



دانشکده فیزیک و مهندسی هستهای رشته فیزیک گرایش نانو

پایان نامه کارشناسی ارشد

خواص حسگری گازی بر پایه نانو رشته های پلی آنیلین آلایش یافته با Zn و

نگارندہ: دینا ژیانآھنی

اساتید راهنما: دکتر محمدباقر رحمانی دکتر فاطمه مصدرالامور

مشاور: دکتر سعید حسامی پیلهرود

تیر ۱۳۹۶

تعهد نامه

اینجانب دینا ژیانآهنی دانشجوی دورهی کارشناسی ارشد رشته ی علوم و فناوری نانو گرایش نانوفیزیک دانشکدهی فیزیک و مهندسی هسته ای دانشگاه صنعتی شاهرود نویسندهی پایان نامهی **خواص حسگری گازی بر پایه نانو رشته های پلی آنیلین آلایش یافته با Zn و Sn** تحت راهنمایی جناب آقای دکتر محمدباقر رحمانی و فاطمه مصدرالامور متعهد می شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
 - در استفاده از نتایج پژوهش های 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 ی 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 بدست آوردن نتایج اصلی پایان نامه تاثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیهی مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت های آنها)
 استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیهی مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزهی اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ ۱۳۹۶/۴/۲۸ امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه ی حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود میباشد. 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.

این پژوهش را اگر شایسته باشد تقدیم می کنم به آنان که مهر آسمانیشان آرامبخش 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 شماست. را رهآوردی گران سنگتر از این ارزان نداشتم تا به خاک پایتان نثار کنم، باشد که حاصل تلاشم نسیم گونه، غبار خستگی تان را بزداید.

بوسه بر دستان پرمهرتان

سپاس محداوندگار حکیم را که با لطف بیکران خود، آدمی را زیور عقل آراست. سپاس خداوندگار حکیم را که با لطف بیکران خود، آدمی را زیور عقل آراست. نهال را " باران " باید، تا سیرابش کند از آب حیات و " آفتاب " باید تـا بتابانـد نیـرو را و محکم کند شاخههای تازه روییده را؛ بسی شایسته اسـت از اسـتاد فرهیختـه و بزرگـوارم جناب آقای دکتر " محمدباقر رحمانی " و اسـتاد ارجمنـدم سـرکارخانم دکتـر " فاطمـه مصدرالامور " که با نکتههای دلاویز و گفتههای بلند، صحیفههای سخن را علم پرور نمودند و همواره راهنما و راهگشای نگارنده در اتمام و اکمال پایان نامه بوده اند. همچنین از جناب آقای دکتر " سعید حسامی پیله رود" آموزگاری که برایم زندگی؛ بودن و انسان بودن را معنا کردند تقدیر و تشکر مینمایم.

چگیده: سطح زندگی بشر در دهههای اخیر به دلیل انقلاب صنعتی رشد چشمگیری داشته است. جنبه منفی این صنعتی شدن تولید گونههای گازی است که محیط زیست را ألوده می کنند و سلامتی عموم را به خطر میاندازند. حسگرهای گازی برای اندازه گیری میزان این آلودگیها استفاده میشوند که برای گازهای مختلف از مواد حسگری متفاوتی تهیه می شوند. در این پایان نامه حسگرهای گازی بر پایه نانوالیاف پلیآنیلین و نانوکامپوزیتهای پلیآنیلین/کلرید روی و نانوکامپوزیت پلیآنیلین/کلرید قلع بر روی زیر لایههای شیشه به روش رونشانی چرخشی ساخته شد. روش سنتز نانوالیاف پلی آنیلین و نانوکامپوزیتهای آن بر مبنای پلیمریکردن شیمیایی درجا بود. درصدهای وزنی کلریـد روی و کلرید قلع در نانوکامپوزیت ۰/۲، ۵،۰۰۸ و % wt انتخاب گردید. ویژگیهای ساختاری، نوری، ترکیبی و ریخت شناسی سطحی نمونه ها به ترتیب با پراش پرتوی X (XRD)، طیفنگاری UV-Vis، طيفنگاري مادون قرمز (FTIR) و ميكروسكوپ الكتروني روبشي اثر ميداني (FESEM) مورد بررسي قرار گرفت. تصاویر FESEM ، شکل گیری نانوالیاف پلیآنیلین را نشان میدهد قطر میانگین این نانوالیاف در پلیآنیلین خالص در حـدود ۳m ۴۰ تخمـین زده شـد. تحلیـل الگـوی پـراش پرتـوی X ساختاری آمورف برای پلیآنیلین و نانوکامپوزیتهای آن با کلریدهای روی و قلع را نشان داد. حساسیت (پاسخ گازی)، زمان پاسخ و زمان بازیابی نمونه ها نسبت به گاز آمونیاک در دمای اتاق و به روش هدایتسنجی مورد اندازه گیری قرار گرفت. نمونهها حساسیت خوبی را نسبت به گاز آمونیاک نشان دادند، به گونهای که حداکثر حساسیت در نمونههای پلی آنیلین، نانو کامپوزیت پلی آنیلین/ کلرید روی و پلیآنیلین با کلرید قلع نسبت به ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک به ترتیب حدود ۲۵، ۵۷ و ۹۳ ٪ رسید. بهترین نمونه از نظر حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازیابی به ازای ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک نمونه نانو کامپوزیت پلی آنیلین/کلرید قلع % ۱ wt می باشد. حساسیت نمونهها نسبت به نور آبی (طول موج ۴۹۰ nm) نیز مورد بررسی قرار گرفت که نشانگر حساس بودن نمونه ها به نور آبی می باشد که به کاربرد حسگری نوری ترکیبات اشاره شده تاکید مینماید.

واژگان کلیدی: حسگر گازی، پلی آنیلین، نانو کامپوزیت، کلرید روی و قلع، نانوالیاف، حسگر نوری.

مقاله استخراج شده از پایاننامه:

- ۲) ژیانآهنی، دینا، رحمانی، محمدباقر، مصدرالامور، فاطمه، حسامی پیلهرود، سعید، "بررسی حسگری گازی نانوکامپوزیت پلیآنیلین/ کلرید روی در دمای اتاق" پذیرفته شده در کنفرانس فیزیک ایران، دانشگاه شیراز، ۱ تا ۴ شهریور ۱۳۹۵.
- ۲) ژیانآهنی، دینا، رحمانی، محمدباقر، مصدرالامور، فاطمه، حسامی پیلهرود، سعید، "بررسی حسگری گازی نانوکامپوزیت پلیآنیلین/ کلرید قلع در دمای اتاق" پذیرفته شده در بیست و سومین گردهمایی فیزیک ماده چگال و مدرسه فازهای توپولوژیک ماده، دانشگاه تحصیلات تکمیلی علوم پایه زنجان، ۲۷ تا ۲۹ اردیبهشت ۱۳۹۶.

	فهرست مطالب
۱	فصل اول: معرفی
۲	۱–۱ مقدمه
۲	۲-۱ پلیمرهای رسانا
۳	۱-۲-۱ مکانیسم رسانایی پلیمرها
۵	۱-۲-۲ کاربرد پلیمرهای رسانا
λ	۱–۳ پلیآنیلین
۹	۱-۳-۱ حالات اکسایشی پلیآنیلین
11	۲-۳-۱ سنتز پلیآنیلین
۱۲	۴-۱ حسگرهای گازی
۱۲	۱-۴-۱ انواع حسگرهای گازی
۱۴	۱-۴-۲ حسگرهای بر پایه اکسیدهای فلزی
۱۵	۱–۴–۳ عملکرد حسگر اکسید فلزی
۱۶	۱-۴-۴ ساختار کلی حسگرهای شیمیایی
۱۷	۱-۴-۵ ویژگیهای حسگرهای گازی
۱۸	۱-۴-۴ تفاوت حسگرهای گازی اکسید فلزی با حسگرهای گازی پلیمر رسانا
۱۹	۵-۱ مواد کامپوزیتی
۱۹	۱-۵-۱ نانو کامپوزیت پلیآنیلین / اکسید فلزی
۲۰	۹-۶ پلیآنیلین دوپه شده با فلزات

۲۱	۱–۷ جمعبندی
۲۳	فصل دوم: مروری بر مقالات سنتز پلیآنیلین و حسگری آن
۲۴	۱-۲ مقدمه
۲۴	۲-۲ مروری بر مقالات روش های سنتز پلیآنیلین و روشهای پلیمریکردن
۳۶	۲-۳ بررسی ویژگیهای حسگری پلیآنیلین
۳۶	PANI/ZnO 1-۳-۲
۳۹	۲–۳–۲ كامپوزيت پلىآنيلين با اكسيد قلع
¥۶	۲–۴ جمعبندی
۴۷	فصل سوم: معرفی دستگاههای مشخصهیابی مورد استفاده
۴۸	۱–۳ مقدمه
۴۸	۲-۳ پراش پرتو ایکس (XRD)
۵۰	۳-۳ طیفنگاری فرابنفش – مرئی (UV-Vis)
۵۱	۳-۳ -۱ گاف نواری
۵۲	۳–۳ –۱ –۱ دنبالهی نواری
۵۲	۳-۳ -۱ -۲ محدودیت کوانتومی
۵۳	۴-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
۵۵	۳–۵ مشخصهیابی الکتریکی
۵۶	۳-۶ دستگاه لایه نشانی چرخشی
۵۷	۳-۷ دستگاه تبخیر حرارتی در خلأ

۵۷.	۳-۸ سامانه حسگری گازی
۵٩.	۳-۹ مشخصەيابى فوتورسانايى
۶١.	۳-۱۰ جمعبندی
۶۳.	فصل چهارم: جزئیات مراحل آزمایشگاهی
۶۴.	۲-۱ مقدمه
۶۴.	۴-۲ معرفی مواد شیمیایی
۶۵.	۴-۳ پلیآنیلین
۶۵.	۴–۳–۱ تقطیر آنیلین
<i>99</i>	۴-۴ آماده سازی زیرلایه
<i>99</i> .	۴-۴-۱ شستشوی زیرلایه
۶۷.	۴-۴-۲ الکترودگذاری
۶۷.	۴–۵ سنتز نانوالياف پلىآنيلين
۶۸.	۴-۵ -۱ خواص ساختاری
۶۸.	۲-۵-۴ مورفولوژی سطح
۷۰.	۳–۵–۴ آنالیز EDS
۷۰.	۴-۵ -۳ طيف جذب و عبور پليآنيلين
۷۲.	۴-۵-۴ طيفسنجي تبديل فوريه فروسرخ
۷۳.	۴–۵ –۵ نانوالیاف پلیآنیلین به عنوان حسگر گاز آمونیاک
٧۶.	۴–۵ –۶ بررسی حسگر گازی نانوالیاف پلیآنیلین

۷۷	۴–۵ –۷ بررسی خواص الکتریکی و اپتو الکتریکی حسگر
Υ٨	۴-۶ سنتز کامپوزیت نانوالیاف پلیآنیلین با کلرید روی
٧٩	۴-۶ -۱ خواص ساختاری
٧٩	۴-۶ ۲ ریختشناسی سطح
٨٠	EDS آنالیز ۳– ۶–۴
۸۲	۴-۶ -۴ طیف جذب و عبور کامپوزیت پلیآنیلین با کلرید روی
٨۴	۴-۶ -۵ بررسی طیف FTIR
۸۵	۴-۶ -۶ مطالعه ویژگیهای الکتریکی و اپتوالکتریکی نانوکامپوزیت
٨٨	۴-۶ -۷ بررسی حسگر گازی نانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید روی
۹۱	۴–۷ سنتز كامپوزيت نانوالياف پلىآنيلين با كلريد قلع
٩٢	۴-۷ -۱ ویژگیهای ساختاری
۹۳	۴-۷ -۲ ریختشناسی سطح
۹۳	۳- ۷-۴ آنالیز EDS
۹۵	۴-۷-۴ طیف جذب و عبور کامپوزیت پلیآنیلین با کلرید قلع
٩۶	۵-۷-۴ بررسی طیف FTIR
٩٨	۴–۷ –۶ مطالعه ویژگیهای الکتریکی و اپتوالکتریکی نانوکامپوزیت
۱۰۰	۴-۷ -۷ بررسی حسگر گازی نانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید قلع
۱۰۵	۸-۴ جمعبندی
۱۰۷	فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات

