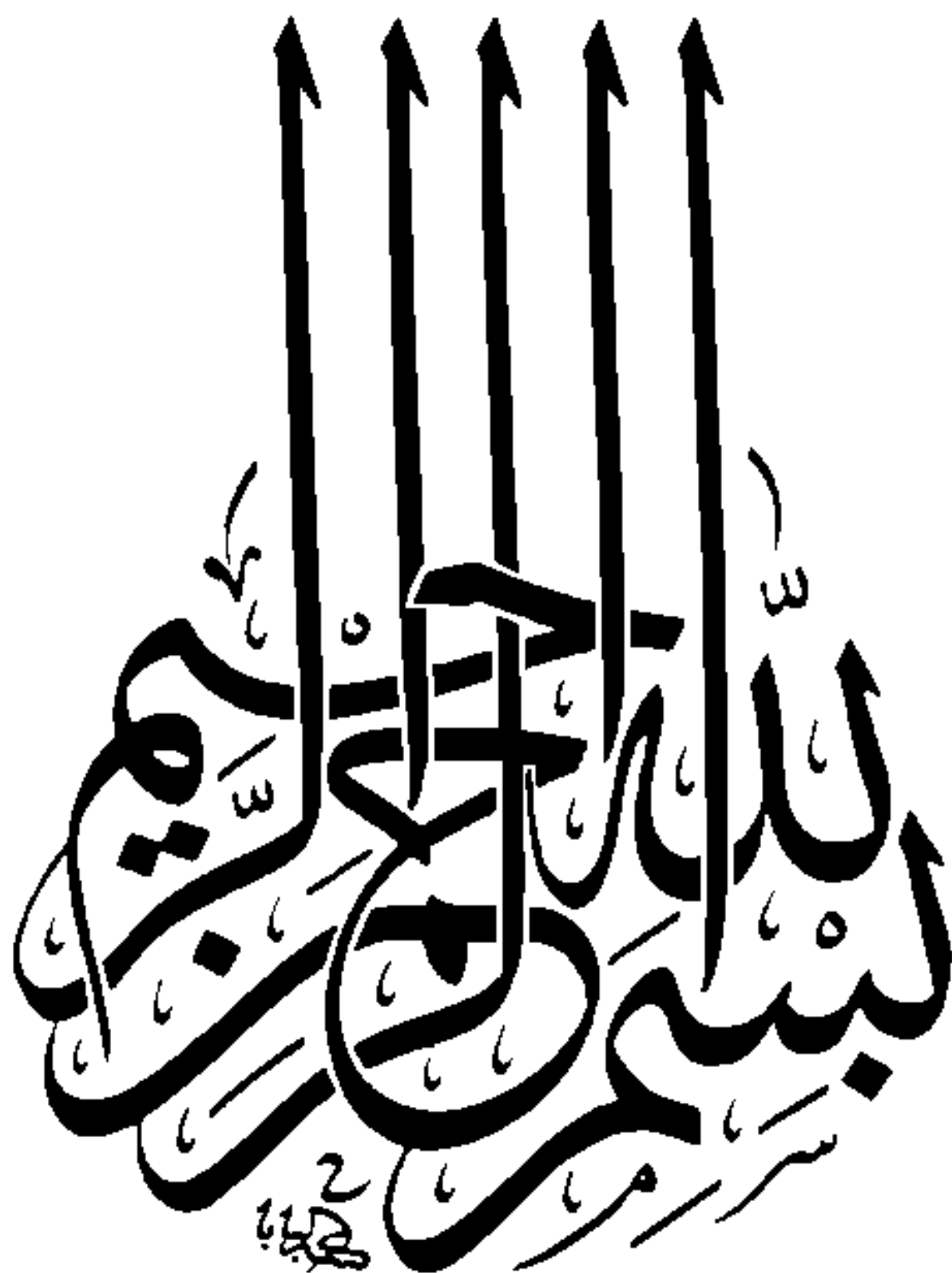
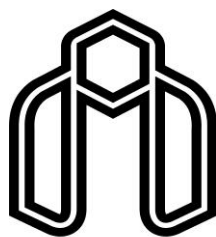






دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

بررسی الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون در حضور مواد فعال سطحی در محلول آبی

دانشجو : منصوره فلاحکار

استاد راهنما :

دکتر حسین نیکوفرد

استاد مشاور :

دکتر فاطمه مصدرا لامور

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

آذر ماه ۱۳۹۲

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به آنان که مهر آسمانی‌شان آرام بخش آلام زمینی‌ام است

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پرمهر پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان سبز مادرم

که هرچه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هرچه بکوشم قطره‌ای از دریای بی‌کران مهربانی‌تان را

سپاس نتوانم بگویم.

امروز هستی‌ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشتم رضای شما

آوردی گران‌سنگ‌تر از این ارزان نداشتم تا به خاک پایتان نثار کنم، باشد که حاصل تلاشم نسیم گونه غبار

خستگی‌تان را بزداید.

بوسه بر دستان پرمهرتان

و همچنین برادرانم:

به همسفران مهربان زندگیم میثم و حسین نازنین

که با هم آغاز کردیم، در کنار هم آموختیم و به امید هم به آینده چشم می‌دوزیم. قلبم لبریز از عشق به

شماست و خوشبختی‌تان منتهای آرزویم.

تشکر و قدردانی

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه‌ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم. اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین و سلامت امانت‌هایی را که به دستش سپرده‌اند، تضمین می‌کند؛ بر حسب وظیفه و از باب "من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عزّ و جلّ" :

از استاد با کمالات و شایسته‌ام؛ جناب آقای دکتر حسین نیکوفرد که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ ننمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند؛ شما روشنایی بخش تاریکی جان هستی و ظلمت اندیشه را نور می‌بخشی. چگونه سپاس گویم مهربانی و لطف شما را که سرشار از عشق و یقین است. چگونه سپاس گویم تأثیر علم آموزی شما را که چراغ روشن هدایت را بر کلبه‌ی محقر وجودم فروزان ساخته است. آری در مقابل این همه عظمت و شکوه شما، مرا نه توان سپاس است و نه کلام وصف.

از استاد صبور و با تقوایم، سرکار خانم دکتر فاطمه مصدرا لامور که زحمت مشاوره این رساله را در حالی متقبل شدند که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی‌رسید؛ و از استادان فرزانه و دلسوزم؛ سرکار خانم دکتر زهرا کلانتر و جناب آقای دکتر حسین نصر که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند؛ کمال تشکر و قدردانی را دارم باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

در پایان از هم کلاسی‌های و دوستان عزیزم خانم‌ها فرزانه حاجیان، لیلا حاجی اشرفی، دانشجویان گرامی دکترای تجزیه و آلی و تمام دانشجویان ورودی ۹۰ 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.

تعهد نامه

- اینجانب **منصوره فلاح کار** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته **شیمی فیزیک** دانشکده **شیمی** دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه **بررسی الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون در حضور مواد فعال سطحی در محلول آبی تحت راهنمایی دکتر حسین نیکوفرد** متعهد می شوم :
- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصال بر خوردار 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 آن ها) 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

پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) به عنوان یکی از پلیمرهای رسانا دارای کاربرد فراوانی در

صنعت می‌باشد. خواص الکتریکی و مکانیکی این دسته از پلیمرها را می‌توان با اضافه نمودن مواد افزودنی مناسب در هنگام تهیه بهبود بخشید. در این تحقیق، الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون در حضور و عدم حضور سدیم دودسیل سولفات (SDS) به عنوان یک ماده‌ی افزودنی در محلول آبی اسید سولفوریک مورد بررسی قرار گرفته است. در این پروژه برای تهیه فیلم‌های پلیمری پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) از دو روش الکتروشیمیایی شامل روش ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت در سطح سه الکترود طلا، پلاتین و کربن شیشه‌ای به عنوان الکترود کار استفاده شد. رفتار الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری تهیه شده نیز به روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول ۰/۶ مولار اسید سولفوریک به عنوان الکترولیت حامل و فاقد مونومر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای فیلم‌های پلیمری تهیه شده بر سطح الکترودهای کار حاکی از افزایش فعالیت الکتروشیمیایی پلیمرهای تهیه شده بر سطح الکترود پلاتین در مقایسه با دو الکترود دیگر است. همچنین مناسب‌ترین فیلم‌ها به روش ولتامتری چرخه‌ای تهیه می‌شوند. نتایج نشان می‌دهد سرعت فرایند الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون در حضور SDS افزایش یافته و فیلم‌های پلیمری تهیه شده از فعالیت الکتروشیمیایی، یکنواختی و چسبندگی بیشتری بر سطح الکترود برخوردار هستند. بررسی‌های شناسی فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS حاکی از کاهش اندازه‌ی ذرات پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) و توزیع یکنواخت‌تر ذرات پلیمری در مقایسه با فیلم‌های تهیه شده در عدم حضور SDS می‌باشد.

کلمات کلیدی: پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون)، الکتروپلیمریزاسیون، سدیم دودسیل سولفات

فهرست مطالب

عنوان	صفحه
فصل اول: مقدمه و تئوری	
۱-۱- زمینه و تاریخچه‌ی پلیمرهای رسانا	۳
۱-۱-۱- فرایند تقویت پلیمرهای رسانا	۵
۱-۲- مکانیسم هدایت الکتریکی	۶
۱-۳- تهیه‌ی پلیمرهای رسانا	۱۱
۱-۴- کاربرد پلیمرهای رسانا	۱۳
۲-۱- کینون	۱۶
۳-۱- مواد فعال سطحی	۱۹
۴-۱- الکتروشیمی	۲۳
۴-۱-۱- واکنش‌های الکتروشیمیایی	۲۳
۴-۱-۲- واکنش‌های شیمیایی همراه	۲۵
۴-۱-۳- جذب سطحی	۲۶
۴-۲- تشکیل فاز جدید	۲۶
۴-۳- مکانیسم واکنش‌های الکتروشیمیایی	۲۶
۵-۱- روش‌های الکتروشیمیایی	۲۸
۵-۱-۱- ولتامتری چرخه ای	۲۹
۵-۱-۲- پتانسیل ثابت	۳۰
۶-۱- مروری بر کارهای گذشته	۳۱
فصل دوم: بخش تجربی	
۱-۲- مشخصات مواد مورد استفاده	۳۵
۲-۲- مشخصات دستگاهها و تجهیزات مورد استفاده	۳۵
۳-۲- روش آزمایش	۳۶
۳-۲-۱- تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری به روش ولتامتری چرخه‌ای	۳۹

۳۹-۲-۳- تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری به روش پتانسیل ثابت ۳۹

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۴۳-۱-۳- تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری به روش ولتامتری چرخه‌ای ۴۳

۴۵-۱-۱-۳- عوامل مؤثر بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون ۴۵

۴۵-۱-۱-۳- اثر نوع الکتروود کار ۴۵

۴۸-۱-۱-۳- اثر غلظت الکتروولیت ۴۸

۴۹-۱-۱-۳- اثر غلظت مونومر ۴۹

۵۱-۱-۱-۳- اثر سرعت روبش ۵۱

۵۵-۲-۳- تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری به روش پتانسیل ثابت ۵۵

۵۹-۳-۳- تهیه‌ی فیلم‌های پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) در حضور SDS ۵۹

۵۹-۱-۳-۳- روش ولتامتری چرخه‌ای ۵۹

۶۰-۱-۱-۳-۳- مقایسه روش‌های الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون در حضور و عدم حضور SDS ۶۰

۶۴-۲-۳-۳- روش پتانسیل ثابت ۶۴

۶۸-۴-۳- شکل‌شناسی فیلم‌های پلیمری پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) ۶۸

۷۱-۵-۳- بررسی اکسایش الکتروشیمیایی کتکول با الکتروود اصلاح شده ۷۱

۷۴-۶-۳- نتیجه‌گیری ۷۴

۷۶-۷-۳- آینده‌نگری ۷۶

۷۷-مراجع ۷۷

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل (۱-۱): ساختار برخی از پلیمرهای رسانا.....	۴
شکل (۲-۱): ساختار پلارون و بای پلارون در پلیمر رسانای پلی‌پیرول.....	۸
شکل (۳-۱): شکاف انرژی بین نوار ظرفیت و هدایت در پلیمر خنثی، پلارون و بای پلارون.....	۹
شکل (۴-۱): مقایسه میزان هدایت الکتریکی پلیمرهای رسانا با مواد مختلف.....	۱۰
شکل (۵-۱): کاربردهای پلیمرهای رسانا.....	۱۳
شکل (۶-۱): ساختار ۹، ۱۰-آنتراکینون.....	۱۶
شکل (۷-۱): ساختارهای محتمل برای دایمر شدن AAQ (الف) جفت شدن C-C (ب) C-N (ج) N-N.....	۱۷
شکل (۸-۱): ساختارهای محتمل برای پروتون زدایی AAQ (الف) CH^+ در موقعیت ۴ (ب) NH^+ در موقعیت ۱۸.۱.....	۱۸.۱
شکل (۹-۱): ساختار سورفکتانت و مایسل.....	۲۰
شکل (۱۰-۱): ساختار سدیم دودسیل سولفات.....	۲۱
شکل (۱۱-۱): شمای کلی از واکنش الکترودی.....	۲۴
شکل (۱۲-۱): سه روش انتقال جرم.....	۲۵
شکل (۱۳-۱): برنامه پتانسیل-زمان در ولتامتری چرخه‌ای.....	۲۹
شکل (۱۴-۱): ولتاموگرام چرخه‌ای برای سیستم‌های (الف) برگشت پذیر (ب) شبه برگشت پذیر (ج) برگشت ناپذیر.....	۳۰
شکل (۱۵-۱): اجزا تشکیل دهنده دستگاه ولتامتری چرخه‌ای.....	۳۰
شکل (۱-۲): ولتاموگرام چرخه‌ای $K_3Fe(CN)_6$ با غلظت ۴/۰ mM در محلول ۱/۰ M KNO_3 در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۷- تا ۰/۵ ولت بر روی الکترود Pt.....	۳۸
شکل (۱-۳): ولتاموگرام چرخه‌ای رشد PAAQ از محلول ۴/۰ mM AAQ و ۶/۰ M H_2SO_4 با سرعت روبش ۵۰ mV/s در سطح الکترود پلاتین برای ۱۵ چرخه.....	۴۴
شکل (۲-۳): ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروپلیمریزاسیون AAQ در محلول ۵/۰ mM AAQ و ۶/۰ M H_2SO_4 با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s برای ۱۵ چرخه بر روی سطح الکترودهای (الف) Pt (ب) Au (ج) GC.....	۴۹

شکل (۳-۳): ولتاموگرام محلول زمینه شامل الکترولیت H_2SO_4 با غلظت $6/0\text{ M}$ با سرعت روبش 100 mV/s بر روی سطح الکترودهای (الف) Pt (ب) Au (ج) GC ۴۷

شکل (۴-۳): غلظت الکترولیت H_2SO_4 بر جریان پیک آندی الکتروپلیمریزاسیون AAQ در پتانسیل $+0/7$ بر سطح الکترود Pt با سرعت روبش 100 mV/s در چرخه‌ی پانزدهم ۴۸

شکل (۵-۳): ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروپلیمریزاسیون PAAQ در حلال H_2SO_4 با سرعت روبش 100 mV/s بر سطح الکترود Pt برای ۱۵ چرخه برای غلظت‌های مختلف AAQ (الف) $1/0$ (ب) $3/0$ (ج) $5/0$ میلی مولار ۵۰

شکل (۶-۳): جریان آندی مشاهده شده در پتانسیل $0/7$ برای الکتروپلیمریزاسیون AAQ در محلول $6/0\text{ M H}_2\text{SO}_4$ به روش ولتامتری چرخه‌ای با سرعت روبش 100 mV/s بر روی الکترود Pt برای چرخه پانزدهم برای غلظت‌های مختلف AAQ ۵۱

شکل (۷-۳): ولتاموگرام اثر سرعت روبش پتانسیل بر الکتروپلیمریزاسیون AAQ با غلظت $4/0\text{ mM AAQ}$ در محلول $6/0\text{ M H}_2\text{SO}_4$ بر سطح الکترود Pt برای ۱۵ چرخه در سرعت روبش (الف) 50 (ب) 100 (ج) 200 mV/s ۵۳

شکل (۸-۳): ولتاموگرام فیلم‌های پلیمری تهیه شده از محلول $4/0\text{ mM AAQ}$ و $6/0\text{ M H}_2\text{SO}_4$ به روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول $6/0\text{ M H}_2\text{SO}_4$ فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت $(50, 100, 200\text{ mV/s})$ و ۵۴

شکل (۹-۳): تغییرات I_{pa} پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در محدوده پتانسیل $0/0$ تا $+1/3$ ولت در برابر سرعت روبش‌های مختلف پتانسیل در محلول $6/0\text{ M H}_2\text{SO}_4$ فاقد مونومر ۵۵

شکل (۱۰-۳): کروئوآمپروگرام رشد PAAQ در محلول $4/0\text{ mM AAQ}$ و $6/0\text{ M H}_2\text{SO}_4$ با پتانسیل $0/95\text{ V}$ به مدت ۲۰ ثانیه بر سطح الکترود پلاتین ۵۶

شکل (۱۱-۳): کروئوآمپروگرام رشد PAAQ در محلول $4/0\text{ mM AAQ}$ و $6/0\text{ M H}_2\text{SO}_4$ بر سطح الکترود پلاتین در مدت ۲۰ ثانیه در پتانسیل‌های مختلف (الف) $0/90$ (ب) $0/95$ (ج) $1/0$ ولت ۵۷

شکل (۱۲-۳): ولتاموگرام چرخه‌ای فیلم‌های پلیمری PAAQ تهیه شده به روش پتانسیل ثابت در پتانسیل $0/95\text{ V}$ در محلول $6/0\text{ M H}_2\text{SO}_4$ فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت $(20, 50, 100)$ ۵۸

شکل (۱۳-۳): منحنی تغییرات جریان I_{pa} در پتانسیل $+0/7$ ولت در برابر سرعت روبش برای فیلم تهیه شده به روش پتانسیل ثابت با پتانسیل $0/95\text{ V}$ از محلول $4/0\text{ mM AAQ}$ و $6/0\text{ M H}_2\text{SO}_4$ بر سطح الکترود پلاتین ۵۹

شکل (۳-۱۴): منحنی تغییرات جریان I_{pa} در محدوده پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۳+ ولت در محلول ۴/۰ mM AAQ با غلظت‌های مختلف SDS ۶۰

شکل (۳-۱۵): ولتاموگرام رشد PAAQ در محلول ۴/۰ mM AAQ و ۶/۰ M H_2SO_4 (الف) در حضور (ب) عدم حضور ۰/۴ میلی مولار SDS ۶۱

شکل (۳-۱۶): مقایسه ولتاموگرام‌های چرخه‌ی چهاردهم فیلم‌های پلیمری تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای (الف) در حضور (ب) در عدم حضور ۰/۴ میلی مولار SDS ۶۲

شکل (۳-۱۷): ولتاموگرام فیلم‌های پلیمری تهیه شده از محلول ۴/۰ mM AAQ و ۶/۰ M H_2SO_4 به روش ولتامتری چرخه‌ای طی ۱۵ چرخه در (الف) حضور (ب) عدم حضور SDS در محلول فاقد مونومر ۶۳

شکل (۳-۱۸): منحنی تغییرات I_{pa} برحسب سرعت روبش در الکترولیت فاقد مونومر در پتانسیل ۰/۷+ ولت برای فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS به روش ولتامتری چرخه‌ای بر سطح الکترود پلاتین ۶۳

شکل (۳-۱۹): زمان لازم برای رسیدن واکنش پلیمریزاسیون به میزان $500 \mu C$ بار الکتریکی به روش پتانسیل ثابت در حضور غلظت‌های مختلف SDS (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷، ۱/۰ و ۱/۵ میلی مولار) خط ممتد نشان دهنده زمان رسیدن به این میزان بار در غیاب SDS می‌باشد ۶۵

شکل (۳-۲۰): رشد PAAQ در محلول ۴/۰ mM AAQ و ۴/۰ mM SDS و ۶/۰ mM H_2SO_4 بر سطح الکترود پلاتین در پتانسیل‌های مختلف (الف) ۰/۹۰، (ب) ۰/۹۵ و (ج) ۱/۰ ولت ۶۶

شکل (۳-۲۱): ولتاموگرام چرخه‌ای فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS به روش پتانسیل ثابت در پتانسیل ۰/۹۵ ولت در محلول الکترولیت فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت (۲۰، ۵۰، ۱۰۰) ۶۷

شکل (۳-۲۲): تغییرات I_{pa} فیلم‌های پلیمری تهیه شده به روش پتانسیل ثابت در برابر سرعت روبش مختلف در الکترولیت فاقد مونومر ۶۸

شکل (۳-۲۳): تصاویر SEM فیلم‌های پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای از محلول ۴/۰ mM AAQ در محدوده پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۳+ ولت با تعداد ۱۵ چرخه در سرعت روبش ۵۰ mV/s در محیط (الف) فاقد SDS، (ب) حاوی SDS ۶۹

شکل (۳-۲۴): بزرگنمایی تصاویر SEM پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای از محلول ۴/۰ mM AAQ و ۶/۰ M H_2SO_4 (الف) فاقد SDS، (ب) حاوی SDS ۷۰

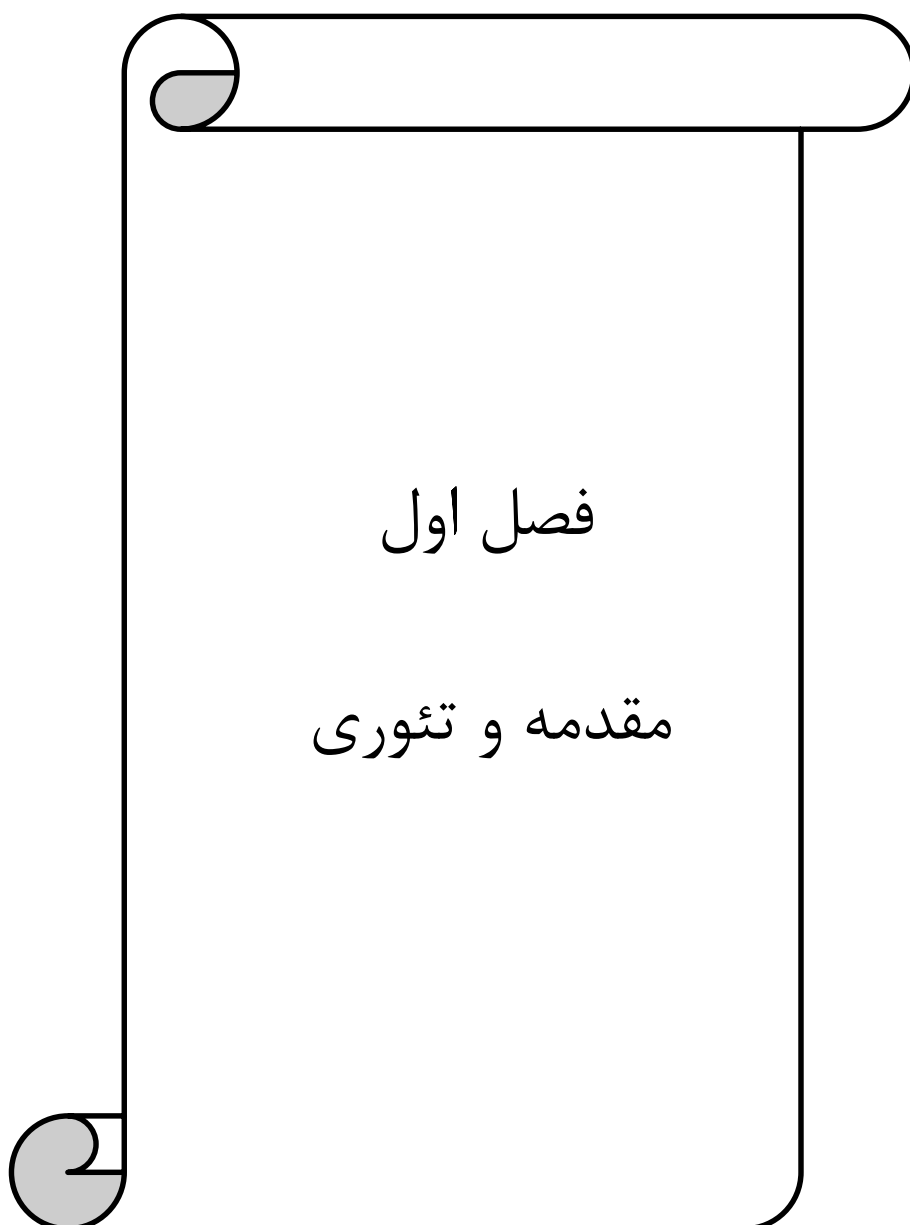
شکل (۳-۲۵): ولتاموگرام اکسایش الکتروشیمیایی ۲/۰ mM کتکول در محلول فسفاتی (pH=۲) روی الکترودهای Pt، PAAQ و PAAQ/SDS در محدوده پتانسیل ۰/۳- تا ۰/۹ V با سرعت روبش ۵۰ mV/s ۷۳

شکل (۳-۲۶): منحنی کالیبراسیون برای تعیین الکتروآنالیز کتکول روی الکتروود اصلاح شده PAAQ/SDS در محیط

آبی در پتانسیل +۰/۵ ولت (غلظت ۰/۱ تا ۸/۰ میلی مولار کتکول).....۷۳

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول (۱-۱): طبقه بندی سورفکتانت ها	۲۲
جدول (۱-۲): مواد مصرفی مورد استفاده در این پایان نامه.....	۳۵
جدول (۲-۲): مشخصات دستگاه های مورد استفاده در این تحقیق	۳۶
جدول (۳-۲): نتایج آزمایش مربوط به فری سیانید پتاسیم در سرعت های روبش مختلف	۳۸
جدول (۱-۳): مقادیر Ipa فیلم های پلیمری تهیه شده در حضور و عدم حضور SDS به روش پتانسیل ثابت (۰/۹۵	
ولت) در سرعت های روبش متفاوت در محلول ۶/۰ مولار اسید سولفوریک	۶۷



تصور جهان پیشرفته‌ی کنونی بدون وجود مواد پلیمری مشکل می‌باشد. امروزه این مواد جزئی از زندگی انسان‌ها شده‌اند و در ساخت اشیای مختلف، از وسایل زندگی و مورد مصرف عمومی گرفته تا ابزارهای دقیق و پیچیده‌ی پزشکی و علمی به کار می‌روند.

