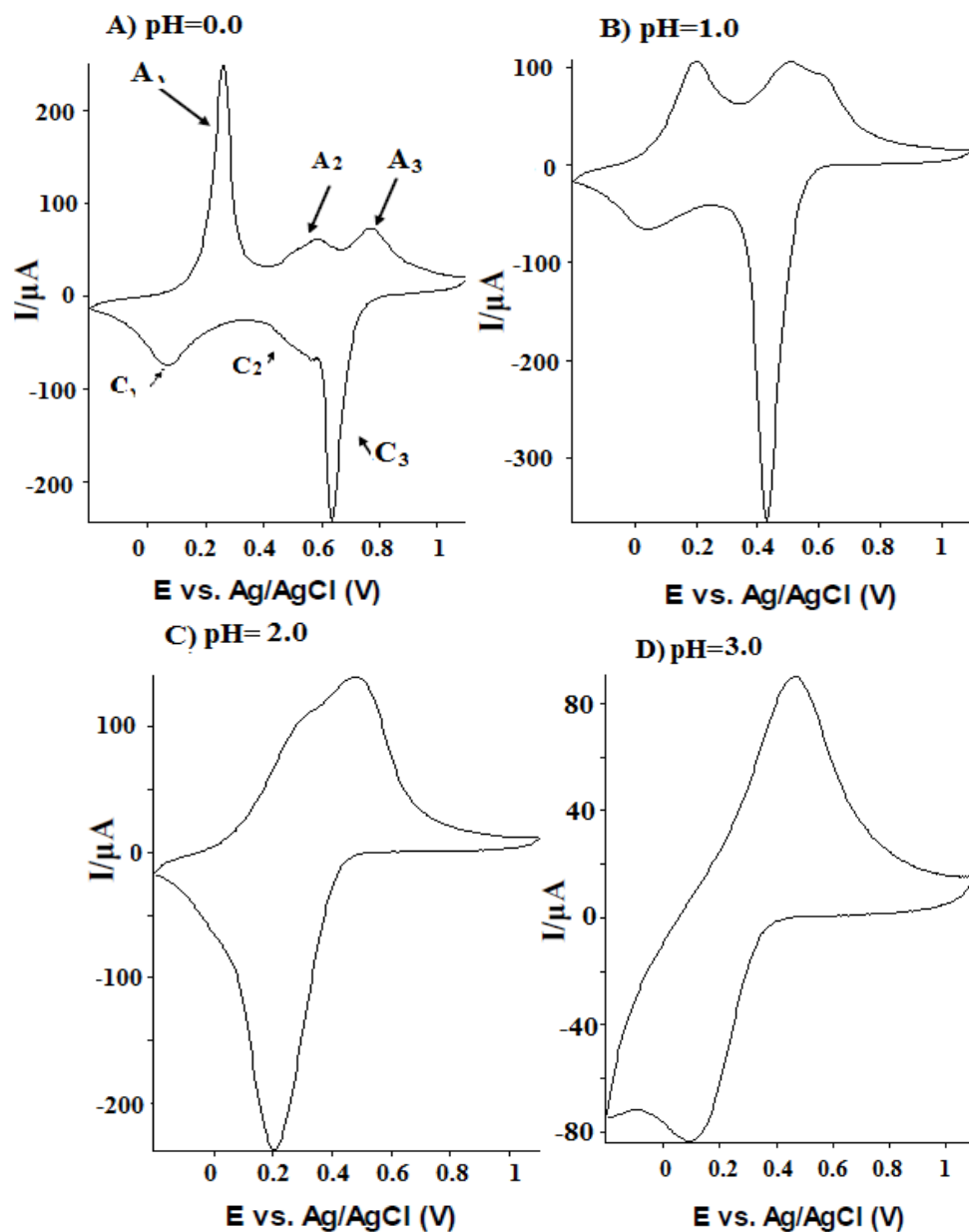
یکی از اهداف مهم اصلاح سطوح الکترودی، الکتروکاتالیز فرآیندهای الکتروشیمیایی ترکیباتی با ارزش تجزیه ای، ولی دارای سینتیک مبادله الکترون کند می‌باشد. الکترودهای اصلاح شده با پلیمر به دلیل توزیع سه بعدی ماده اصلاح کننده، ثبات الکترودی مناسب و پنجره‌های پتانسیلی گسترده برای این منظور استفاده می‌شوند [۷۵]. پلی آنیلین به دلیل داشتن توانایی انتقال الکترون فعالیت کاتالیتیکی از خود نشان می‌دهد. تعدادی از مقالات فعالیت الکتروشیمیایی فیلم‌های پلی آنیلین را برای برخی از واکنش‌های اکسایشی-کاهش، نشان می‌دهد [۱ و ۷۹ و ۱۰۵]. پلی آنیلین یک ماده جذاب برای کاربرد در حسگرهای شیمیایی و زیستی شناخته شده است [۷۸ و ۱۰۶]. معمولاً، پلی آنیلین که در محلول اسیدی حاوی آنیون‌های متقابل متحرک و کوچک مانند کلرید، کرات و بی سولفات آماده می‌شود می‌تواند به سرعت در محلول‌های با pH بیشتر از ۴/۰ و خنثی فعالیت الکتروشیمیایی خود را از دست دهد. این امر به شدت کاربردهای بیشتر آن را برای اندازه‌گیری بیومولکول‌ها در نمونه‌های حقیقی با pH خنثی دشوار می‌کند. با این حال، کامپوزیت پلی آنیلین تشکیل شده با رسوب دهی پلیمر از محلول‌های اسیدی حاوی آنیون‌های پلیمری مانند PSS [۵۰] پلی (وینیل سولفونات) PVS [۵۱] یا نافیون [۵۲] می‌تواند در pH=۷/۰ الکترو فعال باقی بماند، به این دلیل که پلی الکترولیت‌های اسیدی، از یک سو باعث کاهش موضعی pH در محیط

پلیمری و ایجاد محیط اسیدی کوچک در نزدیکی اتم‌های نیتروژن زنجیره‌ی پلی آنیلین می‌شود، و از سوی دیگر به دلیل داشتن گروه‌های سولفونه، یون مقابل با بار منفی مورد نیاز برای دوپه شدن پلی آنیلین را فراهم می‌کنند. به این دو دلیل، پلی الکترولیت‌های سولفونه باعث حفظ فعالیت الکتروشیمیایی و رسانایی پلی آنیلین در pH های بالا و خنثی می‌شوند. این امر، امکان استفاده از پلی آنیلین، به عنوان زیست حسگر در محیط‌های بیولوژیکی (با pH خنثی) را فراهم می‌نماید.

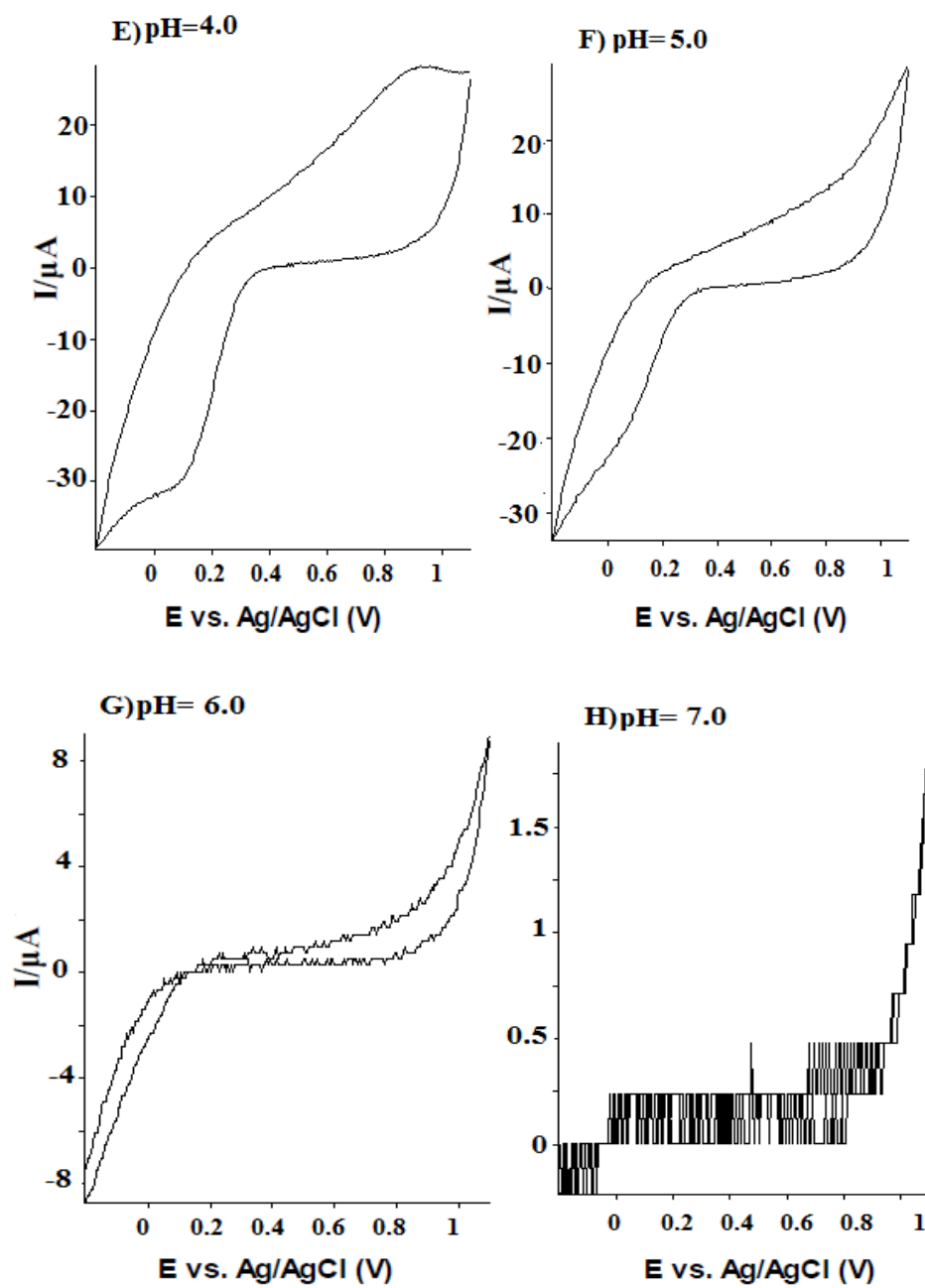
اثر pH بر فعالیت الکتروشیمیایی فیلم PAn

به منظور بررسی فعالیت الکتروشیمیایی پلی آنیلین در سطح الکترود اصلاح شده با PMAS در pH های متفاوت، فعالیت الکتروشیمیایی فیلم PMAS-PAn در محلول هیدروکلریک اسید با غلظت ۰/۱۰ و ۱/۰ مولار و محلول‌های بافری در محدوده‌ی pH ۲/۰ تا ۷/۰ مورد بررسی قرار گرفت و با فعالیت الکتروشیمیایی PAn در سطح الکترود عریان و نیز فیلم PMAS تنها، مقایسه گردید.