۱۰۸	۵-۱ نتیجه گیری
11.	۵-۲ پیشنهادات برای فعالیتهای پژوهشی آتی
111	منابع

فهرست اشكال

۳	شکل ۱-۱: ساختار برخی از پلیمرهای رسانا
لمزات ۵	شکل ۱-۲: رسانایی پلیمرهای رسانا در مقایسه با عایقها، نیمهرساناها و ف
امرالدین)، y=۰/۵ (امرالدین)	شکل ۱-۳:حالتهای اکسایشی مختلف پلیآنیلین در فرم بازیy=۱ (لکو
۱۰	و۰ =y(پرنیگرآنیلین)
۱۰	شکل ۱-۴ : حالتای متفاوت اکسایشی پلیآنیلین در حالت بازی
۱۱	شکل ۱–۵ : دوپه شدن توسط پروتون اسیدی
۱۷	شکل۱-۶ : سامانه آزمایشگاهی حسگر شیمیایی
۲۰	شکل ۱-۷: تشکیل کمپلکس EB- یون فلزی
ف) پوششدهی قطرهای،ب)	شکل ۲-۱ : تصاویر SEM نانوساختارهای پلیآنیلین به دو روش: الا
۲۵	پلیمری کردن درجا
ی شده با روش پلیمریکردن	شکل ۲-۲ : حساسیت پلیآنیلین معمولی و نانوساختار پلیآنیلین انباشت
۲۶	درجا و پوششدهی قطرهای در غلظتهای مختلف از گاز آمونیاک
مریکردن و دو نسبت مولی	شکل ۲-۳: حساسیت نانوساختارهای پلیآنیلین با سه روش مختلف پلیا
٢۶	اکسیدان به مونومر. (الف) ۲=۰/۵ و (ب) r=۱
وش پلیمریکردن درجا دوپه	شکل ۲-۴: حساسیت نانوساختارهای پلیآنیلین رسوب گذاری شده به رو
۲۷	شده با HCl · CSA و I2 (روش پلیمری کردن OR و با نسبت r=۱)
درجا با پلیمریکردن OR،	شکل ۲-۵: تصاویر SEM نانوساختارهای PANI به روش پلیمریکردن
۲۸	OD و OI به ترتیب (الف، ب، ج) در ۲=۱ و (د، ه، و) در ۲=۰/۵

شکل ۲-۶: طیف UV-Vis نانوساختارهای پلیآنیلین به روش پلیمریکردن درجا تهیه شده با روش
پلیمریزاسیون OR با دوپنتهای متفاوت۲۹
شکل ۲-۷: سیستم پلیمریزاسیون شبه سطحی۲۹
شکل ۲–۸: تصویر الگووار نشان دادن توزیع مونومر آنیلین پروتونه در الف) سیستم پلیمریکردن
سطحي و ب) سيستم پليمريكردن شبه سطحي۳۰
شکل ۲-۹: تصویر SEM پلیآنیلین سنتز شده به روش پلیمریکردن شیمیایی شبه سطحی۳۱
شکل ۲–۱۰: تصاویر SEM پلیآنیلین در محیط اسیدی با pH پایین با روش پلیمریکردن شیمیایی
اکسایشی الف) واکنشدهنده M ۰/۰۱ M ، ب) واکنشدهنده ۴ M/۰۳۱
شکل ۲–۱۱: تصاویر SEM نمونههای سنتز شده به روش پلیمریکردن شیمیایی اکسایشـی بـا قالـب
آزاد در محیط آبی اسیدی با PH کم. الف) تجزیه، ب) فیلتر کردن و خشک سازی در خلا ۳۲
شکل ۲–۱۲: تصاویر TEM مربوط به پلیآنیلین سنتز شـده بـا بـا اکسـیدانتهـای مختلـف در زمـان
واكنش مختلف
شکل ۲–۱۳: سنتز پلیآنیلین با اضافه کردن اکسیدانت الف) به آرامی، ب) به سرعت۳۵
شــکل ۲-۱۴: تصـاویر SEM پلـیآنیلـین در حالـت الـف) مخلـوط سـریع ب) مخلـوط آهسـته
اکسیدانت
شکل ۲-۱۵: تصویری الگووار از یک محفظه سنجش گاز
شکل ۲-۱۶: طیف جذب الف) پودر اکسید روی و نمونه آماده شده پلیآنیلین، ب) بدون ZnO و ج) با
افزایش اکسید روی
شکل ۲–۱۷: تصاویر FESEM الف) نانوذرات اکسید روی و نمونه PANI ب) S0 ج) S1 د) S2 ه) S3
و) ۳۸

شکل ۲–۱۸: مقاومت حسگر برحسب زمان برای نمونه S3 در غلظـتهـای مختلـف گـاز آمونیـاک در
دمای اتاق
شـــکل ۲-۱۹: الگــوی پــراش پرتــو X (۱) SnO2 (۲) ترکيــب PANI/SnO2 و (۳)پلــی-
آنیلین۴۰
شکل۲-۲۰: تصویر SEM ترکیب
شکل ۲-۲۱: نمودار پاسخ – بازیابی PANI/SnO ₂ به غلظتهای مختلف اتانول در (الـف) C [°] ۶۰ (ب)
۴۱۹۰ °C
شکل ۲-۲۲: نمودار پاسخ – بازیابی PANI/SnO ₂ به غلظـتهـای مختلـف اسـتون در (الـف) [°]
(ب) ۴۱
شکل ۲-۲۳: نمودار حساسیت PANI/SnO2 بر حسب غلظتهای مختلف (الف) اتانول (ب) استون در
دمای ۲°۹۰
شكل ۲-۲۴: تصوير الگووار از تشكيل نانوكامپوزيت PANI/SnO ₂
شكل ۲-۲۵: تصوير SEM (الـف) نانوكامپوزيـت SnO2 (نمونـه A) (ب) نانوكامپوزيـت PANI/SnO2
(نمونه B)
شــــكل ۲-۲۶: تصـــاوير FTIR نانوكامپوزيــــتهـــاى PANI/SnO ₂ (الـــف) نمونــــه A و
(ب) نمونه B
شکل ۲-۲۷: پاسخ مقاومت نانوکامپوزیتهای PANI/SnO2 نمونه های A و B در غلظتهای متفاوت
گاز آمونیاک
شــــکل۳-۱: نمـــایش پدیـــده پـــراش پرتـــو X از صـــفحات اتمـــی بـــا فاصــله d از
بكديگر
شکل ۳-۲: (الف) طرح کلی دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) ، (ب) تصویر دستگاه XRD مدل -D8
Δ• Advance Bruker Cu K α 1(λ =0.15406 nm)

۵۱	شکل۳-۳: دستگاه طیفنگار UV-Vis موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود
(ب) تصویر دستگاه	شکل ۳-۴: (الف) حالت الگووار از یک دستکاه میکروسکوپ الکترونی روبشی،
۵۴	مورد استفاده در این پایان نامه
۵۵	شکل۳-۵: اتصال فلز- نیمرسانا برای اندازهگیری رسانندگی نمونه
ِ دانشگاه صنعتی	شکل۳-۶: تصویر دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 در
۵۶	شاهرود
۵۷	شکل۳-۷: (الف) دستگاه لایهنشانی چرخشی مدل S.C.S. 86 ، (ب) پمپ روتاری.
۵۸	شکل۳-۸: دستگاه تبخیر حرارتی موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود
سگری، (ب) نمایش	شکل۳-۹: (الف) سامانه حسگری دست ساز مورد استفاده جهت انجام آزمایش ح
۵۹	اتصالات برای تماس اهمی و (ج) داخل محفظه حسگری و محل قرار گیری نمونه
۶۰	شکل۳-۱۰: طیف نور گسیلی از لامپ LED آبی مورد استفاده
ی بررسی ویژگیهای	شکل۳–۱۱: سامانه فوتورسانایی دست ساز موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود برای
۶۰	فوتورسانايى
ین مورد استفاده در	شکل۴–۱: (الف) حالت شماتیکی از یک دستگاه تقطیر، (ب) دستگاه تقطیر آنیل
99	دانشگاه صنعتی شاهرود
شده به رنگ سبزه	شکل ۴–۲: الف) زیرلایه الکترود گذاری شده با طلا، ب) پلیآنیلین سنتز
۶۸	تیره
۶۹	شكل ۴-۳: الگوى XRD نانوالياف پلىآنيلين
۶۹	شكل ۴-۴: تصوير FESEM از سطح نانوالياف پلىآنيلين
٧٠	شكل۴–۵ : :تصوير EDS – از سطح نانوالياف پلیآنيلين
۷۱	شکل ۴-۶: (الف) طیف جذبی، (ب) طیف عبور پلیآنیلین
۷۲	شکل۴–۷ : نمودار (αhv) برحسب hv برای نمونه یلی آنیلین

۷٣	كل ۴–٨: طيف FTIR نانوالياف پلىآنيلين	شک
گاز	کل ۴–۹: حساسیت حسگر PANI در دمای اتاق نسبت به غلظتهای مختلف	شک
٧۶	ونياک	آمو
۷۷	کل ۴-۱۰: نمودار جریان – ولتاژ حسگر PANI در شرایط تاریکی	شک
۷۸	کل ۴–۱۱: نمودار جریان نوری بر حسب زمان PANI (I _{ph} -t) تحت نور LED آبی	شک
۷٩	کل ۴–۱۲: تصویر XRD گرفته شده از نمونهها	شک
٨١	کل ۴–۱۳: تصاویر FESEM مربوط به نمونههای الف) PZn1، ب) PZn2	شک
٨١	کل ۴–۱۴: تصاویر FESEM مربوط به نمونههای الف) PZn3، ب) PZn4	شک
د)	کل ۴–۱۵: تصاویر EDS مربوط به نمونههای الف) PZn1، ب) PZn2، ج) PZn3،	شک
٨٢	PZi	n4
٨٣	کل ۴–۱۶: طیف مربوط به نمونههای پلیآنیلین با کلرید روی الف) عبور ، ب) جذب	شک
(د)	کل۴–۱۷: نمودار ² (ahv) برحسب hv برای نمونههای (الف)PZn1، (ب) PZn2، (ج) PZn3،	شک
٨۴	PZi	n4
٨۵	کل ۴–۱۸: طیف FTIR کامپوزیت پلیآنیلین با کلرید روی	شک
ايط	كل ۴–۱۹: نمودار جريان – ولتاژ حسگر الف) PZn1 ، ب) PZN2 ، ج) PZn3 و د) PZn4 در شرا	شک
٨۶.	يكى	تار
د)	کل ۴-۲۰: نمودار جریان نوری بر حسب زمان حسگر الف) PZn1 ، ب) PZN2 ، ج) PZn3 و	شک
٨٧		n4
٨٨	کل ۴–۲۱: نمودار پاسخ بر حسب زمان برای نمونهPZn1	شک
٨٩	کل ۴–۲۲: نمودار پاسخ بر حسب زمان برای نمونهPZn2	شک
٨٩	کل ۴-۲۳: نمودار پاسخ بر حسب زمان برای نمونه PZn3	شک
٩٠	کل ۴-۲۴: نمودار پاسخ بر حسب زمان برای نمونه PZn4	شک

۹١.	شکل ۴–۲۵: نمودار حساسیت نمونهها در غلظت ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک
٩٢	شکل ۴-۲۶: تصویر XRD گرفته شده از کامپوزیت نانوالیاف پلیآنیلین با کلرید قلع
٩۴	شکل ۴–۲۷: تصاویر FESEM مربوط به نمونههای الف) PSn1، ب) PSn2
٩۴	شکل ۴–۲۸: تصاویر FESEM مربوط به نمونههای الف) PSn3، ب) PSn4
د)	شکل ۴–۲۹: تصاویر EDS مربوط به نمونههای الف) PSn1، ب) PSn2، ج) PSn3،
٩۵	PSn4
٩۶.	شکل ۴–۳۰: طیف مربوط به نمونههای پلیآنیلین با کلرید قلع الف) عبور ، ب) جذب
(د)	شکل۴-۳۱: نمودار αhv) برحسب hv برای نمونههای (الف)PSn1، (ب) PSn2، (ج) PSn3،
٩٧	
٩٧.	شكل ۴-٣٢: طيف FTIR كامپوزيت پلىآنيلين با كلريد قلع
إيط	شکل ۴-۳۳: نمودار جریان – ولتاژ حسگر الف) PSn1 ، ب) PSn2 ، ج) PSn3 و د) PSn4 در شر
٩٨	ﺗﺎﺭﯾﻜﻰ
(د)	شکل ۴-۳۴: نمودار جریان نوری بر حسب زمان حسگر الف) PSn1 ، ب) PSn2 ، ج) PSn3 ,
٩٩	
١٠	شکل ۴–۳۵: نمودار پاسخ بر حسب زمان برای نمونه PSn1
۱۰	شکل ۴-۳۶: نمودار پاسخ بر حسب زمان برای نمونه PSn2
١٠	شکل ۴–۳۷: نمودار پاسخ بر حسب زمان برای نمونه PSn3
۱.	شکل ۴-۳۸: نمودار پاسخ بر حسب زمان برای نمونه PSn4
۱۰۱	شکل ۴–۳۹: نمودار مقایسه نمونهها در غلظت ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک

فهرست جداول

و زمان پاسخ (دقیقه) پلیآنیلین برای ۹۲ ppm از	جدول ۲-۱: بررسی روش انباشت بر حساسیت (٪)
۲۵	گاز آمونیاک (NH ₃)
ستفاده از اکسیدانتهای مختلف در زمانهای	جدول ۲-۲: عملکرد، هدایت نانومواد پلیآنیلین با ا
۳۳	مختلف سنتز
γ٠	جدول ۴-۱: مقادیر EDS مربوط به نمونه پلیآنیلین
٧۴	جدول ۴-۲: خواص فیزیک و شیمیایی آمونیاک
سگرPANI نسبت بـه غلظـتهـای مختلـف گـاز	جدول ۴-۳: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حس
٧۶	آمونياک
، بر حسب زمان نمونههای پلیآنیلین با کلریـد	جدول ۴-۴: نتایج حاصل از نمودارهای جریان نوری
Υ٨	روى
لمي أنيلين با مقادير مختلف ألايش كلريد	جـدول ۴-۵: مشخصـات نمونــههـای نانوالایـاف پ
Υ٨	روى
λ٠ PZ	جدول ۴-۶: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه n1
λ٠ PZ	جدول ۴-۷: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه n2
λ٠ PZ	جدول ۴–۸: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه n3
λ٠ PZ	جدول ۴–۹: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه n4
ی بر حسب زمان نمونههای پلیآنیلین با کلرید	جدول ۴-۱۰: نتایج حاصل از نمودارهای جریان نور:
λΥ	روى
مگر PZn1 نسبت به غلظتهای مختلف گاز	جدول ۴-۱۱: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حس
٩٠	آمونياك
ـگر PZn2 نسـبت بـه غلظـتهـای مختلـف گـاز	جدول ۴–۱۲: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حس

٩٠	آمونياک
نسبت به غلظ تهای مختلف گاز	جدول ۴-۱۳: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسـگر PZn3
٩٠	آمونياك
نسبت به غلظ تهای مختلف گاز	جدول ۴-۱۴: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسـگر PZn4
۹۱	آمونياک
ن با مقادير مختلف آلايش كلريد	جـدول ۴–۱۵: مشخصـات نمونــههـای نانوالیـاف پلــیآنیلــی
۹۲	قلع
۹۳	جدول ۴-۱۶: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه PSn1
۹۳	جدول ۴-۱۷: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه PSn2
۹۳	جدول ۴–۱۸: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه PSn3
۹۳	جدول ۴-۱۹: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه PSn4
ب زمان نمونـههـای پلـیآنیلـین کلریـد	جدول ۴-۲۰: نتایج حاصل از نمودارهای جریان نوری بر حسد
۱۰۰	قلع
نسبت به غلظ تهای مختلف گاز	جدول ۴-۲۱: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PSn1
۱۰۳	آمونياک
نسبت به غلظ تهای مختلف گاز	جدول ۴-۲۲: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسـگر PSn2
۱۰۳	آمونياک
نسبت به غلظتهای مختلف گاز	جدول ۴-۲۳: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسـگر PSn3
۱۰۳	آمونياک
نسبت به غلظتهای مختلف گاز	جدول ۴-۲۴: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسـگر PSn4
۱۰۳	آمونياك

ش



۱–۱ مقدمه

پلیمرها، بخش عمده ای از مشتقات نفتی هستند که در انواع مختلف در صنعت پتروشیمی، تولید و در صنایع گوناگون مورد استفاده قرار می گیرند. امروزه استفاده از پلیمرها به اندازه ای رایج شده که میتوان گفت بدون استفاده از آنها بسیاری از نیازهای روزمره ما مختل خواهد شد. پلیمر یا بسپار، مولکول بسیار بزرگی است که از بهم پیوستن مولکولهای کوچک که مونومر یا تکپار نامیده میشوند، بوجود میآید. واکنشی که طی آن اتصال مونومرها انجام میشود، واکنش پلیمر شدن نامیده میشود. وزن پلیمری یک پلیمر نقش مهمی در سنتز و کاربرد آن ایفا میکند. پلیمرها از لحاظ منبع به سه گروه تقسیم میشوند که عبارتند از: پلیمرهای طبیعی، پلیمرهای اصلاح شده و مصنوعی. پلیمرهای مصنوعی را میتوان از طریق واکنشهای پلیمریزاسیون ^۲ بدست آورد. پلیمرهای مصنوعی در زندگی روزمره ما مصرفی چشمگیر یافته ونیز کاربردهای صنعتی گوناگونی پیدا کرده اند.

۲-۱ پلیمرهای رسانا

پلیمرها بطور عمده شامل عناصر کربن ، هیدروژن ، گوگرد ، فسفر و غیره هستند و با تغییر اندازه مولکول ویژگیهای پلیمر هم تغییر میکند. نقطه ذوب ، استحکام و خصوصیات فیزیکی دیگر پلیمر ، تابع اندازه و ابعاد مولکول (طول زنجیر) میباشد [۱].

تا مدتهای زیادی تصور بر این بود که پلیمرها عایق هستند که این امر به دلیل نارسانایی آنها بود. تا اینکه گونه جدیدی از پلیمرها به عنوان پلیمرهای رسانا (ICPS)^۲ در سال ۱۹۶۰کشف شد[۲]. خواص فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی جالب و کاربردهای متعدد آنها باعث جلب نظر محققین شد. در سال های اخیر، ICP ها برای کاربردهایی از قبیل الکترونیک، الکتروشیمیایی، الکترومغناطیسی، حرارتی، شیمیایی، غشا و سنسورهای گازی مورد بررسی قرار گرفتهاند[۳–۴]. در ساختار ICP ها، یک سیستم الکترون π-مزدوج وجود دارد. رسانایی این پلیمرها به میزان دوپهشدن و به درجه

¹ Polymerization

² Intrinsically conducting polymers

اکسایش آنها وابسته است. مهمترین ویژگی پلیمرهای رسانا این است که آنها الکترواکتیو هستند و تغییر در درجه اکسایش این پلیمرها موجب تغییرات در خواص الکتریکی و شیمیایی آنها میشود [۵-8].

امروزه پلی آنیلین (PANI)، پلی پیرول ^۲، پلی استیلن ^۳، پلی فنیلن ^۴، و پلی تیوفن ^۵ به عنوان ICP سنتز شده اند [۷–۸]. ساختار برخی ICP ها در شکل (۱–۲) نشان داده شده است.



۱-۲-۱ مکانیسم رسانایی پلیمرها

جریان الکتریسیته از حرکت آزادانه الکترونها بهوجود میآید. در جامدات (شبکه وسیعی از پیوندهای اتمی)، الکترونها درون و بین حالتهای مجاز انرژی که نوار انرژی نامیده میشود حرکت میکنند. هر نوار انرژی نباید کاملا پر یا خالی باشد. در فلزات چون نوارهای انرژی کاملا پر نیستند

- ¹ Polyaniline
- ² Polypyrrole
- ³ Polyacetylene
- ⁴ Polyphenylene
- ⁵ Polythiophene

الکترونهای موجود در این نوارها قدرت تحریک و آزادی عمل لازم برای رسانایی الکتریکی را دارند. بالاترین نوار اشغال شده توسط الکترون، نوار ظرفیت (VB) و پایین ترین نوار خالی که درست در بالای آن قرار دارد نوار رسانش (BC) نامیده می شود. نوار رسانش در اجسام عایق و نیمه رسانا کاملا خالی است. در اجسام عایق این نوارها توسط شکاف بزرگ انرژی از هم جدا شده اند ولی در نیمه رساناها این شکاف به قدری کم است که الکترون ها با جذب انرژی از یک منبع حرارتی یا نوری می توانند از این شکاف عبور کنند.

وضعیت الکترونی پلیمرها، همانند نیمهرساناها میباشد (شکل ۱-۳). در پلیمرهای رسانا در حالت دوپه نشده، دو نوار انرژی مربوط به الکترونهای π وجود دارد که اوربیتالهای مولکولی پیوندی π تشکیل نوار رسانندگی را می دهند. π تشکیل نوار ظرفیت و اوربیتالهای مولکولی ضد پیوندی π تشکیل نوار رسانندگی را می دهند. شکاف انرژی بین این دو نوار معمولا ve ۱ وده و گاهی اوقات به چندین الکترونولت می رسد. رسانایی الکتریکی در پلیمرهای رسانا ناشی از حاملهای متحرکی است که در اثر فرآیند دوپه شدن^۳ در سیستم الکترونی حاصل می شود. در اثر دوپه کردن، یعنی برداشتن الکترون از نوار ظرفیت و افزودن الکترون به نوار رسانش، بار الکتریکی به زنجیره پلیمر القا می شود که باعث تغییر جزئی در یکی از جزایر بار سولیتون^۴، پلارون⁶ و بی پلارون^۶ می شود. در سطوح مختلف دوپه شدن، رفتار بارها متفاوت است به طوری که در سطوح پایین بارها ثابت بوده ولی در سطوح منداند دوپه شدن، رفتار بارها مرفتار فلزات می باشد که اصطلاحا گفته می شود بارهای غیر مستقر ایجاد شده است. در این صورت رفتار فلزات می باشد که اصطلاحا گفته می شود بارهای غیر مستقر ایجاد شده است. در این صورت می می مستقر بر روی زنجیره پلیمری حرکت می کنند و تعدادی از اتمهای کربن را تحت پوشش قرار می دهند. به این ترتیب منطقه مرزی حاصل از این جزایر از نظر اختلاف انرژی گسترده تر می شوند به قدری که در دوپه شدنهای خیلی زیاد سطوح انژی را تحت پوشش

¹Valence Band

² Conduction Band

³ Dopped

⁴ Solition

⁵ Polaron

⁶ Bipolaron

ظرفیت یا رسانش همپوشانی دارد. به طور خلاصه سولیتون، پلارون و بی پلارون مسئول رسانایی الکتریکی پلیمرهای رسانا هستند [۹].



شکل ۱-۲: رسانایی پلیمرهای رسانا در مقایسه با عایقها، نیمهرساناها و فلزات [۹].

۱-۲-۲ کاربرد پلیمرهای رسانا

به دلیل خواص منحصر به فرد، پلیمرهای رسانا علاوه بر کاربردهای متعدد، توانستهاند موقعیت مهمی را در علم مواد کسب کنند. ازجمله کاربردهای بالقوه آنها میتوان به دستگاههای الکترونیکی (مثل یکسو کننده شاتکی، ترانزیستور اثر میدانی، دیودهای نور گسیل (LED)^۱ و سلول خورشیدی)، محافظ تداخل الکترومغناطیسی، مواد جاذب ماکروویو، باتریهای قابل شارژ، دستگاههای الکتروکرومیک^۲، حسگرها (شیمیایی و بیوشیمیایی) و کاربردهای پزشکی ازجمله ماهیچههای مصنوعی اشاره کرد [۷].

قطعات الکتروکرومیک: اثر الکتروکرومیک عبارت است از تغییر رنگ برخی مواد که به وسیله واکنشهای اکسایش و کاهش صورت میگیرد. به عبارت دیگر، گونههای الکترو- فعال با توجه به ولتاژ اعمال شده به الکترود حاوی آنها رنگهای مختلفی را نشان میدهند. مواد الکتروکرومیک بر پایه پلیمرهای رسانا، خصوصیاتی از قبیل پاسخ سریع و نسبت کنتراست بالا در محدوده مرئی و انعطافپذیری مکانیکی را دارند. بین پلیمرهای رسانا، پلیآنیلین جزء مواد الکتروکرومیک بسیار عالی

³ Light Emiting Diode

² Electrochemical

است، زیرا رنگ آن با تغییر هردو حالت اکسایشی و کاهشی تغییر می کند. با تغییر حالت اکسایشی از فرم کاملا کاهش یافته به فرم کاملا اکسایش یافته، پلیآنیلین از بیرنگ به رنگ آبی متمایل به سبز مشاهده میشود [۷].

رباتیک: انواع مختلفی از فعال کنندهها (فعال کنندههای سطحی، توانایی تغییر در خواص فیزیکی بین سطوح مشترک سیستمهای چندفازه را دارند) بر پایه پلیمرهای رسانا ساخته شده است. لادستروم^۱ و همکارانش فعال کنندهای از لایه پلیآنیلین-طلا ساختهاند. این فعال کننده با اتصال به یک صفحه سخت توسط یک لایه سیلیکون، به عنوان یک مفصل مورد استفاده قرار گرفت. موقعیت صفحه مذکور میتوان به صورت دقیق با کنترل میزان خمش مفصل کنترل شود. این تکنیک، میتواند برای ساخت میکرورباتها مورد استفاده قرار گیرد. این سیستم قادر به اجرای یک سری از حرکات نظیر برداشتن، بلند کردن و جابهجایی اشیا در اندازه میکرومتر است [۱].

قطعات الکترونیکی (باطری و خازن): پلیمرهای رسانا در محدوده نیمهرسانا را میتوان برای ساخت وسایل الکترونیکی مانند LED، سلولهای خورشیدی و یکسوکنندههای شاتکی استفاده کرد. در بین این وسایل سلولهای خورشیدی به عنوان منابع انرژی سبز و LED توجه زیادی را به خود جلب کرده است.