۱-۱- زمینه و تاریخچه‌ی پلیمرهای رسانا^۱

پلیمرهای رسانا زیر مجموعه‌ای از یک گروه بزرگ و قدیمی به نام رساناهای الکتریکی آلی و معدنی هستند که خواص الکتریکی و مغناطیسی آن‌ها (با حفظ خواص عمومی مانند خواص فرایند پذیری و مکانیکی) شباهت زیادی با خواص مذکور فلزات دارند. تهیه‌ی پلیمرهای رسانا اولین بار در سال ۱۹۷۷ میلادی با تهیه پلی‌استیلن آغاز شد. هیدکی شیراکاوا^۲ و همکارانش قصد تهیه‌ی پلی‌استیلن به روش زیگلر-ناتا را داشتند. این پلیمر به صورت گردی تیره رنگ در سال ۱۹۵۵ برای اولین بار تهیه شده بود اما هیچ‌کس چیز زیادی در مورد آن نمی‌دانست [۳-۱]. آن‌ها به جای گرد سیاه رنگ، یک ورقه‌ی براق نقره‌ای تهیه کردند که بیشتر شبیه ورقه‌ی آلومینیوم بود ولی مانند سلوفان کش می‌آمد. اشتباه این دانشجویان در اضافه کردن مقدار هزار برابری بیشتر از کاتالیزور بود. آن‌ها پلی‌استیلن تهیه کرده بودند اما در شکلی کاملاً متفاوت با هر گونه پلی‌استیلنی که قبل‌تر تهیه شده بود. در ادامه با به کار بردن هالوژن‌هایی مانند ید مشاهده کردند که هدایت الکتریکی ترکیب تا ۱۰^۹ برابر افزایش می‌یابد. این کشف مهم منجر به افزایش تحقیقات در زمینه پلیمرهای رسانا شد و باعث شد در سی سال گذشته کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف تکنولوژی پیدا کند. به پاس فعالیت‌های سه دانشمند شیراکاوا، آلن مک دیارمید^۳ و آلن جی هیگر^۴ در زمینه پلیمرهای رسانا در سال ۲۰۰۰ میلادی، جایزه‌ی نوبل در شیمی به آنان اهدا گردید [۷-۴]. شکل (۱-۱) ساختار تعدادی

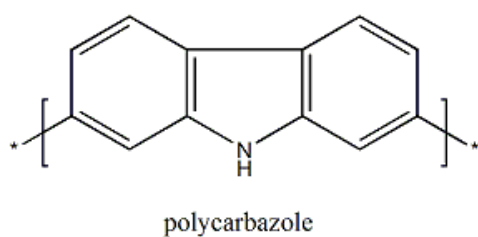
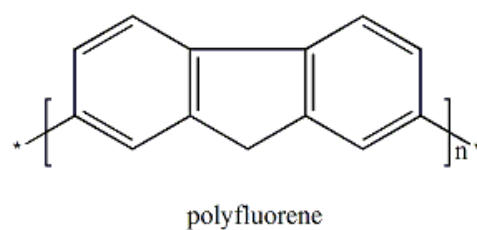
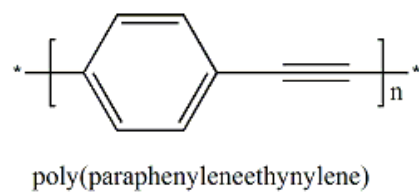
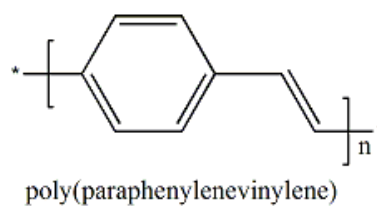
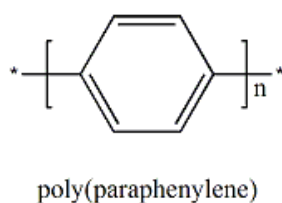
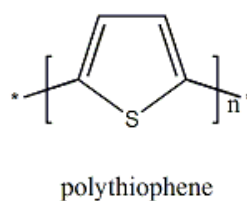
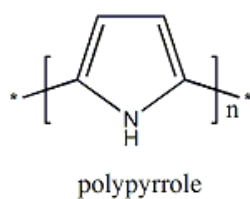
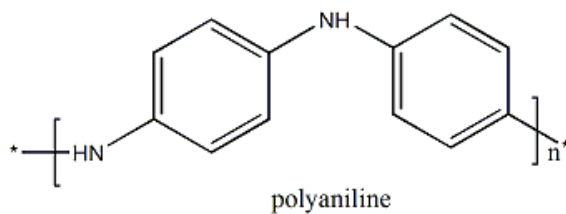
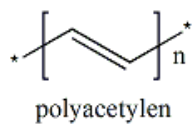
^۱ Conducting polymers

^۲ Hideki Shirakawa

^۳ Alan MacDiarmid

^۴ Alen J. Heeger

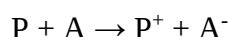
از پلیمرهای رسانا را نشان می‌دهد.



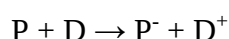
شکل (۱-۱): ساختار برخی از پلیمرهای رسانا [۸]

۱-۱-۱- فرایند تقویت^۱ پلیمرهای رسانا

پلیمرها در حالت خنثی^۲ (تقویت نشده) نیمه‌رسانا هستند اما با انجام فرایند تقویت می‌توان رسانایی این مواد را از محدوده‌ی عایق تا فلز کنترل کرد [۹]. اصطلاح تقویت کردن از لغت نامه‌ی اجسام نیمه‌رسانا گرفته شده است، زیرا مواد پذیرنده و دهنده الکترون می‌توانند موجب افزایش رسانایی پلیمرهایی با سیستم π مزدوج شوند. بنابراین، عمل تقویت کردن فراتر از انحلال ساده‌ی یک ناخالصی در پلیمر است. تقویت کردن می‌تواند به عنوان یک روش اکسایش یا کاهش در حالت جامد مورد توجه قرار گیرد. تقویت کردن به دو صورت برداشتن الکترون از نوار والانس (تقویت کردن مثبت) و یا افزودن الکترون به نوار هدایت (تقویت کردن منفی) انجام می‌گیرد. تقویت کردن پلیمر خنثای P با یک الکترون پذیرنده‌ی^۳ A همراه با اکسایش زنجیره‌ی پلیمری به صورت زیر نشان داده می‌شود:



در صورتی که تقویت کردن با یک الکترون دهنده‌ی^۴ D انجام شود پلیمر خنثی مطابق واکنش زیر کاهش می‌یابد:



تقویت کردن می‌تواند با دو روش شیمیایی و یا الکتروشیمیایی انجام شود. همانند نیمه‌رساناها در روش تقویت پلیمرها از روش تقویت شدن با بخار استفاده می‌شود که یکی از قدیمی‌ترین روش‌ها می‌باشد [۱۰]. تقویت شدن در حالت فاز بخار وقتی عملی است که واکنش دهنده شامل مولکول‌های خنثی بوده و فشار بخار که با تنظیم دما قابل کنترل است به قدر کافی بالا باشد.

^۱ Doping

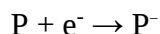
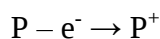
^۲ Neutral

^۳ Acceptor

^۴ Donor

در این روش الکترون گیرنده‌هایی مثل آلومینیم (III) تری کلرید، زرکونیم (IV) تترا کلرید، مولیبدن (V) پنتا کلرید، وانادیم (V) پنتا کلرید، آرسنیک (V) پنتا فلوراید و سرب (V) پنتا فلئورید می‌توانند به عنوان تقویت کننده مورد استفاده قرار گیرند [۱۱]. عمومی‌ترین روش برای تقویت کردن، تماس پلیمر با محلول حاوی عامل تقویت کننده است [۱۲]. سرعت تقویت کردن و ماکزیمم مقدار تقویت شدگی را می‌توان به وسیله‌ی غلظت تقویت کننده به هنگام استفاده از فاز مایع یا فشار جزئی آن در صورت کاربرد فاز گازی کنترل کرد. مقدار متوسط تقویت شدگی به صورت تابعی از زمان برای بسیاری از تقویت کننده‌ها در غلظت‌های متفاوت و در پلیمرهای مختلف اندازه‌گیری می‌شود [۱۳].

تقویت کردن الکتروشیمیایی در یک سلول الکتروشیمیایی انجام می‌گیرد و پلیمر به عنوان یکی از الکترودهای آن عمل می‌کند [۱۴]. در این روش پلیمر به وسیله‌ی مواد خارجی و به طریق الکتروشیمیایی اکسید و یا کاهیده می‌شود. به عبارت دیگر مطابق با معادلات زیر در این حالت الکترون‌های موجود در سطح الکترودها عامل اکسنده یا کاهنده هستند.



۱-۲-۱- مکانیسم هدایت الکتریکی

تنها تعداد محدودی از پلیمرهای رسانا کاربردهای تجاری پیدا کرده‌اند چرا که بسیاری از آن‌ها مانند پلی‌استیلن پس از مدتی در نتیجه‌ی عوامل محیطی همچون رطوبت و اکسیژن، هدایت الکتریکی خود را از دست می‌دهند. اکثر این پلیمرها هدایت الکتریکی کمتری نسبت به فلزات دارند و با تقویت کردن آن‌ها می‌توان موادی با هدایت الکتریکی نزدیک به فلزات به دست آورد. به همین دلیل به این مواد "فلزات سنتزی" می‌گویند [۱۱]. خواص الکتریکی مواد به کمک ساختار الکترونی آن‌ها قابل توضیح می‌باشد. نظریه‌ی پیوند رفتار هدایت الکتریکی فلزات، نیمه‌رساناها و عایق‌ها را به

خوبی تفسیر می نماید.

نوار یا شکاف انرژی^۱ به صورت فاصله بین بالاترین سطح انرژی اشغال شده (HOMO)^۲ و پایین ترین سطح انرژی اشغال نشده (LUMO)^۳ تعریف می شود. فلزات دارای جدایی نوار صفر بوده و در نیمه رساناها جدایی نوار معادل ۱/۵ تا ۲/۵ الکترون ولت می باشند. اگر جدایی نوار بیشتر از ۳ الکترون ولت باشد در آن صورت آن ماده عایق است. هدایت در صورتی ایجاد می شود که الکترون از لایه ظرفیت^۴ به لایه هدایت^۵ منتقل شود. در نیمه رساناها جدایی نوار انرژی قدری کمتر از نارساناهاست برای همین الکترون ها با جذب انرژی از یک منبع حرارتی یا نوری می توانند از این نوار عبور کنند.

هدایت الکتریکی پلیمرهای رسانا مثل پلی فنیلن، پلی استیلن، پلی پیرول و غیره را نمی توان توسط نظریه ی پیوند توضیح داد. هدایت در پلیمرهای رسانا از طریق نظریه ی پلارون^۶ و بای پلارون^۷ تفسیر می شود [۱۵، ۱۶]. یک پلارون، یک کاتیون رادیکال است که بار به طور جزئی روی آن غیر مستقر شده است. یک بای پلارون، یک دی کاتیون است که در اثر برداشتن یک الکترون از تراز پلارون اولیه (حذف الکترون جفت نشده) بوجود می آید. به عبارت دیگر تقویت شدن پلیمرها در سطح جزئی، تولید پلارون و تقویت شدن در سطوح بالاتر، تولید بای پلارون می نماید. هم پلارون و هم بای پلارون، در طول رشته پلیمری حرکت می کنند ولی مکانیسم انتقال الکترون به طور کامل مشخص نیست. شکل (۱-۲) ساختار پلارون و بای پلارون را در پلیمر رسانای پلی پیرول نشان می دهد.

^۱ Band gap

^۲ Highest Occupied Molecular Orbital

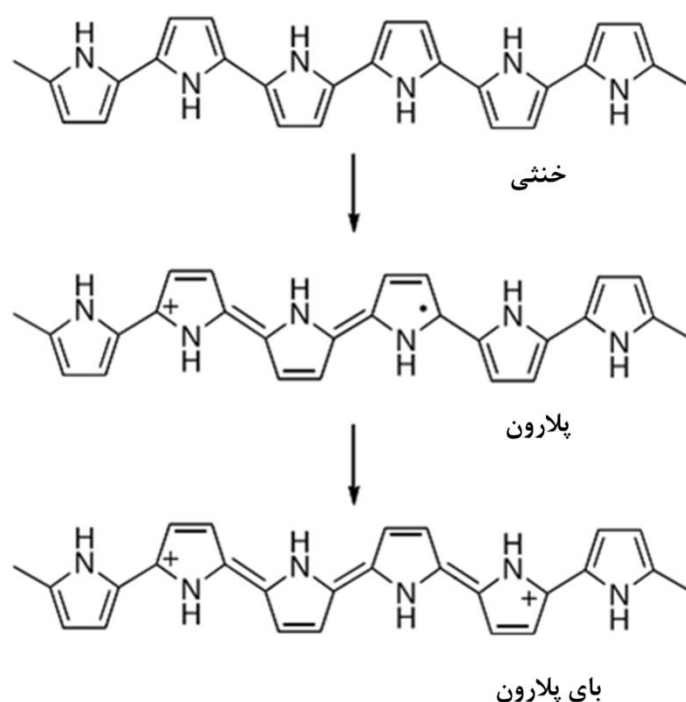
^۳ Lowest Unoccupied Molecular Orbital

^۴ Valance Band

^۵ Conduction Band

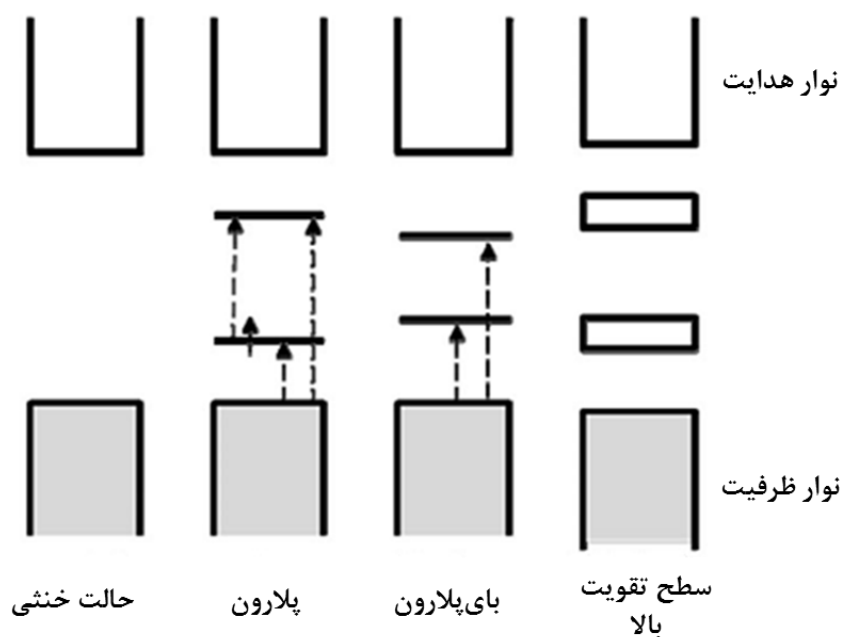
^۶ Polarone

^۷ Bipolarone



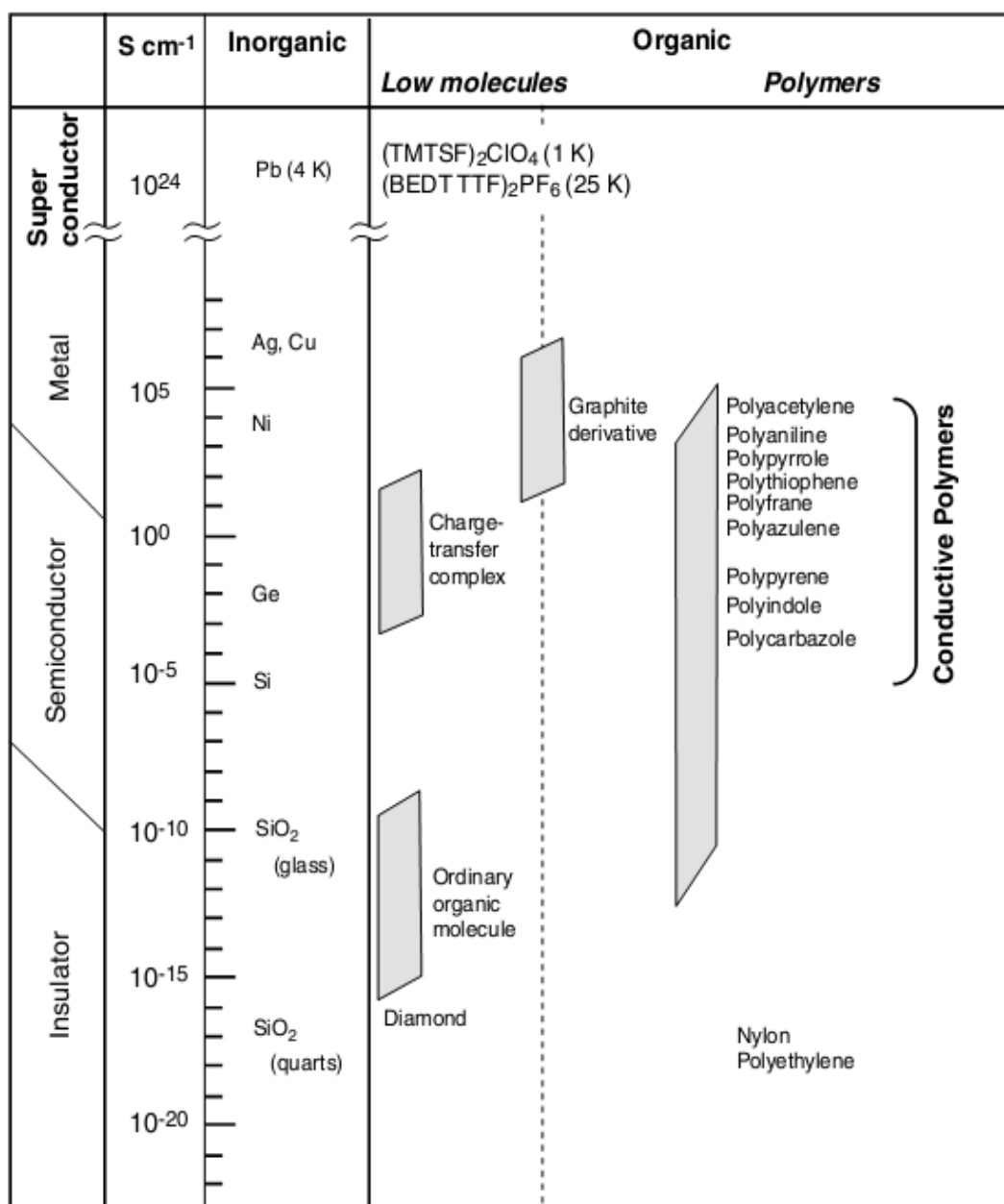
شکل (۳-۱): ساختار پلارون و بای پلارون در پلیمر رسانای پلی پیرول [۴]

رسانایی الکتریکی در پلیمرهای رسانا نتیجه‌ی القای حامل‌های بار است که در اثر تقویت در سیستم الکترونی π مزدوج حاصل می‌شوند. به عبارت دیگر، با فرایند تقویت‌کردن، یعنی برداشتن الکترون‌ها از نوار والانس (تقویت‌کردن مثبت) یا افزودن الکترون به نوار هدایت (تقویت‌کردن منفی)، بار الکتریکی به پیکره‌ی زنجیره‌ی پلیمری القا می‌شود که موجب یک تغییر جزئی ولی مهم در موقعیت اتم‌های محل القای بار می‌شود. در نتیجه‌ی فرایند اکسیداسیون و یا احیای پلیمر، فاصله‌ی بین نوار ظرفیت و نوار هدایت کاهش یافته و در نتیجه، انرژی نوار کاهش و در پی آن افزایش در هدایت الکتریکی پلیمر رخ می‌دهد. بنابراین هر پلیمری که انرژی نوار کمی داشته باشد رسانایی الکتریکی بالایی خواهد داشت (شکل (۳-۱)). پلیمرهای رسانا به دلیل توانایی آن‌ها در تعویض برگشت‌پذیر بین حالت رسانا با بار مثبت و حالت خنثی (عایق) و همچنین ورود و خروج گونه‌های آنیونی در حین اکسیداسیون و احیا، به طور قابل ملاحظه‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۷، ۱۸].



شکل (۳-۱): شکاف انرژی بین نوار ظرفیت و هدایت در پلیمر خنثی، پلارون و بای پلارون [۱۹]

با توجه به پیشرفت‌های به دست آمده در سال‌های اخیر در زمینه‌ی تهیه‌ی پلیمرهای رسانا این انتظار می‌رود که موادی با هدایت بیشتر از مس حاصل گردد. البته این کار به آسانی میسر نیست زیرا اغلب پلیمرهای رسانا در مقابل آب و هوا چندان پایدار نیستند. این پلیمرهای رسانا در مواردی مانند ساخت تجهیزات و بدنه هواپیما که وزن، عامل محدود کننده است می‌توانند جایگزین رساناهای فلزی شوند. شکل (۴-۱) میزان هدایت الکتریکی پلیمرهای رسانا را در مقایسه با مواد مختلف نشان می‌دهد.



شکل (۴-۱): مقایسه میزان هدایت الکتریکی پلیمرهای رسانا با مواد مختلف [۲۰]

۱-۳-تهیه‌ی پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا را می‌توان با دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی در محیط‌های آبی و آلی تهیه کرد. روش شیمیایی یکی از متداول‌ترین روش‌های تهیه‌ی پلیمر در مقیاس وسیع است. در این روش مونومر توسط یک اکسیدان در محیط اکسید می‌شود. از اکسیدان‌های متداول می‌توان به آمونیوم پروکسی دی سولفات، پتاسیم دی کرومات، سریم سولفات، پتاسیم فروسیانات و برخی از اسیدهای لوئیس اشاره نمود. هر چند که میزان پلیمرهای تهیه شده به این روش زیاد است اما این روش معایبی نیز دارد: (۱) پس از پلیمریزاسیون، پلیمر حاصله باید به راکتور دیگری جهت تقویت شدن منتقل شود. (۲) اکسیدان و گونه‌های حاصل از آن‌ها باید از پلیمرها جدا شوند. (۳) در صورت عدم انتخاب اکسیدان مناسب پلیمر حاصله تجزیه و یا فوق اکسیداسیون می‌شود. در مقابل روش شیمیایی روش الکتروشیمیایی یک روش مناسب‌تری برای تهیه بسیاری از پلیمرها می‌باشد، زیرا در این روش نسبت به روش شیمیایی می‌توان پلیمری با خلوص بیشتر بدون نیاز به کاتالیزور و همچنین فیلم پلیمری با ضخامت مورد نیاز تهیه کرد [۲۱]. در این روش آغازگرهای پلیمر شدن (آنیون، کاتیون و رادیکال) توسط اکسایش یا کاهش روی سطح الکتروود به وجود می‌آیند و از آن پس مراحل رشد پلیمر (شامل مراحل هسته‌زایی، گسترش هسته‌زایی و افزایش طول زنجیره‌های پلیمری) می‌تواند در سطح الکتروود ادامه یابد.

در تهیه‌ی پلیمر به روش الکتروشیمیایی، الکتروود یکی از مهمترین اجزای یک سلول الکتروشیمیایی است. الکتروود، تیغه‌ای فلزی است و دارای طرح‌ها و رسانایی‌های مختلفی می‌باشد که علت آن متفاوت بودن سرعت انتقال الکترون در سطح الکتروود است [۲۲]. متداول‌ترین الکتروودها که در روش‌های الکتروشیمیایی مورد استفاده قرار می‌گیرند الکتروودهای کار به صورت کره کوچک، قرص کوچک و یا میله‌ی کوتاه هستند که با الکترولیت در تماس بوده و باعث انتقال الکترون از مواد داخل سلول به مدار خارجی و یا از مدار خارجی به مواد می‌شوند. واکنش‌های اکسایشی و کاهش‌ی در سطح

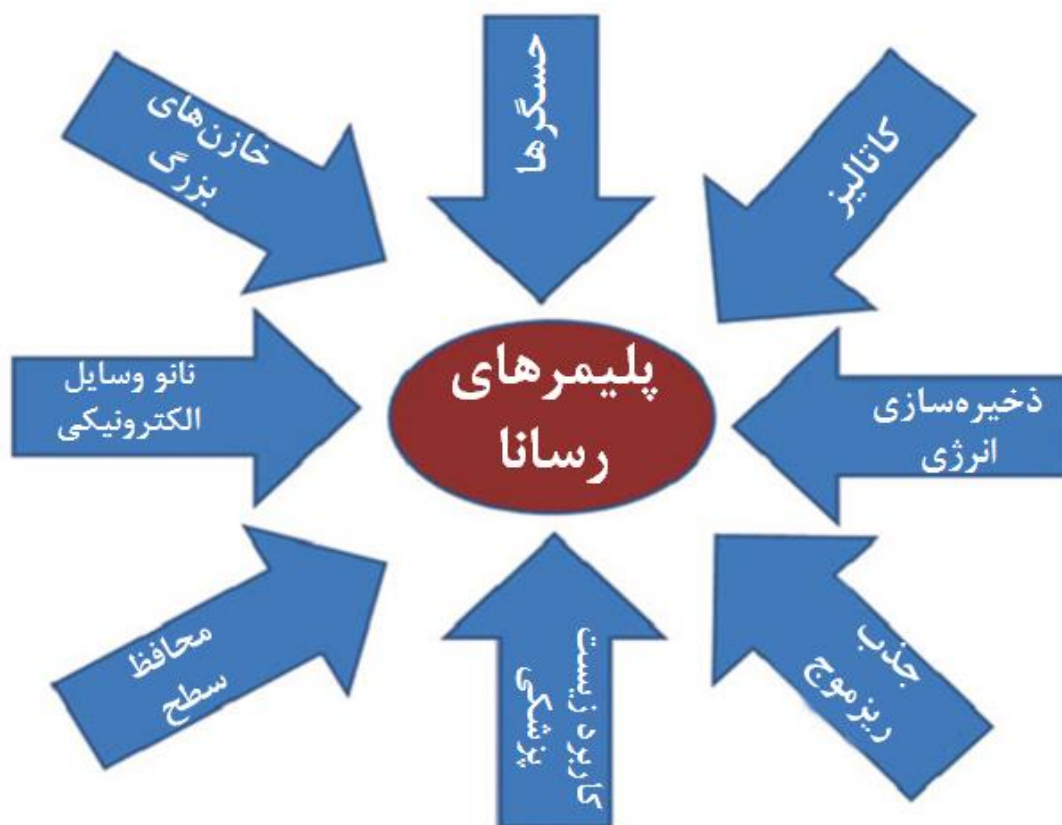
الکترودها صورت می‌گیرد. مواردی که در انتخاب الکترودها باید مورد توجه قرار گیرد، عبارت است از محدوده پتانسیل اعمالی، هدایت الکتریکی، خصوصیات مکانیکی، قیمت، قابل دسترس بودن و سمی نبودن. گرافیت و پلاتین دو عنصر متداول در ساخت الکترودها می‌باشند. همان طور که در بالا اشاره گردید انتقال الکترون‌ها بین الکترودها و الکترولیت صورت می‌گیرد بنابراین باید از الکترولیت حاملی استفاده شود تا بتواند به راحتی در حلال مورد نظر حل گردد (دارای درجه تفکیک بالایی باشد) و در هنگام پلیمریزاسیون در بین الیاف پلیمری به دام نیفتد [۲۳]. همچنین باید حلالی انتخاب شود که نمونه مورد نظر در آن قابلیت انحلال بالایی داشته باشد تا بتواند فعالیت اکسایشی-کاهش‌ی از خود نشان دهد. بر این اساس حلال باید دارای خصوصیات نظیر هدایت الکتریکی، فعالیت الکتروشیمیایی و واکنش‌پذیری شیمیایی باشد. هر چند رایج‌ترین حلال مورد استفاده آب است ولی از حلال‌های غیر آبی نظیر استونیتریل، دی متیل فرم آمید (DMF)^۱، دی متیل سولفوکسید (DMSO)^۲ و یا متانول نیز استفاده می‌شود. از عوامل دیگر که بر خواص فیلم‌های پلیمری تهیه شده اثر گذار است می‌توان به دما اشاره کرد. دما بر سرعت تشکیل، خواص هدایتی و خواص الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری مؤثر است. معمولاً هدایت بالاتر در دمای پایین‌تر اتفاق می‌افتد. در واقع در دمای بالاتر امکان انجام واکنش‌های جانبی مانند حمله هسته دوستی حلال بر روی رادیکال‌های پلیمر افزایش یافته و نقص ساختاری در فیلم ایجاد می‌شود که نتیجه آن کاهش هدایت است. محلول، غلظت مونومر، نوع استخلاف مونومر و روش‌های الکتروشیمیایی به کار رفته در تهیه فیلم‌های پلیمری نیز از عوامل مؤثر بر خواص فیلم‌های پلیمری هستند [۲۴].

^۱ N,N-dimethylformamide

^۲ Dimethyl sulfoxide

۴-۱-۱- کاربرد پلیمرهای رسانا

در چند دهه‌ی اخیر توجه‌ی زیادی به پلیمرهای رسانا شده است زیرا آن‌ها دارای اهمیت اقتصادی بالا و پایداری مناسب در طبیعت هستند. دلیل این همه توجه را می‌توان به خواص نوری و رسانایی الکتریکی آن‌ها نسبت داد. در شکل (۵-۱) چند نمونه از کاربردهای این پلیمرها مشاهده می‌شود که به اختصار به برخی از آن‌ها پرداخته شده است.



شکل (۵-۱): کاربردهای پلیمرهای رسانا

نانو وسایل الکترونیکی^۱: بیشتر پلیمرهای رسانا برای ساخت وسایل الکترونیکی مناسب هستند زیرا آن‌ها دارای رسانایی بالای الکتریکی، انعطاف پذیری مکانیکی و قیمت پایین هستند. از ترکیب فلزات، نیمه‌رساناها، نانو مواد کربنی و پلیمرهای عایق^۲ با پلیمرهای رسانا در ساخت وسایلی مانند تقویت کننده‌ها^۳، حافظه^۴ و وسایل فتو ولتائیک^۵ استفاده می‌شود [۲۵].

حسگرها^۶: پلیمرهای رسانای زیادی برای ساخت حسگرهای شیمیایی، نوری و حسگرهای زیستی کشف شده‌اند زیرا این پلیمرها دارای خواص الکتریکی و نوری بوده و بار الکتریکی به راحتی می‌تواند در آن‌ها جابجا شود [۲۵].

ذخیره سازی انرژی^۷: انرژی نقش مهمی در اقتصاد جهانی ایفا می‌کند زیرا سوخت‌های فسیلی رو به اتمام هستند. پلیمرهای نانوساختار رسانا دارای ظرفیت بالایی بوده و می‌توانند در نسل جدید وسایل ذخیره انرژی تحول ایجاد کنند. به عنوان مثال می‌توان از ترکیب پلیمرهای رسانا با اکسید فلز راندمان سلول‌های خورشیدی را بهبود بخشید [۲۵].