فیلم PAn در سطح الکترود GC به روش CV در محلول $5/0 \times 10^{-2}$ مولار آنیلین به تعداد ۱۵ چرخه تهیه شد (مشابه روش ۳-۴-۱). اثر pH بر فعالیت الکتروشیمیایی فیلم PAn در شکل (۳-۳۱) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در هیدروکلریک اسید با غلظت ۰/۱۰ و ۱/۰ مولار، CV مربوط به PAn، سه زوج اکسایشی-کاهش‌ی را نشان می‌دهد. در ابتدا با افزایش pH، از ۰/۰ به ۱/۰ پیک‌های اکسایشی-کاهش‌ی به سمت پتانسیل‌های منفی جابه‌جا می‌شوند. در $pH=2/0$ زوج اکسایشی-کاهش‌ی (A_3, C_3) به تدریج از بین می‌رود و یا در زوج اکسایشی-کاهش‌ی (A_2, C_2) تلفیق می‌شود و در $pH=3/0$ ، تنها یک زوج اکسایشی-کاهش‌ی مشاهده می‌شود. در $pH=4/0$ فعالیت الکتروشیمیایی فیلم PAn کاهش پیدا می‌کند و در pH های بالاتر خنثی، فعالیت الکتروشیمیایی نشان نمی‌دهد.

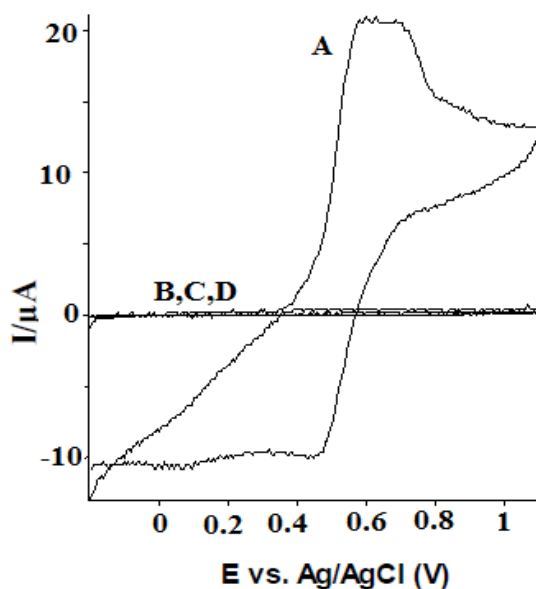


شکل (۳-۳۱) ولتاموگرام‌های چرخه ای GC-PAn (چرخه ی ۲)، در هیدروکلریک اسید با غلظت (A) ۱/۰ مولار، (B) ۰/۱۰ مولار و در بافر فسفاتی با pHهای (C) ۲/۰، (D) ۳/۰، (E) ۴/۰، (F) ۵/۰، (G) ۶/۰ و (H) ۷/۰، سرعت روبش پتانسیل ۵۰ mV/s به روش CV در محلول $5/0 \times 10^{-2}$ مولار آنیلین به تعداد ۱۵ چرخه تهیه شد.

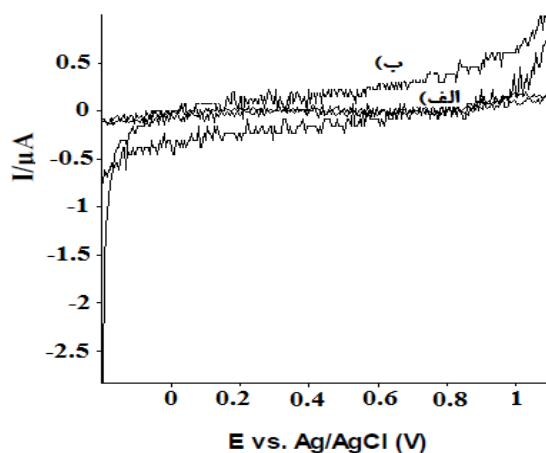


شکل (۳-۳) ادامه

فیلم PMAS در سطح الکترود GC با تبخیر ۱/۰ میکرولیتر از محلول PMAS/DMSO با غلظت $2/0 \times 10^{-2}$ گرم بر میلی‌لیتر در سطح GC (مطابق روش بهینه اصلاح الکترود) تهیه شد. اثر pH بر فعالیت الکتروشیمیایی فیلم PMAS در شکل (۳۲-۳) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در هیدروکلریک اسید ۱/۰ مولار CV مربوط به فیلم PMAS فعالیت الکترو شیمیایی از خود نشان می‌دهد و در pHهای بالاتر از ۰/۰، فیلم PMAS فعالیت الکترو شیمیایی خود را از دست می‌دهد. مشاهده‌ی چشمی سطح الکترود نشان داد که در pHهای ۱/۰، ۲/۰ و ۷/۰ فیلم PMAS روی سطح الکترود پایدار نیست و به تدریج حل می‌شود. برای اطمینان از پایدار نبودن فیلم PMAS در pHهای بالا برگشت پذیری فعالیت الکتروشیمیایی فیلم PMAS امتحان شد. با قرار دادن GC-PMAS در pH=۷/۰، فعالیت الکتروشیمیایی فیلم PMAS مشاهده نشد و با قرار دادن مجدد در pHهای اسیدی جریانی مشاهده نگردید شکل (۳۳-۳). این نتایج نشان می‌دهد که PMAS در pH خنثی پایدار نیست و از سطح الکترود حل می‌شود و در نتیجه فعالیت الکترو شیمیایی ندارد.