سلولهای خورشیدی قادرند نور خورشید را به طور مستقیم به برق تبدیل کنند. سلولهای خورشیدی مبتنی بر نیمرساناهای معدنی به طور گسترده به عنوان سلولهای خورشیدی رایج استفاده می شود. اگرچه این سلولها بسیار سودمند هستند اما کاربرد آنها محدود بوده و روش ساخت پیچیده و هزینه بالایی دارند. مشابه LED ها، سلول خورشیدی قطعهای ساندویچ شده بین دو الکترود است که در آن یک الکترود از جنس فلز است و الکترود دیگر اکسید ایندیم-قلع (ITO) که بر روی زیرلایه شیشهای لایه نشانی می شود و شفاف است. در اصل تبدیل نور خورشید به الکتریسیته با بازدهی حداکثری همان اثر فوتوولتایی است که در این فرآیند تبدیل انرژی دو مرحلهای است.

² Ladstrom

حسگر گازی: حسگر یا سنسور المان حس کننده ای است که کمیتهای فیزیکی مانند فشار، حرارت، رطوبت، دما، و… را به کمیتهای الکتریکی پیوسته (آنالوگ) یا غیرپیوسته (دیجیتال) تبدیل می کنـد. حسگر مبدلی است که پارامترهای فیزیکی، شیمیایی و بیوفیزیکی را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل میکند[۱۰]. ازدیاد حسگرها و مدارات الکتریکی تغییر شکل دهنده سیگنال، فرصتهای مهیجی برای تعداد زیادی از کاربردها پدید آورده است. در محیط اطراف ما گازها و آلایندههای بسیاری وجود دارند که منبع تولید هرکدام از این گازها و آلایندهها، صنایع، منازل و اتومبیلها میباشند که نتیجه آن برای محیط زیست، تولید بارانهای اسیدی، اثرات گلخانهای، تخریب لایه ازن و … میباشد. برای تشخیص و آشکارسازی این گازها و مواد شیمیایی به ابزاری نیاز است که بتوان به کمک آنها وجود گاز در محیط را تشخیص داد و درصورت امکان بتوان با آنها مقابله کرد. تشخیص نوع گاز می تواند کمک بزرگی در مداوای فرد مسموم داشته باشد. همچنین تشخیص آلایندهها برای حفاظت از محیط زیست بسیار مهم و ضروری است.

در مقایسه با عملکرد ضعیف حسگرهای اکسید فلزی و شرایط دمایی بالا، حسگرهای پلیمر رسانا دارای خصوصیات برتری هستند. این حسگرها حتی در دمای اتاق از حساسیت و دقت بالایی برخوردار بوده و دارای مدت زمان پاسخ بسیار پایینی هستند. سنتز پلیمرهای رسانا از راه شیمیایی یا الکتروشیمیایی بسیار ساده است. پلیمرهای رسانا کاربردهای رضایت بخشی را درخصوص شناسایی گازهای دارای مشخصههای اسید – بازی یا اکسیدکنندگی دارند.

اغلب پلیمرهای رسانا مانند پلیآنیلین و پلیپیرول نیمهرساناهای نوع p هستند. در فرآیند آلایش، آلاینده اولیه (آنیونها) در طول پلیمریزاسیون شیمیایی و الکتروشیمیایی وارد می شود و به طور کلی باعث افزایش هدایت الکتریکی می شود. یک حسگر شیمیایی ساده شامل یک جفت الکترود تماسی و لایه ای از پلیمر روی یک زیرلایه عایق است. هنگامی که یک جریان ثابت اعمال می شود، تغییرات پتانسیل در الکترودها به عنوان پاسخ سیگنال خواهد بود. زمانیکه حسگر در معرض گاز قرار گیرد در صورتی که رسانایی پلیمر افزایش یابد به عنوان دهنده الکترون (نوع p) و در مقابل زمانیکه هدایت پلیمر کاهش یابد پلیمرها به عنوان پذیرنده الکترون (نوع n) عمل می کند. ویژگیهای حسگر را می توان با توجه به حساسیت، زمان پاسخ و پایداری مورد بررسی قرار داد. افزایش سطح باعث افزایش حساسیت می شود، انتظار می رود نانوساختارهایی مثل نانوالیاف یا نانو لولهها، به دلیل داشتن سطح ویژه بزرگ گزینه مناسبی برای کابرد حسگری باشند [11].

رسانایی پلیمرهای رسانا به شدت وابسته به درجه الکترون گیرندگی آنها است. ایـن میـزان بـرای پلیمرهای رسانا میتواند به راحتی از طریق واکنشهای شیمیایی با مواد تشکیلدهنـده آن در دمـای اتاق تغییر کند که این خصوصیت باعث شناسایی مواد مـذکور مـیشـود. بیشـتر پلیمرهـای رسـانا در واکنشهای اکسایش – کاهشی شرکت میکنند. به این ترتیب جابهجایی الکتـرون مـیتوانـد موجـب تغییراتی در عملکرد و مقاومت ماده حسگر شود. این واکنش زمانی که لایـههـای پلیمرهـای رسـانا از جمله پلیآنیلین در معرض انواع گازها قرار میگیرند، اتفاق میافتـد. ایـن پلیمـر از جملـه پلیمرهـای رسانای بینظیری است که رسانایی الکتریکی آن با درجه اکسایش زنجیره اصلی و پروتـوندار شـدن قابل کنترل است [۱۳, ۱۳]، به عبارتی الکترون گیری این پلیمر میتواند تحت واکنشهای اسـیدی و بازی کنترل شود.

۱–۳ پلیآنیلین

پلی آنیلین تقریبا از صد سال پیش شناخته شده است (شکل ۱–۳). اما، برای اولین بار در سال ۱۹۸۵ مک دیارمید و همکارانش کشف کردند که پلی آنیلین دارای خاصیت رسانایی الکتریکی است [۱۴– ۱۵]. از میان پلیمرهای رسانا، پلی آنیلین علاوه بر خواص رسانایی الکتریکی، دارای ویژگی هایی از قبیل سنتز راحت، کاربرد وسیع، راندمان بالای پلیمری شدن، ارزانی مونومر و پایداری خوب در برابر عوامل محیطی نظیر اکسیژن و آب می باشد [۱۶–۱۷]. از طرف دیگر ویژگی های الکتریکی، الکتروشیمیایی و نوری پلی آنیلین آن را به ماده ای پر کاربرد در صنایع الکترونیک، پوشش های ضد الکتریسیته ساکن و ضد خوردگی تبدیل کرده است. همچنین تغییر رنگ متفاوتی را با توجه به درجه اکسایش و pH محیط نشان میدهد. با این وجود، موانع اصلی در به کارگیری پلیمرهای رسانا وجود دارد از جمله عایق بودن در مقایسه با فلزات و داشتن حلالیت بسیار کم در بسیاری از حلالهای آلی. با این حال، هدایت و حلالیت پلیآنیلین میتواند با افزایش سطح دوپه شدن^۱ یا تغییر مونومر شروعکننده بهبود یابد [۱۸–۱۹].

۱-۳-۱ حالات اکسایشی پلیآنیلین

یکی از مهمترین ویژگیهای پلی آنیلین این است که سه حالت اکسایشی مختلف دارد. حالتهای مختلف پلی آنیلین در شکلهای (۱–۳) و (۱–۴) آمده است. لوکوامرالدین^۲ (LB) با ۱=۷، حالت کاملا کاهشیافته است و دارای واحد تکرار شونده، شامل دو حلقه بنزنوئید^۳ می باشد. پرنیگر آنیلین^۴ (PB) حالت کاملا اکسید شده (۷=۰) با واحد تکرار شونده، شامل یک حلقه بنزنوئید و یک حلقه کوئینوئید^۵ (دارای پیوندهای ایمینی) است. فرم امرالدین بازی^۶ (EB) با ۵/۰=۷ پلی آنیلین در حالت اکسایشی حد واسط می باشد. امرالدین بازی به دلیل پایداری بالا در دمای اتاق، نسبت به فرمهای دیگر پلی آنیلین به مورد توجه بیشتری قرار دارد. در مقابل، فرم لکوامرالدین به راحتی اکسید شده و پرنیگر آنیلین به راحتی تجزیه می شود [۲۰]. این سه فرم پلی آنیلین در اثر واکنش اکسایش و کاهش به یکدیگر قابل

رسانایی الکتریکی پلیآنیلین، بر خلاف دیگر پلیمرهای رسانا، به حالت اکسایشی (تغییر در تعداد الکترونها) و نیز به میزان پروتونهشدن (تغییر در تعداد پروتونها) آن وابسته بوده و از بین حالتهای اکسیدی متفاوت پلیآنیلین، تنها نمک امرالدین پلیآنیلین رسانا است. زمانی که پلیآنیلین در حالت امرالدین بازی، پروتونه میشود، حاملهای بار در پلیمر ایجاد گردیده و به پلیآنیلین در حالت نمک

¹ Doping level

¹ Leocoemeraldine Base

³ Benzenoid

⁴ Pernigeraniline

⁵ Quinoid

⁶ Emeraldine Base



امرالدین؛ که رسانا است تبدیل میشود. به عبارت دیگر دوپه شدن از نوع p، با افزایش پروتون به پلیمر رسانا، نیز صورت میگیرد. این نوع دوپه شدن، در واقع یک واکنش سادهی اسید-باز بوده که در آن اکسایش یا کاهش انجام نمیگیرد و اصطلاحا دوپه شدن توسط پروتون اسیدی نامیده میشود (شکل ۱–۵). دوپه شدن توسط پروتون اسیدی، پلیآنیلین را نسبت به پلیمرهای رسانای دیگر متمایز میکند [۲۲].



شکل ۱-۴: حالتهای متفاوت اکسایش پلیآنیلین در حالت بازی [۲۳].

اکسیدی متفاوت پلیآنیلین، تنها نمک امرالدین پلیآنیلین رسانا است. زمانی که پلیآنیلین در حالت نمک امرالدین بازی، پروتونه شود، حاملهای بار در پلیمر ایجاد گردیده و به پلیآنیلین در حالت نمک امرالدین؛ که رسانا است تبدیل میشود. به عبارت دیگر دوپه شدن از نوع p، با افزایش پروتون به پلیمر رسانا، نیز صورت میگیرد. این نوع دوپه شدن، در واقع یک واکنش سادهی اسید-باز بوده که در آن اکسایش یا کاهش انجام نمیگیرد و اصطلاحا دوپه شدن توسط پروتون اسیدی نامیده میشود (شکل ۱–۵). دوپه شدن توسط پروتون اسیدی، پلیآنیلین را نسبت به پلیمرهای رسانای دیگر متمایز میکند [۲۲].



۱–۳–۲ سنتز پلی آنیلین

پلی آنیلین به دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی تهیه می شود که در ادامه توضیح مختصری در مورد هر روش بیان شده است. هر دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی از طریق مراحل چندگانه به عنوان یک واکنش زنجیری رادیکالی پیش می روند. در روش شیمایی مونومرهای آنیلین در یک محیط اسیدی در حضور اکسید کنندههای قوی مانند آمونیوم پرسولفات^۱ (APS) پلیمری شده که این محیط اسیدی به انحلال مونومرها و تشکیل پلی آنیلین رسانا کمک می کند. در این روش مونومرهای آنیلین ابتدا به یونهای آنیلینیوم تبدیل شده و به صورت رسوبی به رنگ آبی یا سبز تیره تشکیل می شود. سپس رسوب به وسیله تصفیه با یک حلال مناسب برای حذف ناخالصی شسته می شود [۳۳].

در روش الکتروشیمیایی مونومرهای آنیلین در یک محیط اسیدی به وسیله جریان برق اکسیده شده و طی واکنش پلیمری شدن به پلیآنیلین تبدیل میشوند. سپس زنجیرههای پلیآنیلین تشکیل شده بر روی الکترود کاتد ته نشین میشوند. برای این کار از یکی از روشهای جریان ثابت، پتانسیل ثابت و یا ولتامتری چرخهای استفاده میشود. در این روش از دو الکترود کاتد و آند استفاده میشود. کاتد الکترودی است که پلیآنیلین بر روی آن ته نشین میشود و عموما از جنس طلا، پلاتین، کربن شیشهای و گرافیت و غیره است. الکترود آند نیز میتواند از سیم پلاتین یا طلا ساخته شود و یا همجنس الکترود کاتد انتخاب شود [۲۴].

⁴ Ammonium persulfate

۱–۴ حسگرهای گازی

حسگر^۱ المان حس کننده ای است که کمیتهای فیزیکی مانند فشار، حرارت، رطوبت، دما، و... را به کمیتهای الکتریکی پیوسته (آنالوگ) یا غیرپیوسته (دیجیتال) تبدیل می کند. به عبارت دیگر حسگر مبدلی است که پارامترهای فیزیکی، شیمیایی و بیوفیزیکی را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل می کند [۱۰]. اندازه گیری گاز نقش مهمی در بسیاری از کاربردها از جمله نظارت برگازهای خروجی از اگزوز خودرو، کیفیت هوا [۲۵] و فعالیتهای صنعتی و خانگی [۲۶] دارد و به طور گسترده در چند دهه اخیر توسعه یافته است. به عنوان نمونه حسگرها میتوانند در تشخیص داروهای غیر مجاز که حاوی مواد مضر هستند و یا مواد شیمیایی خطرناک استفاده شده در جنگهای شیمیایی مورد

۱–۴–۱ انواع حسگرهای گازی

حسگرهای گازی را میتوان براساس اصول عملکرد آنها و نوع تکنولوژی ساخت به کار رفته در آن به حسگرهای گازی حالت جامد^۲ و سیستمهای طیف سنجی پیچیده^۳ (شامل طیف سنجی نوری) تقسیم بندی کرد [۲۷].