الکتروکاتالیز: اغلب واکنش‌های اکسایش-کاهش در سطح الکتروود برهنه، دارای سرعت انتقال الکترون کند بوده و فقط در پتانسیل‌های بالاتر و یا پایین‌تر از پتانسیل ردوکس ترمودینامیکی خود، با یک سرعت مناسب انجام می‌شود. چنین واکنش‌هایی می‌توانند توسط واسطه‌گر انتقال الکترون مناسب موجود در سطح الکتروود کاتالیز شوند [۲۶]. عملکرد واسطه‌گر، عامل تسهیل انتقال بار بین گونه‌ی مورد نظر و الکتروود می‌باشد. از این رو، انتقال الکترون، بین الکتروود و واسطه‌گر اتفاق می‌افتد، نه این که به طور مستقیم بین الکتروود و گونه‌ی مورد نظر انجام شود. شکل فعال کاتالیست

¹ Electronic Nanodevices

² Insulating polymer

³ Transistors

⁴ Memory

⁵ Photovoltaic devices

⁶ Sensors

⁷ Energy Storage

دوباره به طریق الکتروشیمیایی تولید می‌شود. نتایج کلی اثر واسطه‌گر افزایش چگالی جریان می‌باشد.

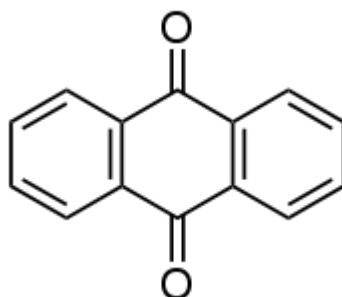
الکترودهای اصلاح شده و لایه نشانی شده با پلیمرهای رسانا: عمل پوشاندن سطح

الکترودهایی مانند طلا، پلاتین، کربن شیشه‌ای و سایر الکترودهای مستعد، به کمک موادشیمیایی خالص یا سایر مواد را اصلاح کردن سطح الکترودهای می‌نامند. غالباً الکترودهای مرسوم در روش‌های ولتامتری، قابلیت اصلاح شدن را دارند. الکترودهای اصلاح شده در این حالت، دارای خواص شیمیایی و فیزیکی جدیدی می‌باشند که موجب قدرت بخشیدن به الکترودها از لحاظ حساسیت و حد تشخیص نسبت به اندازه‌گیری یک نمونه خاص می‌گردد. همین امر باعث افزایش دامنه‌ی کاربرد حسگرهای اصلاح شده‌ی الکتروشیمیایی می‌گردد [۲۷]. از جمله روش‌های مرسوم اصلاح کردن سطح الکترودها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: روش لایه نشانی تک لایه‌ای به صورت خود تجمعی، الکترودهای اصلاح شده‌ی کربن نانوتیوپ، الکترودهای اصلاح شده به صورت کپسوله کردن گونه الکترواکتیو به طریق سل-ژل، الکترودهای پیش تغلیظ، الکترودهای اصلاح شده میکرو ساختار، الکترودهای اصلاح شده کامپوزیتی و الکترودهای اصلاح شده و لایه نشانی شده با پلیمرهای رسانا.

استفاده از پلیمرهای رسانا، یکی از روش‌های اصلاح سازی سطح الکترودهاست که در آن از پلیمرهای مثبت و منفی تقویت شده مانند پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و پلی‌تیوفن استفاده می‌گردد. البته تزریق بسیاری از کمپلکس‌ها، نمک‌ها و رساناهای ویژه به داخل پلیمرها از جمله راه‌های دیگر افزایش دامنه‌ی کاربرد روش‌های اصلاح سازی سطح الکترودهاست. الکترودهای اصلاح شده در زمینه‌های مختلفی از جمله تهیه‌ی پلیمرهای فعال الکتروشیمیایی، مطالعات اساسی الکتروکاتالیز، سنتیک انتقال الکترون و نفوذ در غشای الکتروکرومیک (ایجاد خواص نوری در اثر تغییر پتانسیل) و فوتو الکتروشیمی مورد توجه قرار گرفته‌اند. علاوه بر آنچه که در بالا اشاره شد دسته دیگر از پلیمرهای رسانا مشتقات کینون هستند که می‌توانند در اصلاح سطح الکترودها نقش مهمی را ایفا کنند.

۱-۲- کینون

کینون‌ها یک دسته از ترکیبات آلی هستند که کاربردهای زیادی در علوم زیستی و شیمی دارند [۲۸]. به عنوان مثال کینون‌ها در فعال کردن مکان برای کینوآنزیم‌ها^۱ در سیستم‌های زیستی به کار می‌روند [۲۹]. دسته‌ای از کینون‌ها، آنتراکینون‌ها هستند [۳۰]. آنتراکینون‌ها به صورت پودرهایی به رنگ‌های زرد، خاکستری روشن و خاکستری-سبز^۲ وجود دارند. نام‌های دیگر آنتراکینون عبارت‌است از آنتراسن‌دی‌اون^۳، آنترادی‌اون^۴، آنتراسن-۹ و ۱۰-کینون^۵ و ۹،۱۰-دی‌هیدرو-۹،۱۰-دی‌اکسوآنتراسن^۶ [۳۱]. آنتراکینون‌ها ترکیبات آلی آروماتیک بوده و دارای فرمول بسته $C_{14}H_8O_2$ می‌باشند. در این ترکیبات گروه‌های کربونیل روی حلقه‌ی مرکزی قرار می‌گیرند که همان ۹،۱۰-آنتراکینون می‌باشد (شکل (۶-۱)).



شکل (۶-۱): ساختار ۹،۱۰-آنتراکینون

آنتراکینون‌ها یکی از اصلی‌ترین پایه‌های ساخت رنگ‌ها هستند و به همین علت آنتراکینون‌ها و مشتقات آن مانند ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون (AAQ)، ۲-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون و غیره در صنایع رنگ‌سازی و داروسازی کاربرد زیادی دارند. علت اهمیت ۱-آمینو آنتراکینون‌ها این است که از

¹ Quinoenzymes

² Gary-green

³ anthracendione

⁴ anthradione

⁵ Anthracene-9,10-quinone

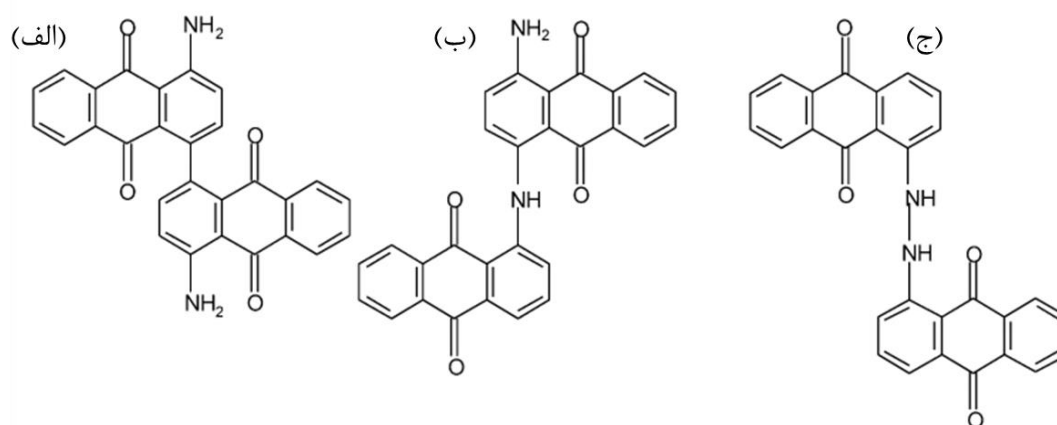
⁶ 9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracene

آن‌ها به عنوان حدواسط در آماده‌سازی رنگ‌ها استفاده می‌باشد.

۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون می‌تواند به دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی تهیه شود. براساس داده‌های الکتروشیمی و اسپکتروسکوپی ¹IR موجود در مراجع علمی می‌توان دریافت که الکتروپلیمریزاسیون پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون)، (PAAQ)، ناشی از پیوندهای C=N=C و C-NH-C یا به عبارت دیگر ناشی از پیوند C-N که غالب‌تر است می‌باشد. مکانیسم پیشنهادی برای پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) از نوع E(CE)_n² برای هر دو محیط آبی و آلی می‌باشد. برطبق معادله‌ی (۱-۱) مونومر M با از دست دادن الکترون به رادیکال -کاتیون M^{•+} تبدیل شده که سریعاً به یک دایمر D_i تبدیل می‌شود. دایمر تولید شده در ادامه به دی‌کاتیون D_i²⁺ اکسید می‌شود:



D_i ساختارهای متفاوتی دارد که ناشی از مدل‌های مختلف زوج شدن است (شکل (۷-۱)).

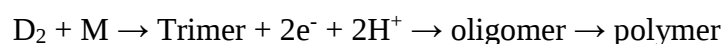
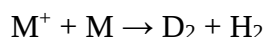
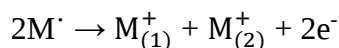
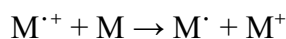


شکل (۷-۱): ساختارهای محتمل برای دایمر شدن AAQ (الف) جفت شدن C-C (ب) C-N (ج) N-N [۳۲]

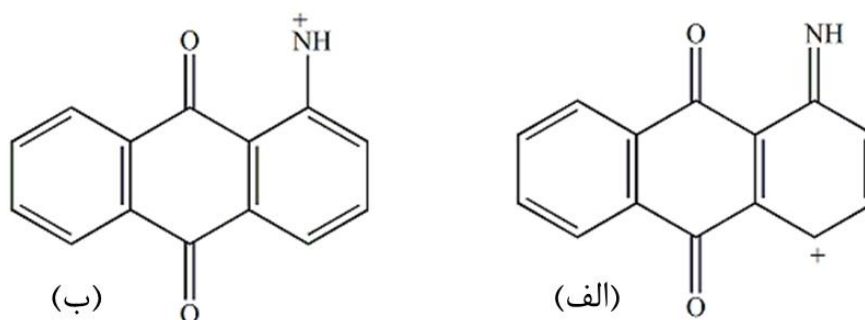
¹ Infrared

² E:Electrochemical , C:Chemical

طبق ساختار این دیمرها، پلی (۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) با جفت شدن C-C، C-N و N-N تولید می‌شود، که محتمل‌ترین جفت شدن C-N می‌باشد. فرآیند پلیمریزاسیون را می‌توان به صورت معادله‌ی (۲-۱) نشان داد [۳۲]:



طی این مکانیسم، مونومر ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون (M) در پتانسیل مناسب به $M^{\bullet+}$ تبدیل می‌شود (مرحله‌ی اول). در طول پروتون زدایی یک رادیکال-کاتیون واسطه تشکیل می‌شود که سریعاً به رادیکال مونومر $M^{\bullet}$ تبدیل می‌گردد (مرحله‌ی دوم). وجود رادیکال ایمین به کمک روش طیف بینی ESR^۱ مشخص شده است. رادیکال مونومر در پتانسیل مناسب، الکترون از دست داده و به M^+ (کاتیون مونومر) تبدیل می‌شود (مرحله‌ی سوم). دو مرکز برای اتصال M^+ وجود دارد، یکی از طرف NH^+ در موقعیت ۱ و دیگری از طرف CH^+ در موقعیت ۴ (شکل (۸-۱)).



شکل (۸-۱): ساختارهای محتمل برای پروتون زدایی AAQ (الف) CH^+ در موقعیت ۴ (ب) NH^+ در موقعیت ۱ [۳۳]

^۱ Electron Spin Resonance

کاتیون مونومر با یک مولکول مونومر واکنش می‌دهد و دیمر تشکیل می‌شود (مرحله‌ی چهارم). دیمر حاصل پس از پروتون زدایی سریعاً با مولکول‌های مونومر در پتانسیل ویژه‌ی تریمر شده و به پلیمر تبدیل می‌شود (مرحله‌ی پنجم). همان‌طور که قبلاً اشاره گردید برای بهبود خواص پلیمرها به آن‌ها موادی اضافه می‌کنند که یکی از این مواد افزودنی سورفکتانت‌ها می‌باشند.

۱-۳- مواد فعال سطحی^۱

مواد فعال سطحی یا سورفکتانت‌ها موادی هستند که می‌توانند با قرار گرفتن در بین سطوح و یا دو فاز خصوصیات آن‌ها را تغییر دهند. خاصیت یک سورفکتانت ناشی از طبیعت دوگانه ساختمان مولکولی آن است؛ به این معنی که همزمان دارای گروه‌های آبدوست^۲ و آبگریز^۳ که به ترتیب سر و دم مولکول را تشکیل می‌دهند می‌باشد (شکل (۱-۹)).

وجود طبیعت دوگانه سبب ویژگی‌های خاصی در این مولکول‌ها می‌شود به طوری که می‌توانند در آب حل شده و در سطح مشترک آب- هوا یا بین دو سطح از دوفاز مختلف تجمع یافته و سبب کاهش کشش سطحی شوند، این گروه تجمع یافته را "مایسل"^۴ نامیده می‌شود [۳۴،۳۵]. مایسل از ریشه‌ی کلمه‌ی لاتین به معنی تکه‌ی کوچک گرفته شده است. مایسل‌ها تجمع در ابعاد نانومتری هستند که به وسیله‌ی تجمع غیرکوالان حدود ۴۰۰ - ۲۰۰ مونومر سورفکتانت تشکیل می‌شوند و به دو دسته مایسل نرمال و مایسل معکوس تقسیم می‌شوند. اندازه و شکل مایسل به

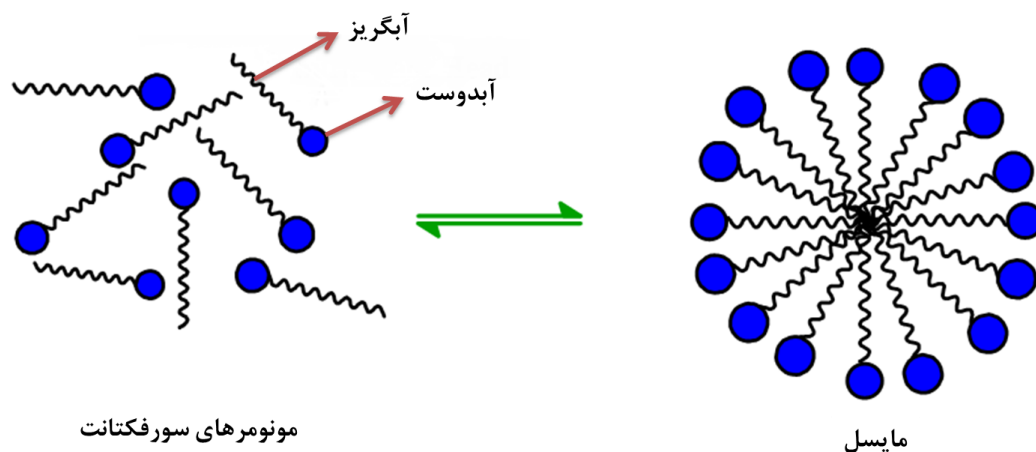
^۱ Surface active agent

^۲ Hydrophilic

^۳ Hydrophobic

^۴ micelle

ساختمان مولکول‌های سورفکتانت و آرایش فضایی آن بستگی دارد. غلظتی که در آن مایسل تشکیل می‌شود غلظت بحرانی مایسل شدن (CMC^1) نامیده می‌شود. مایسل‌ها از نظر ترمودینامیکی پایدارند و به آسانی تکرارپذیر می‌باشند. اگر غلظت سورفکتانت‌ها در اثر رقیق نمودن با آب به پایین‌تر از CMC رسانده شود، مایسل تخریب می‌شود [۳۶]. تغییر شرایط محیطی از قبیل دما، غلظت کلی سورفکتانت، ترکیب سورفکتانت، قدرت یونی، pH و غیره به دلیل آن که میزان آبگریزی را تغییر می‌دهند، باعث تغییر فعالیت سطحی سورفکتانت‌ها می‌شوند.

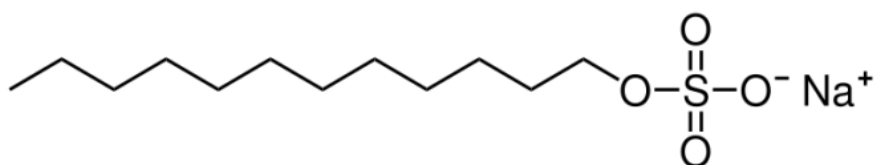


شکل (۹-۱): ساختار سورفکتانت و مایسل [۳۴]

سورفکتانت‌ها در سه دسته‌ی اصلی سورفکتانت‌های آنیونی، سورفکتانت‌های کاتیونی و سورفکتانت‌های غیریونی قرار می‌گیرند. در جدول (۱-۱) تعدادی از این سورفکتانت‌ها آورده شده است. سورفکتانت‌های آنیونی، همان طور که از نام آن‌ها برداشت می‌شود، در محلول یونیزه شده و تولید گروه‌هایی با بار منفی بر روی قسمت انتهایی دنباله‌ی آبدوست می‌کنند. متداول‌ترین سورفکتانت‌های آنیونی نمک‌های اسیدهای چرب از اسید پالمیتیک و اسید استئاریک و مولکول‌های دارای گروه‌های سولفات می‌باشند؛ به عنوان مثال سدیم دودسیل سولفات (SDS) از واکنش یک الکل

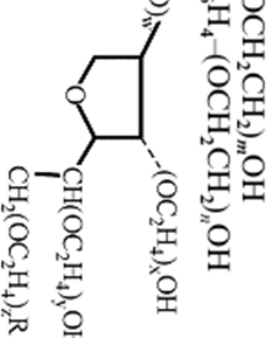
¹ Critical Micelle Concentration

خطی ۱۲ کربنه با گروه سولفات بدست می‌آید که گروه الکلی نقش دم و گروه سولفات نقش سر سورفکتانت را دارد و با یون سدیم که به عنوان یون مخالف است خنثی می‌شود. در شکل (۱۰-۱) ساختار سدیم دودسیل سولفات نشان داده شده است. نوع دیگر سورفکتانت‌ها، سورفکتانت‌های کاتیونی هستند که در محلول یونیزه شده و تولید بار مثبت در انتهای گروه می‌نمایند. این مواد اغلب بر پایه نمک‌های آمین و ترکیبات آمونیوم چهارتایی می‌باشند. سورفکتانت‌های غیریونی در محلول ایجاد یون نمی‌کنند؛ بلکه مشابه مواد یونی قسمت انتهایی آگریز آن‌ها معمولاً مرکب از یک هیدروکربن شاخه‌دار طولانی و قسمت انتهایی آبدوست آن‌ها شامل بخش‌های آلی نسبتاً قطبی از قبیل گروه‌های هیدروکسیل یا اتری می‌باشد.



شکل (۱۰-۱): ساختار سدیم دودسیل سولفات

جدول (۱-۱): طبقه بندی سورفکتانت‌ها [۳۷]
سورفکتانت‌ها

دسته	مثال‌ها	
آنیونی	Na stearate Na dodecyl sulfate Na dodecyl benzene sulfonate	$\begin{aligned} &\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}^-\text{Na}^+ \\ &\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-\text{Na}^+ \\ &\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+ \end{aligned}$
کاتیونی	Laurylamine hydrochloride Trimethyl dodecylammonium chloride Cetyl trimethylammonium bromide	$\begin{aligned} &\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{NH}_3^+\text{Cl}^- \\ &\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^- \\ &\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^- \end{aligned}$
غیر یونی	Polyoxyethylene alcohol Alkylphenol ethoxylate Polysorbate 80 $w + x + y + z = 20$ $\text{R} = (\text{C}_{17}\text{H}_{33})\text{COO}$	$\begin{aligned} &\text{C}_n\text{H}_{2n+1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH} \\ &\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH} \\ &\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_w \end{aligned}$ 
زوج یونی	Propylene oxide-modified polymethylsiloxane (EO = ethyleneoxy, PO = propyleneoxy)	$\begin{aligned} &(\text{CH}_3)_3\text{SiO}((\text{CH}_3)_2\text{SiO})_x(\text{CH}_3\text{SiO})_y\text{Si}(\text{CH}_3)_3 \\ &\quad \\ &\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{EO})_m(\text{PO})_n\text{H} \end{aligned}$
	Dodecyl betaine Lauramidopropyl betaine Cocoamido-2-hydroxypropyl sulfo betaine	$\begin{aligned} &\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^- \\ &\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^- \\ &\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3^- \end{aligned}$

همان طور که قبلاً اشاره شد برای تهیه‌ی پلیمرهای رسانا از روش الکتروشیمیایی استفاده می‌شود که در ادامه به بررسی مبانی نظری الکتروشیمی پرداخته می‌شود.

۱-۴- الکتروشیمی

الکتروشیمی مطالعه‌ی پاسخ شیمیایی سیستم به تحریک الکتریکی است. در اثر تحریک الکترونی الکترون به ماده اضافه (کاهش) یا از آن کم می‌شود (اکسایش). این واکنش‌های کاهش و اکسایش که به واکنش‌های ردوکس معروف هستند می‌توانند اطلاعاتی درباره غلظت، سرعت، مکانیسم واکنش، حالت‌های شیمیایی و دیگر رفتار اجزای محلول بدهد. همچنین می‌تواند اطلاعاتی از سطح الکتروود تهیه کند [۳۸]. روش‌های الکتروشیمیایی در بررسی رفتار انتقال دهنده‌های عصبی در موقعیت زیستی^۱، غلظت براق کننده‌ها در روکش استخرها، رفتار آغازگر در پلیمریزاسیون و همچنین تعیین مقدار کادمیوم در آب‌های طبیعی کاربرد دارد.

۱-۴-۱- واکنش‌های الکتروشیمیایی

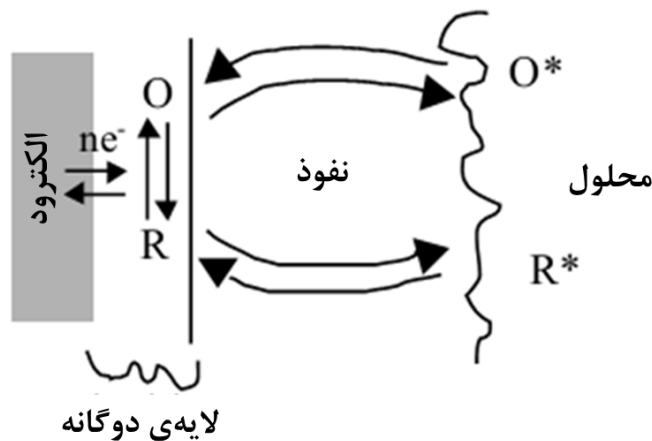
واکنش‌های الکتروشیمیایی شامل انتقال الکترون بین یک فاز هادی الکترون و سطوح انرژی مستقر در مولکول‌ها یا یون‌ها در یک فاز مجاور است. به عبارت دیگر، مبادله‌ی الکترون بین سطح مشترک الکتروود و محلول الکتروولیت انجام می‌شود. مبادله‌ی الکترون ساده بین یون در محلول الکتروولیت و یک الکتروود را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



گونه‌ی اکسید شده Ox طی مراحل به گونه کاهش یافته‌ی Red تبدیل می‌شود. در شکل (۱-۱۱)

^۱ Biological

جریان واکنش الکترودی نشان داده شده است، که در آن O^* و R^* گونه‌های داخل محلول، O و R گونه‌های در سطح الکتروده هستند.



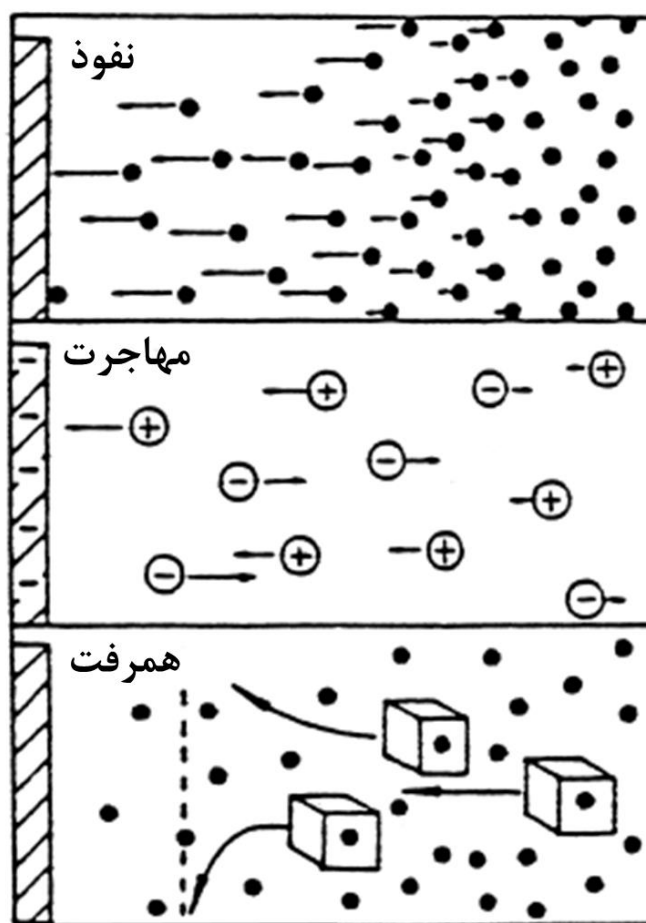
شکل (۱۱-۱): شمای کلی از واکنش الکترودی

در واکنش‌های الکتروشیمیایی سه نوع انتقال جرم وجود دارد: انتشار^۱، مهاجرت^۲، همرفت^۳. انتشار، تحرک یک گونه بر اثر گرادیان غلظت است و هنگامی رخ می‌دهد که یک تغییر شیمیایی در سطح الکتروده به وجود می‌آید. واکنش الکترودی، ماده‌ی اولیه را به محصول تبدیل کرده و غلظت گونه در محلول تغییر می‌کند. مهاجرت عبارت است از تحریک یک گونه باردار بر اثر گرادیان پتانسیل. مکانیسمی که به سبب آن بار از درون محلول می‌گذرد و جریان الکترون‌ها از مدار خارجی با عبور یون‌ها از درون محلول و بین الکترودها موازنه می‌شود. آخرین نوع انتقال جرم، همرفت می‌باشد که عبارت است از تحریک یک گونه بر اثر نیروهای مکانیکی، که در صنعت با تکان دادن یا به هم زدن الکترولیت اثر آن را حذف می‌کنند [۳۹]. شکل (۱۲-۱) شمایی از سه روش انتقال جرم را نشان می‌دهد.

¹ Diffusion

² Migration

³ Convection



شکل (۱۲-۱): سه روش انتقال جرم [۴۰]

۱-۴-۲- واکنش‌های شیمیایی همراه

پاسخ ثبت شده در بسیاری از آزمایش‌های الکتروشیمیایی تا حد زیادی متناسب با واکنش‌پذیری شیمیایی ناشی از مبادله‌ی الکترون، تغییر می‌کند. در حقیقت مطالعه‌ی واکنش‌های شیمیایی حد واسطه‌ها در حالت جذب شده به سطح الکتروود یا آزاد در محلول مجاور آن یکی از کاربردهای عمده‌ی روش‌هایی چون ولتامتری چرخه‌ای، اسپکتروالکتروشیمی، پله‌ی پتانسیل دوگانه و غیره است. با مبادله‌ی الکترون در سطح الکتروود، واکنشگر تولید و نابود می‌گردد که این تغییرات با روش اسپکتروالکتروشیمی یا الکتروشیمیایی بررسی می‌شود.

۱-۴-۳- جذب سطحی

تشکیل پیوند بین ماده‌ی جذب شده و سطح الکتروود را جذب سطحی می‌نامند. بخشی از سطح الکتروود را که به وسیله‌ی ترکیب جذب سطحی شونده پوشیده می‌شود را پوشش سطحی می‌نامند. پوشش سطحی به عواملی مانند ماهیت و غلظت ترکیب جذب سطحی شونده، جنس الکتروود و همچنین به حلال، الکترولیت، ماهیت و غلظت گونه‌های دیگر موجود در محیط بستگی دارد. جذب سطحی نقش مهمی در صنعت الکتروشیمی دارد [۳۹]. همچنین از جذب سطحی گونه‌هایی که مستقیماً در فرایند انتقال الکترون مشارکت ندارند، برای اصلاح واکنش الکتروودی، تغییر محصول، اصلاح ساختار فلزات رسوب کرده و کند کردن واکنش‌های انتقال الکترون (مانند ممانعت از خوردگی) استفاده می‌شود.

۱-۴-۴- تشکیل فاز جدید

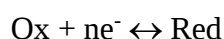
بسیاری از واکنش‌های الکتروودی بررسی شده در الکتروشیمی شامل تشکیل فاز جدید یا تبدیل یک فاز جامد به فاز جامد دیگر می‌باشد. تشکیل فاز جدید شامل فرایند چند مرحله‌ای شامل هسته‌زایی و رشد هسته می‌باشد.