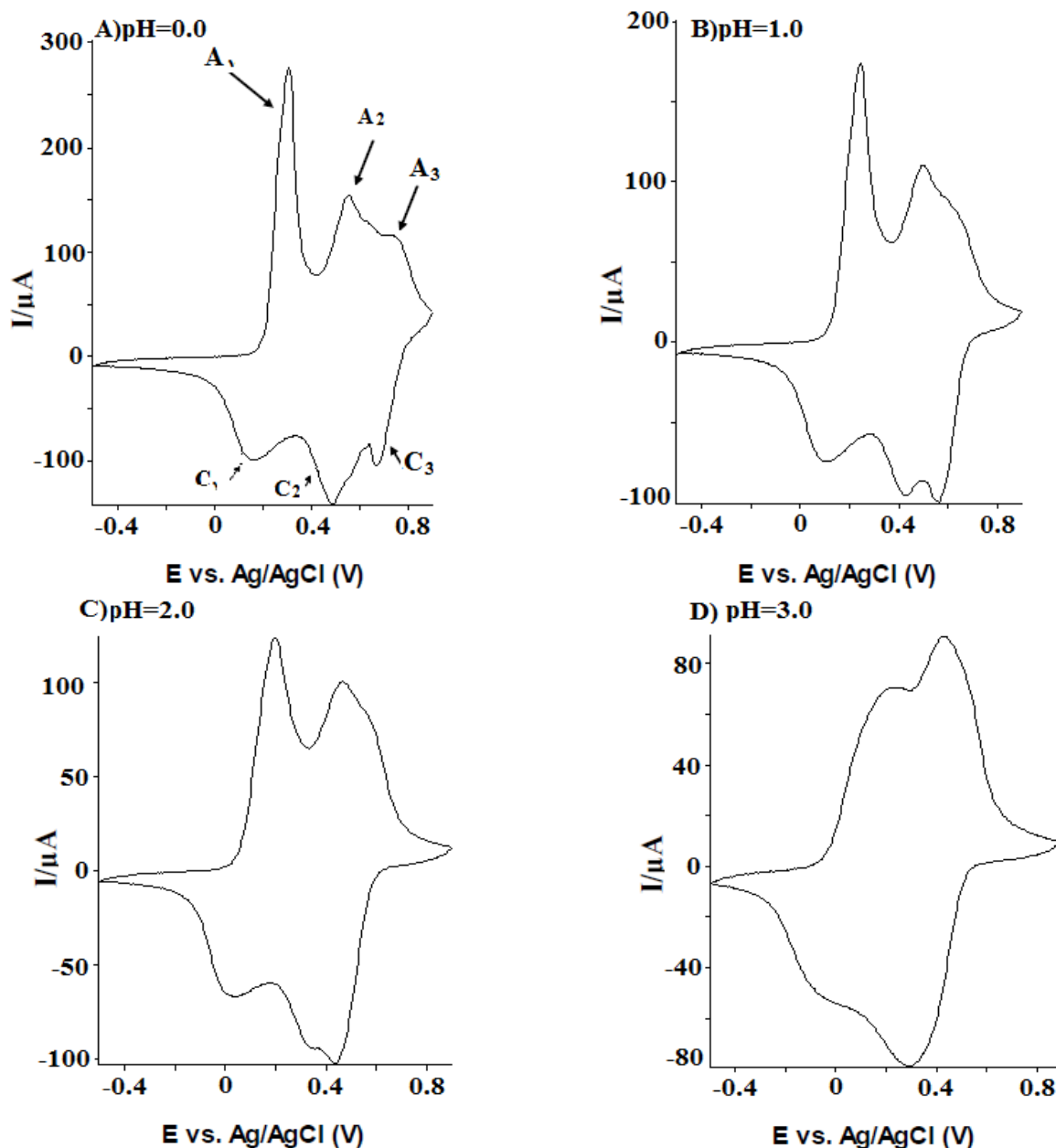


شکل (۳۲-۳) ولتاموگرام‌های چرخه ای GC-PMAS (چرخه ی ۲)، در هیدروکلریک اسید با غلظت ۱/۰ مولار، (A) ۰/۱۰ مولار و در بافر فسفاتی با pHهای ۲/۰ (C) و ۷/۰ (D)، سرعت روبش پتانسیل ۵۰ mV/s، فیلم PMAS با تبخیر ۱/۰ میکرولیتر از محلول PMAS/DMSO با غلظت $2/0 \times 10^{-2}$ گرم بر میلی‌لیتر در سطح GC (مطابق روش بهینه اصلاح الکترود) تهیه شد.

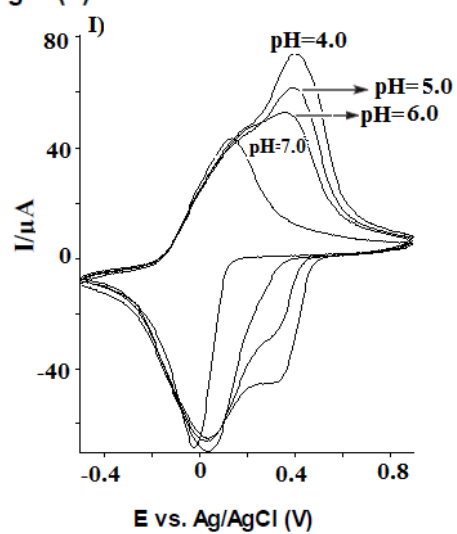
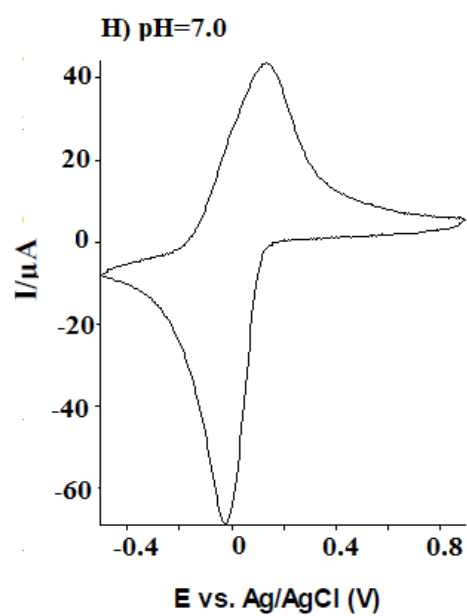
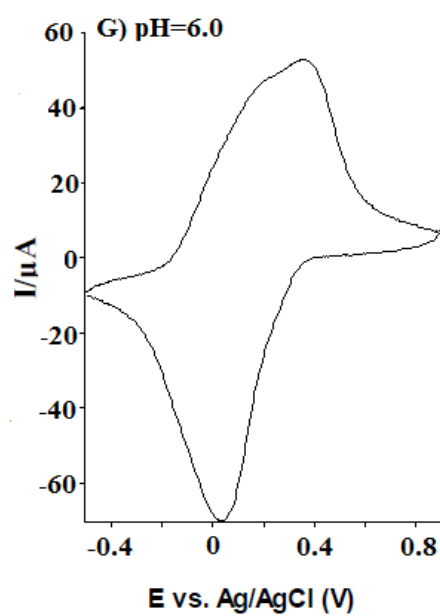
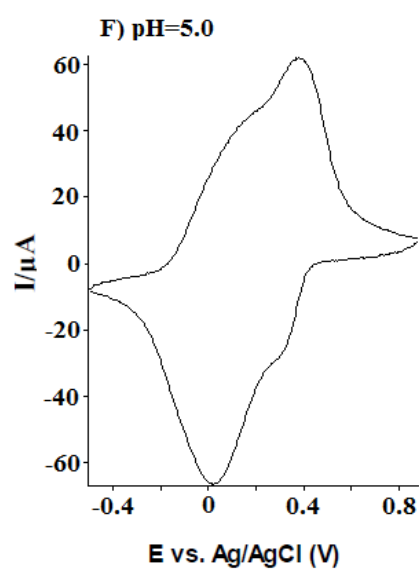
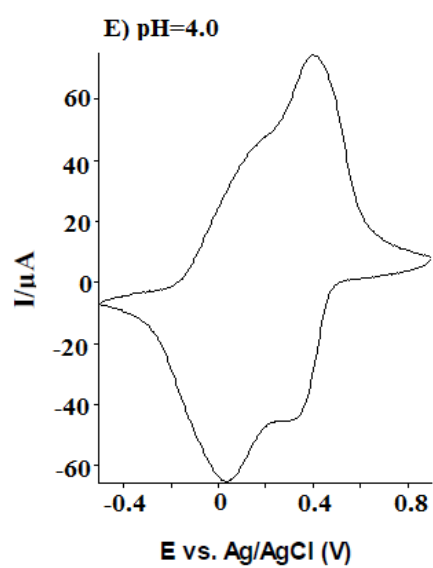


شکل (۳-۳) ولتاموگرام چرخه‌ای GC-PMAS در (A) بافر فسفاتی با $\text{pH}=7/0$ و (B) بعد از قرار دادن مجدد در هیدروکلریک اسید $1/0$ مولار برای چرخه‌ی دوم

فیلم PAn در سطح الکتروود اصلاح شده به روش CV در محلول $1/0 \times 10^{-2}$ مولار آنیلین به تعداد ۱۵ چرخه تهیه شد (مشابه روش ۳-۸). اثر pH بر فعالیت الکتروشیمیایی فیلم PMAS-PAn در شکل (۳-۴) نشان داده شده است. در CV پلی آنیلین، با افزایش pH پتانسیل پیک مربوط به انتقالات در حالت امرالدین به پرنیگرا نیلین به سمت پتانسیل‌های منفی جابه‌جا می‌شود [۳]. همان‌طور که مشاهده می‌شود در هیدروکلریک اسید با غلظت $0/10$ و $1/0$ مولار، CV سه زوج اکسایشی-کاهش (A_1, C_1) ، (A_2, C_2) و (A_3, C_3) نشان می‌دهد. با افزایش pH ، پتانسیل‌های پیک ۳ زوج با سرعت پیک $(A_3, C_3) < (A_2, C_2) < (A_1, C_1)$ به سمت منفی جابه‌جا می‌شوند. در $\text{pH}=3/0$ پیک‌های زوج (A_2, C_2) و (A_3, C_3) با هم تلفیق شده و تنها دو زوج اکسایشی-کاهش مشاهده می‌شود. با افزایش pH ، پیک (A_3, C_3) به تدریج از بین می‌رود و جریان مربوط به پیک (A_1, C_1) کاهش می‌یابد، به طوری که در $\text{pH}=7/0$ ، تنها یک زوج اکسایشی-کاهش مشاهده می‌شود (۴-۳۴، قسمت I).



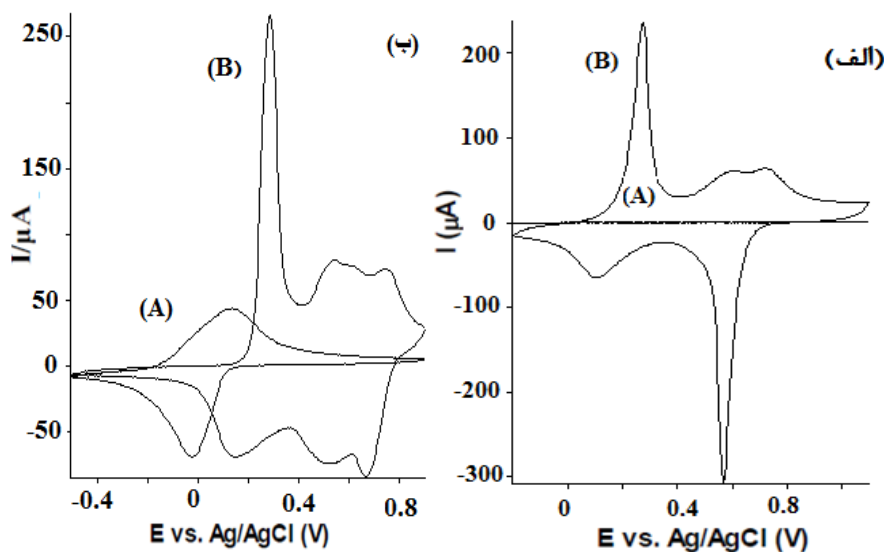
شکل (۳-۳۴) ولتاموگرام‌های چرخه ای پلی آنیلین در سطح الکترود اصلاح شده (GC-PMAS-PAn) (چرخه ی ۲)، در هیدروکلریک اسید با غلظت (A) ۱/۰ مولار، (B) ۰/۱۰ مولار و در بافر فسفاتنی با pH های (C) ۲/۰، (D) ۳/۰، (E) ۴/۰، (F) ۵/۰، (G) ۶/۰، (H) ۷/۰ و (I) ۴/۰ تا ۷/۰، سرعت روبش پتانسیل ۵۰ mV/s. PMAS-PAn به روش CV در محلول $10^{-2} \times 10^{-2}$ مولار آنیلین به تعداد ۱۵ چرخه تهیه شد.