حسگرهای گازی حالت جامد: چهار نوع اصلی حسگرهای گازی حالت جامد در مقیاس بزرگ استفاده می شوند که شامل حسگرهای بر پایه الکترولیت جامد^۴ ، حسگرهای بر پایه احتراق کاتالیزورها^۵، حسگرهای گازی نوری^۶ و حسگرهای بر پایه سنجش مقاومت در اکسیدهای نیمرسانا ^۷ می باشند [۲۸].

¹ Sensor

² Solid state gas sensors

³ Spectroscopy of complex systems

⁴ Electrochemical sensors

⁵ Pyrolysis Sensors

⁶ Optical gas sensors

⁷ Resistance sensors

حسگرهای گازی حالت جامد، بهترین گزینه برای گسترش حسگرهای گازی تجاری به حساب میآیند. به دلیل مزایایی مثل اندازه کوچک، حساسیت بالا در تشخیص غلظتهای بسیار پایین محدوده وسیعی از ترکیبات شیمیایی گازی، کم هزینه بودن و تولید انبوه توجهات زیادی را به خود جلب کرده است. یکی از ویژگیهای حسگر گازی حالت جامد واکنش برگشتپذیر با سطح ماده جامد است. علاوه بر امکان سنجش تغییر رسانندگی این مواد در معرض گاز، تشخیص واکنش این ماده با گاز مورد نظر را میتوان توسط اندازه گیری تغییر ظرفیت خازن، تابع کار، جرم، ویژگیهای نوری یا واکنش انرژی آزاد شده توسط برهمکنش گاز و جامد بدست آورد. مواد آلی (مثل پلیمرهای رسانا) یا غیرآلی (مثل نیمرساناهای اکسید فلزی) که به صورت لایه نازک یا ضخیم لایهنشانی میشوند، به عنوان لایه فعال در این قطعات استفاده میشوند [۲۶]. قسمت اصلی یک حسگر شیمیایی شناساگر (عنصر حسگر) آن است که در حضور گاز مورد بررسی دچار تغییر خاصیت میشود. حسگرهای موجود برای شناسایی گازها غالبا مواد نیمهرسانایی هستند که با توجه به میزان غلظت ماده حسشونده،

در حسگرهای نیمرسانا مواد نیمه هادی به طور عمده مسئول عملکرد حسگر هستند. اکسیدهای فلزی نوع – p زیادی، از قبیل اکسیدهای فلزی نوع – n مثل (NO_3 , NO_3 , TiO_2 , ZnO و ...) و اکسیدهای فلزی نوع – p (مانند Co₃O₄ ، CuO)، NO_3 برای حسگری گازهای مهمی مورد استفاده قرار گرفته اند. زمانی که اکسیدهای فلزی نوع – n در معرض گازهای کاهنده غیرآلی (مانند NO ، NO_3 , NO_3) و آلی (مانند فلزی نوع – n در معرض گازهای کاهنده غیرآلی (مانند SH)، OC)، و آلی (مانند کار معرف n در معرض گازهای کاهنده غیرآلی (مانند SH)، NO_3 و آلی (مانند کار n و الکل) قرار می گیرند مقاومت آنها کاهش می یاب د در حالیکه مقاومت آنها در معرض گازهای اکسیدهای فلزی نوع – n در معرض از خود نشان می دهند به طوریکه با قرار گرفتن در مجاورت گازهای کاهنده آلی و غیرآلی معاومت آنها افزایش می یابد. در صورتی که اکسیدهای فلزی نوع – n رفتاری معرف از خود نشان می دهند به طوریکه با قرار گرفتن در مجاورت گازهای کاهنده آلی و غیرآلی مقاومت آنها افزایش می یاب. در حالیک مقاومت آلی و غیرآلی معاومت آنها افزایش می یاب. در حالیک مقاومت آنها در معرض می از خود نشان می دهند به طوریکه با قرار گرفتن در مجاورت گازهای کاهنده آلی و غیرآلی مقاومت آنها افزایش می یاب. در صورتی که اکسیدهای فلزی نوع – n رفتاری مقاومت آنها افزایش می یابد. در محروت گازهای کاهنده آلی و غیرآلی مقاومت آنها افزایش می یاب د رمجاورت گازهای کاهنده آلی و غیرآلی مقاومت آنها افزایش می یاب در محاورت گازهای اکسینده مقاومت کاهش می یاب د

حسگرهای گازی نیمهرسانای اکسید فلزی به خاطر خواص و کاربردهای منحصر به فرد توجه ویژهای را به خود جلب کردهاند. با توسعه علم نانو از مواد نانوساختار نیمهرسانا با مورفولوژیهای مختلف (مانند نانومیله، نانوسیم و نانولوله) برای ساخت حسگرهای گازی استفاده شده است و نتایج بسیار چشمگیری حاصل گردیده است. نانوساختارها به دلیل داشتن سطح بزرگ، امکان کنترل مورفولوژی و جابهجایی بار توجه زیادی را به خود جلب کردهاند. همچنین چگالی کم و نسبت سطح به حجم بالا باعث تسهیل انتشار گاز به نانوساختارها میشود. علاوه بر این حد تشخیص پایینتری را به دلیل تغییر بزرگتر در خواص الکترونیکی در جذب سطحی میتوان بدست آورد [۲۹]. **سیستمهای طیف سنجی:** سیستمهای طیفنگاری بر پایه تحلیل مستقیم جرم مولکولی با طیف ارتعاشی گاز هدف قرار دارند. کروماتوگرافی جرمی و طیفسنجی جرمی مجزء مهمترین سیستمهای حسگر گاز طیفنگاری هستند. حسگرهای اپتیکی، طیف جذبی گازی که با نور تحریک شده است را اندازه گیری میکنند. این نوع از حسگرها بهطور معمول نیازمند یک سیستم پیچیده شامل یک منبع

۱–۴–۲ حسگرهای بر پایه اکسیدهای فلزی

تغییر در ترکیب گازهای اطراف نیمهرساناها در رسانندگی آنها اثر میگذارد. این تاثیر در مورد ژرمانیوم تک بلور مورد بررسی قرار گرفت. تاثیر گازهای مختلف روی رسانایی این ماده بررسی شده است که نشان میدهد ژرمانیم نسبت به گازهای محیط حساسیت کمی نشان میدهد. به دنبال این موضوع نیمهرساناهای مختلفی برای حسگرها مورد بررسی قرار گرفت. اندازه گیری حساسیت حسگرهای ساخته شده با نیمهرساناها مشکلات فراوانی را به همراه داشت. به این ترتیب دانشمندان برای ازبین بردن این مشکلات، دمای کار حسگرها را بالا بردند و در دماهای بالاتر از دمای اتاق شرایط مناسب تری را برای کار حسگرها فراهم کردند. در دمای بالا، حساسیت الکتریکی حسگرها نسبت به گاز افزایش مییابد اما مشکلات جدیدی مثل اکسید شدن سطح نیمهرساناها به همراه دارد. برای رفع
این مشکل نیمهرساناهای دیگری از جمله نیمهرساناهای اکسید فلزی (مثل TiO₂، TiO₂، WO₃، In₂O₃، In₂O₃ ، WO₃ این مشکل نیمهرساناهای دیگری از جمله نیمهرساناها برای حسگری گازهایی نظیر CO، CO₂، O₂، O₂ و آشکار سازی نشت آمونیاک در یخچال و نشتی گاز خانگی به کار میروند. این حسگرها تغییرات مقاومت را اندازه گیری می کنند.

۱-۴-۳ عملکرد حسگر اکسید فلزی

در حسگر در قسمت مرزدانهها، یک جریان الکتریکی ایجاد میشود. در این قسمت، اکسیژن جذب سطحی شده، یک سد پتانسیل برای جلوگیری از حرکت آزادانه حاملین بار ایجاد می کند. از طرفی مقاومت الکتریکی حسگر با سد ایجاد شده ارتباط دارد. درصورت وجود یک گاز کاهنده چگالی سطحی اکسیژن باردار شده کاهش مییابد که منجر به کاهش ارتفاع سد پتانسیل در مرز ذرات میشود این کاهش ارتفاع سد باعث کاهش مقاومت میشود درصورتی که برای یک گاز اکساینده افزایش ارتفاع سد همراه با افزایش مقاومت حسگر ایجاد خواهد شد [۲۹].

این حسگرها هزینه پایین و ساخت سادهای دارد. این حسگرها نیاز به گرم شدن سطح اکسید فلزی دارد و در دمای بالا، گرمکن دچار مشکل میشود به عنوان مثال برای تشخیص برخی از گازها به دمای بیش از ^C ۲۵۰ نیاز دارد. به این ترتیب در بهترین حالت طراحی و با حداقل هزینه اتلاف توان گرمکن بسیار قابل توجه خواهد بود [۲۹]. بنابراین از حسگری استفاده میشود که علاوه بر قیمت پایین و طراحی و ساخت آسان در دمای محیط نیز قابل استفاده باشد که از جمله این حسگرها میتوان به حسگرهای پلیمر رسانا اشاره کرد [۳۲].

گروهی از پلیمرها که به صورت پلیمرهای رسانای طبیعی یا پلیمرهای آلی الکترواکتیو شناخته میشوند در شناسایی موادی که دارای خاصیت الکتریکی و نوری منحصر به فردی هستند، بسیار کاربرد دارند. پلیمرهای خالص، رسانایی پایینی در حدود (^{1-S}/cm) دارند. رسانایی بالایی در گستره نیمهرساناها و رساناها (¹-105 S/cm) برای پلیمرهای تحریک شده دست یافتنی است. حد تشخیص پلیمرهای رسانا در حسگرها برای آنالیتهای اسیدی کمتر از ppm و برای سایر آنالیتهای آلی در حدود چند ppm میباشد و زمان عکسالعمل چند ثانیهای برای حسگرهای با لایه بسیاز نازک گزارش شده است [۳۴, ۳۳].

پلی پیرول اولین پلیمر رسانا بود که در زمینه کاربرد حسگری مورد بررسی قرار گرفت اما به دلیل حساسیت کم و زمان پاسخگویی بالا مورد استقبال قرار نگرفت. در بین پلیمرهای رسانا پلی آنیلین یکی از موادی است که به دلیل راحتی سنتز و پایداری خوب در محیط و همچنین فر آیند دوپه شدن برگشت پذیر آن توسط اسید و باز، بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته است [۳۵]. نانوساختارهای پلی آنیلین، در شکل نانو الیاف، نانو سیم و نانو میله به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و عمق نفوذ زیاد برای مولکول های گاز می تواند سبب بهبود جابه جایی بار شود. علاوه بر این حساسیت حسگرهای بر پایهی نانو الیاف پلی آنیلین مستقل از ضخامت لایه نازک متشکل از آنها است [۳۶].

۱–۴–۴ ساختار کلی حسگرهای شیمیایی

الگویی از یک حسگر آزمایشگاهی را میتوان در شکل (۱-۶) مشاهده کرد. همانطور که ملاحظه میشود حسگر به عنوان بخشی از یک مدار الکتریکی است و در داخل یک محفظه بسته شفاف قرار گرفته است. این محفظه شامل یک ورودی و خروجی برای گاز مورد بررسی است. بسته بودن محیط به منظور حذف اثرات احتمالی ناشی از هوا، گازهای محیطی و رطوبت است. از طرف دیگر دما بر خاصیت حسگری عنصر حسگر اثر میگذارد به همین دلیل از گرمکن و ترموکوپل برای تثبیت دما در محفظه استفاده میشود. این گزینه ها در حسگرهای پلیمری حذف میشود زیرا این حسگرها عمدتا در دمای اتاق مورد استفاده قرار میگیرند.



شکل۱-۶: سامانه آزمایشگاهی حسگر شیمیایی گاز [۳۷].

زمانی که گاز به محفظه وارد میشود عنصر شناساگر در اثر برهمکنش با گاز، دچار تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی میشود. تغییرات شیمیایی انجام شده در اثر حضور گاز مورد بررسی غالبا باعث ایجاد تغییر در خواصی از جمله رنگ، اندازه و یا رسانش در عنصر حسگر میشود. در حقیقت حسگر یک وسیله الکتریکی است که تغییرات فیزیکی یا شیمیایی را اندازه گیری می کند و آن را به پیام الکتریکی تبدیل کرده که از در این حالت میتوان آن را از طریق یک صفحه نمایش به تصویر کشید.