۱-۴-۵- مکانیسم واکنش‌های الکتروشیمیایی

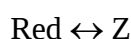
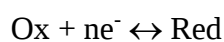
یکی از مهم‌ترین کاربردهای ولتامتری چرخه‌ای تشخیص و شناسایی ماهیت واکنش‌های شیمیایی است که قبل یا بعد از یک واکنش الکتروودی اتفاق می‌افتند و به واکنش‌های همراه معروف هستند. مکانیسم الکتروشیمیایی با حروف C و E توصیف می‌شود، که E نشان دهنده‌ی یک واکنش انتقال الکترون در سطح الکتروود و C نشان دهنده‌ی یک واکنش شیمیایی در محلول است که با

واکنش الکترودی جفت شده است. زیرنویس‌های i و q به ترتیب نشانگر فرایندهای برگشت‌پذیر^۱، برگشت‌ناپذیر^۲ و شبه برگشت‌پذیر^۳ می‌باشد. در زیر فهرستی از معمول‌ترین مکانیسم‌های الکتروشیمی ارائه شده است [۴۰].

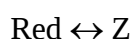
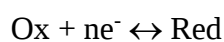
۱- انتقال الکترون برگشت‌پذیر بدون واکنش شیمیایی همراه (مکانیسم E_r)



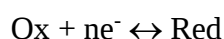
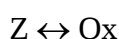
۲- انتقال الکترون برگشت‌پذیر همراه با واکنش شیمیایی برگشت‌پذیر (مکانیسم E_rC_r)



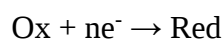
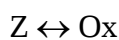
۳- انتقال الکترون برگشت‌پذیر همراه با واکنش شیمیایی برگشت‌ناپذیر (مکانیسم E_rC_i)



۴- واکنش شیمیایی برگشت‌پذیر همراه با واکنش انتقال الکترون برگشت‌پذیر (مکانیسم C_rE_r)



۵- واکنش شیمیایی برگشت‌پذیر همراه با واکنش انتقال الکترون برگشت‌ناپذیر (مکانیسم C_rE_i)

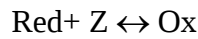
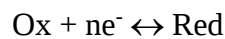


¹ reversible

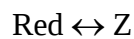
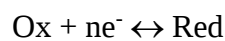
² irreversible

³ Quas-reversible

۶- انتقال الکترون برگشت پذیر همراه با واکنش شیمیایی سازنده الکتروفعال اولیه (مکانسیم E_rC)



۷- دو واکنش انتقال الکترون برگشت پذیر همراه با یک واکنش شیمیایی در بین آنها (مکانسیم



یک واکنش الکتروشیمیایی علاوه بر مرحله‌ی انتقال الکترون ممکن است دارای مراحل دیگری مانند انتقال جرم، واکنش‌های شیمیایی همراه، جذب سطحی و تشکیل فاز نیز باشد.

۱-۵- روش‌های الکتروشیمیایی

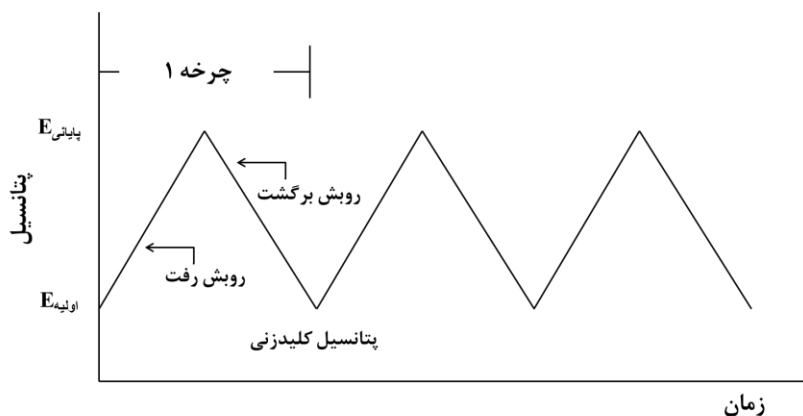
روش‌های الکتروشیمیایی به دو صورت دینامیکی^۱ و ایستایی^۲ انجام می‌شوند. در مطالعه دینامیکی می‌توان از دو روش جریان کنترل شده، پتانسیل کنترل شده استفاده نمود. دو روش مورد مطالعه در این پایان نامه یعنی پتانسیل ثابت و ولتامتری چرخه‌ای از زیر شاخه‌های روش پتانسیل کنترل شده هستند.

¹ dynamic

² Static

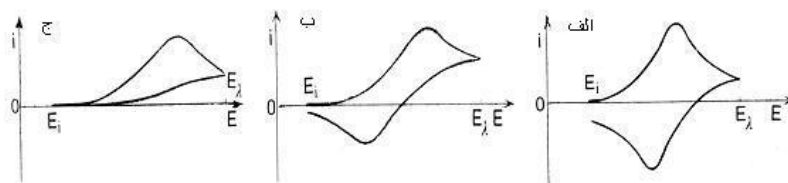
۱-۵-۱- ولتامتری چرخه ای

ولتامتری چرخه ای، ولتامتری با روبش خطی توسعه یافته است که در این روش، ابتدا پتانسیل الکترود کار در یک جهت روبیده می شود و سپس در جهت عکس جاروب می گردد. در این روش که عمدتاً برای مطالعه مکانیسم واکنش ها و تبیین حدود برگشت پذیری فرآیندهای الکترودی به کار می رود، سرعت روبش پتانسیل را در دو مرحله ی رفت و برگشت معمولاً یکسان انتخاب می کنند [۴۰]. در این صورت نمودار پتانسیل- زمان، شکل مثلث متساوی الساقین یا دندانه اری متقارن را به خود می گیرد (شکل (۱-۱۳)).



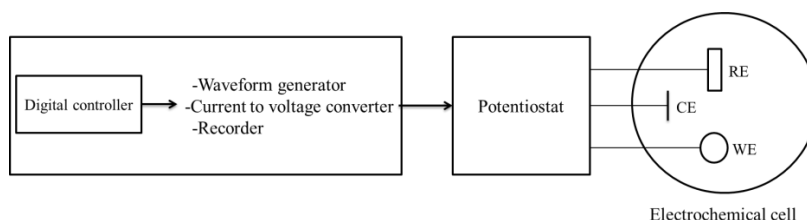
شکل (۱-۱۳): برنامه پتانسیل- زمان در ولتامتری چرخه ای

در ولتامتری چرخه ای نیز همانند ولتامتری با روبش خطی پتانسیل، جریان پیک ها با غلظت گونه های الکترود فعال متناسب است و هماهنگ با جذر سرعت روبش تغییر می کند. به علاوه در مورد واکنش های الکترودی ساده و برگشت پذیر (بدون مداخله ی واکنش های شیمیایی مقدم یا مؤخر بر مرحله ی انتقال بار) نسبت جریان پیک ها، معمولاً برابر با یک می باشد. ولتاموگرام چرخه ای فرآیندهای برگشت پذیر، برگشت ناپذیر و شبه برگشت پذیر در شکل (۱-۱۴) نشان داده شده است.



شکل (۱-۱۴): ولتاموگرام چرخه ای برای سیستم های (الف) برگشت پذیر (ب) شبه برگشت پذیر (ج) برگشت ناپذیر

ولتامتری چرخه ای شامل یک مولد تشکیل موج^۱ برای تولید علامت تهییج^۲، یک پتانسیواستات برای اعمال این سیگنال به یک سل الکتروشیمیایی و یک تبدیل کننده ی جریان به ولتاژ برای اندازه گیری جریان می باشد (شکل (۱-۱۵)).



شکل (۱-۱۵): اجزا تشکیل دهنده دستگاه ولتامتری چرخه ای

۱-۵-۲- پتانسیل ثابت

در پتانسیل ثابت، پله ی پتانسیل را به الکتروود کار اعمال و تغییرات جریان را در طول زمان اندازه می گیرند. در این روش از سه الکتروود کار، کمکی و مرجع استفاده می کنند و اعمال پتانسیل ثابت با یک پتانسیواستات انجام می گیرد به طوری که چنان اختلاف پتانسیلی را بین الکتروود کار و کمکی برقرار می کند که الکتروود کار، پتانسیل ثابتی را نسبت به الکتروود مرجع در طول زمان نشان دهد. در این روش به دلیل بی حرکت بودن محلول، شار ترکیب الکترولیز شونده، در اثر گسترش لایه ی انتشار، با گذشت زمان کاهش می یابد که به صورت کاهش جریان ظاهر می شود. در صورتی که

¹ Wavefrom generator

² Excitation signal

شدت جریان اندازه‌گیری شده ماهیت انتشاری داشته باشد، تغییرات آن در طول زمان از معادله‌ی کاترل^۱ پیروی می‌کند.

$$I = - \frac{nFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = Kt^{-1/2} \quad (۱-۱)$$

در این رابطه، I جریان برحسب (A)، n تعداد الکترون مبادله شده، F عدد فاراده (mol⁻¹ ۹۶۴۸۵)، A مساحت الکتروود برحسب (cm²)، K ضریب انتشار گونه‌ی آزمایشی مورد نظر برحسب (cm²s⁻¹)، C غلظت گونه‌ی آزمایشی مورد نظر و t زمان برحسب (s) می‌باشد.

پتانسیل ثابت اغلب برای اندازه‌گیری ضریب انتشار گونه‌های الکتروفعال یا مساحت الکتروود کار به کار می‌رود. کاربرد تجزیه‌ای پتانسیل ثابت (مانند تجزیه مواد زیستی در محیط زنده) به اعمال پتانسیل به صورت پالس‌های مکرر به الکتروود کار در فواصل زمانی ثابت، مربوط می‌شود [۳۸].

پتانسیل ثابت می‌تواند برای مطالعه‌ی مکانیسم فرایندهای الکتروودی نیز به کار رود که در این مورد از پتانسیل ثابت با پله‌ی پتانسیل دوگانه استفاده می‌گردد. در این روش، پس از گذشت t ثانیه از اعمال پله‌ی اول، پله‌ی پتانسیل دوم را اعمال می‌کنند که در آن، پله‌ی دوم برای بررسی وضعیت گونه تولید شده در مرحله‌ی رفت به کار می‌رود. همچنین به کارگیری این روش می‌تواند برای تایید وقوع فرآیند الکتروکاتالیزی نیز مناسب باشد.

۱-۶- مروری بر کارهای گذشته

مروری بر کارهای گذشته نشان می‌دهد که پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) به دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی قابل تهیه می‌باشد. همان طور که گفته شد به علت کاربرد وسیع پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) در صنایع مختلف، این ترکیب در چند سال اخیر توجه محققان را به خود

^۱ catrel

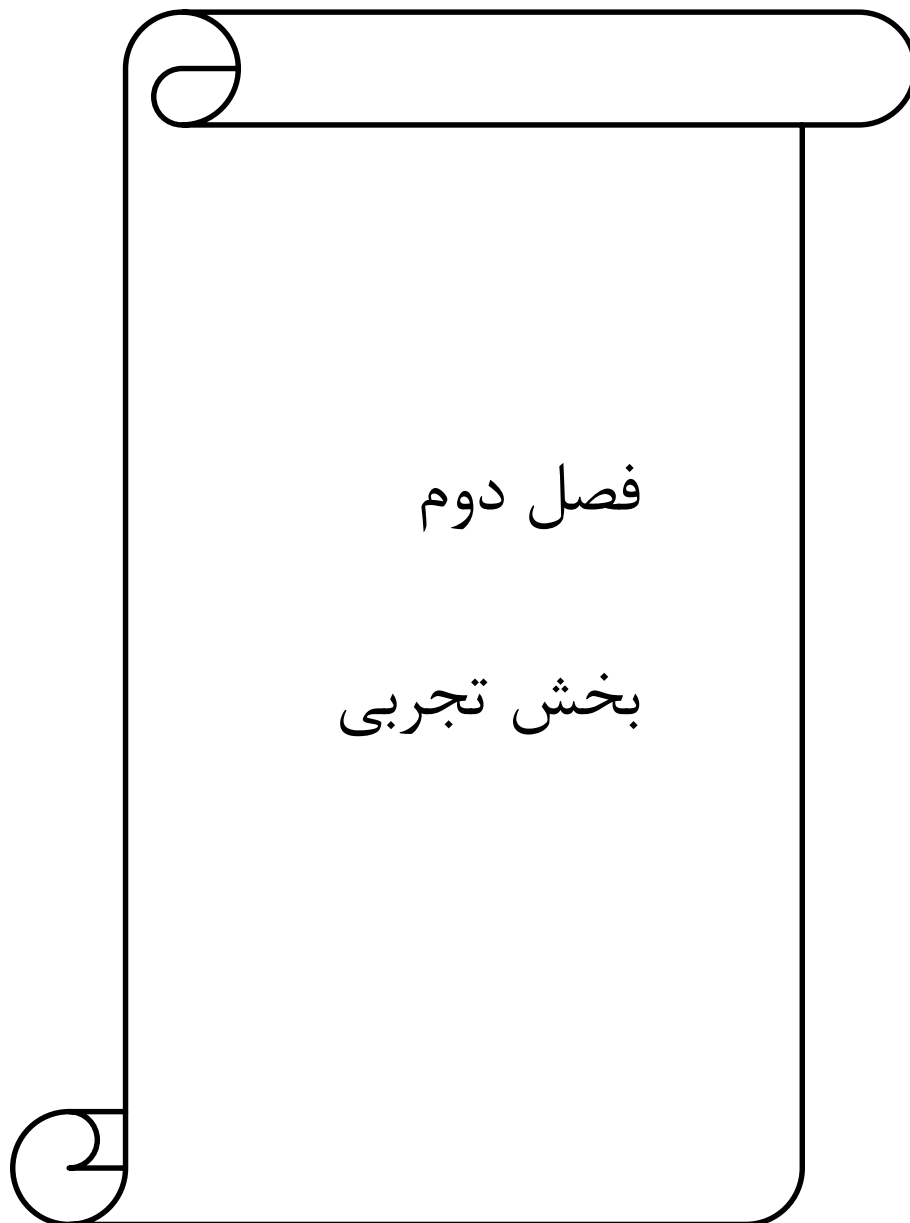
جلب کرده است. در سال ۲۰۰۲ میلادی اسماعیل^۱ و همکارانش پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) را از ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون در محیط‌های آلی به روش ولتامتری چرخه‌ای بر سطح الکتروکد کربن شیشه‌ای تهیه کردند و با همین روش رفتار الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) را مورد بررسی قرار دادند [۴۱]. در سال ۲۰۰۶ میلادی بداوی^۲ و همکارانش به دو روش ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) را در محیط آبی تهیه کردند و فعالیت الکتروشیمیایی و رسانایی فیلم‌های پلیمری را مورد بررسی قرار دادند [۳۲]. همچنین برای بهبود حساسیت الکتروکد اصلاح شده با پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون)، پالانیپان^۳ و همکارش در هنگام تهیه پلیمر پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) در محیط واکنش، مونومرهای آنیلین اضافه کردند. بهترین نتیجه، زمانی به دست آمد که غلظت دو مونومر آنیلین و ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون با هم برابر بود [۴۲]. پس از گزارش تهیه این پلیمر، در سال ۲۰۱۱ میلادی از این پلیمر برای اصلاح سطح الکتروکد پلاتین استفاده گردید و از آن به عنوان حسگر برای اندازه‌گیری نمونه‌هایی سمی مانند فنول‌ها، دوپامین و غیره استفاده شد [۳۰]. اخیراً نیز مطالعاتی بر روی سرعت و مکانیسم واکنش الکتروپلیمریزاسیون پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) صورت گرفته است [۴۳]. همچنین مطالعاتی روی خواص پلی آنیلین در حضور SDS نیز صورت گرفته است.

ما در این پایان‌نامه به بررسی سرعت الکتروپلیمریزاسیون و فعالیت الکتروشیمیایی پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) تهیه شده در حضور و عدم حضور SDS می‌پردازیم. روش‌های مورد استفاده شامل روش پتانسیل ثابت و روش ولتامتری چرخه‌ای می‌باشد. پس از به دست آوردن شرایط بهینه برای تهیه فیلم‌های پلیمری در حضور و عدم حضور SDS، از الکتروکد اصلاح شده برای شناسایی کتکول استفاده گردید.

^۱ Khaled M. Ismail

^۲ Waheed A. Badawy

^۳ Subramanian Palaniappan



فصل دوم

بخش تجربی

۲-۱- مشخصات مواد مورد استفاده

در جدول (۱-۲) مشخصات مواد استفاده شده در این پایان نامه با نام شرکت تجاری آنها آورده شده است. تمامی مواد بدون خالص سازی استفاده شده اند. در ضمن برای محلول سازی و شستشو از آب مقطر استفاده شده است.

جدول (۱-۲): مواد مصرفی مورد استفاده در این پایان نامه

فرمول شیمیایی	شرکت سازنده	مواد
$C_{14}H_9NO_2$	مرک ^۱	۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون
H_2SO_4	مرک	اسید سولفوریک
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	مرک	سدیم دودسیل سولفات
$C_6H_6O_2$	مرک	کتکول

۲-۲- مشخصات دستگاه ها و تجهیزات مورد استفاده

دستگاه ها و تجهیزاتی که در این تحقیق به منظور تهیه ی فیلم های پلیمری پلی (۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) و بررسی رفتار آنها مورد استفاده قرار گرفته اند در جدول (۲-۳) آورده شده است.

^۱ Merck

جدول (۲-۲): مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق

مدل	نوع دستگاه
Sartorius analytic A200 S	ترازوی دیجیتال
Hitachi S-4160	میکروسکوپ الکترونی
BHP 2063+	دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات ^۱ به‌پژوه
Azar El. Co.	الکتروکار دیسکی: طلا، پلاتین و کربن شیشه‌ای با سطح مقطع 0.314 cm^2
Azar El. Co.	الکترومد مرجع Ag/AgCl
Azar El. Co.	الکترومد پلاتین سیمی

۲-۳- روش آزمایش

قبل از انجام هر آزمایش می‌بایست سطح الکترومد را تمیز نمود تا از ایجاد خطای حاصل از گذشته‌ی الکترومد جلوگیری شود. از سه روش برای تمیز کردن سطح الکترومد استفاده می‌شود. اولین روش که بیشترین استفاده را دارد روش فیزیکی و صیقل دادن^۲ سطح الکترومد به کمک پودر آلومینا می‌باشد. روش دوم به کمک اعمال پتانسیل بالا برای اکسید کردن ناخالصی باقی مانده بر سطح الکترومد است. در روش سوم با قرار دادن الکترومد در اسید سطح الکترومد را تمیز می‌کنند. همچنین قبل از شروع آزمایش به داخل محلول الکترولیز گاز بی‌اثر نیتروژن دمیده می‌شود تا از ایجاد پیک اکسیژن جلوگیری شود. بنابراین سل الکتروشیمیایی را طوری طراحی می‌کنند تا بتوان از داخل

^۱ Potentiostate/Galvano

^۲ Polish

محلول گاز ازت عبور داد. در مرحله بعد، پس از پاک کردن سطح الکتروود و گاززدایی نوبت به کالیبره کرده دستگاه می‌رسد. بدین صورت که دستگاه را با محلول پتاسیم فری سیانید به عنوان یک محلول استاندارد و به روش ولتامتری چرخه‌ای کالیبره می‌کنند. در صورتی که ولتاموگرام محلول الکترولیز تقارن و شکل مناسبی داشته باشد آزمایش الکتروپلیمریزاسیون را آغاز می‌کنند. در آزمایش‌های مربوط به اندازه‌گیری‌های کمی الکتروشیمیایی تعیین مساحت سطح الکتروود کار اهمیت ویژه‌ای دارد زیرا یکی از عواملی است که به طور مستقیم روی مقدار جریان حاصل از یک واکنش الکتروودی اثر می‌گذارد. سطح واقعی الکتروود کار را می‌توان با استفاده از فرآیند اکسایش و کاهش یک سیستم برگشت پذیر تعیین نمود.

در این تحقیق، اگرچه اندازه‌گیری مقادیر کمی مورد نظر نبود ولی به منظور لحاظ نمودن سطح مؤثر الکتروود از محلول پتاسیم فری سیانید $K_3Fe(CN)_6$ در سرعت روبش‌های^۱ مختلف استفاده گردید و به کمک معادله جریان راندلز-سویک^۲ در سیستم‌های برگشت پذیر، مقدار آن محاسبه گردید (۱-۲): [۳۸،۴۵،۴۴]:

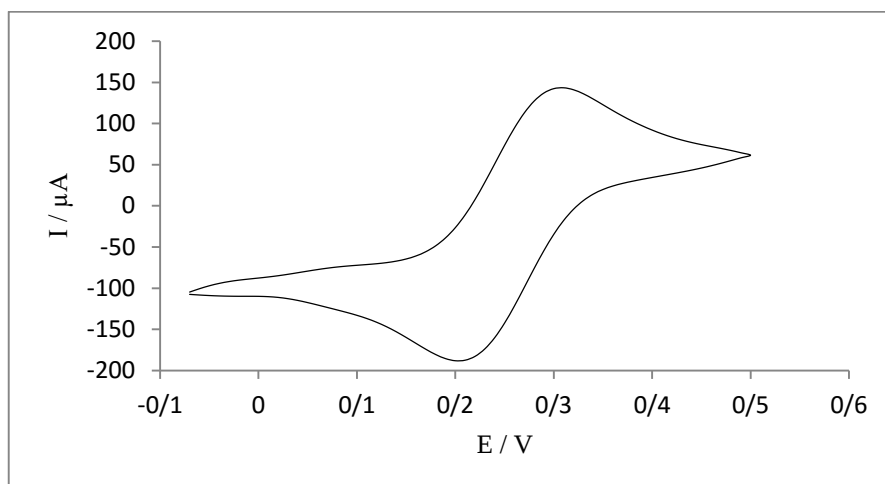
$$I_{pa} = (2.687 \times 10^5) n^{3/2} A D_R^{1/2} C_R v^{1/2} \quad (1-2)$$

در این معادله n تعداد الکترون، A مساحت مؤثر سطح الکتروود بر حسب cm^2 ، D_R ضریب نفوذ واکنش‌دهنده^۳ بر حسب $cm^2 s^{-1}$ ، C_R غلظت واکنش‌دهنده بر حسب $mol cm^{-3}$ و v سرعت روبش بر حسب $V s^{-1}$ است.

^۱ Scan Rate

^۲ Randles-sevcik equation

^۳ Reactant



شکل (۱-۲): ولتاموگرام چرخه‌ای $K_3Fe(CN)_6$ با غلظت ۴/۰ mM در محلول ۱/۰ M KNO_3 در محدوده‌ی پتانسیل -۰/۰۷ تا ۰/۵ ولت بر روی الکتروود Pt

نتایج به دست آمده از طریق آزمایش در جدول (۳-۲) آورده شده است.

جدول (۳-۲): نتایج آزمایش مربوط به فری سیانید پتاسیم در سرعت‌های روبش مختلف

الکتروود کار	$I_{pa}(A)$ ۴۰ mV/s	$I_{pa}(A)$ ۶۰ mV/s	$I_{pa}(A)$ ۸۰ mV/s	$I_{pa}(A)$ ۱۰۰ mV/s	سطح موثر (cm^2)
Pt	۱۷۰	۱۸۹	۲۱۴	۲۴۰	۰/۰۷۰
GC	۱۶۰	۱۷۴	۲۰۴	۲۳۱	۰/۰۷۰
Au	۱۵۱	۱۶۵	۱۹۰	۲۱۰	۰/۰۵۸

واکنش اکسیداسیون و احیای پتاسیم فری سیانید $K_3Fe(CN)_6$ ، یک سیستم کاملاً برگشت پذیر می‌باشد [۳۷] که به صورت زیر نشان داده می‌شود:



در محلول ۴/۰ میلی مولار $K_3Fe(CN)_6$ ولتاموگرام چرخه‌ای در سرعت روبش ۴۰، ۶۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه ثبت گردید. جریان پیک آندی در پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۳ ولت در سرعت‌های روبش مختلف برای الکترودهای کار پلاتین، کربن شیشه‌ای و طلا در جدول (۳-۲) آمده است. مقدار ضریب

نفوذ $K_3Fe(CN)_6$ در غلظت ۴/۰ میلی مولار برابر $D_R = 6/33 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ می‌باشد [۴۶]. از طریق رسم منحنی I_{pa} بر حسب مجذور سرعت روبش و محاسبه شیب خط حاصل، مساحت مؤثر سطح برای الکترودهای پلاتین، کربن شیشه‌ای و طلا به ترتیب ۰/۰۷۰، ۰/۰۷۰ و ۰/۰۵۸ به دست آمد. لازم به ذکر است برای به دست آوردن سطح مؤثر الکتروده، مکانسیم واکنش تحت کنترل فرایند نفوذ می‌باشد.

۲-۳-۱- تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری به روش ولتامتری چرخه‌ای

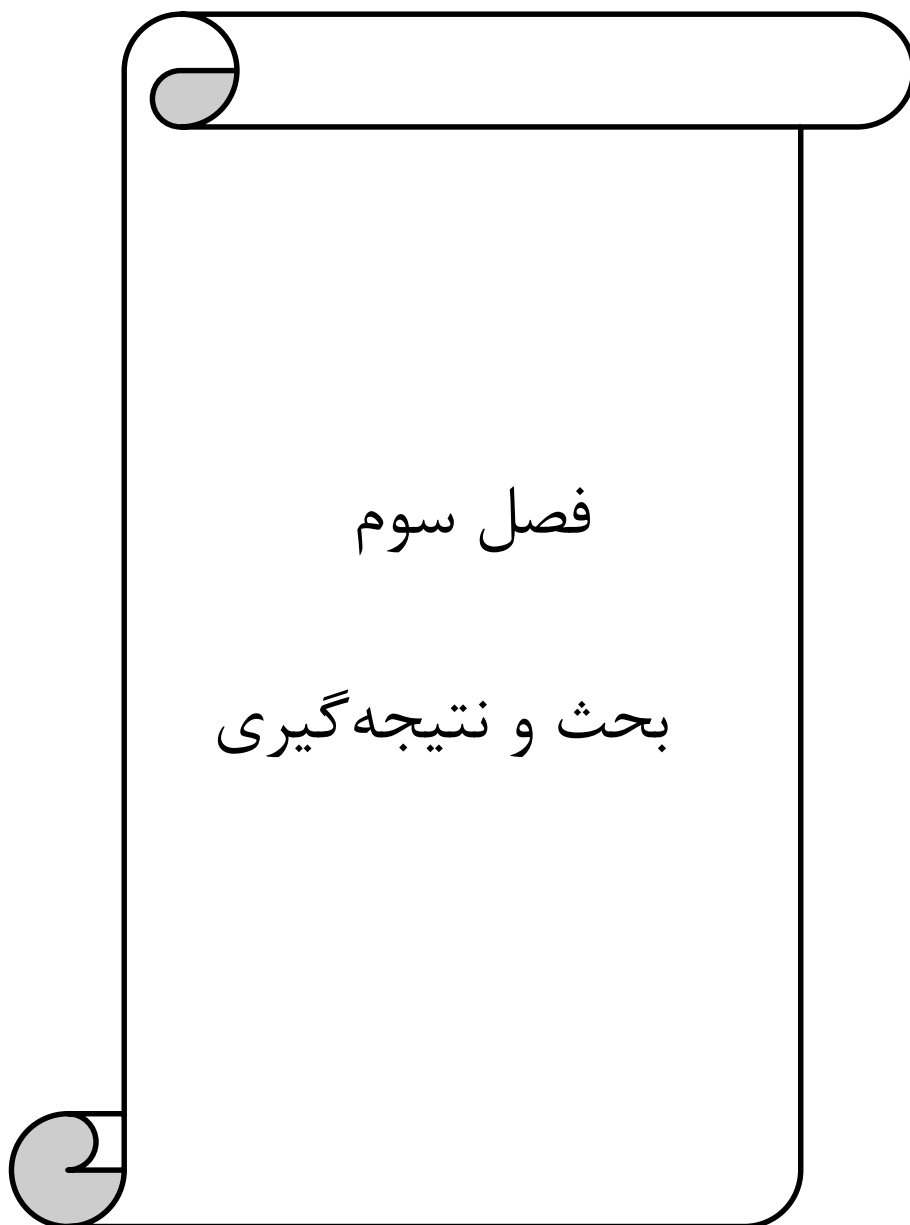
برای این کار ابتدا الکتروده مورد نظر با پودر آلومینا تمیز گردید. سپس با آب مقطر به خوبی شستشو داده شد و ولتاموگرام محلول الکترولیت ثبت شد. پس از حصول اطمینان از کارکرد صحیح الکتروده، الکتروده داخل محلول حاوی مونومر ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون قرار داده شد. به منظور گاز زدایی به مدت ۱۰ دقیقه به محلول فوق گاز نیتروژن دمیده شد و با اعمال پتانسیل در محدوده‌ی ۰/۰ تا ۱/۳+ ولت و با تعداد چرخه ۱۵، پلیمر پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) تهیه شد. پلیمر حاصل پس از شستشو با آب مقطر در محلول ۶/۰ مولار اسید سولفوریک فاقد مونومر قرار داده شد تا فعالیت الکتروشیمیایی آن به کمک ولتاموگرام چرخه‌ای بررسی شود.