شکل (۳-۳۴) ادامه

از مقایسه‌ی فعالیت الکتروشیمیایی GC-PMAS-PAn در محلول هیدروکلریک اسید ۰/۱۰ مولار و محلول‌های بافری در محدوده‌ی pH ۲/۰ تا ۷/۰ (شکل ۳-۳۴) با فعالیت الکتروشیمیایی GC-PAn (شکل ۳-۳۱) و فعالیت الکتروشیمیایی GC-PMAS (شکل ۳-۳۲)، می‌توان نتیجه گرفت که فیلم GC-PMAS-PAn به دلیل پایداری در pH‌های بالاتر و تاثیر PMAS در لایه‌ی اصلاح به عنوان پلی الکترولیت (پلی آنیون) رسانا و الکتروفعال، در pH‌های بالاتر فعالیت الکتروشیمیایی مناسب‌تری نسبت به GC-PAn و GC-PMAS نشان می‌دهد. PMAS به عنوان یک پلی الکترولیت اسیدی با دارا بودن گروه‌های سولفونه، می‌تواند نواحی اسیدی موضعی نزدیک به اتم‌های نیتروژن در پلی آنیلین و نیز یون مقابل با بار منفی مورد نیاز برای دوپه کردن پلی آنیلین را فراهم کند و باعث حفظ فعالیت الکتروشیمیایی پلی آنیلین در محیط خنثی می‌شود. این امر، امکان استفاده از پلی آنیلین در سطح الکتروود اصلاح شده با PMAS به عنوان زیست حسگر در محیط‌های بیولوژیکی را فراهم می‌نماید. نتایج حاصل می‌تواند مویدی بر نقش PMAS به عنوان دوپنت برای پلی آنیلین در سطح الکتروود اصلاح شده با PMAS نیز باشد.

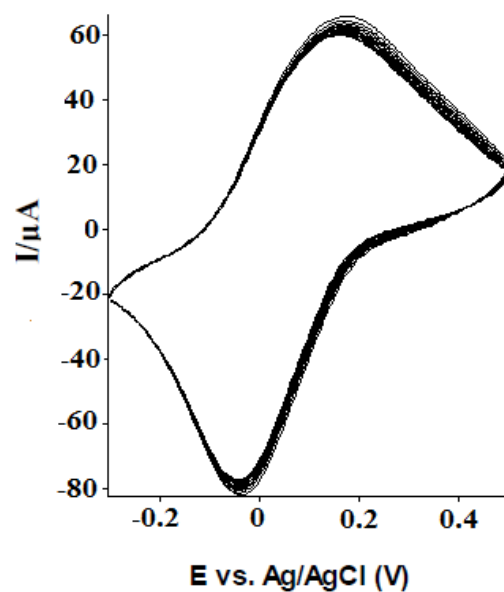
تاثیر pH بر فعالیت الکتروشیمیایی هر دو فیلم PAn و PMAS-PAn، به صورت برگشت پذیر عمل می‌کند (شکل ۳-۳۵). به این معنی که فیلمی از پلیمر که در pH خنثی قرار گرفته است بعد از قرار دادن در محیط اسیدی، فعالیت الکتروشیمیایی مورد انتظار را نشان می‌دهد. این آزمایش نشان می‌دهد که فیلم پلی آنیلین بعد از قرار گرفتن در محیط خنثی همچنان در سطح الکتروود، پایدار باقی می‌ماند.



شکل (۳-۳۵) ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به (الف) GC-PAn و (ب) GC-PMAS-PAn در (A) بافر فسفاتی با $\text{pH}=7.0$ و (B) بعد از قرار دادن مجدد در هیدروکلریک اسید 1.0×10^{-2} مولار، برای چرخه‌ی دوم

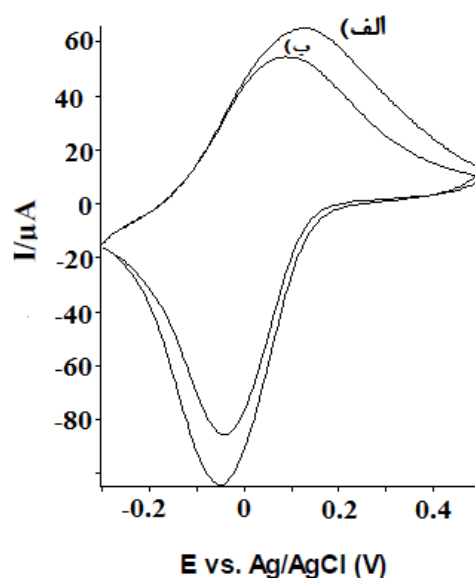
بررسی پایداری رفتار الکتروشیمیایی فیلم GC-PMAS-PAn

فیلم PMAS-PAn برای کاربردهایی از قبیل استفاده در سنسورهای اندازه‌گیری گونه‌های تجزیه‌ای، بایستی پایداری مناسبی داشته باشد. به این منظور، GC-PMAS-PAn در محلول بافر فسفاتی با $\text{pH}=7.0$ قرار گرفت و سی و سه ولتاموگرام چرخه‌ای متوالی آن، در بازه‌ی -0.3 تا $+0.5$ ولت ثبت گردید. جریان‌های آندی و کاتدی PMAS تا چرخه‌ی ۱۸ کاهش پیدا می‌کند و با افزایش متوالی چرخه‌ها تفاوت قابل ملاحظه‌ای در میزان جریان مشاهده نمی‌شود. به نظر می‌رسد که GC-PMAS-PAn پس از آماده‌سازی به وسیله‌ی ۱۸ چرخه‌ی متوالی در بازه‌ی پتانسیل -0.3 تا $+0.5$ ولت ولتاموگرام زمینه‌ای پایداری پیدا می‌کند (شکل ۳-۳۶). بنابراین این الکتروود را می‌توان بعد از آماده‌سازی به روش مذکور برای اندازه‌گیری‌های تجزیه‌ای به خوبی در محیط خنثی استفاده نمود.



شکل (۳-۳۶) ولتاموگرام چرخه‌ای GC-PMAS-PAN در محلول بافر فسفاتی با $\text{pH}=7.0$ ، برای چرخه‌های ۱۹/۰ تا ۳۳/۰ با سرعت روبش پتانسیل 50 mVs^{-1}

الکتروُد GC-PMAS-PAN بعد از سه روز نگهداری در بافر فسفاتی با $\text{pH}=7.0$ فعالیت الکتروشیمیایی خود را حفظ می‌کند (شکل ۳-۳۷)، ولی با افزایش زمان فعالیت الکتروشیمیایی آن کاهش چشمگیری پیدا می‌کند.



شکل (۳-۳۷) ولتاموگرام چرخه‌ای GC-PMAS-PAN در محلول بافر فسفاتی با $\text{pH}=7.0$ ، در روز (الف) اول و (ب) سوم

۳-۱۲- بررسی کاربرد تجزیه‌ای الکتروود اصلاح شده برای فرآیند اکسایش آسکوربیک اسید

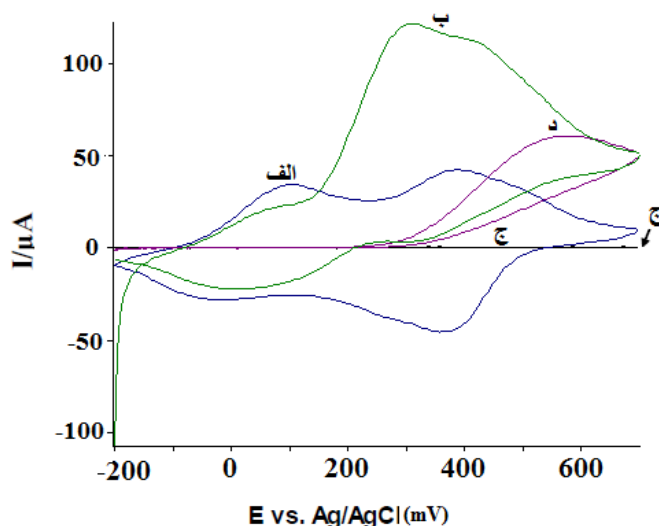
مطالعات کتابخانه‌ای نشان می‌دهد که آسکوربیک اسید یک عامل کاهش دهنده و یک آنتی اکسیدان قوی در غذا است و روش‌های مختلفی برای تعیین آسکوربیک در منابع علمی گزارش شده است. روش‌های الکتروشیمیایی به دلیل تنوع و داشتن حساسیت بالا جالب توجه هستند. بدین منظور اکسیداسیون آسکوربیک اسید در سطح انواعی از الکترودها مانند پلاتین، طلا، جیوه و کربن شیشه‌ای صورت گرفته است که اندازه‌گیری مستقیم آسکوربیک اسید، به دلیل رسوب محصولات اکسایشی در سطح این الکترودها مشکل می‌باشد. الکترودهای اصلاح شده با هدف کاهش پتانسیل اکسیداسیون و تعیین آسکوربیک اسید در حد فاصل الکتروود اصلاح شده-محللول توسعه پیدا کرده است. با این حال اغلب الکترودهای اصلاح شده معمولاً فعالیت الکتروشیمیایی خود را به سادگی با ناپایدار بودن مواد اصلاح کننده از دست می‌دهند که منجر به اندازه‌گیری‌های غیر قابل اعتماد می‌شود [۷۵].