۱-۴-۵ ویژگیهای حسگرهای گازی

به طور کلی از مهمترین ویژگیهای یک حسگر گازی ایده آل می توان به موارد زیر اشاره کرد [۳۸]: حساسیت: حساسیت تغییر سیگنال اندازه گیری شده در واحد غلظت آنالیت می باشد. در این پایان نامه از رابطه (۱–۱) برای محاسبه حساسیت استفاده شده است. در این رابطه Rair مقاومت حسگر در هوا و R_{gas} مقاومت حسگر در حضور گاز است [۳۹]:

$$S = [(R_{gas} - R_{air})/R_{gas}] \times 100 = (\Delta R/R_{gas}) \times 100$$
 (1-1)

گزینندگی: گزینندگی توانایی تمایز بین گازهای مختلف است. برخی از روشها برای افزایش گزینندگی حسگرهای گازی عبارتند از [۴۰]:

• انتخاب دمای کار مطلوب.

 سنتز حسگر گازی توسط کنترل دقیق فرآیند حرارتی (استفاده از ذرات فلزی نجیب که گزینندگی واکنش سطح با گاز را افزایش میدهد).

- تغییر طراحی حسگر (شامل طراحی الکترودها، ضخامت لایه، اندازه و شکل حسگر)
 - قرار دادن فیلتر فیزیکی یا شیمیایی مناسب روی عنصر حسگر.

پایداری: توانایی یک حسگر برای ارائه نتایج قابل تکرار برای دوره معینی از زمان، پایداری حسگر را نشان میدهد.

زمان پاسخ: زمان مورد نیاز برای یک حسگر که به ۹۰ درصد تغییرات خود در زمان حضور گاز برسد [۴۱].

زمان بازیابی: مدت زمانی است که حسگر نیاز دارد تا به ۹۰ درصد تغییرات خود در حضور هوا برسد [۴۲].

دمای کار: دمایی است که معمولا به بیشترین حساسیت مربوط می شود.

۱-۴-۴ تفاوت حسگرهای گازی اکسید فلزی با حسگرهای گازی پلیمر رسانا

دستگاههای زیادی بر اساس اکسیدهای فلزی نیمهرسانا و پلیمرهای رسانا برای تشخیص گونههای گاز ساخته شدهاند [۳۳–۳۴]. حسگرهای بر پایه اکسیدهای فلزی در دمای بالا کار می کنند در حالی که حسگرهای بر پایه پلیمرهای رسانا در دمای اتاق کاربرد دارند. ساز و کار سنجش برای این دو نوع حسگر متفاوت است. به طور مثال در حسگر لایه نازک اکسید فلزی، ساز و کار سنجش شامل جذب شیمیایی گونههای گاز در سطح اکسید فلزی است که توسط جابهجایی بار در طول واکنش با مولکولهای گاز هدف صورت می گیرد. در صورتی که ساز و کار سنجش گاز پلیمرهای رسانا بر اساس

۱-۵ مواد کامپوزیتی

کامپوزیت^۱ به مادهای اطلاق میشود که از یک فاز زمینه و یک تقویت کننده تشکیل شده باشد و از فاز دوم حداقل به اندازه ۵ درصد استفاده شده باشد. تقویت کننده خواص مکانیکی ساختار را تقویت می کند. مهمترین مزیت مواد کامپوزیتی این است که با توجه به نیازها، میتوان خواص آنها را کنترل کرد. از جمله مزایای مواد کامپوزیتی میتوان به مقاومت مکانیکی بالا، مقاومت بالا در برابر خوردگی، استحکام بالا و نسبت سطح به حجم بالا اشاره کرد. کامپوزیتها را میتوان به سه دسته خوردگی، استحکام بالا و نسبت سطح به حجم بالا اشاره کرد. کامپوزیتها را میتوان به سه دسته خوردگی، استحکام بالا و نسبت سطح به حجم بالا اشاره کرد. کامپوزیتها را میتوان به سه دسته در این پایان امه از ای میتوان به سه دسته در این پایان امه از کامپوزیتها را میتوان به مقاومت مکانیکی بالا، مقاومت بالا در برابر خورد گرد. از جمله مزایای مواد کامپوزیتی میتوان به مقاومت مکانیکی بالا، مقاومت بالا در برابر خورد کی، استحکام بالا و نسبت سطح به حجم بالا اشاره کرد. کامپوزیتها را میتوان به سه دسته در این پایان امه از کامپوزیتهای با پایه پلیمری (PMC) در این پایان امه از کامپوزیتهای با پایه پلیمری (PMC) در این پایان امه از کامپوزیته کرد.

نیاز اقتصادی و رو به افزایش سوخت در عرصههای مختلف، تقاضا برای مواد جدید سبک وزن مانند پلیمرها را افزایش داده است. اما با توجه به پایین بدون میزان استحکام پلیمرها در مقایسه با فلزات تقویت آنها ضروری است. از نانوالیاف کربنی، فایبرگلاسها و آرامید به عنوان تقویت کنندههای فاز در نانوکامپوزیتها استفاده میشود که تحول اساسی در خواص مکانیکی و حرارتی مواد ایجاد کرده است. [۴۳]. به طور کلی سه روش برای تولید نانوکامپوزیتهای پلیمری وجود دارد که عبارتند از: اختلاط مستقیم، فرآوری محلول و پلیمری شدن درجا.

1-۵-۱ نانو کامپوزیت پلیآنیلین / اکسید فلزی

دستگاههای حسگری گازی مانند اکسیدهای فلزی نیمهرسانا، به دلیل برهمکنش با مولکولهای گاز، با تغییر مقاومت کار میکنند. انانوکامپوزیتهای پلیآنیلین و اکسیدهای فلزی برای تشخیص گازهای مختلف ایجاد شدهاند. این حسگرهای بر پایه پلیآنیلین/اکسید فلزی نسبت به حسگرهای دیگر دارای سازو کار متفاوتی هستند و توانایی تشخیص مقدار کمی از گازهای سمی موجود در هوا را

¹ Composite

² Ceramic Matrix Composites

³ Mettal Matrix Composites

⁴ Polymer Matrix

دارند. ترکیب پلیآنیلین و اکسیدهای فلزی، حسگر گازی جدیدی را تولید میکنند که باعث بهبود خواص فیزیکی و شیمیایی مواد میباشد.

۶–۱ پلی آنیلین دو په شده با فلزات

همانطور که گفته شد رسانایی پلیآنیلین در اثر پروتونهشدن اسیدی، ۱۰^{۱۰} برابر افزایش مییابد. علاوه بر پروتونه شدن اسیدی راههای دیگری برای افزایش رسانایی پلیآنیلین وجود دارد. یک راه استفاده از یونهای فلزات قلیایی مثل ⁺Na و ⁺Li در روشی به نام شبه پروتونه شدن پلیآنیلین است. در این حالت رسانایی پلیآنیلین از حالت پروتونه شدن اسیدی بسیار کمتر است. راه دیگر، استفاده از اسیدهای لوئیس برای دوپه کردن پلیآنیلین است. موادی مانند BF₃ و SnCl4 و یونهای عناصر واسطه میتوانند به عنوان اسید لوئیس با نیتروژن ایمینی در زنجیره پلیآنیلین برهمکنش کنند (شکل۱–۷) و باعث دوپهشدن پلیآنیلین شوند [۴۴].



+ 2 Zn(2+) + solvate



۱-۷ جمعبندی

در این فصل به مطالعه پلیمرهای رسانا و کاربردهای آن از جمله خواص حسگری این پلیمرها پرداخته شد. در بین پلیمرهای رسانا، پلیآنیلین به دلیل ویژگیهای فوقالعاده ازجمله سنتز آسان، قیمت پایین، کاربرد وسیع و راندمان بالای پلیمری شدن بسیار مورد توجه قرار گرفته است. همچنین در این فصل به بررسی خواص حسگری پلیآنیلین پرداخته شد. در بین حسگرهای گازی مختلف، حسگرهای پلیمری به دلیل سادگی استفاده، دمای کار پایین و کم هزینه بودن از اهمیت ویژهای برخوردار است. کامپوزیت حسگرهای گازی پلیمری با اکسیدهای فلزی نانو ساختار منجر به حساسیت

فصل دوم:

مروری بر مقالات سنتز پلی آنیلین و حسگری آن

۲-۱ مقدمه

به دلیل حجم بالای پژوهشها درباره روشهای جدید حسگری، تنها تکنولوژی حسگرهای گازی پلیآنیلین و کامپوزیت پلیآنیلین با کلریدهای فلزی در این فصل آورده شده است. از جمله این فلزات میتوان به C ، Sn ، Zn و Fe اشاره نمود. نانوکامپوزیت های پلیآنیلین با کلریدهای فلزی به گاز های مختلفی حساس هستند. در این فصل به مرور کلی بر روی مطالعات صورت گرفته پرداخته میشود.

۲-۲ مروری بر مقالات روش های سنتز پلیآنیلین و روشهای پلیمریکردن

کبیچ^۱ و همکاران[۴۱] روشهای سنتز و رسوبگذاری پلیآنیلین و همچنین رابطه بین ویژگی-های حسگری گاز آمونیاک این نانوساختارها را مورد بررسی قرار دادند. سه روش سنتز نانوساختارهای پلی آنیلین مورد بررسی قرار گرفت که عبارتند از اکسایش بین سطحی (O)^۲، اکسایش سریع (ON^۲) و اکسایش قطره قطره (OD[†] با دو نسبت مولی (R) از اکسیدان به مونومر ۵/۰ یا ۱ . آلایشهای مورد استفاده شامل HCl، ACD و I است. علاوه بر این، انباشت با دو روش تهیه لایه نازک در ظرف پلیمری کردن درجا^۵ و پوشش دهی قطرهای روی زیر لایه شیشه صورت گرفت. در یک سنتر معمولی ۶۶/۰ گرم آنیلین (¹⁻L mol L⁻¹) در ۵۰ میلیلیتر اسید کلریک (HCl) یا ACD برای اختلاط سریع (OR) و روش اکسایش قطره قطره (OD) حل شد. مقدار کافی از آمونیوم پرسولفات ^۶ (APS) متناظر با مونومر مورد استفاده قرار گرفت. این محلول به مدت ۳۰ دقیقه در درجه حرارت ^{C °} ۵–۴ در ایک داشته شد. منظور از آماده سازی به روش پلیمری کردن درجا، تشکیل لایه ناز کی از پلیمر بر روی زیر لایه شیشه موجود در ظرف پلیمری کردن هنگام انجام واکنش شیمیایی است. نانوساختارهای زیر لایه شیشه موجود در ظرف پلیمری کردن هنگام انجام واکنش شیمیایی است. نانوساختارهای

¹ Kebiche

² Oxidations Interfacial

³ Oxidations Rapid

⁴ Oxidations Dropwise

⁵ In-situ Polymerization

⁶ Ammonium persulfate



شکل ۲-۱: تصاویر SEM نانوساختارهای پلیآنیلین به دو روش: الف) پوششدهی قطرهای ب) پلیمریکردن درجا[۴۱].

طیفسنجی نور مرئی (Uv-Vis)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM). شکل (۲-۱) تصاویر SEM نانوساختارهای رسوب گذاری شده با روش پلیمریکردن درجا و پوششدهی قطرهای را نشان میدهد. این تصاویر نشان میدهد که مورفولوژی نانوساختارهای پلیآنیلین به روش انباشت وابسته است. با روش پلیمریکردن درجا ساختاری شبیه به گل کلم با قطری حدود ۳۰۰nm و ضخامت حدود ۶۰۰ nm به ۲۰۰ میکیل شد در حالیکه در روش پوششدهی قطرهای نانو الیاف شبکهای با قطر ۳۵۰ nm

زمان پاسخ (دقیقه)	حساسيت (٪)	روش انباشت	
٩/١٣	۱ • /Y	نانوساختار پلیآنیلین به روش پلیمریکردن درجا	
8/14	۲/۰۳	پلیآنیلین معمولی به روش پلیمریکردن درجا	
۸/۱۳	۳۷/۴	نانوساختار پلیآنیلین به روش پوششدهی قطرهای	
٧/٢ ١	۴۷/۱	پلیآنیلین معمولی به روش پوششدهی قطرهای	

جدول ۲-۱: بررسی روش انباشت بر حساسیت (٪) و زمان پاسخ (دقیقه) پلیآنیلین برای ۹۲ ppm از گاز آمونیاک (۲-۱: بررسی روش انباشت بر حساسیت (٪) و زمان (۲۹].



شکل ۲-۲: حساسیت پلیآنیلین معمولی و نانوساختار پلیآنیلین انباشت شده با روش پلیمریکردن درجا و پوششدهی قطرهای در غلظتهای مختلف از گاز آمونیاک [۴۱].

شکل (۲-۲) و جدول (۲-۱) حساسیت بالا و زمان پاسخ کم، نسبت به گاز آمونیاک را برای نانوساختارهای پلیآنیلین نشان میدهد. حساسیت نانوساختارهای تهیه شده توسط سه روش پلیمریزاسیون و دو نسبت مولی اکسیدان به مونومر در شکل ۳-۲ نشان داده شده است.

با صرف نظر از روش سنتز و نسبت مولی حساسیت نانوساختارها نسبت به پلیآنیلین معمولی به گاز آمونیاک بهبود یافته است. علاوه بر این حساسیت نانوساختارها به روش پلیمری کردن قطره قطره



مونومر. (الف) r=۱/۵ و (ب) r=۱ [۴۱].