۲-۳-۲- تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری به روش پتانسیل ثابت

روش تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری در اینجا نیز همانند روش ولتامتری چرخه‌ای است با این تفاوت که برای تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری از یک پتانسیل ثابت استفاده گردید و به منظور بررسی فعالیت الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری از آن‌ها ولتاموگرام چرخه‌ای گرفته شد.

در این تحقیق، ضمن بررسی عوامل مؤثر بر الکتروپلیمریزاسیون پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون)، پلیمر حاصل به دو روش ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت تهیه گردید. با مقایسه اثر

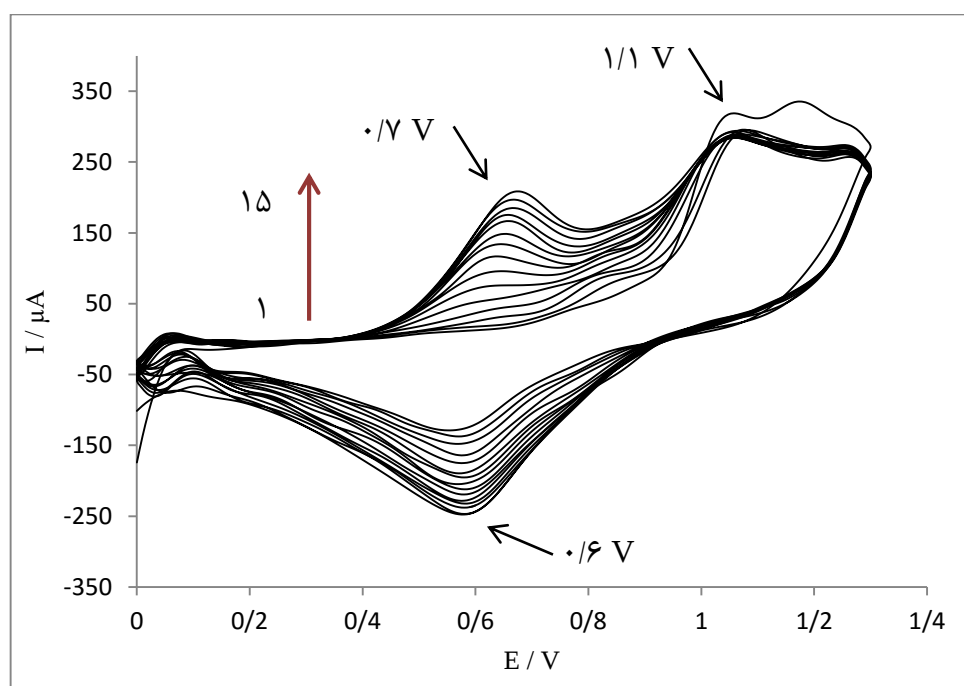
نوع الکتروود، نوع الکترولیت و غلظت آن، همچنین غلظت مونومر، شرایط بهینه برای انجام الکتروپلیمریزاسیون به دست آمد. با پیدا کردن شرایط مناسب برای تهیه فیلم‌های پلیمری پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون)، نقش ماده افزودنی سدیم دودسیل سولفات بر روی خواص فیلم‌های تهیه شده مورد بررسی قرار گرفت. در ادامه، با به دست آوردن مقدار بهینه SDS به بررسی اثر حضور این ماده بر پلیمر تهیه شده با روش‌های مختلف پرداخته شد. همچنین شکل شناسی پلیمرهای تهیه شده در حضور و عدم حضور SDS نیز بررسی شد.



۳-۱- تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری به روش ولتامتری چرخه‌ای

یکی از روش‌های اصلی برای بررسی مکانیسم رشد پلیمرهای رسانا روش ولتامتری چرخه‌ای می‌باشد. از عواملی که در این روش اثر گذار است می‌توان به سرعت روبش پتانسیل و محدوده‌ی پتانسیل اعمالی اشاره کرد. محدوده‌ی پتانسیل اعمالی باید طوری تعیین شود که مونومر ۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون به خوبی اکسید شود. واکنش ردوکس فیلم‌های پلیمری و همچنین رشد آن‌ها در پتانسیلی کمتر از پتانسیل اکسید مونومر رخ می‌دهد. در پتانسیل‌های بیشتر از پتانسیل اکسایش مونومر، امکان واکنش‌های افزایشی وجود دارد که باعث کاهش فعالیت الکتروشیمیایی و تغییر ساختار پلیمر می‌شود. در پتانسیل‌های پایین‌تر نیز ممکن است واکنش اکسایشی به خوبی رخ ندهد. بنابراین باید محدوده‌ی پتانسیل به درستی انتخاب شود به همین منظور محدوده‌ی ۰/۰ تا ۱/۳+ ولت برای انجام پلیمریزاسیون ۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون در نظر گرفته شد. شکل (۳-۱) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی (۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون) در محلول ۴/۰ میلی مولار ۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون و ۶/۰ مولار اسید سولفوریک به عنوان الکترولیت حامل بر سطح الکترود پلاتین با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه برای ۱۵ چرخه‌ی متوالی را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۳-۱) ملاحظه می‌شود مونومر ۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون در چرخه‌ی اول به طور برگشت ناپذیر در ۱/۱ ولت اکسید می‌شود و منجر به تشکیل رادیکال کاتیون‌ها و دی‌کاتیون‌ها می‌شود و در نتیجه مراکز فعال هسته‌زایی برای رشد زنجیره‌های پلیمری بر سطح الکترود ایجاد می‌شود. در برگشت در پتانسیل ۰/۶ ولت دیمرها و الیگومرها احیا می‌شوند. در چرخه‌ی دوم، دیمرها و الیگومرهای تشکیل شده در چرخه‌ی اول در پتانسیل ۰/۷ ولت بر سطح الکترود رسوب کرده و شروع به اکسید شدن می‌کنند. مراحل واکنش الکترودی مونومر و پلی (۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون) عیناً در چرخه‌های بعدی تکرار می‌شود با این تفاوت که در هر مرحله می‌توان کاهش جریان در پیک آندی مربوط به اکسایش مونومر ۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون و افزایش جریان پیک آندی در پتانسیل حدود ۰/۷+ ولت و جریان کاتدی متناظر در پتانسیل ۰/۶+ ولت مربوط به تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری پلی (۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون) را مشاهده

کرد که نشان دهنده‌ی رشد فیلم‌های پلیمری روی سطح الکترود می‌باشد. به طور کلی می‌توان بیان کرد که رادیکال کاتیون‌های تولید شده از مشتقات آمین آروماتیک سریعاً به دایمر تبدیل شده و آسان‌تر از مونومرهای اولیه اکسید می‌شوند. محصولات تولید شده حاصل از جفت شدن دایمرهای C-C، C-N و یا N-N می‌باشند که محتمل‌ترین جفت شدن، جفت شدن C-N است [۳۳، ۳۲]. همچنین عوامل مختلفی بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون به روش ولتامتری چرخه‌ای اثر گذار است که در ادامه به بررسی این عوامل پرداخته می‌شود.

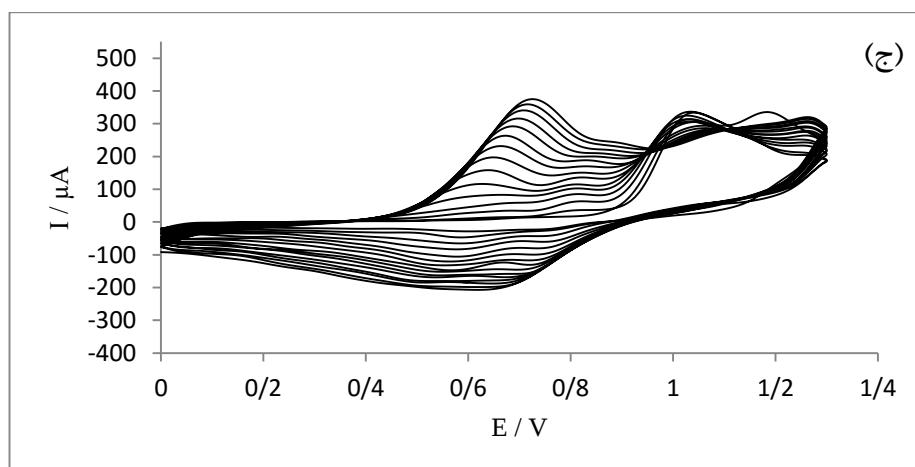
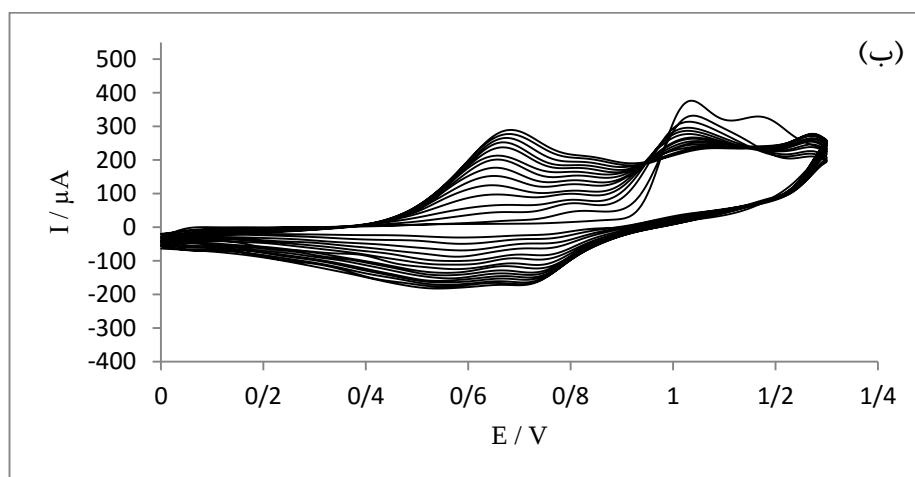
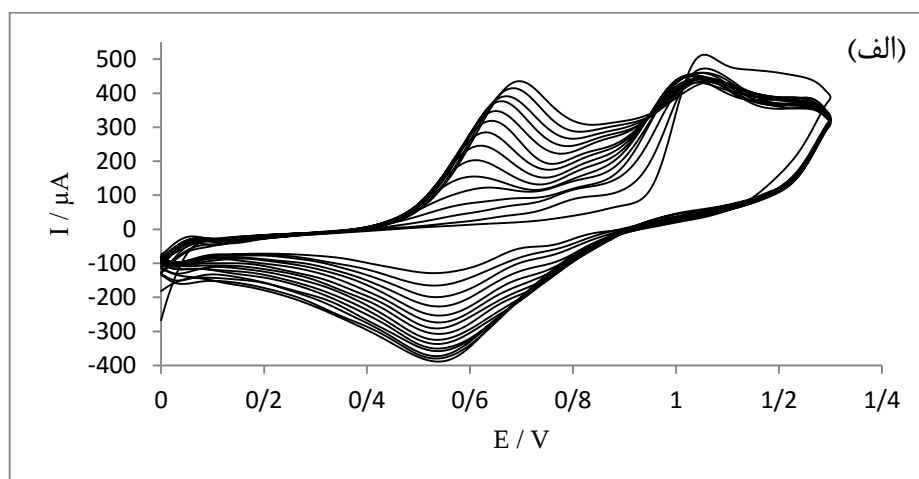


شکل (۱-۳): ولتاموگرام چرخه‌ای رشد PAAQ از محلول ۴/۰ mM AAQ و ۶/۰ M H_2SO_4 با سرعت روبش ۵۰ mV/s در سطح الکترود پلاتین برای ۱۵ چرخه

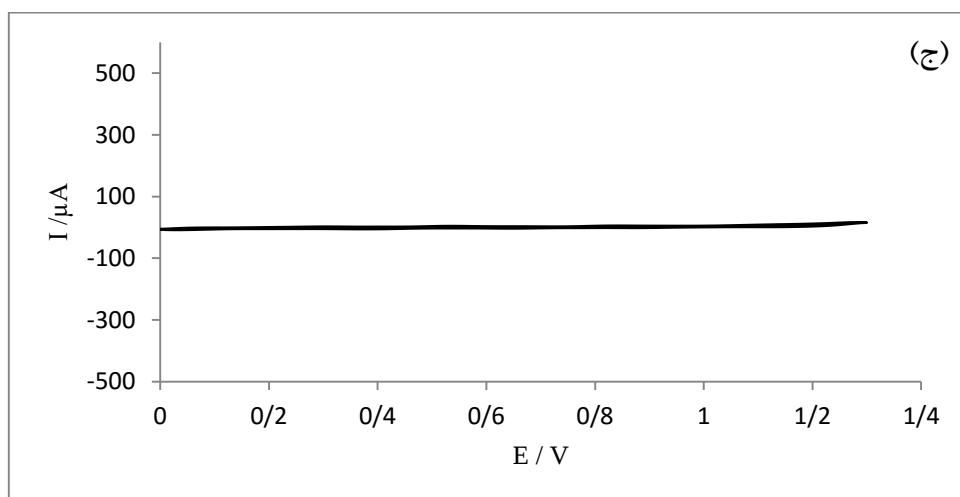
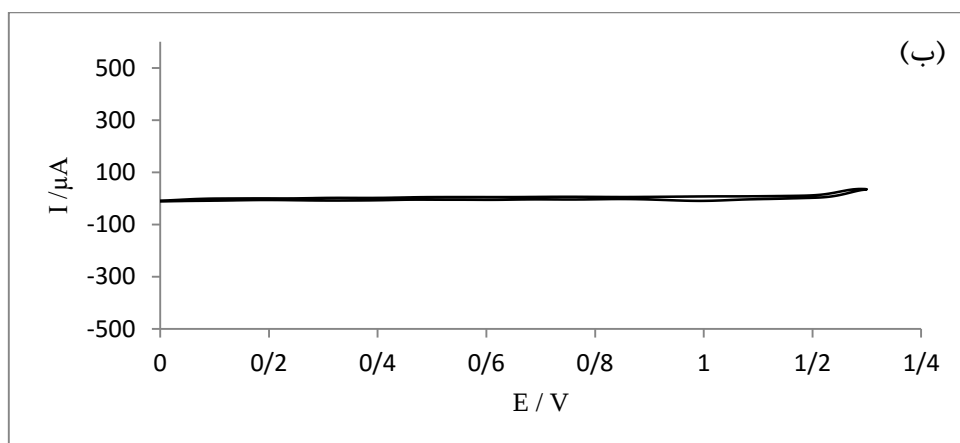
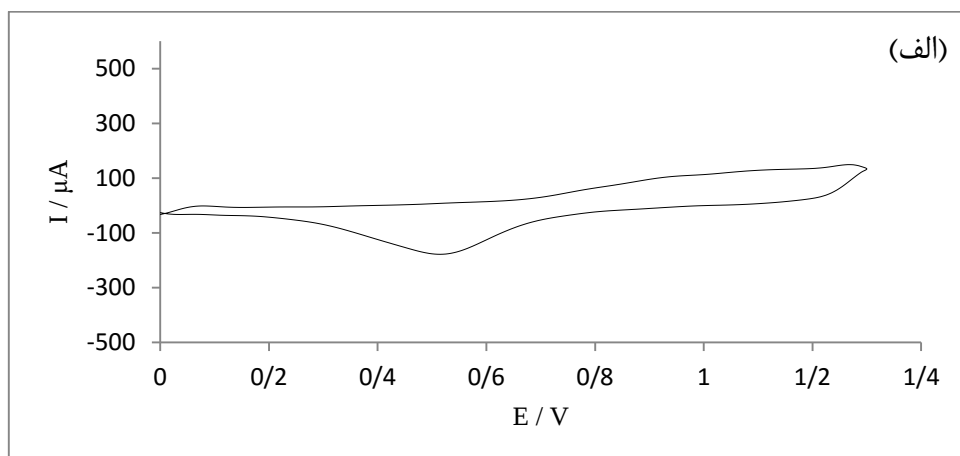
۳-۱-۱- عوامل مؤثر بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون

۳-۱-۱-۱- اثر نوع الکتروود کار

نوع الکتروود کار بر ساختار و فعالیت الکتروشیمیایی پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) تاثیر گذار است. قبل از انجام آزمایش‌ها نیاز است الکتروود کار تعیین گردد؛ به همین دلیل سه الکتروود پلاتین، طلا و کربن شیشه‌ای مورد بررسی قرار گرفتند. بدین صورت که در محلول ۵/۰ میلی مولار مونومر ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۳+ ولت با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه و ۱۵ چرخه‌ی متوالی ولتاموگرام چرخه‌ای روی سطح الکترودهای پلاتین، طلا و کربن شیشه‌ای گرفته شد. با توجه به شکل (۳-۲)، فعالیت الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری تهیه شده بر سطح الکتروود پلاتین بیشتر از فعالیت آن‌ها نسبت به دو الکتروود دیگر می‌باشد. بیشتر بودن فعالیت الکتروشیمیایی را می‌توان به برگشت‌پذیری و تقارن بهتر پیک‌های آندی و اکسیدی به ترتیب در پتانسیل‌های ۰/۷ و ۰/۵۵+ ولت پلیمرهای تهیه شده بر سطح الکتروود پلاتین و همچنین افزایش ارتفاع پیک مربوط به آن نسبت داد. همچنین باید توجه داشت که الکترودهای کار مورد استفاده در هر آزمایش الکتروشیمیایی نباید در محدوده‌ی پتانسیل اعمالی اکسید و یا به صورت شیمیایی با حلال یا گونه‌های موجود در محلول وارد واکنش شوند. بر این اساس به منظور بررسی برهمکنش الکتروود کار با حلال و الکتروولیت حامل مورد استفاده، پس از تمیز کردن الکتروودها در محلول الکتروولیت فاقد مونومر ولتاموگرام‌های چرخه‌ای بر سطح الکترودهای پلاتین، طلا و کربن شیشه‌ای گرفته شد. در شکل (۳-۳) ولتاموگرام‌های زمینه از محلول ۶/۰ مولار اسید سولفوریک در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۳+ ولت با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه بر سطح سه الکتروود پلاتین، کربن شیشه‌ای و طلا نشان داده شده است. الکترودهای طلا و کربن شیشه‌ای هیچ پیکی از خود نشان نمی‌دهند اما الکتروود پلاتین در محدوده‌ی ۰/۵+ ولت از خود پیک جریان کاتدی نشان می‌دهد که می‌توان آن را به خواص و ساختار الکتروود و همچنین جذب و واجذب اکسیژن نسبت داد [۴۷].



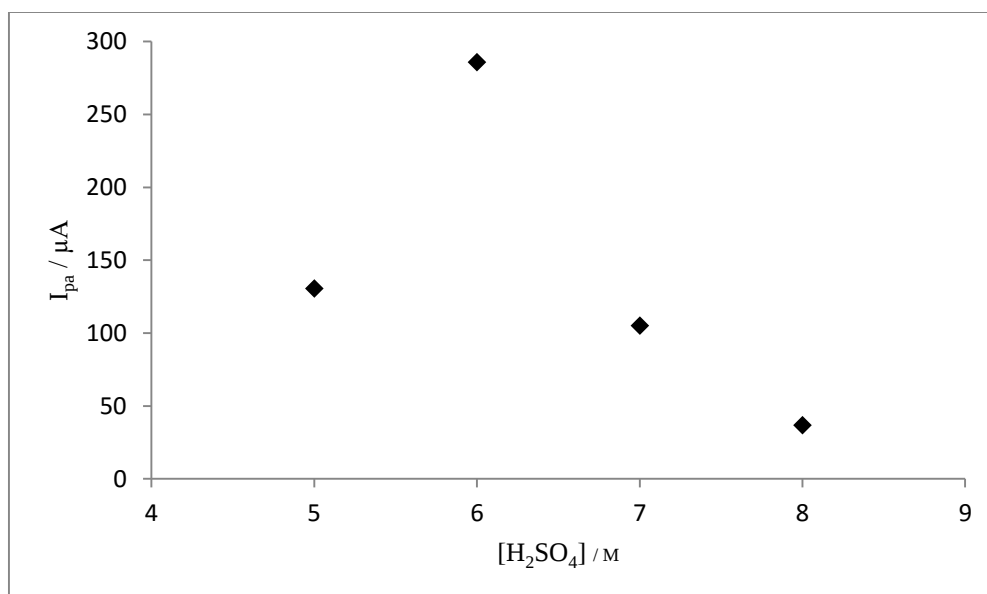
شکل (۲-۳): ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروپلیمریزاسیون AAQ در محلول ۵/۰ mM AAQ و ۶/۰ M H₂SO₄ با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s برای ۱۵ چرخه بر روی سطح الکترودهای (الف) Pt (ب) Au (ج) GC



شکل (۳-۳): ولتاموگرام محلول زمینه شامل الکترولیت H_2SO_4 با غلظت $6/0\text{ M}$ با سرعت روبش 100 mV/s بر روی سطوح الکترودهای (الف) Pt (ب) Au (ج) GC

۳-۱-۱-۲- اثر غلظت الکترولیت

همان طور که قبلاً اشاره گردید در این تحقیق از محلول اسید سولفوریک به عنوان الکترولیت حامل و تأمین کننده آنیون‌های لازم برای خنثی‌سازی بارالکتریکی در گونه‌های تقویت‌شده زنجیره‌های پلیمری پلی (۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) استفاده گردید. از اینرو، اثر غلظت الکترولیت بر جریان آندی حاصل از اکسیداسیون پلیمر مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل (۳-۴) مشاهده می‌شود متناسب با افزایش غلظت الکترولیت تا حدود ۶/۰ مولار، شدت جریان پیک آندی در پتانسیل +۰/۷ افزایش نشان می‌دهد و با افزایش بیشتر غلظت الکترولیت، جریان کاهش می‌یابد. به عبارت دیگر، فرایند بهینه رشد پلی (۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) در محدوده مشخصی از غلظت الکترولیت رخ می‌دهد و در غلظت‌های کمتر و یا بیشتر رشد پلیمر کاهش قابل ملاحظه‌ای می‌یابد. بدین ترتیب غلظت ۶/۰ مولار الکترولیت اسید سولفوریک به عنوان غلظت بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب گردید.

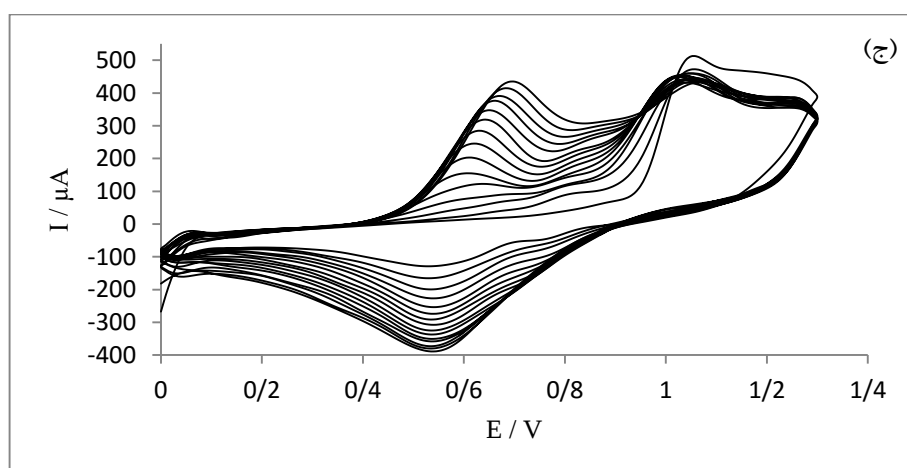
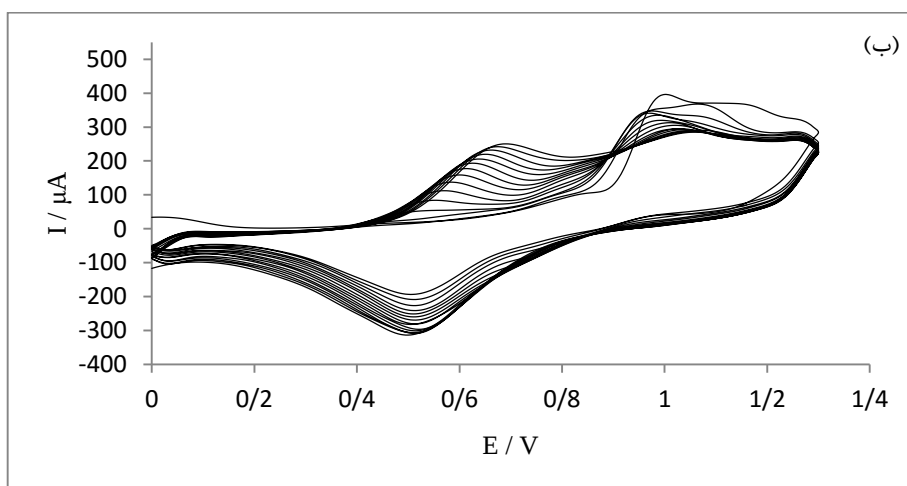
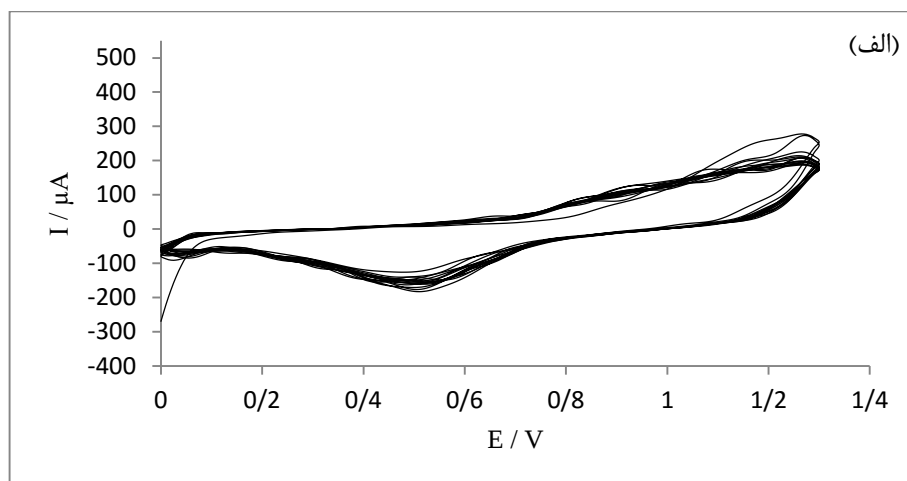


شکل (۳-۴): غلظت الکترولیت H₂SO₄ بر جریان پیک آندی الکتروپلیمریزاسیون AAQ در پتانسیل +۰/۷ بر سطح الکترود Pt با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s در چرخه‌ی پانزدهم

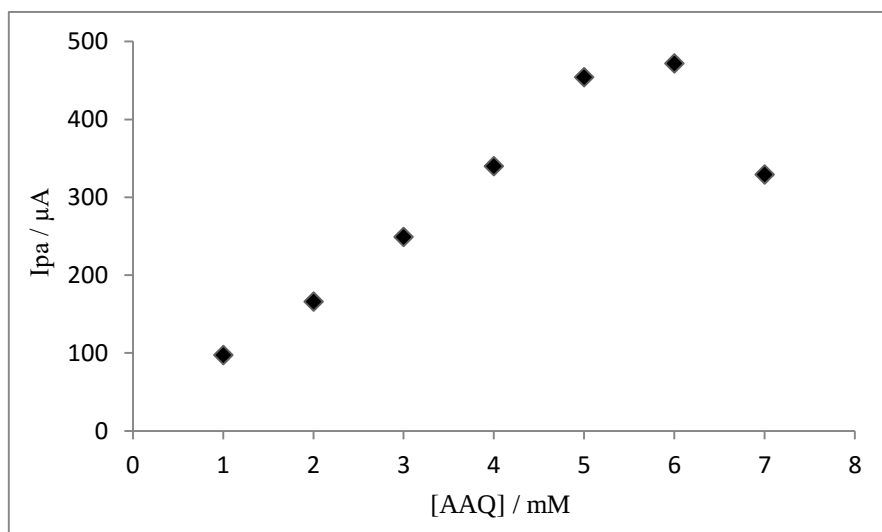
۳-۱-۱-۳- اثر غلظت مونومر

یکی از عواملی که بر ویژگی و فعالیت الکتروشیمیایی پلی(۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون) تهیه شده اثر می‌گذارد غلظت مونومر است. برای این منظور، فیلم‌های پلیمری تهیه شده در غلظت‌های مختلف مونومر مورد بررسی قرار گرفت. همان طور که در شکل‌های (۳-۵) و (۳-۶) نشان داده شده است در تهیه پلی(۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون) به روش ولتامتری چرخه‌ای پیک آندی قابل ملاحظه‌ای در پتانسیل $+0.7$ مربوط به رشد فیلم پلی(۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون) در غلظت پایین مونومر (mM) $< 1/0$ مشاهده نمی‌شود ولی در غلظت‌های بالاتر، به عنوان مثال در غلظت $4/0$ میلی مولار، علاوه بر ایجاد پیک اکسایشی قابل ملاحظه مونومر ۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون در پتانسیل $+1/1$ ولت، پیک اکسایشی پلی(۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون) که نشان دهنده‌ی تشکیل و ترسیب پلی(۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون) بر سطح الکتروود است در محدوده‌ی $+0.7$ ولت کاملاً قابل ملاحظه است. با افزایش غلظت مونومر ۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون ($> 5/0$ mM) فیلم‌های پلی(۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون) به صورت پودری شکل، دانه دانه و فاقد چسبندگی لازم بر سطح الکتروود به دست آمده و همچنین در غلظت‌های بیشتر از $5/0$ میلی مولار، مشکل انحلال مونومر به وجود می‌آید.