در این قسمت الکترواکسیداسیون آسکوربیک اسید در سطح الکتروود اصلاح شده با PMAS-PAn و قابلیت الکتروکاتالیزی الکتروود اصلاح شده در فرآیند اکسایش آسکوربیک اسید به روش ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار می‌گیرد.

رفتار الکتروشیمیایی آسکوربیک اسید در سطح الکتروود اصلاح شده (GC-PMAS-PAn)

اکسیداسیون آسکوربیک اسید در سطح GC در بافر فسفاتی با $\text{pH}=3/0$ بررسی گردید. اکسایش آسکوربیک اسید (AA) یک فرآیند برگشت ناپذیر است و CV آن یک پیک اکسایشی وابسته به pH نشان می‌دهد. پیک اکسایشی آن در $\text{pH}=3/0$ در پتانسیل $0/60$ ولت ظاهر می‌شود (شکل ۳-۳۸، قسمت د).

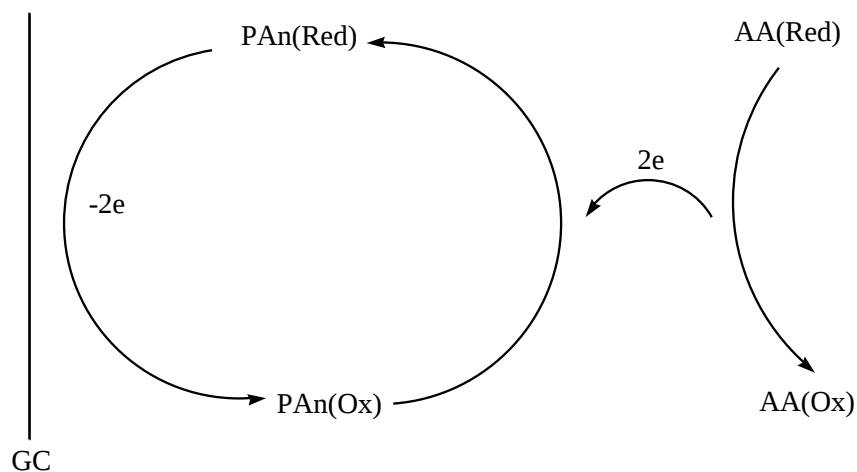
GC-PMAS-PAn به روش بهینه (مطابق روش ذکر شده در قسمت ۳-۸) تهیه شد و اکسیداسیون AA در بافر فسفاتی با $\text{pH}=3/0$ در سطح آن بررسی گردید. در شکل (۳-۳۸) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای GC و GC-PMAS-PAn، در حضور و غیاب AA در $\text{pH}=3/0$ نشان داده شده است.



شکل (۳-۳۸) ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود GC-PMAS-PAN (الف) در غیاب AA و (ب) در حضور ۱۰ میلی‌مولار AA، الکتروود GC (ج) در غیاب AA و (د) در حضور ۱۰ میلی‌مولار AA، محلول الکترولیت: بافر فسفاتی با pH=۳/۰، برای چرخه‌ی ۲ با سرعت ۵۰ mV/s

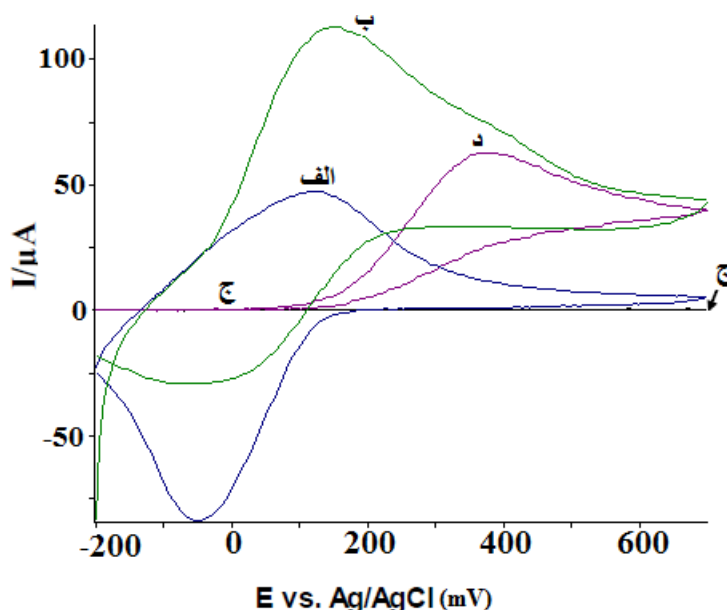
همان‌طور که مشاهده می‌شود GC-PMAS-PAN در غیاب AA دو پیک در پتانسیل‌های ۰/۱۵ و ۰/۴۲ ولت نشان می‌دهد. در حضور AA با غلظت ۱۰ میلی‌مولار، پیک آندی جدیدی در پتانسیل ۰/۳۰ ولت ظاهر می‌شود. این پیک می‌تواند مربوط به اکسایش AA باشد که در سطح الکتروود اصلاح شده در پتانسیل کاهش یافته ۰/۳۰ ولت ظاهر شده است. کاهش پتانسیل می‌تواند نشان دهنده‌ی کاتالیز شدن اکسایش AA توسط پلیمر PMAS-PAN باشد. به‌علاوه پیک اکسایشی مربوط به پلیمر در پتانسیل حدود ۰/۴۰ ولت افزایش جریان آندی محسوسی را نشان می‌دهد، در حالی که در روبش برگشت پتانسیل، پیک کاتدی متناظر با آن (در پتانسیل حدود ۰/۴۰ ولت) مشاهده نمی‌گردد.

برای توضیح مشاهدات فوق می‌توان گفت که آسکوربیک اسید موجود در محلول، به سمت سطح الکتروود اصلاح شده پراکنده می‌شود و با کاهش PAN در حالت اکسیدی، به حالت اکسایشی AA تبدیل می‌شود. این امر منجر به افزایش میزان PAN در حالت کاهش یافته می‌گردد که متعاقباً با روبش پتانسیل به سمت پتانسیل‌های مثبت منجر به افزایش جریان پیک آندی می‌شود. واضح است، فیلم پلی آنیلین پوشیده شده در سطح الکتروود به عنوان واسطه‌ی انتقال الکترون عمل می‌کند (شکل ۳-۳۹). عدم مشاهده پیک کاتدی در روبش برگشت پتانسیل می‌تواند به دلیل تبدیل PAN موجود در سطح الکتروود به حالت کاهش یافته در فرآیند اکسایش AA باشد.



شکل (۳-۳۹) چرخه‌ی کاتالیزوری آسکوربیک اسید در سطح الکترود اصلاح شده

قابلیت الکتروکاتالیزی الکترود اصلاح شده در فرآیند اکسایش آسکوربیک اسید در $\text{pH}=7/0$ نیز بررسی شد. ابتدا اکسیداسیون آسکوربیک اسید در سطح GC در بافر فسفاتی با $\text{pH}=7/0$ بررسی گردید. پیک اکسایشی AA در $\text{pH}=7/0$ در پتانسیل $0/37$ ولت ظاهر می‌شود (شکل ۳-۴۰، قسمت د). GC-PMAS-PAn نیز به روش بهینه (مطابق روش ذکر شده در قسمت ۳-۸) تهیه شد و برای رسیدن به شرایط پایدار در محلول بافر فسفاتی با $\text{pH}=7/0$ به تعداد ۱۸ چرخه تحت روبش پتانسیل قرار گرفت (شکل ۳-۳۶). بعد از آماده‌سازی الکترود GC-PMAS-PAn، اکسیداسیون AA در بافر فسفاتی با $\text{pH}=7/0$ در سطح آن بررسی گردید. در شکل (۳-۴۰) ولتاموگرام‌های چرخه-ای GC و GC-PMAS-PAn، در حضور و غیاب آسکوربیک اسید (AA) نشان داده شده است.



شکل (۳-۴) ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود GC-PMAS-PAN (الف) در غیاب AA برای چرخه‌ی ۱۸ و (ب) در حضور ۱۰ میلی‌مولار AA برای چرخه‌ی ۲، الکتروود GC (ج) در غیاب AA برای چرخه‌ی ۲ و (د) در حضور ۱۰ میلی‌مولار AA برای چرخه‌ی ۲، سرعت روبش ۵۰ mV/s، محلول الکترولیت: بافر فسفاتی با pH=۷/۰

همان‌طور که مشاهده می‌شود GC-PMAS-PAN در غیاب AA یک زوج اکسایشی-کاهش‌ی در پتانسیل آندی ۰/۱۴ ولت و پتانسیل کاتدی ۰/۰۶- ولت نشان می‌دهد. پلی آنیلین در سطح الکتروود اصلاح شده در حضور AA یک پیک در پتانسیل ۰/۱۴ ولت نشان می‌دهد که می‌تواند مربوط به اکسایش PAN باشد. این پیک می‌تواند مربوط به اکسایش AA نیز باشد، که در سطح الکتروود اصلاح شده در پتانسیل کاهش یافته ۰/۱۴ ولت ظاهر شده است. کاهش پتانسیل می‌تواند نشان‌دهنده‌ی کاتالیز شدن اکسایش AA توسط پلیمر PMAS-PAN باشد. در حضور AA با غلظت ۱۰ میلی‌مولار، پیک اکسایشی مربوط به پلیمر افزایش جریان محسوسی را نشان می‌دهد. در حالی که در روبش برگشت پتانسیل، جریان پیک کاتدی متناظر با آن (در پتانسیل حدود ۰/۰۶- ولت) کاهش پیدا می‌کند. کاهش جریان پیک کاتدی در روبش برگشت پتانسیل، می‌تواند به دلیل تبدیل PAN موجود در سطح الکتروود به حالت کاهش یافته در فرآیند اکسایش AA باشد. دلیل از بین رفتن کامل پیک کاتدی می‌تواند مربوط به اثر pH و فعالیت کاتالیزوری کم‌تر پلیمر در pH=۷/۰ نسبت به pH‌های اسیدی‌تر باشد [۷۵].