شکل ۲-۴: حساسیت نانوساختارهای پلیآنیلین رسوب گذاری شده به روش پلیمری کردن درجا دوپه شده با HCl ، CSA و I2 و I2 (روش پلیمری کردن OR و با نسبت ۲=۱) [۴۱].

و روش پلیمری کردن درجا بالاتر از روش پلیمری کردن بین سطحی میباشد. برای توضیح این رفتار از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) استفاده شده است (شکل ۲-۵). لایه های تهیه شده با روش پلیمری شدن قطره قطره و سریع به روش پلیمری کردن درجا دارای قطری در حدود nm ۲۰۰۰–۲۰۰ است. درحالیکه لایه های تهیه شده با روش بین سطحی برای نسبت مولی اکسیدانت به مونومر ۰/۵ نانو ذرات دارای قطری حدود ۱۵۰ nm ۱۵۰۰ و برای نسبت ۱ حدود nm

شکل (۲-۶) طیف جذبی نانو ساختارهای پلیآنیلین را نشان میدهد. پلیآنیلین آلایش یافته (حالت امرالدین بازی) دو قله جذبی را در ۳۲۰ nm و ۳۲۰ nm نشان میدهد. که به ترتیب مربوط به انتقالات π - π در حلقه بنزن و انتقال بار در حلقه کلوئید است.

برای پلی آنیلین آلایش یافته با HCl و CSA انتقالات ^{*}π-π به پیک جذبی ۳۶۰ nm انتقال می یابد. پیک جذبی در ۳m ۶۰۰ ناپدید می شود و دو پیک جدید در ۳m ۴۲۰ و ۷۷۵ برای CSA و پیکی در ۸۵۰ nm برای HCl ظاهر می شود. دوپه کردن منجر به ایجاد پلارون ها با رادیکال-کاتیون ها می شود که محل های جذبی گاز را تشکیل می دهد.



شکل ۲-۵: تصاویر SEM نانوساختارهای PANI به روش پلیمری کردن درجا با پلیمری کردن OD ،OR و OI و OI به ترتیب (الف، ب، ج) در ۲=۱ و (د، ه، و) در ۲=۱ [۴۱].



شکل ۲-۶: طیف UV-Vis نانوساختارهای پلیآنیلین به روش پلیمریکردن درجا تهیه شده با روش پلیمریزاسیون OR با دوپنتهای متفاوت [۴۱].

وانگ^۱ و همکاران، پلی آنیلین را توسط پلیمریزاسیون شیمیایی اکسایشی در محیطهای آبی در دمای اتاق سنتز کردند. سنتز و آمادهسازی پلی آنیلین به سه روش انجام شده است: الف) سیستم پلیمری کردن شبه سطحی ، ب) سنتز در سیستم پلیمری شیمیایی اکسیداتیو با غلظتهای مختلف واکنشگر و ج) سنتز در سیستم پلیمری شیمیایی اکسایشی و آمادهسازی با تجزیه در مقابل فیلتر کردن/ شستشو/ خشک کردن در خلا [۴۵].



رسوب پلی آئیلین در سطح درپوش آبگریز پس از ۳۶۰ دقیقه پلیمری کردن شکل ۲-۷: سیستم پلیمریزاسیون شبه سطحی[۴۵].

¹ Pen-Cheng Wang

شکل (۲–۸) تصویری الگووار از توزیع مونومر آنیلین را در سیستم پلیمری کردن سطحی و شبه سطحی نشان میدهد. در یک پلیمریشدن سطحی برای سنتز نانو الیاف، پلیآنیلین و مونومر آنیلین در ابتدا در حالت مخلوط نشدنی قرار دارند. آنیلین در فصل مشترک بین فاز آبی و فاز مایع آلی جهت گیری می کند و با گروه آمین آبدوست در فاز آبی ترکیب می شود.

شکل ۲-۹ تصویر SEM از نمونه پلیآنیلین به دست آمده از روش پلیمریزاسیون شبه سطحی را نشان میدهد. نانوالیاف پلیآنیلین سنتز شده قطری حدود nm ۳۶ را نشان میدهد. نتیجه نشان میدهد که نانوالیاف پلیآنیلین را میتوان با قالب پلیمریشدن شیمیایی اکسایشی آزاد در pH متوسط که حاوی دو مایع غیر قابل حل در یکدیگر هستند تهیه کرد.



شکل ۲-۸: تصویر الگووار نشان دادن توزیع مونومر آنیلین پروتونه در الف) سیستم پلیمری کردن سطحی و ب) سیستم پلیمری کردن شبه سطحی[۴۵].

شکل ۲–۱۰ تصاویر SEM مربوط به پلیآنیلین سنتز شده به روش پلیمریشدن شیمیایی همراه با آمادهسازی بعد از پلیمریشدن با غلظتهای مختلف واکنشگر را نشان میدهد. مشاهده میشود که نانوالیاف پلیآنیلین در نمونه با استفاده از واکنش دهنده با غلظت کم (۱۸ ۱۰/۱۰) یافت شد درحالیکه پلیآنیلین با مورفولوژی دانه مانند در نمونه با غلظت بالا (۱۸ ۴/۲) مشاهده میشود.



شکل ۲-۹: تصویر SEM پلی آنیلین سنتز شده به روش پلیمری کردن شیمیایی شبه سطحی [۴۵].



شکل ۲-۱۰: تصاویر SEM پلیآنیلین در محیط اسیدی با pH پایین با روش پلیمری کردن شیمیایی اکسایشی الف) واکنشدهنده M ۱۰/۴ (۴۵].

در این قسمت دو نمونه پلیآنیلین با استفاده از مواد نام برده توسط پلیمری کردن شیمیایی اکسایشی در یک محیط آبی اسیدی با pH معمولی پایین تهیه شدند اما روش آمادهسازی پس از پلیمری شدن متفاوت میباشد به این صورت که آمادهسازی با تجزیه در مقابل فیلتر کردن/ شستشو/ خشک کردن در خلا انجام میشود. تصاویر SEM در شکل ۲–۱۱ نشان داده شده است. همان طور که مشاهده میشود با آماده سازی تجزیه بعد از پلیمری شدن، نانوفایبر حاصل شده ولی با فیلتر شدن، شستشو و خشک کردن تحت خلا مورفولوژی دانه ای ایجاد شده است. با توجه به این نتایج مشاهده میشود که یک روش آماده سازی خفیف بعد از پلیمری شدن میتواند نانوالیاف پلی آنیلین را حفظ کند و روش پردازش سخت مانند فیلتر، شستشو و خشک کردن تحت خلا به نانوالیاف پلی آنیلین آسیب وارد می کند.



شکل ۲–۱۱: تصاویر SEM نمونههای سنتز شده به روش پلیمری کردن شیمیایی اکسایشی با قالب آزاد در محیط آبی اسیدی با PH کم. الف) تجزیه، ب) فیلتر کردن و خشک سازی در خلا [۴۵].

پینگلیو و همکاران [۴۶]، نانو مواد پلیآنیلین را به روش پلیمری کردن سریع سنتز کردند و مورفولوژی و ساختار آن را در طول پلیمری شدن و با اکسیدانتهای مختلف و زمانهای پلیمری شدن مختلف بررسی کردند. همچنین بازده و رسانایی الکتریکی و عملکرد الکتروشیمیایی این نانو مواد را مورد بررسی قرار دادند، آنها مشاهده کردند که با افزایش زمان پلیمری شدن نانوفیبر سنتز شده با آمونیوم پرسولفات (APS) ضخیم تر شد. روش پلیمری کردن سریع اکسایشی شیمیایی آنیلین با اکسیدانتهای مختلف با نسبت مولی ۲/۵ برای تمام اکسیدانتها انجام شد. پلیآنیلین سنتز شده با اکسیدانتهای مختلف و زمانهای متفاوت واکنش با استفاده از میکروسکوپ الکترونی عبوری مورد مطالعه قرار گرفت. نمونه ها به قرص هایی با محدوده ضخامت mm

بازده و هدایت پلیآنیلن سنتز شده با اکسیدانتهای مختلف و زمانهای پلیمریشدن متفاوت در جدول (۲-۲) خلاصه شده است. در ۴ ساعت اول رشد نانو الیاف به سرعت افزایش یافته و در ۱۲ ساعت آخر سرعت رشد آرامتر میشود که می توان دلیل این امر را در روش پلیمری کردن ترکیب سریع مونومر آنیلین با اکسیدانت دانست. تمام بازدهها به دلیل بالا بودن نسبت مولی آنیلین و اکسیدانت در ترکیبات حاضر، کمتر شده است. دادههای با FeCl3 به عنوان اکسیدانت در مقایسه با دو اکسیدانت دیگر (برای یک زمان مشترک) نشان میدهد که پتانسیل کاهشی کمتری دارد که این امر به دلیل پلیمری کردن کندتر با اکسیدانت ضعیفتر میباشد.

		۴ ساعت	۱۲ ساعت	۲۴ ساعت
APS	بازده(%)	41/9	۵۲/۹	۵۲/۹
	رسانایی (S/cm)	11/44	۱۰/۸۳	۷/۸۵
	ظرفیت خازنی (F/g)	۳۰۶	۳۰۸	262
H ₂ -O ₂ /Fe ²⁺	بازده(%)	f • /9	۴۲/۸	f7/9
	رسانایی (S/cm)	~/\Y	۵/۸۸	۳/۹۸
	ظرفیت خازنی (F/g)	۲۹۵	899	۲۸۵
FeCl ₃	بازده(%)	۲/۲	۵/۶	17/9
	رسانایی (S/cm)	٩/٣٦	۷/۳۸	1/49
	ظرفیت خازنی (F/g)	۲۰۸	۲	۱۷۴

جدول ۲-۲: عملکرد، هدایت نانومواد پلی آنیلین با استفاده از اکسیدانتهای مختلف در زمانهای مختلف سنتز [۴۶].



شکل ۲-۱۲: تصاویر TEM مربوط به پلی آنیلین سنتز شده با با اکسیدانتهای مختلف در زمان واکنش مختلف [۴۶].

پلیآنیلین سنتز شده در ۴ ساعت بالاترین رسانایی را دارد و با طولانی تر شدن زمان واکنش رسانایی افزایش مییابد به جز حالتی که از اکسیدانت FeCl₃ استفاده می شود. با طولانی تر شدن زمان پلیمری کردن، پلیآنیلین توسط آب تجزیه شده و زنجیره های مولکولی از یکدیگر جدا می شوند. نتیجه حاصل شده از این بررسی ها نشان داد که با افزایش زمان پلیمری شدن، نانو الیاف پلیآنیلین تشکیل شده ضخیم تر شدند که از این امر می توان در کاربردهای نانومواد پلیمری بهره گرفت که از آن جمله می توان به دستگاهای ذخیره انرژی اشاره کرد.

کینر و همکارانش [۲۹]، نانوالیاف پلیآنیلین را با استفاده از پلیمری کردن سطحی در یک محیط آلی سنتز کردند. در این پلیمریشدن نانوالیافی با قطر نسبتا یکنواخت تشکیل شد. این سنتز بسیار کلی است و هیچ قالب یا ناخالصی خاص یا حلال خاص نیاز ندارد. در ابتدا تکامل مورفولوژی پلی-آئیلین در طول پلیمریشدن اکسایشی شیمیایی مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۲–۱۴ الف). در روش، اول که همان روش معمول و سنتی سنتز پلیآنیلین است که محلول اکسیدانت (محلول آمونویم پرسولفات در HCl) به آرامی و در روش دوم به سرعت (شکل ۲–۱۳ ب) به محلول آنیلین (محلول آبی آنیلین در ICl) در دمای صفر درجه سانتیگراد اضافه میگردد. در شکل(۲–۱۳ الف) سه مرحله واکنش نشان داده شده است (الف) محلول دوپنت اکسیدانت به آرامی به محلول دوپنت آنیلین اضافه میشود و (ب) به محض شروع پلیمری شدن، نانوالیاف تشکیل میشود. از طرفی زمانی که نانوالیاف در معرض آنیلین و اکسیدانت قرار میگیرند، مورفولوژی آنها تابع رشد ثانویه است. (ج) تودهای از ذرات پلیآنیلین همراه با تعداد کمی از نانوالیاف به علت رشد ثانویه شدید تشکیل میشود.

شکل(۲–۱۳ ب) تصویر الگووار از سنتز نانوالیاف پلیآنیلین را در یک واکنش مخلوط سریع نشان میدهد که در این شکل (الف) محلول دوپنت اکسیدانت سریعا به محلول دوپنت آنیلین اضافه میشود. (ب) یک محلول همگن که در آن مولکولهای آنیلین و اکسیدانت به طور مساوی توزیع میشود بدست میآید، بنابراین منجر به پلیمری شدن سریع در سراسر محلول میگردد. (ج) چون همه واکنشدهندهها در شکل گیری نانوالیاف مصرف میشوند رشد ثانویه متوقف میشود.



شکل ۲-۱۳: سنتز پلی آنیلین با اضافه کردن اکسیدانت الف) به آرامی، ب) به سرعت [۴۷].