با ثابت بودن عوامل الکتروشیمیایی مؤثر بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون (نظیر محدوده‌ی پتانسیل، غلظت الکتروولیت و نوع الکتروود کار) غلظت $4/0$ میلی مولار از ۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون به عنوان غلظت بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب گردید زیرا فیلم‌های تهیه شده در این غلظت، علاوه بر رفتار الکتروشیمیایی مطلوب از یکنواختی و چسبندگی مناسب‌تری در سطح الکتروود برخوردار هستند.



شکل (۳-۵): ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروپلیمریزاسیون PAAQ در حلال H_2SO_4 با سرعت روبش 100 mV/s بر سطح الکتروود Pt برای ۱۵ چرخه برای غلظت‌های مختلف AAQ (الف) $1/10$ (ب) $3/10$ (ج) $5/10$ میلی مولار

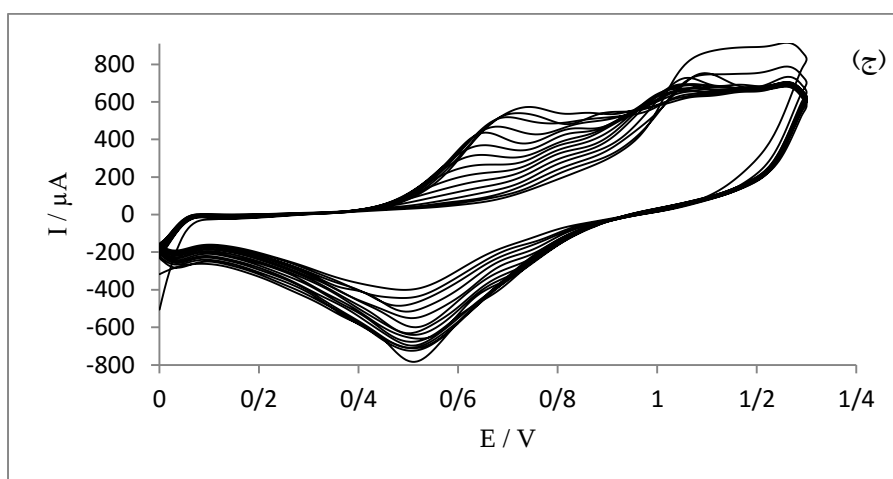
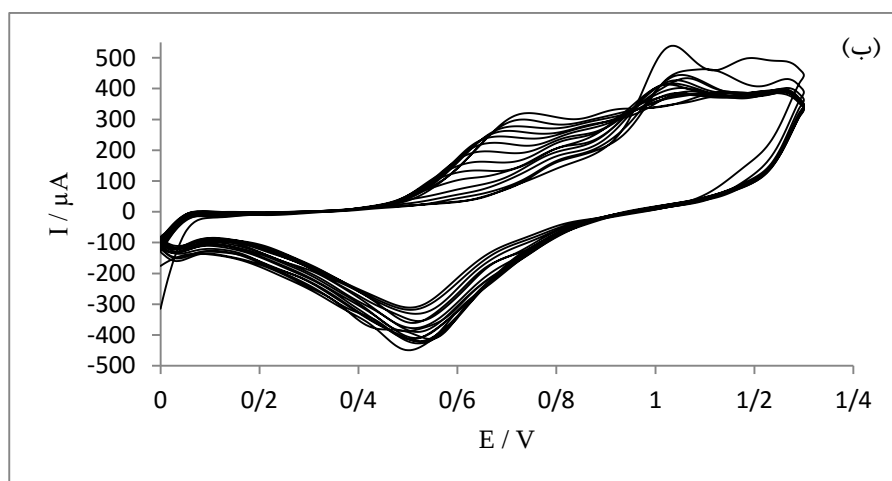
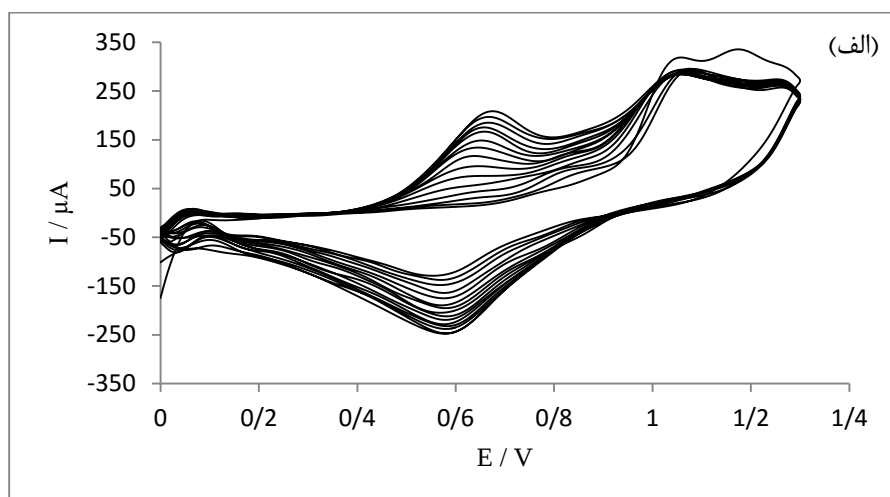


شکل (۳-۶): جریان آنودی مشاهده شده در پتانسیل ۰/۷ برای الکتروپلیمریزاسیون AAQ در محلول ۶/۰ M H₂SO₄ به روش ولتامتری چرخه‌ای با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s بر روی الکترود Pt برای چرخه پانزدهم برای غلظت‌های مختلف AAQ

۳-۱-۴- اثر سرعت روبش

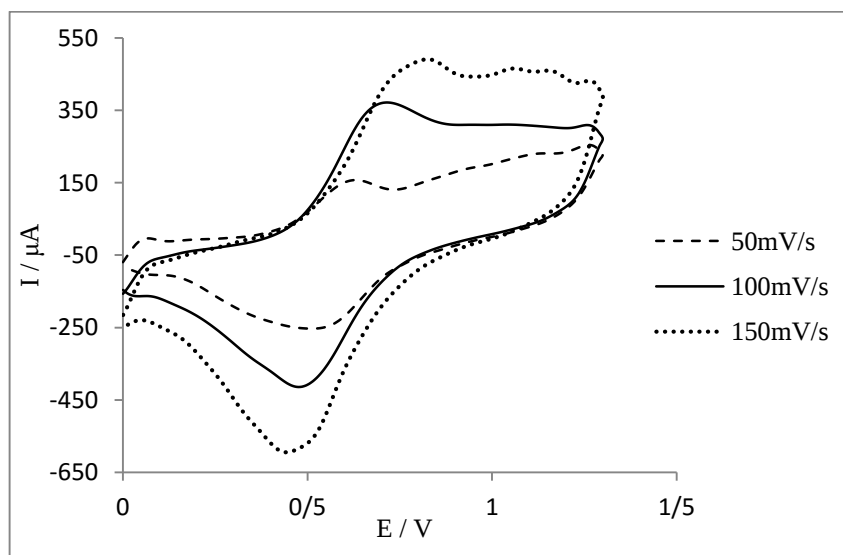
از آنجا که فرایند الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون دارای مکانیسم ECE است [۳۱]، سرعت روبش پتانسیل نقش تعیین کننده‌ای بر ساختار و فعالیت الکتروشیمیایی پلی (۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون) تهیه شده دارد. در شکل (۳-۷) ولتاموگرام‌های مربوط به الکتروپلیمریزاسیون محلول ۴/۰ میلی مولار ۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون و ۶/۰ مولار اسید سولفوریک در سطح الکترود پلاتین در سرعت‌های روبش ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه نشان داده شده است. همان طور که از شکل (۳-۷) ملاحظه می‌شود با افزایش سرعت روبش در محدوده‌ی مورد مطالعه، جریان پیک آنودی افزایش می‌یابد و پلیمر بیشتری در سطح الکترود تشکیل می‌گردد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که پلیمرهای تهیه‌ی شده با سرعت روبش کمتر دارای فعالیت الکتروشیمیایی بیشتری هستند و ولتاموگرام آن‌ها از تقارن و برگشت‌پذیری بیشتری برخوردار است. در واقع در سرعت روبش پایین، کاتیون رادیکال‌های به وجود آمده فرصت کافی برای انجام واکنش شیمیایی همراه را دارند. در نتیجه زنجیره‌های پلیمری بهتر رشد کرده و پلیمر یکنواخت‌تری به دست

می‌آید. در سرعت روبش بالا، فرصت برای واکنش رادیکال‌ها به میزان کافی وجود نداشته و فیلم پلیمری به دست آمده از نظم و یکنواختی کمتری برخوردار است. به عبارت دیگر، با اعمال سرعت روبش بیشتر، فیلم‌های پلیمری به صورت پودری و متخلخل در سطح الکتروود تشکیل می‌شوند. این فیلم‌ها به دلیل نداشتن چسبندگی لازم در سطح الکتروود به داخل محلول برگشت داده می‌شوند و با چشم قابل مشاهده می‌باشند. با توجه به نتایج به دست آمده، برای ادامه کار از سرعت ۵۰ میلی ولت بر ثانیه برای تهیه فیلم‌های پلیمری استفاده گردید.

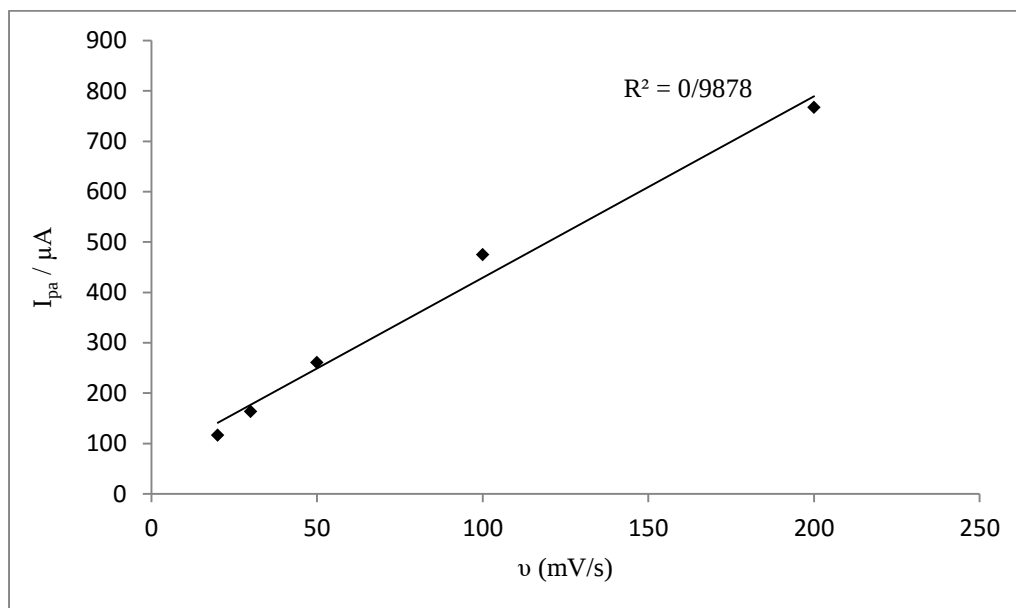


شکل (۷-۳): ولتاموگرام اثر سرعت روبش پتانسیل بر الکتروپلیمریزاسیون AAQ با غلظت ۴/۰ mM AAQ در محلول ۶/۰ M H₂SO₄ بر سطح الکترود Pt برای ۱۵ چرخه در سرعت روبش (الف) ۵۰ (ب) ۱۰۰ (ج) ۲۰۰ mV/s

پس از تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری براساس شرایط بهینه به دست آمده جهت بررسی رفتار الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری تهیه شده، ولتاموگرام‌های آن‌ها در محلول الکتrolیت فاقد مونومر با سرعت روبش‌های مختلف گرفته شد. همان طور که در شکل (۸-۳) مشاهده می‌شود یک پیک اکسایشی در پتانسیل $+0.8$ ولت و پیک کاهشی متناظر با آن در پتانسیل $+0.45$ ولت برای سرعت 150 میلی ولت بر ثانیه برای فیلم پلیمری دیده می‌شود. با افزایش سرعت روبش، شدت جریان آندی نیز افزایش می‌یابد که یک روند خطی را نشان می‌دهد. رفتار خطی بین جریان آندی و سرعت روبش پتانسیل که در شکل (۹-۳) آورده شده است نشان دهنده‌ی این موضوع می‌باشد که مکانیسم واکنش ردوکس تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری، از نوع فرایند جذب است. به عبارت دیگر، محصولات واکنش الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون، الکتروفعال بوده و بر روی سطح الکتروود پلاتین جذب می‌شوند.



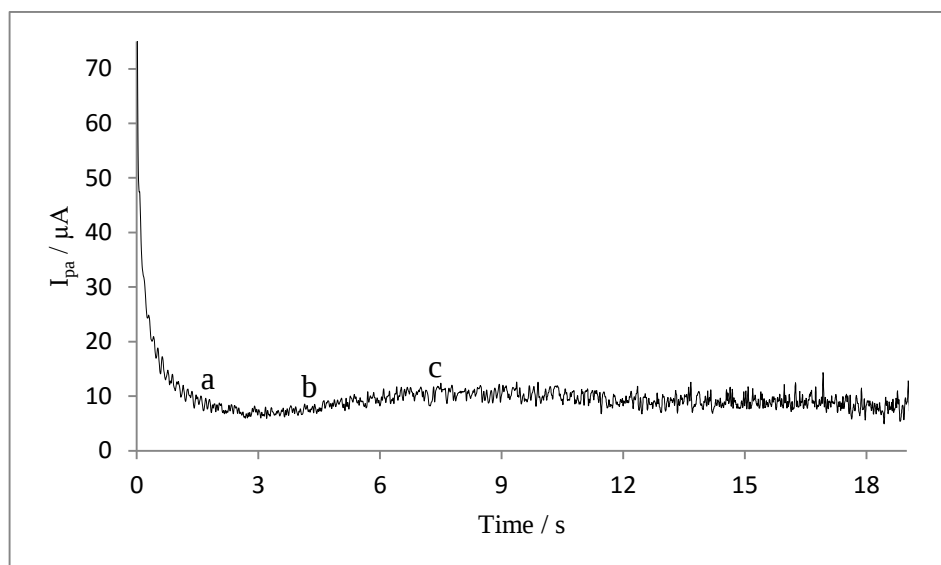
شکل (۸-۳): ولتاموگرام فیلم‌های پلیمری تهیه شده از محلول 0.04 mM AAQ و 0.06 M H_2SO_4 به روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول 0.06 M H_2SO_4 فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت 50 ، 100 و 150 mV/s



شکل (۳-۹): تغییرات I_{pa} پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در محدوده پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۳ ولت در برابر سرعت روبش‌های مختلف پتانسیل در محلول ۰/۰۶ M H_2SO_4 فاقد مونومر

۳-۲- تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری به روش پتانسیل ثابت

یکی دیگر از روش‌های الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون روش پتانسیل ثابت است. در این روش نیز عوامل موثر بر الکتروپلیمریزاسیون مورد بررسی قرار گرفت. نکته قابل توجه این است که شرایط بهینه همان شرایطی است که به روش ولتامتری چرخه‌ای به دست آمد. عوامل تأثیر گذار و مهم در ترسیب الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری در روش پتانسیل ثابت، میزان پتانسیل اعمالی و مدت زمان اعمال پتانسیل می‌باشد زیرا ساختار و خصوصیات فیلم‌های پلیمری به آن‌ها بستگی دارد. به دلیل این که ضخامت فیلم‌های پلیمری به میزان بار عبوری بستگی دارد به منظور به دست آوردن پتانسیل بهینه برای الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون، آزمایش‌های کولن سنجی انجام گرفت. شکل (۳-۱۰) کروماتوگرام رشد فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) را در محلول ۰/۰۴ میلی مولار ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون و ۰/۰۶ مولار اسید سولفوریک بر سطح الکتروکد پلاتین در پتانسیل ۰/۹۵ ولت در مدت ۲۰ ثانیه نشان می‌دهد.

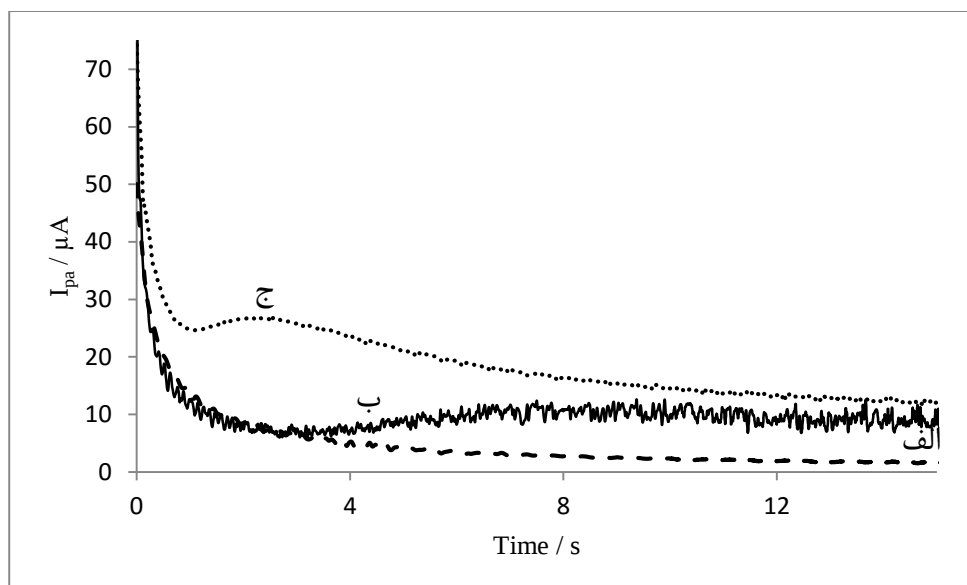


شکل (۱۰-۳): کروئوآمپروگرام رشد PAAQ در محلول ۴/۰ mM AAQ و ۶/۰ M H₂SO₄ با پتانسیل ۰/۹۵ V به مدت ۲۰ ثانیه بر سطح الکتروود پلاتین

همان طور که در شکل (۱۰-۳) مشاهده می‌شود روند رشد فیلم پلیمری دارای سه مرحله‌ی مشخص می‌باشد. مرحله‌ی a که فرایند هسته‌زایی غالب بوده و مراکز فعال برای رشد زنجیره‌ی پلیمری قابل دسترس می‌باشد، مرحله‌ی b که گسترش مراکز هسته‌زایی و رشد فیلم را شامل می‌شود و مرحله‌ی c که رشد پلیمر با سرعت یکنواخت ادامه می‌یابد [۳۲].

در شکل (۱۱-۳) کروئوآمپروگرام‌های مربوط به رشد فیلم‌های پلیمری در محلول ۴/۰ میلی مولار ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون در پتانسیل‌های مختلف نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش پتانسیل، سرعت پلیمریزاسیون افزایش می‌یابد و به دنبال آن شیب منحنی بیشتر می‌شود. با ادامه روند افزایشی در پتانسیل اعمال شده تا جریان حدی، جریان افزایش یافته و پس از آن کاهش قابل توجهی در میزان جریان آندی مشاهده می‌شود. این کاهش را می‌توان به کاهش فعالیت الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری و پلاریزاسیون غلظتی ربط داد. به طور کلی می‌توان بیان کرد که در پتانسیل‌های پایین‌تر از پتانسیل لازم برای اکسید کردن مونومر ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون یعنی ۰/۹۰ ولت، پلیمری تشکیل نمی‌شود و در پتانسیل‌های بالاتر از ۱/۰ ولت نیز فعالیت

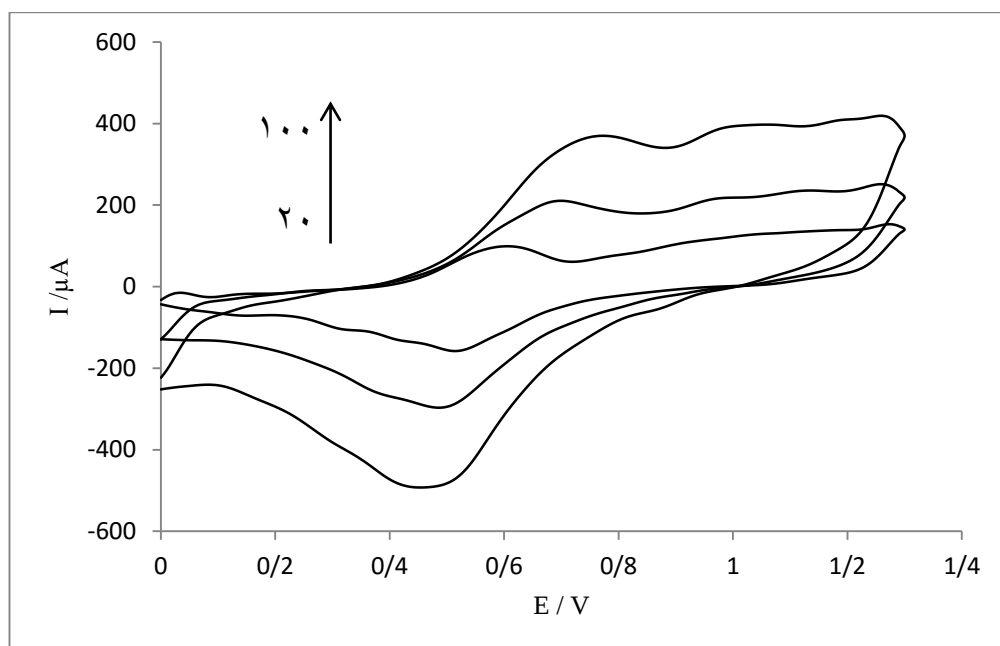
الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری کاهش یافته و ساختار پودری مانند پیدا می‌کنند. با توجه به نتایج به دست آمده، پتانسیل ۰/۹۵ ولت به عنوان پتانسیل بهینه برای ادامهی آزمایش‌ها انتخاب گردید.



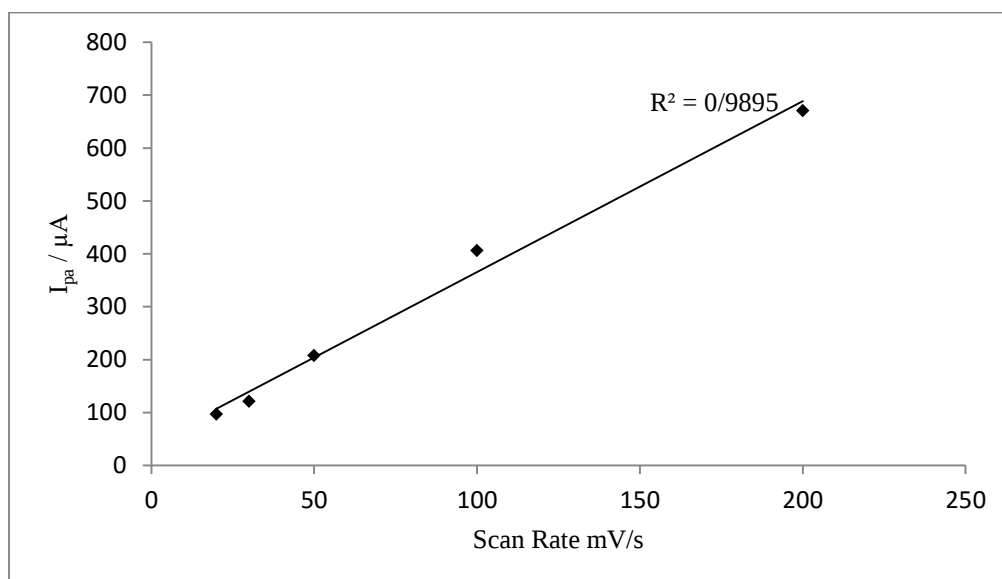
شکل (۱۱-۳): کروئوآمپروگرام رشد PAAQ در محلول ۴/۰ mM AAQ و ۶/۰ M H₂SO₄ بر سطح الکتروود پلاتین در مدت ۲۰ ثانیه در پتانسیل‌های مختلف (الف) ۰/۹۰ (ب) ۰/۹۵ (ج) ۱/۰ ولت

پس از تهیهی فیلم پلیمری از محلول ۴/۰ میلی مولار ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون و محلول ۶/۰ مولار اسید سولفوریک در پتانسیل ۰/۹۵ ولت، از آن در محلول ۶/۰ مولار اسید سولفوریک فاقد مونومر با سرعت‌های مختلف ولتاموگرام چرخه‌ای در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۳+ ولت گرفته شد. همان طور که در شکل (۱۲-۳) مشاهده می‌شود با افزایش سرعت روبش پتانسیل، شدت جریان پیک آندی افزایش می‌یابد. با مشاهده‌ی شکل (۱۳-۳) می‌توان بیان کرد که یک رابطه‌ی خطی بین سرعت روبش پتانسیل و میزان جریان آندی وجود دارد بدین معنی که افزایش سرعت روبش پتانسیل، میزان اکسیداسیون فیلم‌های پلیمری را نسبت به سرعت پایین افزایش می‌دهد. این رفتار الکتروشیمیایی مناسب به دلیل آرایش و جهت‌گیری بیشتر زنجیره‌های پلیمری است. فیلم‌های پلیمری تهیه شده با

روش پتانسیل ثابت نیز دارای چسبندگی و پایداری هستند. اما با توجه به مشاهدات چشمی فیلم‌های پلیمری پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای از کیفیت بهتری برخوردار بوده و این روش، روش مناسب‌تری برای تهیه فیلم‌های پلیمری پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) می‌باشد.



شکل (۳-۱۲): ولتاموگرام چرخه‌ای فیلم‌های پلیمری PAAQ تهیه شده به روش پتانسیل ثابت در پتانسیل V در ۹۵/۰ در محلول $6/0 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت (۱۰۰، ۵۰، ۲۰)

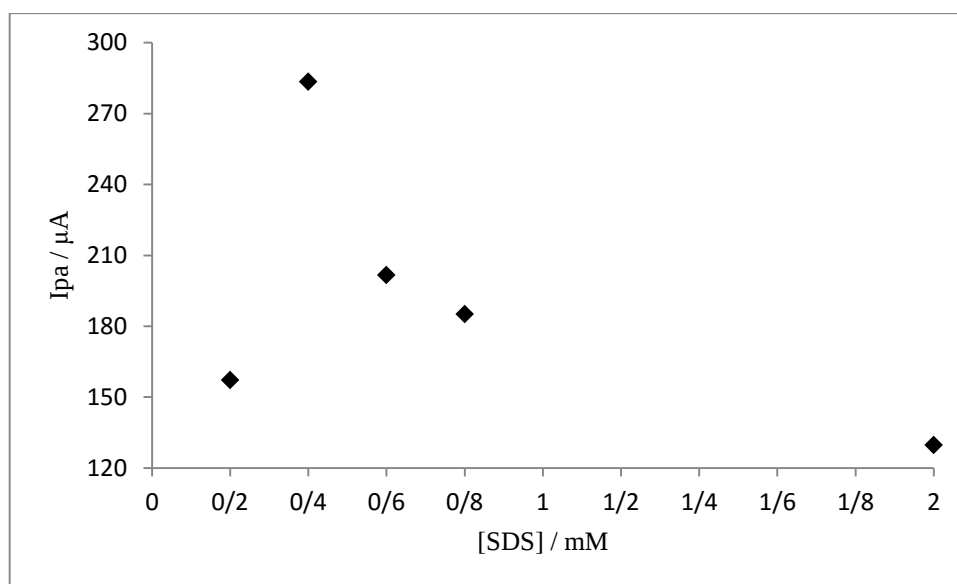


شکل (۳-۱۳): منحنی تغییرات جریان I_{pa} در پتانسیل $+0.7$ ولت در برابر سرعت روبش برای فیلم تهیه شده به روش پتانسیل ثابت با پتانسیل 0.95 V از محلول 4.0 mM AAQ و 6.0 M H_2SO_4 بر سطح الکتروود پلاتین

۳-۳- تهیه‌ی فیلم‌های پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) در حضور SDS

۳-۳-۱- روش ولتامتری چرخه‌ای

پس از به دست آوردن شرایط بهینه برای تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) به دو روش ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت، اثر ماده‌ی افزودنی SDS بر پلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون مورد بررسی قرار گرفت. میزان غلظت SDS بر پلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون تأثیر بسزایی دارد؛ بنابراین برای به دست آوردن غلظت بهینه SDS محلول‌هایی با غلظت‌های مختلف SDS با اسید سولفوریک 6.0 مولار و غلظت ثابت 4.0 میلی مولار ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون ساخته و به روش ولتامتری چرخه‌ای در محدوده 0.0 تا $+1.3$ ولت با سرعت 50 میلی ولت بر ثانیه از آن‌ها ولتاموگرام گرفته شد. با توجه به شکل (۳-۱۴) بیشترین جریان مربوط به غلظت 0.4 میلی مولار SDS می‌باشد و این غلظت به عنوان غلظت بهینه برای سایر آزمایش‌ها در نظر گرفته شد.