به منظور مقایسه، اندازه‌گیری AA به طور مشابه در سطح الکتروُد GC-PAn در دو $\text{pH}=3/0$ و $\text{pH}=7/0$ تکرار شد. GC-PAn در $\text{pH}=3/0$ الکتروُد فعال است. اکسایش AA در سطح GC-PAn کاهش پتانسیلی در حدود $0/30$ ولت نشان می‌دهد. بنابراین اکسایش AA در سطح GC-PAn در $\text{pH}=3/0$ نیز کاتالیز می‌شود. در $\text{pH}=7/0$ ، PAn الکتروُد فعال نیست. اکسایش آسکوربیک اسید در سطح GC-PAn در $\text{pH}=7/0$ پیک آندی مشخصی نشان نمی‌دهد که می‌تواند به دلیل لایه‌ی عایق PAn ایجاد شده در سطح الکتروُد در $\text{pH}=7/0$ باشد.

۳-۱۳- نتیجه‌گیری

در این تحقیق از روش‌های متفاوت برای اصلاح سطح الکتروُد با پلیمر هادی PMAS به منظور استفاده از خواص ویژه شیمیایی و الکتروشیمیایی آن در سطح الکتروُد اصلاح شده استفاده شده است. اصلاح الکتروُد با PMAS به چهار روش، ولتامتری چرخه‌ای، پتانسیل ثابت، فروبری و تبخیر قطره انجام شد و الکتروُسنترز پلی آنیلین در سطح الکتروُد اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. روش اصلاح الکتروُد با تبخیر قطره نسبت به روش‌های دیگر، به عنوان بهترین روش اصلاح سطح الکتروُد انتخاب گردید. جریان پیک آندی مشاهده شده و در نتیجه فعالیت الکتروشیمیایی و رسانایی برای پلی آنیلین تهیه شده بر سطح الکتروُد اصلاح شده با PMAS به روش تبخیر قطره، بسیار بیشتر از سایر روش‌ها می‌باشد. به علاوه، روش اصلاح الکتروُد با تبخیر قطره بسیار آسان‌تر و با قطره‌گذاری ماده‌ی اصلاح کننده، بدون اعمال پتانسیل انجام می‌شود. همچنین در این روش حجم حلال و ماده‌ی اصلاح کننده مورد نیاز بسیار کم ($10/0-1/0$ میکرولیتر) است.

همچنین در این تحقیق به منظور به دست آوردن فیلم مناسب PMAS، اثر پارامترهای مختلف بر لایه‌ی اصلاح در روش اصلاح الکتروُد با تبخیر قطره به عنوان بهترین روش اصلاح الکتروُد، از جمله غلظت، حجم محلول PMAS و نحوه‌ی آماده سازی الکتروُد، مورد بررسی قرار گرفت. تحت شرایط بهینه، بررسی خواص پلی آنیلین در سطح الکتروُد اصلاح شده توسط تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای و اسپکتروفتومتری UV-vis انجام شد. نتایج به

دست آمده از ولتامتری چرخه‌ای و اسپکتروفتومتری UV-vis حضور PMAS در پلیمر و تشکیل فیلم PAn پایدار و الکتروفعال را تایید می‌کند.

بررسی حداقل غلظت آنیلین قابل سنتز با الکترو اصلاح شده با PMAS، نشان داد که حتی در غلظت‌های بسیار کم آنیلین (۴/۰ میلی مولار) فیلم پایداری از آنیلین روی سطح الکترو تشکیل می‌شود؛ در حالی که الکتروسنتز پلی آنیلین با الکترو عریان، معمولاً در غلظت $10^{-1} \times 1/0$ مولار انجام می‌شود.

بررسی فعالیت الکتروشیمیایی پلیمر در محلول بافر فسفاتی با pHهای متفاوت ۲/۰ تا ۷/۰ نشان داد که پلیمر فعالیت الکتروشیمیایی خود را در محلول خنثی از دست نمی‌دهد. PMAS با فراهم کردن نواحی اسیدی برای پلی آنیلین، باعث حفظ فعالیت الکتروشیمیایی پلی آنیلین در الکترولیت‌های با pH بالا می‌شود. این امر، امکان استفاده از پلی آنیلین در سطح الکترو اصلاح شده با PMAS به عنوان زیست حسگر در محیط‌های بیولوژیکی را فراهم می‌نماید.

فرآیند اکسایش آسکوربیک اسید در سطح الکترو اصلاح شده با روش ولتامتری چرخه‌ای بررسی گردید. نتایج حاصل نشان داد که اکسایش آسکوربیک اسید در مقادیر پتانسیل کمتری صورت می‌پذیرد. به عبارت دیگر فیلم پلی آنیلین پوشیده شده در سطح الکترو به عنوان واسطه‌ی انتقال الکترون عمل می‌کند و قابلیت الکتروکاتالیز فرآیند اکسایش آسکوربیک اسید را دارد.

۳-۱۴- آینده‌نگری

- استفاده از الکترو اصلاح شده با PMAS برای سنتز پلیمرهای هادی دیگر.
- استفاده از GC-PMAS-PAn برای پیش تغلیظ و اندازه‌گیری فلزات سنگین.
- استفاده از GC-PMAS-PAn به عنوان بستر برای تثبیت آنزیم در محیط‌های بیولوژیکی و استفاده از نقش PMAS به عنوان واسطه انتقال الکترون در تهیه‌ی سنسورها.

منابع

- [1] R. P. Singh, "Prospects of Organic Conducting Polymer Modified Electrodes Enzymosensors", **International Journal of Electrochemistry**, (2012), 1-14.
- [2] T. Kitade, K. Kitamura, T. Konishi, S. Takegami, T. Okuno, M. Ishikawa, M. Wkabayashi, K. Nishikawa, Y. Muramatsu, **Analytical Chemistry**, 76(2004), 6802.
- [3] G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, P. R. Teasdale, "**Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems**", Boca Raton, FL, CRC Press, (2009).
- [4] R. B. Kaner, A. G. Mac Diarmid, "Electrically Conducting Plastics: Revising the History of conjugated Organic Polymers", **Scientific American**,(1990).
- [5] R. E. Pejerls, "Quantum Theory of Solids, Clarendon", Oxford, (1995).
- [6] S. M. Park, H. J. Lee, "Recent advances in electrochemical studies of piconjugated polymers", **Bulletin of the Korean Chemical Society**, 26(2005), 697-706.
- [7] G. G. Wallace, C. O. Too, D. L. Officer, P. Dastoor, "Photoelectrochemical cells based on inherently conducting polymers", **Mrs Bulletin**, 30(2005), 46-49.
- [8] I. F. Perepichka, D. F. Perepichka, H. Meng, F. Wudl, "Light-emittingpolythiophenes", **Advanced Materials**, 17(2005), 1281-2305.
- [9] G. M. Spinks, P. C. Innis, T. W. Lewis, L. A. P. Kane Maguire, G. G. Wallace,"Current state and Future Directions of Research and Development in Conducting Polymers", **Materials Forum**, 24(2000), 125-166.
- [10] R. J. Mortimer, A. L. Dyer, J. R. Reynolds, "Electrochromic organic and polymeric materials for display applications", **Displays**, 27(2006), 2-18.
- [11] T. Ahuja, I. A. Mir, D. Kumar, R. Rajesh, "Biomolecular immobilization on conducting polymers for biosensing applications", **Biomaterials**, 28(2007), 791-805.

- [12] D. James, S. M. Scott, Z. Ali, W. T. O'Hare, "Chemical sensors for electronic nose systems", **Microchimica Acta**, 149(2005), 1-17.
- [13] G. G. Wallace, S. E. Moulton, V. J. Misoska, L.A.P. Kane-Maguire, P.C. Innis, "Nanostructures Based on Inherently Conducting Polymers", **Materials Forum**, 26(2002), 29-38.
- [14] A. Terje, R. L. E. Skotheim, R. Reynold, "Handbook of conducting polymers", 2nd Ed. Ed. New York, M. Dekker, (1998).
- [15] Y. J. Cheng, T. Y. Luh, "Synthesizing optoelectronic heteroaromatic conjugated polymers by cross-coupling reactions", **Journal of Organometallic Chemistry**, 689(2004), 4137-4148.
- [16] W. J. Feast, j. Tsibouklis, K. L. Pouwer, L. Groenendaal, E. W. Meijer, "Synthesis, processing and material properties of conjugated polymers", **Polymer**, 37(1996), 5017-5047.
- [17] G. G. Wallace, G. M. Spinks, R. Spinks, P. R. Teasdale, "**Conductive electroactive polymers: intelligent materials systems**", Boca Raton, FL, CRC Press, 1 (2002).
- [18] W. Liu, A. L. Cholli, R. Nagarajan, J. Kumar, S. Tripathy, F. F. Bruno, L. Samuelson, "The Role of Template in the Enzymatic Synthesis of Conducting Polyaniline", **Journal of the American Chemical Society**. 121(1999), 11345-11355.
- [19] Y. Pornputtkul, PhD. thesis, "Development of chiral conducting polymers for asymmetric electrosynthesis", Chemistry Department, in University of Wollongong, (2005).
- [20] E. M. Genies, M. Lapkowski, C. Tsintavis, **New Journal of Chemistry**, 12(1998)181.
- [21] F. Masdarolomoor, PhD. thesis, "Novel nanostructured conducting polymer systems based on sulfonated polyaniline", Chemistry Department, in University of Wollongong (2006).
- [22] J. Macinnes, B. L. Funt, "Poly-o-methoxyaniline: A new soluble conducting polymer", **Synthetic Metals**, 25(1988), 235-242.

- [23] M. Leclerc, J. Guay, and L. H. Dao, "Synthesis and characterization of poly(alkylanilines) ", **Macromolecules**, 22(1989), 649-653.
- [24] H. C. Luiz, R. M. F. Mattoso, "Synthesis, doping, and processing of high molecular weight poly(omethoxyaniline) ", **Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry**, 32(1994), 2147-2153.
- [25] J. Yue, Z. H. Wang, K. R. Cromack, A. G. Mac Diarmid, **Journal of the American Chemical Society**, 113(1991), 2665-2671.
- [26] J. X. Huang, R. B. Kaner, "A general chemical route to polyaniline nanofibers", **Journal of the American Chemical Society**, 126(2004), 851-855.
- [27] J. X. Huang, R. B. Kaner, "Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: A mechanistic study", **Angewandte Chemie-International Edition**, 43(2004), 5817-5821.
- [28] F. Masdarolomoor, P. C. Innis, G. G. Wallace, "Electrochemical synthesis and characterisation of polyaniline/poly (2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) composites", **Electrochimica Acta**, 53(2008), 4146–4155.
- [29] F. Masdarolomoor, P.C. Innis, S. Ashraf, R. B. Kaner, G. G. Wallace, "Nanocomposites of Polyaniline/Poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid)", **Macromolecular Rapid Commun**, 27(2006), 1995–2000.
- [30] X.-L. W. Wei, S. M. Long, C. Bobeczko, A. J. Epstein, "Synthesis and Physical Properties of Highly Sulfonated Polyaniline", **Journal of the American Chemical Society**, 118(1996), 2545-2555.
- [31] A. Kitani, K. Satoguchi, H. Q. Tang, S. Ito, K. Sasaki, "Eletrosynthesis and properties of self-doped polyaniline", **Synthetic Metals**, 69(1995), 129-130.
- [32] J. Yue, A. J. Epstein, "Synthesis of self-doped conducting polyaniline", **Journal of the American Chemical Society**, 112(1990), 2800-2801.
- [33] X. Wei, A. J. Epstein, "Synthesis of highly sulfonated polyaniline", **Synthetic Metals**, 74(1995), 123-125.

- [34] Y. Pornputtkul, E. V. Strounina, L. A. P. Kane-Maguire, G. G. Wallace, "Redox Behavior of Poly (2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) and Its Remarkable Thermochromism, Solvatochromism, and Ionochromism", **Macromolecules**, 43 (2010), 9982–9989.
- [35] S. A. Chen, G. W. Hwang, **Journal of the American Chemical Society**, 117(1995), 1055.
- [36] X. L. Wei, Y. Z. Wang, S. M. Long, C. Bobezko, **Journal of the American Chemical Society**, 118(1996), 2545.
- [37] S. Shimizu, T. Saitoh, M. Uzawa, M. Yuasa, K. Yano, T. Maruyama, and K. Watanabe, "Synthesis and applications of sulfonated polyaniline", **Synthetic Metals**, 85(1997), 1337-1338.
- [38] R. Guo, J. N. Barisci, P. C. Innis, C. O. Too, G. G. Wallace, and D. Zhou, "Electrohydrodynamic polymerization of 2-methoxyaniline-5-sulfonic acid", **Synthetic Metals**, 114(2000), 267-272.
- [39] D. Zhou, P. C. Innis, G. G. Wallace, S. Shimizu, S. Maeda, "Electrosynthesis and characterisation of poly (2-methoxyaniline-5-sulfonic acid -effect of pH control", **Synthetic Metals**, 114(2000), 287–293.
- [40] F. Masdarolomoor, P. C. Innis, S. Ashraf, G. G. Wallace, "Purification and characterization of Poly(2-methoxyaniline-5-sulfonic acid)", **Synthetic Metals**, 153 (2005), 181–184.
- [41] E.V. Strounina, PhD. thesis, "Synthesis and Characterisation of Chiral Substituted Polyanilines", Chemistry Department, in University of Wollongong (2001).
- [42] E. V. Strounina, L. A. P. Kane-Maguire, G. G. Wallace, "Optically active sulfonated polyanilines", **Synthetic Metals**, 106(1999), 129-137.
- [43] D. E. Tallman, G. G. Wallace, "Preparation and preliminary characterization of a poly (4-vinylpyridine) complex of a water-soluble polyaniline", **Journal of Synthetic Metals**, 90(1997), 13-18.

- [44] C. Li, K. Mitamura, T. Imae, "Electrostatic Layer-by-Layer Assembly of Poly (amido amine) Dendrimer/Conducting Sulfonated Polyaniline: Structure and Properties of Multilayer Films", **Macromolecules**, 36(2003), 9957-9965.
- [45] H. Zhao, G. G. Wallace, "Polypyrrole/poly (2-methoxyaniline-5-sulfonic acid) polymer composite", **Journal of Polymer Gels and Networks**, 6(1998), 233-245.
- [46] E. M. Genies, A. Boyle, M. Lapkowski, C. Tsintavis, "Polyaniline: A historical survey", **Synthetic Metals**, 36(1990), 139-182.
- [47] D. J. Walton, "Electrically conducting polymers", **Materials & Design**, 11(1990), 142-152.
- [48] A. A. Syed, M. K. Dinesan, "Polyaniline-A novel polymeric material", **Talanta**, 38(1991), 815-837.
- [49] B. Adhikari, S. Majumdar, "Polymers in sensor applications", **Progress in Polymer Science**, 29(2004), 699-766.
- [50] P. N. Bartlett, E. N. K. Wallace, "The oxidation of b-nicotinamide adenine dinucleotide (NADH) at poly (aniline)-coated electrodes Part II. Kinetics of reaction at poly (aniline)-poly (styrenesulfonate) composites", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 486 (2000), 23-31.
- [51] J. H. Santos, M. R. Smyth, R. Blanc, "Mercury-free anodic stripping voltammetry of lead ions using a PVS-doped polyaniline modified glassy carbon electrode", **Analytical Communication**, 35(1998), 345-348.
- [52] Y. Hou. Chen, J. Y. Wu, Y. C. Chung, "Preparation of polyaniline-modified electrodes containing sulfonated polyelectrolytes using layer-by-layer techniques", **Journal of Biosensors and Bioelectronics**, 22 (2006), 489-494.
- [53] T. Tatsuma, T. Ogawa, R. Sato, N. Oyama, "Peroxidase-incorporated sulfonated polyaniline-polycation complexes for electrochemical sensing of H₂O₂", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 501(2001), 180-185.
- [54] O. Ngamna, A. Morrone, S. E. Moulton, A. J. Killard, M. R. Smyth, G. G. Wallace, "An HRP based biosensor using sulphonated polyaniline", **Synthetic Metals**, 153(2005), 185-188.

- [55] S. Little, S.F. Ralph, C. O. Too, G. G. Wallace, "Solvent dependence of electrochromic behaviour of polypyrrole: Rediscovering the effect of molecular oxygen", **Synthetic Metals**, 159 (2009), 1950–1955.
- [56] H. Tian, Z. Tang, X. Zhuang, X. Chen, X. Jing, "Biodegradable synthetic polymers: Preparation, functionalization and biomedical application", **Progress in Polymer Science**, 37(2012), 237– 280.
- [57] X. Liu, K.J. Gilmore, S. E. Moulton, and G. G. Wallace, "Electrical stimulation promotes nerve cell differentiation on polypyrrole/poly (2-methoxy-5 aniline sulfonic acid) composites", **Journal of Neural Engineering**, 6 (2009), 1 – 10.
- [58] G. J. Wilson^a, M. G. Looney^b, A. G. Pandolfo, "Enhanced capacitance textile fibres for supercapacitors via an interfacial molecular templating process", **Synthetic Metals**, 160(2010), 655–663.
- [59] A. Tanaka, W. Takashima, K. Kaneto, "Improved cathodic expansions of polypyrrole films by poly(2-methoxyaniline-5-sulfonate) incorporation", **Thin Solid Films**, 499(2006), 179 – 184.
- [۶۰] م.موسوی کوزه کنان، "روش های دستگاهی در الکتروشیمی"، (۱۳۷۶)، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس.
- [61] R. S. Nicholson, "Theory and application of cyclic voltammetry for measurement of electrode reaction Kinetics", **Analytical chemistry**, 37(1965), 1351-1355.
- [62] J. Wang, "Organic-phase biosensors-new tools for flow analysis", **Talanta**, 40(1993), 1905.
- [63] J. Besombes, S. Cosnier, P. Labbe, G. Reverdy, "A biosensor as warning device for the detection of cyanide, chlorophenols, atrazine and carbamate pesticides", **Analytical Chimica Acta**, 311(1998), 225.
- [64] J. Marty, D. Garcia, R. Rouillon, "Biosensor: potential in pesticide detection", **Trends of Analytical Chemistry**, 14(1995), 329.
- [65] B. C. ahan, C. Chen, "The nature of the Passive Film on Iron", **Journal of Electrochemical Society**, 129(1982)700.