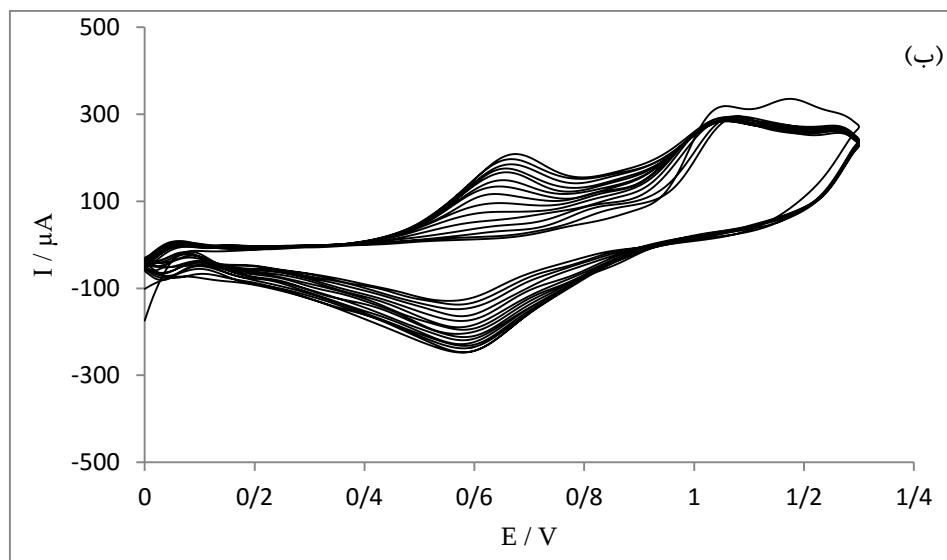
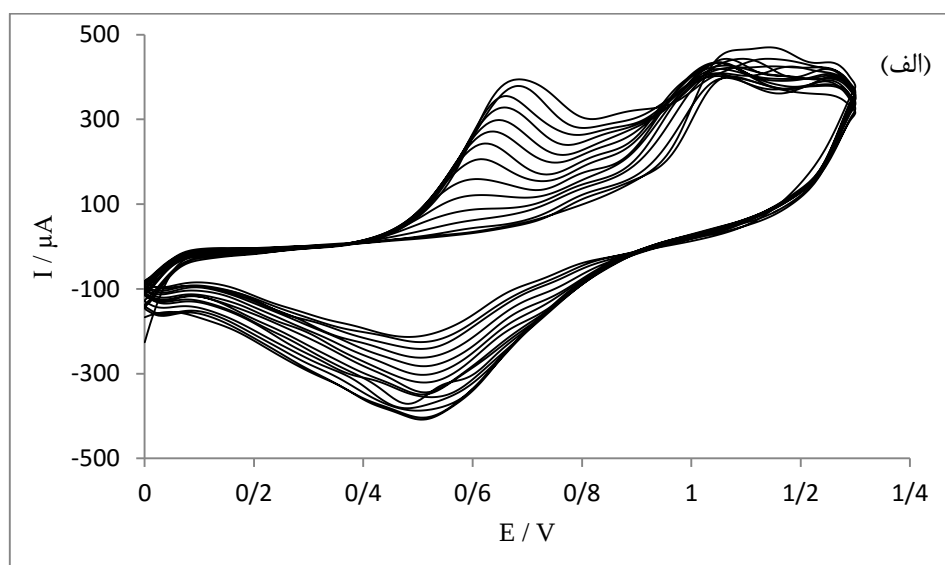
شکل (۳-۱۴): منحنی تغییرات جریان I_{pa} در محدوده پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۳+ ولت در محلول ۴/۰ mM AAQ با غلظت‌های مختلف SDS

۳-۱-۳-۱-۱- مقایسه روش‌های الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون در

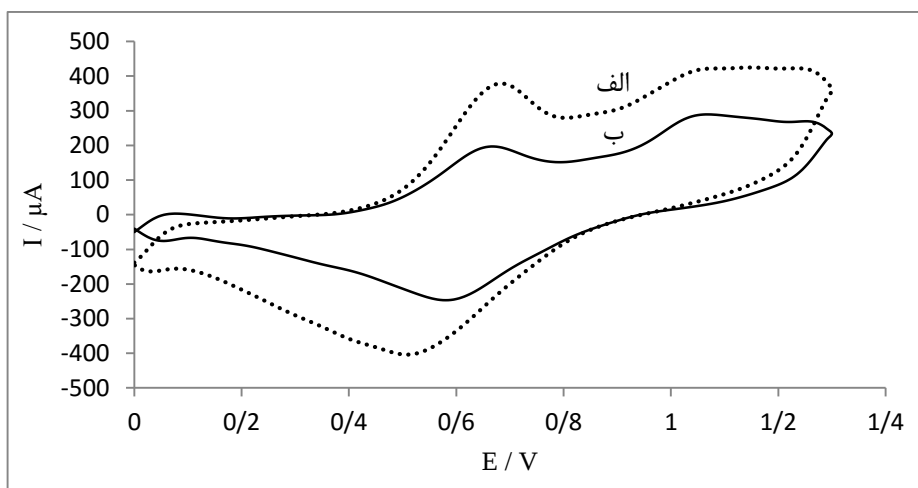
حضور و عدم حضور SDS

نتایج به دست آمده از آزمایش‌ها نشان می‌دهد که الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون در حضور SDS با سرعت بیشتری انجام می‌شود و فعالیت الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری و ساختار آن‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. ولتاموگرام رشد پلی (۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) در حضور و عدم حضور SDS از محلول ۴ میلی مولار ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون در محیط اسیدی بر سطح الکتروپلاتین با سرعت روبش ۵۰ mV/s در شکل (۳-۱۵) نشان داده شده است. برای مقایسه‌ی آسان‌تر دو ولتاموگرام حاصل از رشد فیلم‌های پلیمری پلی (۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) در حضور و عدم حضور SDS، در شکل (۳-۱۶) چرخه‌ی چهاردهم ولتاموگرام‌های دو فیلم پلیمری آورده شده است. همان‌طور که در شکل‌های (۳-۱۵) و (۳-۱۶) دیده می‌شود افزایش جریان پیک آندی فیلم‌های پلیمری پلی (۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) در حضور SDS بیانگر افزایش فعالیت

الکتروشیمیایی این فیلم‌ها در مقایسه با فیلم‌های پلیمری تهیه شده در عدم حضور SDS می‌باشد که این افزایش جریان را می‌توان به سهولت جذب مونومر ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون بر سطح الکترود پلاتین نسبت داد [۴۸].

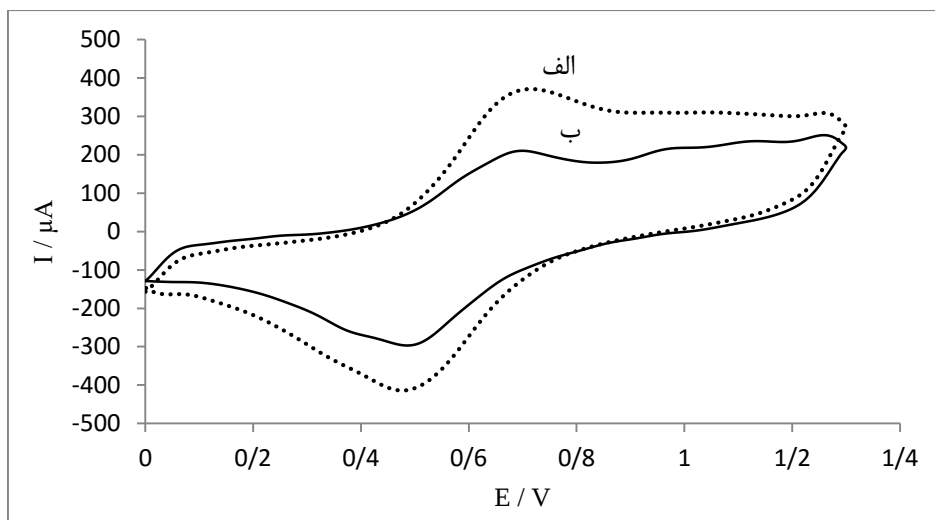


شکل (۳-۱۵): ولتاموگرام رشد PAAQ در محلول ۰/۴ mM AAQ و ۰/۶ M H₂SO₄ (الف) در حضور (ب) عدم حضور ۰/۴ میلی مولار SDS

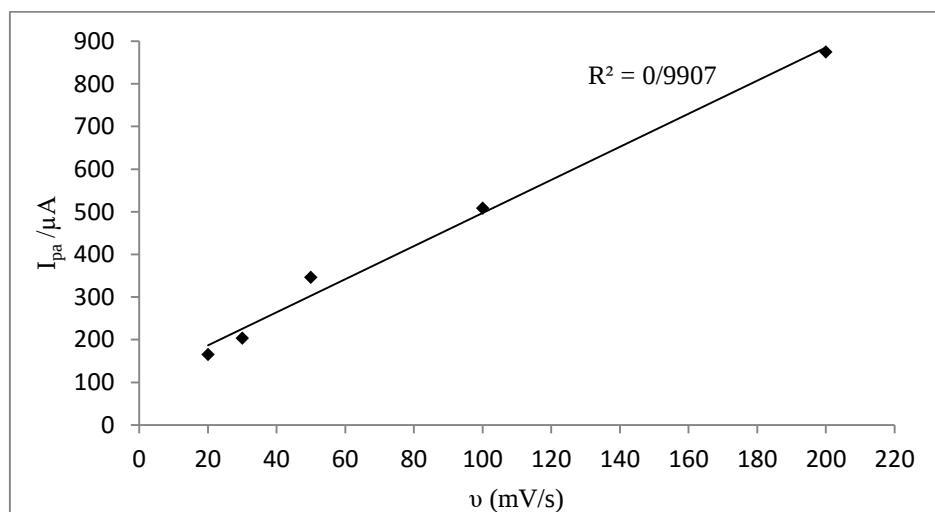


شکل (۳-۱۶): مقایسه ولتاموگرام‌های چرخه‌ای چهاردهم فیلم‌های پلیمری تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای (الف) در حضور (ب) در عدم حضور ۰/۴ میلی مولار SDS

بعد از تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور و عدم حضور SDS، ولتاموگرام چرخه‌ای از آن‌ها در محلول اسید سولفوریک فاقد مونومر گرفته شد. همان طور که در شکل (۳-۱۷) دیده می‌شود افزایش جریان پیک آندی و کاتدی فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS در مقایسه با فیلم‌های پلیمری تهیه شده در عدم حضور SDS نشان می‌دهد که فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS الکتروفعال‌تر هستند. نتایج به دست آمده از شکل (۳-۱۷)، ولتاموگرام‌های حاصل از رشد فیلم‌های پلیمری در شکل (۳-۱۵) را تأیید می‌کنند. همچنین برای تأیید این که مکانیسم ردوکس فیلم‌های پلیمری پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) تحت کنترل فرایند جذب است تغییرات جریان پیک آندی فیلم‌های پلیمری پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) تهیه شده در حضور SDS برحسب سرعت روبش پتانسیل رسم گردید. نتایج به دست آمده از شکل (۳-۱۸) بیان می‌کند که یک رابطه‌ی خطی بین جریان آندی و سرعت روبش وجود دارد. این نتیجه همان نتیجه‌ای است که برای فیلم‌های پلیمری تهیه شده در عدم حضور SDS به دست آمد. این رابطه‌ی خطی برای فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS نسبت به عدم حضور SDS بیشتر بوده که نشان از فعالیت الکتروشیمیایی بیشتر فیلم‌های پلیمری دارد.



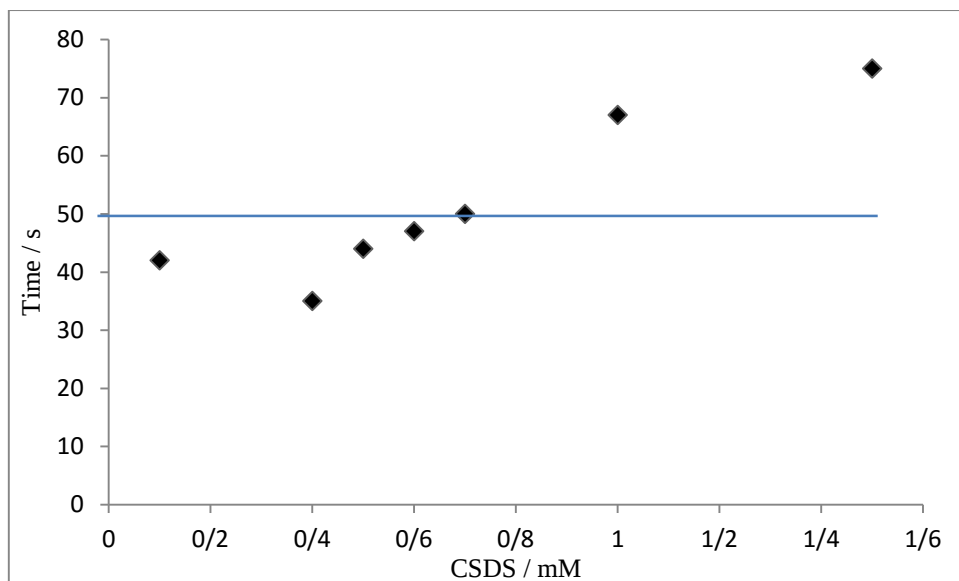
شکل (۳-۱۷): ولتاموگرام فیلم‌های پلیمری تهیه شده از محلول ۴/۰ mM AAQ و ۶/۰ M H_2SO_4 به روش ولتامتری چرخه‌ای طی ۱۵ چرخه در (الف) حضور (ب) عدم حضور SDS در محلول فاقد مونومر



شکل (۳-۱۸): منحنی تغییرات I_{pa} بر حسب سرعت روبش در الکترولیت فاقد مونومر در پتانسیل +۰/۷ ولت برای فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS به روش ولتامتری چرخه‌ای بر سطح الکتروود پلاتین

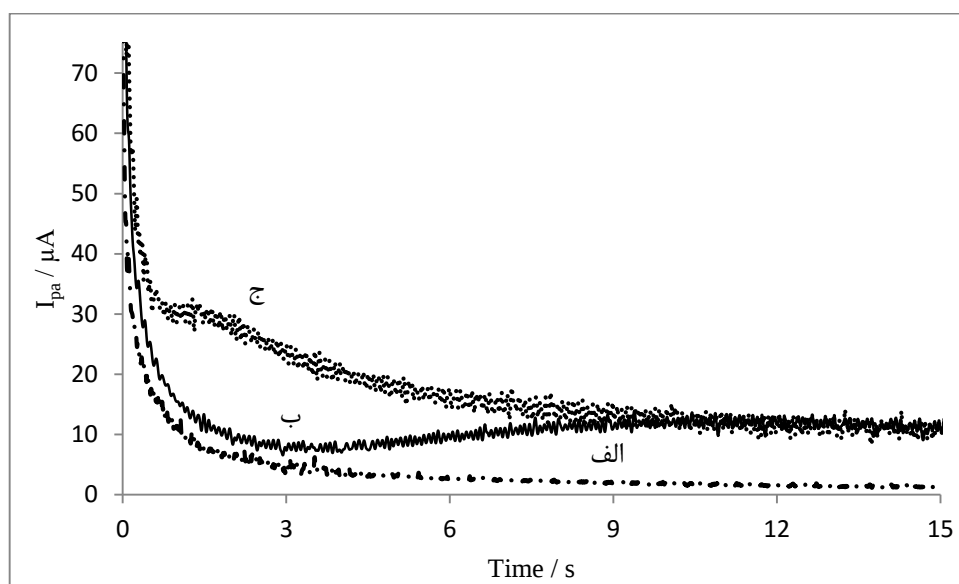
۳-۲-۳- روش پتانسیل ثابت

همان طور که قبلاً بیان شد غلظت SDS بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون تاثیر گذار است؛ بنابراین نیاز است به روش پتانسیل ثابت نیز اثر تغییرات غلظت SDS در الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون بررسی شود. نتایج نشان می‌دهند که زمان لازم برای رسیدن به مقدار بار یکسان در حضور غلظت‌های متفاوت از SDS برابر نیست. همان طور که در شکل (۳-۱۹) ملاحظه می‌شود کمترین زمان برای رسیدن به باری به میزان ۵۰۰ میکرو کولن، در غلظت ۰/۴ میلی مولار SDS می‌باشد. در غلظت‌های بالاتر از ۱ میلی مولار محیط واکنش به سمت دو فازی شدن پیش می‌رود و ویسکوزیته‌ی محیط واکنش افزایش می‌یابد. زمان لازم برای رسیدن به این مقدار بار در محیط فاقد SDS ۵۰ ثانیه است که با خط افقی نشان داده شده است، بنابراین تفاوت در میزان SDS اثر قابل ملاحظه‌ای در سینتیک واکنش الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون دارد. با توجه به داده‌های به دست آمده، غلظت بهینه برای ادامه آزمایش‌ها همان غلظت بهینه‌ی به دست آمده در روش ولتامتری چرخه‌ای می‌باشد و فیلم‌های پلیمری براساس غلظت ۰/۴ میلی مولار SDS تهیه شدند.



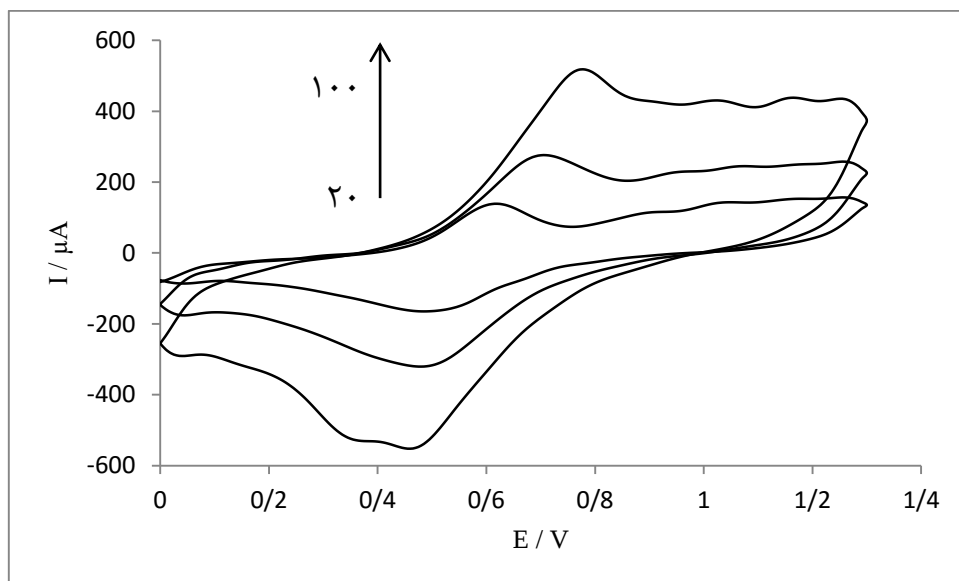
شکل (۳-۱۹): زمان لازم برای رسیدن واکنش پلیمریزاسیون به میزان $500 \mu\text{C}$ بار الکتریکی به روش پتانسیل ثابت در حضور غلظت‌های مختلف SDS (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷، ۱/۰ و ۱/۵ میلی مولار) خط ممتد نشان دهنده زمان رسیدن به این میزان بار در غیاب SDS می‌باشد

پس از به دست آوردن غلظت بهینه SDS، فیلم‌های پلیمری در حضور SDS به همان روشی که در بخش (۳-۲-۲) برای تهیه فیلم‌های پلیمری در عدم حضور SDS بیان شد تهیه گردید. شکل (۳-۲۰) کروماتوگرام‌های مربوط به رشد پلیمر را در محلول ۴/۰ میلی مولار ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون و ۰/۴ میلی مولار SDS در محیط اسیدی ۶/۰ مولار اسید سولفوریک در پتانسیل‌های مختلف نشان می‌دهد. با توجه به نتایج حاصل از شکل (۳-۲۰) می‌توان بیان کرد که SDS روی میزان جریان آندی تأثیر گذار است به این معنی که SDS می‌تواند سرعت پلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون را افزایش دهد.



شکل (۳-۲۰): رشد PAAQ در محلول ۴/۰ mM AAQ و ۰/۴ mM SDS و ۶/۰ mM H₂SO₄ بر سطح الکتروود پلاتین در پتانسیل‌های مختلف (الف) ۰/۹۰، (ب) ۰/۹۵ و (ج) ۱/۰ ولت

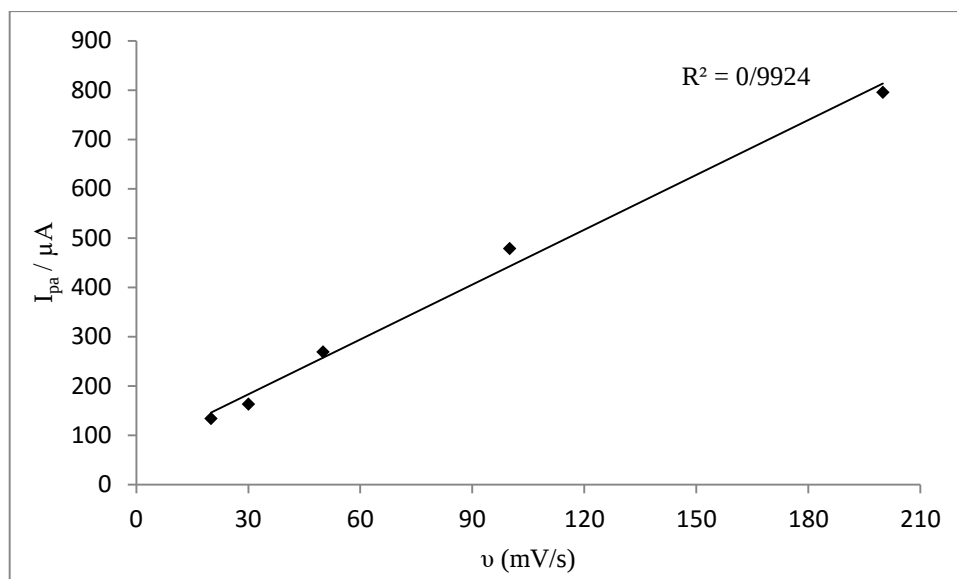
مانند مراحل قبلی، برای بررسی فعالیت الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری تهیه شده به روش پتانسیل ثابت، ولتاموگرام چرخه‌ای آن‌ها در محلول الکتrolیت فاقد مونومر گرفته شد. همانند تهیه‌ی پلیمر به روش ولتامتری چرخه‌ای فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS به روش پتانسیل ثابت نیز دارای فعالیت الکتروشیمیایی بیشتری نسبت به فیلم‌های پلیمری تهیه شده در عدم حضور SDS می‌باشد. با مقایسه بین شکل‌های (۳-۱۳) و (۳-۲۲) و همچنین با توجه به اطلاعات جدول (۳-۱) می‌توان بیان کرد که ارتباط خطی بین جریان آندی و سرعت روبش در فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS بیشتر از فیلم‌های پلیمری تهیه شده در عدم حضور SDS می‌باشد.



شکل (۳-۲۱): ولتاموگرام چرخه‌ای فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS به روش پتانسیل ثابت در پتانسیل ۰/۹۵ ولت در محلول الکترولیت فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت (۲۰، ۵۰، ۱۰۰)

جدول (۳-۱): مقادیر I_{pa} فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور و عدم حضور SDS به روش پتانسیل ثابت (۰/۹۵ ولت) در سرعت‌های روبش متفاوت در محلول ۶/۰ مولار اسید سولفوریک

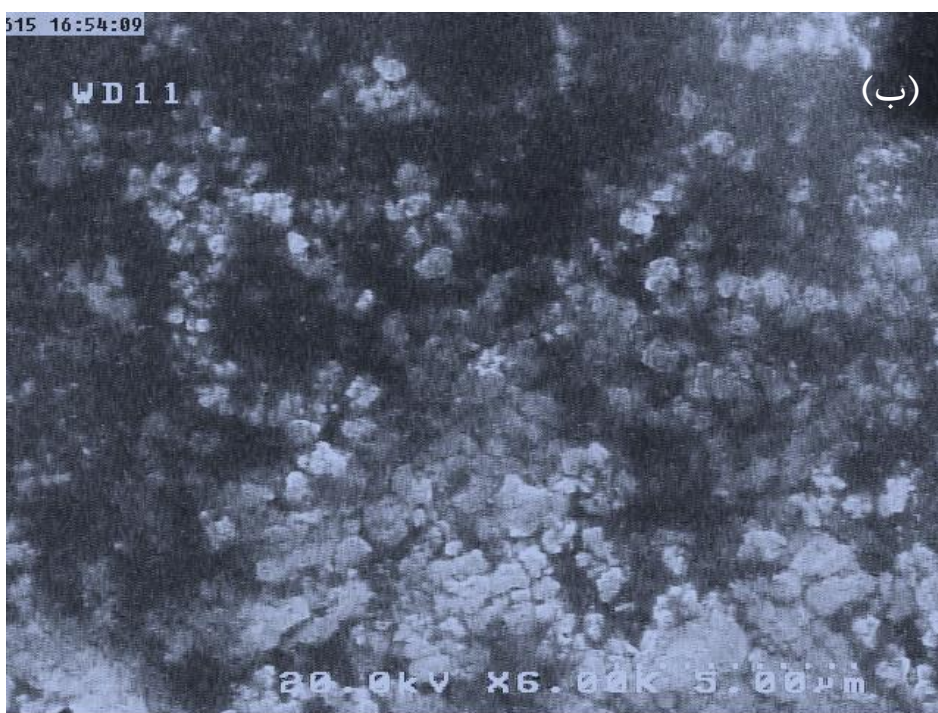
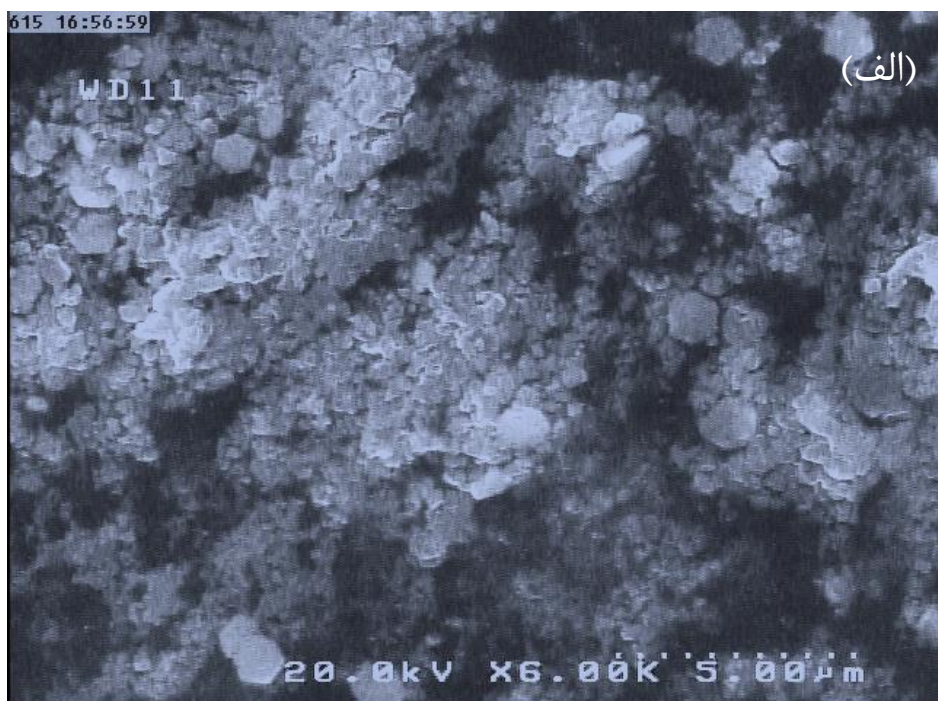
سرعت روبش (mV/s)	I_{pa} (μA) فیلم‌های پلیمری تهیه شده در محلول فاقد SDS	I_{pa} (μA) فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS
۲۰	۹۷	۱۳۴
۳۰	۱۲۱	۱۶۴
۵۰	۲۰۸	۲۷۰
۱۰۰	۴۰۶	۴۷۹
۲۰۰	۶۷۱	۷۹۶



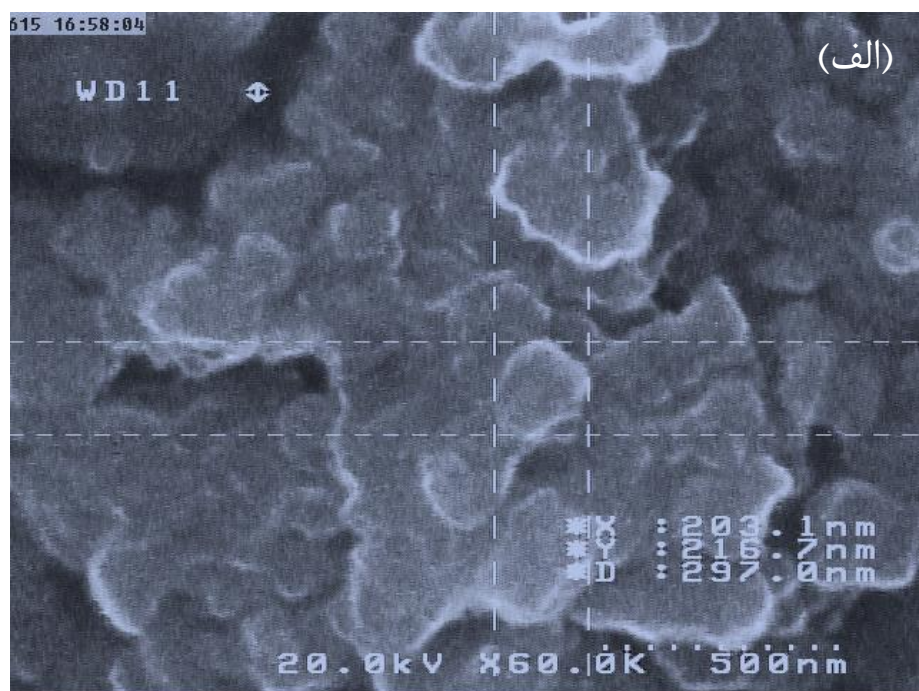
شکل (۳-۲۲): تغییرات I_{pa} فیلم‌های پلیمری تهیه شده به روش پتانسیل ثابت در برابر سرعت روبش مختلف در الکترولیت فاقد مونومر

۳-۴- شکل شناسی فیلم‌های پلیمری پلی (۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون)

به منظور مطالعه‌ی ریز ساختار فیلم‌های پلیمری، پس از تهیه‌ی فیلم‌ها از محلول ۴/۰ میلی مولار ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون به روش ولتامتری چرخه‌ای در محدوده‌ی پتانسیلی ۰/۰ تا ۱/۳+ ولت با تعداد ۱۵ چرخه در سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در محیط‌های فاقد SDS و حاوی SDS از آن‌ها تصاویر SEM تهیه گردید. چنانچه در شکل (۳-۲۳) و (۳-۲۴) مشاهده می‌شود با اضافه نمودن ماده‌ی افزودنی SDS در هنگام تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری اندازه‌ی ذرات کاهش یافته، سطح ویژه‌ی ذرات و همچنین نفوذپذیری افزایش یافته است. این نفوذپذیری را می‌توان به منافذ موجود در سطح فیلم‌های پلیمری نسبت داد زیرا این منافذ احتمالاً محل تبادل یون‌های تقویت کننده‌ی الکترولیت می‌باشند لذا با افزایش سهولت در تبادل یون‌ها می‌توان فعالیت الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری را افزایش داد.