- [66] S. Dong, Y. Wang, "The application of chemically modified electrodes in analytical chemistry", **Electroanalysis**, 1(1989), 99.
- [67] D. W. Arrigan, "Voltammetric determination of trace-metals and organics after accumulation at modified electrodes", **Analyst**, 119(1994), 1953.
- [68] A. J. Bard, "Chemical modification of electrodes", **Journal of Chemical Education**, 60(1983), 302.
- [69] K. Kaneto, M. Kaneko, Y. Min, A. McDiarmid, "Electromechanical actuators using polyaniline films", **Synthetic Metals**, 71(1995), 2211.
- [70] G. A. Rechnitz, "Bio selective membrane electrode probes", **Science**, 214(1981), 287.
- [71] J. Chen, z. He, Liu, C. Cha, "Electrochemical determination of reduced glutathione (GSH) by applying the powder microelectrode technique", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 588(2006), 324–330.
- [72] Z. Wang, J. Yuan, M. Li, D. Han, Y. Zhang, Y. Shen, L. Niu, A. Ivaska, "Electropolymerization and catalysis of well-dispersed polyaniline/carbon nanotube/gold composite", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 599(2007), 121–126.
- [73] R. Rawal, S. Chawla, N. Chauhan, T. Dahiya, C. S. Pundir, "Construction of amperometric uric acid biosensor based on uricase immobilized on PBNPs/cMWCNT/PANI/Au composite", **International Journal of Biological Macromolecules**, (2011).
- [74] A. J. Bard, L. R. Faulkner, **Electrochemical Methods, Fundamentals and applications**, Wiley, New York, (2001).
- [75] J. J Xu, D. M. Zhou, H. Y. Chen, "Amperometric determination of ascorbic acid at a novel 'self-doped' polyaniline modified microelectrode", **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, 362 (1998), 234–238.
- [76] A. N. K. Lau, L. L. Miller, "Electrochemical Behavior of a Dopamine Polymer. Dopamine Release as a Primitive Analog of a Synapse", **Journal of the American Chemical Society**, 105(1983), 5271.

- [77] A. Diaz, IBM, "A New Organic Electrode Material", **Journal of Research and Development**, 25(1981), 42.
- [78] D. Wei, A. Ivaska, "Electrochemical Biosensors on Polyanilines", **Journal of Chemical Analysis (Warsaw)**, 51(2006), 839.
- [79] F. Kadirgan, "Electrocatalytic Properties of Platinum Doped Polyaniline and Polypyrrole Electrodes", **Journal of Chemistry**, 22(1998), 91-95.
- [80] E. F. Barbosa, F. J. Molina, F. M. Lopes, P. A. Garcia-Ruiz, S. S. Caramori, K. F. Fernandes, "Immobilization of Peroxidase onto Magnetite Modified Polyaniline", **The Scientific World Journal**, (2012).
- [81] A. Malinauskas, R. Garjonyte, R. Mazeikiene, I. Jureviciute "Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer modified electrodes for electroanalytical applications", **Talanta**, 64(2004), 121–129.
- [82] R. P. Baldwin, K. N. Thomsen, "Chemically modified electrodes in liquid chromatography detection", **Talanta**, 38(1991), 1.
- [83] K. Yoo, S. Woo, "Studies on the Polythiophene (PT)/GC Electrode for the Determination of Some Metals by Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (DPASV)", **Bulletin of the Korean Chemical Society**, 22(2001), 1141-1144.
- [84] J. Raoof, R. Ojani, S. Rashid-Nadimi, "Preparation of polypyrrole/ferrocyanide films modified carbon paste electrode and its application on the electrocatalytic Determination of ascorbic acid", **Electrochimica Acta**, 49(2004), 271–280.
- [85] P. Daum, R.W. Murray, "Charge Transfer Diffusion Rates and Activity Relationships During Oxidation and Reduction of Plasma Polymerized Vinylferrocene Films", **Journal of Physical Chemistry**, 85(1981), 389.
- [86] A. H. Schroeder, F. B. Kaufman, "Comparative behavior of electrodes coated with thin-films of structurally related electroactive polymers", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 113(1980), 209.

- [87] A. Volkov, G. Tourillon, P. C. Lacaze, J. E. Dubois, "Electrochemical polymerization of aromatic-amines-IR, XPS and PMT study of thin-film formation on a Pt electrode", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 115(1980), 279.
- [88] Z. Ustundaga, A. O. Solak, "EDTA modified glassy carbon electrode: Preparation and characterization", **Electrochimica Acta**, 54 (2009), 6426–6432.
- [89] C. Vedhi, G. Selvanathan, P. Arumugam, "Electrochemical sensors of heavy metals using novel polymer-modified glassy carbon electrodes", **Ionics**, 15(2009), 377–383.
- [90] A. Sungpet, P. Prayoonyong, N. Noiboungam, S. Vongthavorn, "Facilitated transport of unsaturated hydrocarbons through water-swollen Nafion 112 incorporated with poly(pyrrole)", **Journal of Membrane Science**, 213(2003), 221–224.
- [91] W. Shi, H. Cao, C. Song, H. Jiang, J. Wang, S. Jiang, J. Tu, D. Ge, "Poly(pyrrole-3-carboxylic acid)-alumina composite membrane for affinity adsorption of bilirubin", **Journal of Membrane Science**, 353(2010), 151–158.
- [92] M. H. Harun, E. S. A. Kassim, N. Yahya, E. Mahmud, "Conjugated Conducting Polymers", **Journal of American Statistical Association**, 2(2007), 63-68.
- [93] M. Amare, S. Admassie, "Polymer modified glassy carbon electrode for the electrochemical determination of caffeine in coffee", **Talanta**, 93(2012), 122–128.
- [94] L. Xia, Z. Wei, M. Wanb, "Conducting polymer nanostructures and their application in biosensors", **Journal of Colloid and Interface Science**, 341(2010), 1–11.
- [95] M. E. G. Lyons, "Electrocatalysis using electroactive polymers, electroactive composites and microheterogeneous systems", **Analyst**, 119(1994), 805.
- [96] S. A. Wring, J. P. Hart, "Chemically modified, carbon-based electrodes and their application as electrochemical sensors for the analysis of biologically important compounds", **Analyst**, 117(1992), 1215.

- [97] S. Kaku, S. Nakanishi, K. Horiguchi, "Enzyme immunoelectrode for insulin incorporating a membrane partially treated with water vapour plasma", **Analytical Chimica Acta**, 225(1989), 283.
- [98] P. Skladal, "Advances in electrochemical immunosensors", **Electroanalysis**, 9(1997), 737.
- [99] H. Li, T. Ng, A. Cassell, W. Fan, H. Chen, Q. Ye, J. Koehne, M. Meyyappan, "Carbon Nanotube Nanoelectrode Array for Ultrasensitive DNA Detection", **Nano Letters**, 3(2003), 597.
- [100] M. Yang, M. McGovern, M. Thompson, "Genosensor technology and the detection of interfacial nucleic acid chemistry", **Analytical Chimica Acta**, 346(1997), 259.
- [۱۰۱] ع. احمدی، "تهیه و بررسی الکتروشیمیایی الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با پلی (۵،۲ دی متیل آنیلین) واجد نیکل برای اکسایش الکتروکاتالیزی متانول، (۱۳۸۷)، انتشارات دانشگاه مازندران، فصل دوم.
- [102] M. W. Espenscheid, C. R. Martin, "Electroactive Ion Exchange Polymers", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 188 (1985), 73.
- [103] M. Hepel, Z. Fijalek, "Polymeric Drug and Drug Administration" (R.M. Ottenbrite, Ed), **Journal of the American Chemical Society**, Washington DC, (1994), 79.
- [۱۰۴] ا. ابارشی، "بررسی خواص اپتیکی اکسیدهای فلزی نانو ساختار برای کاربردهای الکتروکرومیک"، (۱۳۹۱)، انتشارات دانشگاه صنعتی شاهرود، فصل چهارم.
- [105] C. Sanchis, H. J. Salavagione, E. Morallon, "Ferrocenium strong adsorption on sulfonated polyaniline modified electrodes", **Journal of Electroanalytical Chemistry**, 618(2008), 67–73.
- [106] J. Janata, M. Josowicz, "Conducting polymers in electronic chemical sensors", **Nature Materials**, 2(2003), 19-24.

Abstract

In the present study, the modification of electrode surface with poly(2-methoxy aniline-5-sulfonic acid) (PMAS) as an electroactive conductive polymer was investigated. The electrode surface was modified with PMAS via different methods of cyclic voltammetry, constant potential, dipping and drop casting and electrochemical polymerisation of polyaniline was then carried out at the surface of modified electrode (ME). Effect of different variables on the modifying layer obtained using drop casting method (as the optimum modified electrode) was also investigated. The parameters included solution concentration, volume and pretreatment of the ME. The polymer synthesized at the ME was characterised by CV and UV-vis spectrophotometry techniques. The results revealed that PMAS was present and a stable and electroactive PAn film was formed. Electrochemical experiments showed that even at very low concentrations of aniline (4.0 mM), an adherent, uniform and stable polyaniline film was deposited on the electrode surface. Also, the electrochemical activity of the resulting polyaniline was investigated in phosphate buffer solution in a wide pH range. The results obtained indicated that polymer was electroactive at neutral pH. Polyaniline film on the ME as an electron transfer mediator exhibited electrocatalytic activity for the oxidation of ascorbic acid.

Keywords: Polyaniline; Poly(2-methoxy aniline-5-sulfonic acid); Modified electrode; Dopant; Electropolymerization.



Shahrood University of Technology
Faculty of Chemistry
M.Sc. Thesis in Analytical Chemistry

Modification of electrode surface with conducting polymers

Somaye hajizade lejbini

Supervisors:

Dr. F. Masdarolomoor

Advisor:

Dr. M. Arab Chamgangali

February 2013