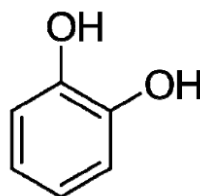
شکل (۳-۲۳): تصاویر SEM فیلم‌های پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای از محلول AAQ ۴/۰ mM در محدوده پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۳+ ولت با تعداد ۱۵ چرخه در سرعت روبش ۵۰ mV/s در محیط (الف) فاقد SDS، (ب) حاوی SDS



شکل (۳-۲۴): بزرگنمایی تصاویر SEM پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای از محلول ۴/۰ mM AAQ در ۶/۰ M H₂SO₄ (الف) فاقد SDS، (ب) حاوی SDS

۳-۵- بررسی اکسایش الکتروشیمیایی کتکول با الکتروود اصلاح شده

کتکول یک ترکیب پلی فنولی^۱ است. این ماده‌ی جامد، بی‌رنگ و دارای بوی ضعیف فنول است و به مقدار کم در مواد زیادی مانند چای، سبزیجات، میوه، تنباکو و داروهای سنتی وجود دارد [۴۹]. در شکل زیر ساختار کتکول مشاهده می‌شود. این ترکیب دارای نام‌هایی چون پیروکتکول^۲، ۲-بنزی دی ال^۳، ۲-هیدروکسی فنول^۴ و ۱،۲-دی هیدروکسی بنزن^۵ می‌باشد. این ماده در صنایع دارویی به عنوان ضد اکسیدان و ضد ویروس کاربرد دارد. همچنین از این ماده در رنگرزی، آفت‌کش‌ها، عطر و لوازم آرایشی نیز مورد استفاده می‌شود [۵۰]. با توجه به این که کتکول می‌تواند از طریق پوست و اسانتشاق جذب شود و باعث تحریک و واکنش‌های آلرژیک گردد [۵۱]، لذا برای مصارف صنعتی باید مسائل ایمنی را در نظر گرفت. به همین دلیل برای شناسایی مقادیر کم آن نیاز به حسگرهایی با حساسیت بالا می‌باشد.



ساختار کتکول

در این پایان نامه امکان استفاده از الکتروود اصلاح شده به کمک فیلم‌های پلیمری پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) و SDS، به عنوان یک حسگر برای اندازه‌گیری کتکول بررسی شد. به این صورت که بعد از تهیه‌ی فیلم پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) در حضور SDS و پس از پایدار کردن

¹ Polyphenolic

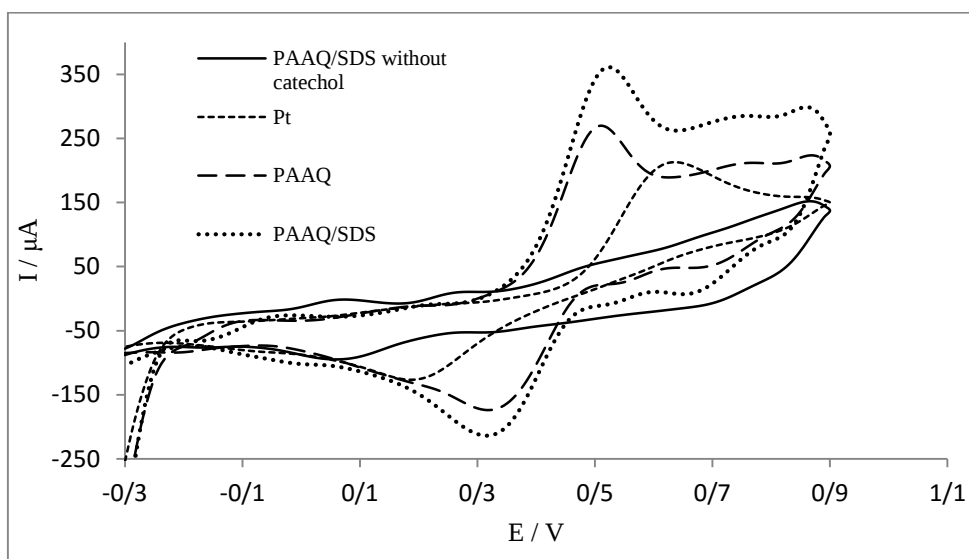
² Pyrocatechol

³ 1,2-benzenediol

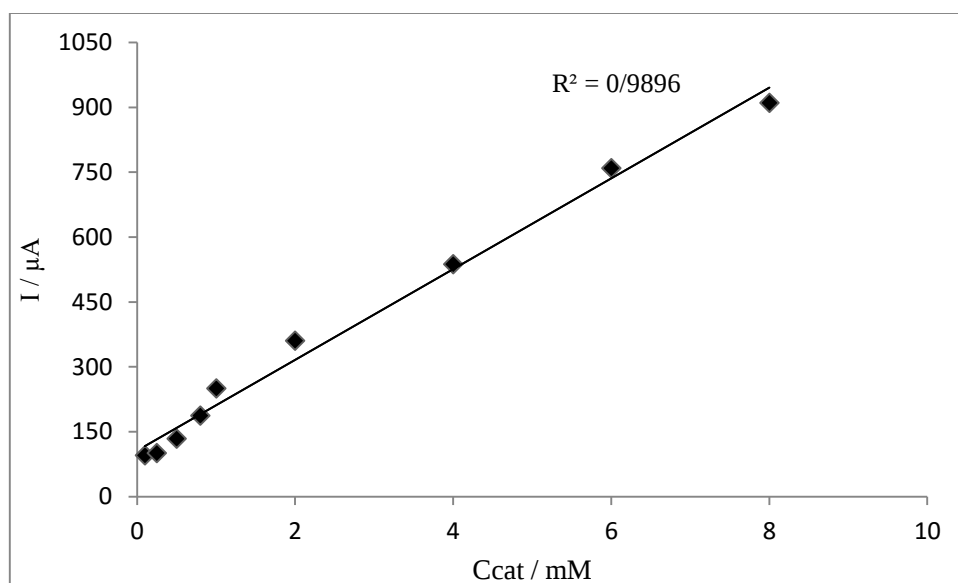
⁴ 2-hydroxyphenol

⁵ 1,2-dihydroxybenzene

الکتروود اصلاح شده با محلول ۶/۰ مولار اسید سولفوریک، این الکتروود در محلول فسفاتی (pH=۲) با غلظت ۲/۰ میلی مولار از کتکول قرار داده شد و اکسایش کتکول در سطح الکتروود اصلاح شده به روش ولتامتری چرخه‌ای و با اعمال پتانسیل در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۳- تا ۰/۹+ ولت با سرعت روبش ۵۰ mV/s بررسی گردید. شکل (۳-۲۵) اکسایش الکتروشیمیایی ۲/۰ میلی مولار کتکول را در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۳- تا ۰/۹+ ولت با سرعت روبش ۵۰ mV/s روی سه الکتروود پلاتین برهنه، الکتروود اصلاح شده با پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) و الکتروود اصلاح شده با پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون)/SDS نشان می‌دهد. همان طور که در شکل مشاهده می‌شود بیشترین جریان آندی مربوط به الکتروود پلاتین اصلاح شده با پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون)/SDS است؛ به عبارت دیگر الکتروود فوق حساسیت بیشتری در اندازه‌گیری کتکول نسبت به دو الکتروود پلاتین و پلاتین اصلاح شده با پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) نشان می‌دهد. جابجایی پتانسیل اکسایش کتکول به سمت پتانسیل کمتر نشان دهنده‌ی نقش کاتالیزوری الکتروود اصلاح شده در اکسایش کتکول نسبت به الکتروود پلاتین تنها است. در ادامه با افزایش غلظت کتکول مشاهده شد که میزان جریان پیک آندی نیز افزایش می‌یابد. این افزایش جریان نشان دهنده‌ی یک رابطه‌ی خطی بین شدت جریان آندی و غلظت کتکول می‌باشد. با استفاده از این رابطه‌ی خطی می‌توان غلظت‌های نامشخص کتکول را تعیین نمود. شکل (۳-۲۶) منحنی کالیبراسیون کتکول در محدوده‌ی غلظتی ۰/۱ تا ۸/۰ میلی مولار کتکول را نشان می‌دهد.



شکل (۳-۲۵): ولتاموگرام اکسایش الکتروشیمیایی ۲/۰ mM کتکول در محلول فسفاتنی (pH=۲) روی الکترودهای PAAQ/SDS و PAAQ, Pt در محدوده پتانسیل -۰/۳ تا ۰/۹ V با سرعت روبش ۵۰ mV/s



شکل (۳-۲۶): منحنی کالیبراسیون برای تعیین الکتروآنالیز کتکول روی الکتروده اصلاح شده PAAQ/SDS در محیط آبی در پتانسیل +۰/۵ ولت (غلظت ۰/۱ تا ۸/۰ میلی مولار کتکول)

۳-۶- نتیجه گیری

هدف این پایان نامه تهیه الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری پلی (۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) در حضور SDS و بررسی فعالیت الکتروشیمیایی این فیلم‌های پلیمری بوده است. برای این منظور قبل از انجام هر کاری باید نوع الکتروود برای انجام سایر آزمایش‌ها تعیین شود. بنابراین با انجام چند آزمایش و بررسی نتایج حاصل از آن‌ها از میان سه الکتروود طلا، پلاتین و کربن شیشه‌ای، الکتروود پلاتین را برای ادامه‌ی آزمایش‌ها انتخاب گردید زیرا الکتروود پلاتین دارای بیشترین جریان آندی، بیشترین تقارن و بیشترین فعالیت الکتروشیمیایی نسبت به دو الکتروود دیگر بوده است. پس از انتخاب الکتروود نوبت به غلظت بهینه‌ی الکتروولیت می‌رسد زیرا تعیین غلظت بهینه‌ی الکتروولیت برای غلبه بر مقاومت محلول الزامی است. با انجام آزمایش‌های متوالی برای الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) میزان بهینه‌ی غلظت الکتروولیت اسید سولفوریک ۶/۰ مولار بدست آمد. گام بعدی پس از بهینه کردن غلظت الکتروولیت و تعیین نوع الکتروود، بدست آوردن میزان بهینه‌ی غلظت مونومر ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون می‌باشد زیرا ضخامت بیشتر فیلم‌های پلیمری روی سطح الکتروود کار باعث کاهش فعالیت الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری می‌شود. غلظت بهینه‌ی مونومر برای تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری ۴/۰ میلی مولار به دست آمد.

شیوه‌ی تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری بر فعالیت الکتروشیمیایی و میزان چسبندگی آن‌ها اثر گذار است. فیلم‌های پلیمری تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای دارای فعالیت الکتروشیمیایی، یکنواختی و چسبندگی بیشتری نسبت به روش پتانسیل ثابت می‌باشد. دامنه‌ی پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۳+ ولت به عنوان محدوده‌ی پتانسیلی بهینه برای روش ولتامتری چرخه‌ای تشخیص داده شد. مکانیسم واکنش اکسایش-کاهش فیلم‌های پلیمری پلی (۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) تحت کنترل فرایند جذب بوده به طوری که منحنی تغییرات جریان پیک آندی بر حسب سرعت روبش، خطی است.

افزایش جریان آندی و افزایش تیزی قله‌ی پیک آندی فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور

SDS به روش ولتامتری چرخه‌ای نشان از فیلم‌های با یکنواختی بیشتر دارد. این بدین معنی است که SDS واکنش الکتروپلیمریزاسیون را تسریع می‌کند. همچنین روش پتانسیل ثابت نیز تأیید کننده‌ی این موضوع است که وجود SDS سرعت پلیمریزاسیون را افزایش می‌دهد. این افزایش سرعت تا غلظت ۰/۴ میلی مولار از SDS ادامه می‌یابد و با افزایش بیشتر میزان آن باعث کاهش سرعت الکتروپلیمریزاسیون می‌شود. ولتاموگرام‌های به دست آمده از محلول فاقد مونومر برای فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS با روش پتانسیل ثابت نیز نشان می‌دهند که فعالیت الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری بیشتر شده است. فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS نیز از مکانیسم جذب پیروی می‌کنند و رابطه‌ی خطی بین جریان پیک آندی و سرعت روبش تأیید کننده‌ی این مطلب است. نکته قابل ملاحظه‌ی دیگر درباره حضور SDS کاهش اندازه‌ی ذرات می‌باشد.

وجود SDS باعث بهبود فعالیت الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون)، شده است؛ از این رو می‌توان برای اندازه‌گیری کتکول از این الکتروود استفاده کرد. نتایج به دست آمده نشان می‌دهد حساسیت الکتروود پلاتین اصلاح شده پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) SDS/ بیشتر از دو الکتروود پلاتین و پلاتین اصلاح شده با پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) بوده و با افزایش غلظت کتکول میزان جریان آندی نیز افزایش می‌یابد.

۳-۷- آینده‌نگری

- ❖ بررسی خواص مکانیکی و حرارتی پلیمر پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون)
- ❖ مطالعه‌ی الکتروپلیمریزاسیون پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) در محیط آبی در حضور نانولوله‌ی کربنی و بررسی رفتار آن
- ❖ مطالعه‌ی افزودن سایر سورفکتانت‌ها بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون
- ❖ مطالعه‌ی ریزساختار و توپولوژی سطح پلیمرهای تهیه شده با استفاده از AFM، FT-IR، XRD و غیره
- ❖ استفاده از پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) به عنوان حسگر در شناسایی یون‌های موجود در آب و خاک

- [۱] K. Arshak, V. Velusamy, O. Korostynska, K. Oliwa-Stasiak, C. Adley (2009) "Conducting Polymers and Their Applications to Biosensors: Emphasizing on Foodborne Pathogen Detection" *IEEE Sens. J.*, **9**, 1942-1951.
- [۲] H. Shirakawa, E.J. Louis, A.G. MacDiarmid, C.K. Chiang, A.J. Heeger (1977) "Synthesis of Electrically Conducting Organic Polymers: Halogen Derivatives of Polyacetylene, (CH)_x" *Chem. Soc. Chem. Commun.*, 578-580.
- [۳] C.K. Chiang, C.R. Fincher, Y.W. Park, A.J. Heeger (1977) "Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene" *Phys. Rev. Lett.*, **39**, 17.
- [۴] A. Pron, P. Rannou (2002) "Processible Conjugated Polymers: from Organic Semiconductors to Organic Metals and Superconductors" *Prog. Polym. Sci.*, **27**, 135-190.
- [۵] A. J. Heeger (2001) "Semiconducting and Metallic Polymers: The Fourth Generation of Polymeric Materials (Nobel Lecture)" *Angew. Chem. Int. Ed.*, **40**, 2591 - 2611.
- [۶] S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie, G. Sabouraud (2000) "The mechanisms of pyrrole electropolymerization" *Chem. Soc. Rev.*, **29**, 283-293.
- [۷] J. D. Stenger-Smith (1998) "Intrinsically Electrically Conducting Polymers. Synthesis, Characterization and Their Application" *Prog. Polym. Sci.*, **23**, 57-79.
- [۸] U. Lange, N. V. Roznyatovskaya, V. M. Mirsky (2008) "Conducting polymers in chemical sensors and arrays" *Anal. Chim. Acta.*, **614**, 1-26.
- [۹] M. R. Anderson, B. R. Mattes, H. Reiss, R. B. Kanner (1991) "Conjugated Polymer Films for Gas Separation" *Science*, **252**, 1412-1414.
- [۱۰] H. Eisazadeh, G. Pinks, G. G. Wallace (1995) "Electrodeposition of Polyaniline and Polyaniline Composites from Colloidal Dispersion" *Polymer International*, **37**, 87-91.

[۱۱] نیکلسون، جان، ۱۳۸۰، "شیمی پلیمرها"، حدادی اصل، میرخلیلی زاده ف و پورمند س، چاپ اول، انتشارات یا مهدی، گروه صنایع یا مهدی، ۱۸۷-۱۸۸.

- [١٢] H. Eisazadeh, G. Pinks, G. G. Wallace (1992) "Electrochemical Properties of Conductive Electroactive Conductive Polymeric Colloids" *Matter Forum*, **16**, 341-344.
- [١٣] C. Froeck, A. Bartl, L. Dunsvh (1995) "STM and AFM Inversigations of One and Two Dimensional Polypyrrole Structure on Electrode" *Electrochim Acta.*, **40**, 1421-1425.
- [١٤] J. Chien (1984) "Polyacetylen: Chemistry, Physics and Materials Science" Academic Press, New York, 634-639.
- [١٥] S. Maw, E. Smela, K. Yoshida, P. Sommer-Larsen, R.B. Stien (2001) "The effect of varing deposition current density on bending behavior in Ppy (DBS) - actuated bending beams" *Sens. Actuators A*, **89**, 175-184.
- [١٦] J. B. Sansinena, J. B.Gao, h. l. Wang (2003) "High-performance, monolithic polyaniline electrochemical" *Adv. Funct. Mater.*, **13**, 703-709.
- [١٧] W. S. Huang, A. G. Macdiarmid (1993) "Optical Properties of Polyaniline" *Polymer*, **34**, 1833–1845.
- [١٨] A. A. Nekrasov, V. F. Ivanov, A. V. Vannikov (2000) "Analysis of the Structure of Polyaniline Absorption Spectra Based on Spectroelectrochemical Data" *J. Electroanal. Chem.*, **482**, 11-17.
- [١٩] J. Heinze, B. A. Frontana-Urbe, S. Ludwigs (2010) "Electrochemistry of Conducting Polymers-Persistent Models and New Concepts" *Chem. Rev.*,**110** 4724–4771.
- [٢٠] T. Osaka, S. Komaba, T. Momma (2010) "Conductive Polymer: Electroplating of Organic Films" fifth edition, John Wiley & Sons, Inc.
- [٢١] D. Kumar (2000) "Synthesis and characterization of poly aniline-co-o-toluidine copolymer" *Synth. Met.*, **114**, 369–372
- [٢٢] G. Wallace, M. Spvains, A. P. Kane-Maguire, P. R. Teasdale (2000) "Conductive electroactive polymer" Chapter 2, Second Edition.
- [٢٣] M. D. Mard (1988) "Investigation of open-circuit reactions of polymer films using the quartz crystal microbalance: reaction of polyvinylferrocene films" *J. Phys. Chem.*, **92**, 2049.

- [۲۴] A. F. Diaz, J. C. Lacroix (1988) "Effect of Solution Temperature on Electroactivity of Polypyrrole Using Cyclic Voltammetry Technique" *New J. Chem.* **12**, 171.
- [۲۵] T. K. Das, S. Prusty (2012) "Review on Conducting Polymers and Their Applications" *Polym. Plast. Technol. Eng.* **51**, 1487–1500.
- [۲۶] A. J. Downward, D. Pletcher (1986) "Solvent effect on the nucleation and growth mechanisms of poly (thiophene)" *J. Electroanal Chem.* **206**, 147.
- [۲۷] J. W. Guo, T.S. Zhao, J. Prabhuram, R. Chen, C.W. Wong (2006) "Development of PtRu-CeO₂/C anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells" *J. Power Sources*, **156**, 345-354.
- [۲۸] A. Saha, A. Rauf, A. Ullah, A. Munir, R. Qureshi, I. Ahmad M. T. Soomro, Z. U. Rehman (2013) "Electrochemical investigations of unexplored anthraquinones and their DNA binding" *J. Electrochem. Sci. Eng.* **3**, 19-27.
- [۲۹] S. Ahmad, A. Y. Khan, R. Qureshi (2006) "Electrochemical study of Hydrogen-Bonding in Anthraquinones" *Jour. Chem. Soc. Pak.*, **28**, 542-548.
- [۳۰] W. A. Badawy, K. M. Ismail, S. S. Medany (2011) "Polyaminoanthraquinone Modified Electrodes as Electroanalytical Sensors" *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 4204 – 4217.
- [۳۱] H. Dave, L. Ledwani (2012) "A review on anthraquinones isolated from Cassia species and their applications" *Indian J. Nat. Prod. Resour.* **3**, 291-319.
- [۳۲] W. A. Badawy, K. M. Ismail, S. S. Medany (2006) "Optimization of the electropolymerization of 1-amino-9, 10-anthraquinone conducting films from aqueous media" *Electrochimica Acta.*, **51**, 6353–6360.
- [۳۳] H. Nikoofard, A. Omrani, M. Meftah Niaki (2013) "Preparation and Characterization of Poly(1-amino-9,10-anthraquinone)/multiwalled Carbon Nanotube Nanocomposite" *Monatsh Chem.*, **144**, 1090-8
- [۳۴] M. A. Malik, M. A. Hashim, F. Nabi, S. A. AL-Thabaiti, Z. Khan (2011) "Anti-corrosion Ability of Surfactants: A Review" *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 1927 – 1948.
- [۳۵] S. Paria, K. C. Khilar (2004) "A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid – water interface" *Adv. Colloid Interface Sci.*, **110**, 75 – 95.

- [۳۶] T. F. Tadros (2005) "Applied Surfactants: Principles and Applications" WIL EY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA
- [۳۷] L. L. Schramm, E. N. Stasiuk, D. G. Marangoni(2003) "Surfactants and their applications" *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C.*, **99**, 3–48.
- [۳۸] A. J. Bard, L. R. Faulkner (1980) "Electrochemical Methods" Second Edition, John Wiley & Sons, Inc.
- [۳۹] گروه الکتروشیمی دانشگاه ساوتمتن، ۱۳۷۶، "روشهای دستگاهی در الکتروشیمی"، چاپ اول، انتشارات تربیت مدرس
- [۴۰] J. Wang (2000) "Analytical Electrochemistry" Second Edition, Wiley-VCH.
- [۴۱] K. M. Ismail, Z. M. Khalifa, M. A. Azzem, W. A. Badawy (2002) "Electrochemical preparation and characterization of poly(1-amino-9,10-anthraquinone) films" *Electrochimica Acta.*, **47**, 1867-1873.
- [۴۲] S. Palaniappan, P. Manisankar (2011) "Electrochemical synthesis and characterization of poly(aniline-co-1-amino-9,10-anthraquinone), a nanosized conducting copolymer" *J. Polym. Res.*, **18**, 311–317.
- [۴۳] S. S. Medany, K. M. Ismail, W. A. Badawy (2012) "Kinetics of the electropolymerization of aminoanthraquinone from aqueous solutions and analytical applications of the polymer film" *J. Adv. Res.*, **3**, 261–268.
- [۴۴] G. Leftheriotis, S. Papaefthimiou, P. Yianoulis (2007) "Dependence of the estimated diffusion coefficient of Li_xWO_3 films on the scan rate of cyclic voltammetry experiments" *Solid State Ionics*, **178**, 259 – 263.
- [۴۵] P. Zanello (2003) "Inorganic Electrochemistry Theory: Practice and Application" The Royal Society of Chemistry.
- [۴۶] A. Remes, A. Pop, F. Manea, A. Baciuc, S. J. Picken, J. Schoonman (2012) "Electrochemical Determination of Pentachlorophenol in Water on a Multi-Wall Carbon Nanotubes-Epoxy Composite Electrode" *Sensors*, **12**, 7033-7046.

- [٤٧] D. Zhan, J. Velmurugan, M. V. Mirkin (1995) "Adsorption/Desorption of Hydrogen on Pt Nanoelectrodes: Evidence of Surface Diffusion and Spillover" *Falconer, J. L. Chem. Re V.*, **95**, 759.
- [٤٨] R. Ojani, J. B. Raoof, B. Norouzi (2009) "Electropolymerization of N - methylaniline in the presence of sodium dodecylsulfate and its application for electrocatalytic reduction of nitrite" *J. Mater Sci*, **44**, 4095–4103.
- [٤٩] Gaber A. M. Mersal (2009) "Electrochemical Sensor for Voltammetric Determination of Catechol Based on Screen Printed Graphite Electrode" *Int. J. Electrochem. Sci.*, **4**, 1167 – 1177.
- [٥٠] M. Chen, X. Li, X. Ma (2012) "Selective Determination of Catechol in Wastewater at Silver Doped Polyglycine Modified Film Electrode" *Int. J. Electrochem. Sci.*, **7**, 2616 – 2622.
- [٥١] F. Melak, M. Redi, M. Tessema, E. Alemayehu (2013) "Electrochemical determination of catechol in tea samples using anthraquinone modified carbon paste electrode" *Natural Science*, **5**, 888-894.

Abstract

Poly(1-amino-9,10-anthraquinone) as a conductive polymer has widerange of industrial applications. The electrical and mechanical properties of these polymers can be improved by adding the appropriate additives, during their synthesis. In this work the electropolymerization of 1-amino-9,10-anthraquinone in the presence and absence of sodium dodecyl sulfate (SDS) as an additive material in an aqueous solution of sulfuric acid has been studied. The polymer film of poly(1-amino-9,10-anthraquinone) prepared by electrochemical methods including the cyclic voltammetry and the constant potential. Three working electrodes including gold, platinum, and glassy carbon have also been used. Electrochemical behavior of the prepared polymer films was investigated by cyclic voltammetry in a solution of 6.0 M sulfuric acid as an electrolyte carrier, in the absence of monomer. Obtained voltammogram result from prepared polymer films on working electrodes showed that increasing activity of polymers on platinum electrode surface compared to the other electrodes. Also the most appropriate polymers were prepared using the cyclic voltammetry technique. The results show that the rate of electropolymerization of 1-amino-9,10-anthraquinone increased in the presence of SDS. Moerover the electrochemical activity, uniformity and adhesion of polymer films on the electrode surface increasing. Morphology studies of polymer films prepared in the presence of SDS indicated the reduction of particle size of poly(1-amino-9,10-anthraquinone) and a more uniform distribution of the polymer particles in comparison to those polymers prepared in absent of the SDS.

Keywords: Poly(1-amino-9,10-anthraquinone), electropolymerization, sodium dodecyl sulfate



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

Investigation of electropolymerization of 1-amino-9,10-anthraquinone in the presence of surface-active materials in aqueous solution

Mansoureh Falahatkar

Supervisor:

Dr. H. Nikoofard

Advisor:

Dr. F. Masdarolomoor

Dec – 2013