شکل (۲–۱۴) نشان دهنده مورفولوژی سطح پلی آنیلین سنتز شده به صورت الف) سریع اضافه کردن و ب) آهسته اضافه کردن اکسیدانت می باشد. تصاویر SEM حاکی از این است که در مخلوط سریع نانوالیاف هایی با بهترین کیفیت به دست می آید. در صورتی که اگر محلول اکسیدانت به آرامی اضافه شود توده های نامنظمی تشکیل می شود. با آغاز پلیمری شدن مولکول های آغاز گر با پلیمری شدن مونومرهای آنیلین، باعث تشکیل نانوالیاف می شوند. به این ترتیب تمام مولکول های آغاز گر به شکل نانوالیاف پلی آنیلین، مصرف می شوند، در نتیجه رشد ثانویه پلی آنیلین متوقف خواهد شد. همانطور که مشاهده می شود محصول نهایی واکنش پلیمری شدن سریع، نانوالیافی تقریبا یکنواخت می باشد.



شكل ۲-۱۴: تصاوير SEM پلى آنيلين در حالت الف) مخلوط سريع ب) مخلوط آهسته اكسيدانت [۴۷].

۲-۳ بررسی ویژگیهای حسگری پلیآنیلین

PANI/ZnO 1-T-T

سینگ^۱ و همکاران ، نانوالیاف پلی آنیلین را در حضور مقادیر مختلفی از اکسید روی سنتز و بررسی کردند [۴۸]. ویژگیهای ساختاری، اپتیکی، الکتریکی و ریختشناسی این نمونهها مورد بررسی قرار گرفت و در نهایت نیز نانوالیاف پلی آنیلین برای سنجش گاز آمونیاک در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. برای سنتز پلی آنیلین، هیدروکلراید آنیلین و آمونیوم پرسولفات به طور جداگانه در اسید هیدروکلریک ۱ مولار حل شد. آمونیوم پرسولفات به صورت قطره قطره به محلول آنیلین، با هم زدن مداوم به مدت ۴ ساعت و در دمای ^{2۰}۵- اضافه شد. برای تهیه نانوالیاف پلی آنیلین مقادیر صفر پلیمری کردن به محلول آنیلین اضافه شد که به ترتیب با نام های (S0)، (S1)، (S2)، (S3) و (S4) نام گذاری شدند. . ضخامت لایههای پلی آنیلین حدود μ ۴۰ است برای سنجش گاز یک اتاق ک با



شكل ۲-۱۵: تصويري الگووار از يک محفظه سنجش گاز [۴۸].

¹ Ravi Chand Singh

شکل (۲–۱۶) نمودار جذب ZnO خاص و همپنین پلیآنیلین سنتز شده با ZnO را نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود مقدار بیشینه جذب شده پودر روی در nm ۳۷۷ است و همچنین دو باند جذب برای نمونه پلیآنیلین در طول موج nm ۳۳۰ و ۳۶۳ nm مشاهده می شود. همانطور که مشاهده می شود باند جذب در محدوده نور مرئی است که به زنجیرهای از هسته آروماتیک نسبت داده می شود که مربوط به انتقالات π - π -می باشد.

شکل (۲–۱۷) تصاویر FESEM مربوط به نمونههای سنتز شده پلیآنیلین با اکسید روی و بدون آن را نمایش میدهد. تشکیل نانوالیاف براساس روش سنتز میباشد. از این رو استفاده از اکسید روی برای سنتز نانوالیاف پلیآنیلن نه تنها یک ایده جدید است بلکه باعث یکنواختی بهتر نمونهها خواهد شد. به عبارتی گفته میشود که مقدار اکسید روی به عنوان افزودنی در طول پلیمریشدن آنیلین، یک نقش محوری در کنترل ریختشناسی PANI ایفا میکند. همچنین بهترین نمونه، اکسید روی با ۱۰۲ در صد وزنی معرفی شده که قطر متوسط و طول این نانوالیاف به ترتیب nm ۱۰۰ س



شکل ۲–۱۶: طیف جذب الف) پودر اکسید روی و نمونه آماده شده پلیآنیلین، ب) بدون ZnO و ج) با افزایش اکسید روی [۴۸].

با بررسی نمونهای سنتز شده نسبت به گاز آمونیاک میتوان زمان پاسخ سریع نانوالیاف پلی-آنیلین را میتوان به ریختشناسی نمونه نسبت داد. با افزایش سطح و کاهش قطر نانوالیاف پلیآنیلین



شكل ۲-۱۷: تصاوير FESEM الف) نانوذرات اكسيد روى و نمونه PANI ب) SO ج) SI د) SZ ه) SS و) S4 [۴۸].

زمان پاسخ بهتری دریافت شد. شکل (۲–۱۸) نشاندهنده پاسخ حسگر نمونه S3 در ۲۵ ppm و ۲۵ و میاب درصد وزنی اکسید ۵۰ppm و ۵۰ppm از گاز آمونیاک را نشان میدهد. مشاهده شد که با افزایش درصد وزنی اکسید روی، پاسخ حسگر نیز افزایش مییابد.



شکل ۲–۱۸: مقاومت حسگر برحسب زمان برای نمونه S3 در غلظتهای مختلف گاز آمونیاک در دمای اتاق [۴۸].

۲-۳-۲ کامپوزیت پلی آنیلین با اکسید قلع

گینگ و همکاران [۴۹]، ترکیب پلیآنیلین با اکسید قلع را به روش هیدروترمال ۲ تهیه کردند و ویژگیهای ساختاری و ریختشناسی نمونه ها را نیز مورد بررسی قرار دادند و همچنین میزان حساسیت این نمونهها به گازهای اتانول و استون در دماهای ۳۰، ۶۰ و ۹۰ درجه سانتیگراد مورد بررسی قرار دادند. برای آماده سازی این نمونهها چند قطره آنیلین به ۵۰ ml آب که در آن هیدروکلریک اسید ۱ مولار وجود داشت اضافه شد. در این مرحله مقدار مشخصی از اکسید قلع (نسبت جرم أنيلين به اكسيد قلع ٣:٩٧) به أن اضافه شد كه نسبت أمونيوم پرسولفات به أنيلين ١:١ است. محلول حاصل در یک اتوکلاو در دمای C ° ۱۴۰ به مدت ۴ h نگه داشته شد. سیس محلول در دمای اتاق سرد و فیلتر شد. رسوب به دست آمده با آب مقطر، اتانول و استون شستشو داده شد و در دمای C° ۶۰ در آون خشک شد. پلیآنیلن خالص نیز توسط اکسایش شیمیایی در یک محلول آبی در دمای اتاق تهیه شد. الگوی پراش پرتو X پلیآنیلین، SnO₂ و PANI / SnO₂ در شکل (۲–۱۹) نشان داده شده است. با توجه به این شکل نمودار ترکیب PANI / SnO₂ رفتاری مشابه با نمودار SnO₂ دارد و این نشان میدهد که ساختار بلوری SnO₂ توسط پلیآنیلین تغییر نکرده است. همچنین پلی-آنیلین قلههایی در زوایای ۲۰/۴۴ و ۲۵/۱۰ متناظر با صفحات (۱۰۰) و (۱۱۰) دارد که در الگوی پراش پرتو X مربوط به PANI/SnO₂ مشاهده نمی شود و این امر نشان می دهد نانو ذرات دی اکسید قلع مانع از تبلور پلیآنیلین میشوند. این نتایج با گزارشهای وانگ و هی مطابقت دارد [۵۰-۵۱].

شکل(۲-۲۰) تصاویر SEM مربوط به این نمونهها را نشان میدهد. همانطور که در شکل دیده می شود ذرات کروی و بی شکل به طور یکنواخت پراکنده شدهاند که ذرات بی شکل پلی آنیلین و ذرات کروی دی اکسید قلع و ترکیب PANI/SnO2 می با شند. شکل ذرات نامنظم پلی آنیلین را می توان توسط دستگاه فراصوت و همزن مغناطیسی کاهش داد.

¹ Lina Geng

² Hydrothermal Method



شکل ۲–۱۹: الگوی پراش پرتو X (۱) SnO₂ (۲) ترکیب PANI/SnO₂ و (۳) پلیآنیلین [۴۹].

در بررسی حسگری گاز مشاهده می شود که ترکیب PANI/SnO₂ در دمای $^{\circ}$ هیچ حساسیتی به اتانول یا استون نشان نمی دهد در صورتی که به غلظتهای کم اتانول یا استون در دماهای ۶۰ و $^{\circ}$ می و بازیابی مربوط به ترکیب PANI دماهای ۶۰ و $^{\circ}$ ماهای ۶۰ و مازیابی مربوط به ترکیب SnO₂ ماهای $^{\circ}$ ماهای ۶۰ و $^{\circ}$ ماهای ۶۰ و مازیابی مربوط به ترکیب SnO₂



شکل۲-۲۰: تصویر SEM ترکیب [۴۹].



شکل ۲-۲۱: نمودار پاسخ – بازیابی PANI/SnO2 به غلظتهای مختلف اتانول در (الف) C[°] ۶۰ (ب) C[°] ۹۰ [۴۹].

همچنین شکل (۲-۲۲) نمودار پاسخ – بازیابی را برای گاز استون نشان میدهد. همانطور که از نمودار های (۲–۱۹) و (۲–۲۰) مشخص است هنگامی که ترکیب PANI/SnO₂ در معرض گاز اتانول یا استون قرار می گیرد از برگشت پذیری خوبی برخوردار است و پاسخ سریعتری در دمای C[°] ۹۰ نسبت به دمای C[°] ۶۰ را نشان میدهد. در دمای C[°] ۹۰ ، زمان پاسخ به اتانول ۶ ۳۳ و استون ۶ ۱۸ و زمان بازگشت نیز به ترتیب ۶ ۲۲ و ۶ ۴۲ می باشد.



شکل ۲-۲۲: نمودار پاسخ – بازیابی PANI/SnO₂ به غلظتهای مختلف استون در (الف) C[°] ۶۰ (ب) C[°] ۹۰ [۴۹].

شکل (۲–۲۳) ارتباط بین پاسخ ترکیب PANI/SnO₂ با اتانول و استون و غلظت بخارها را نشان میدهد. مشاهده میشود که با افزایش غلظت، پاسخ ترکیب PANI/SnO₂ به اتانول و استون به صورت خطی افزایش مییابد. پلیآنیلین یک نیمرسانای نوع p و SnO₂ یک نیمرسانای نوع n است، به طوری که دو سازوکار رقابتی در خواص الکترونیکی ترکیب $_2PANI/SnO_2$ وجود دارد. زمانی که ترکیب PANI/SnO₂ در معرض گاز اتانول یا استون قرار می گیرد خواص نیمرسانای نوع n را نشان می دهد، به این دلیل که مقاومت نیمرسانای نوع n در معرض گازهای کاهنده کاهش می یابد. به این ترتیب این نتیجه حاصل می شود که سازوکار حسگری PANI/SnO₂ تابع SnO₂ می باشد. این امر ممکن است به نتیجه حاصل می شود که سازوکار حسگری PANI/SnO₂ تابع SnO₂ می باشد. این امر ممکن است به و علت مقدار زیاد SnO₂ در درمای کار 9 در معرض 9 در معرف 9 در معرف 9 در معرف 9 در معرف 9 در درمای کار 9 در معرف 9 در درمای کار 9 در معرف 9 در درمای کار 9 در درمای SnO₂ در درمای SnO₂ در معرف 9 در درمای کار 9 در درمای SnO₂ در درمای SnO₂ در درمای SnO₂ در درمای کار 9 در درمای SnO₂ در 9 در درمای SnO₂ در 9 در 9 در 9 در 9 در درمای SnO₂ در 9 در درمای SnO₂ در 9 در 9



اگراوال و همکاران [۵۲]، نانوذرات (SnO2) را به روش سل-ژل^۲ تهیه (نمونه A) و پس از آن نانوکامپوزیت PANI/SnO2 به وسیله پلیمری کردن درجا سنتز کردند (نمونه B). نمونههای آماده شده برای سنجش غلظتهای مختلف گاز آمونیاک (۵، ۱۰و ۱۵٪) نیز مورد بررسی قرار گرفتند. که شکل (۲۴-۲) حالت الگووار از تشکیل نانوکامپوزیت PANI/SnO2 را نشان میدهد.

¹ S. P. Agrawal

² Sol-Gel Method



شكل ۲-۲۴: تصوير الگووار از تشكيل نانوكامپوزيت PANI/SnO₂ [۵۲].

شکل (۲–۲۵) تصویر SEM نمونه های سنتز شده در این گزارش را نشان میدهد (نمونه A و B). در هر دو نمونه تشکیل پوستهای در اطراف نانوذرات مشاهده می شود که این امر می تواند به رشد بیشتر نانوذرات کمک کند.



شكل ۲–۲۵: تصوير SEM (الف) نانوكامپوزيت SnO₂ (نمونه A) (ب) نانوكامپوزيت PANI/SnO₂ (نمونه B) [۵۲].

شکل (۲-۲۶) تصاویر FTIR مربوط به نمونههای سنتز شده را نشان میدهد. در هر دو نمونه اعداد موج ۱۵۷۶، ۱۸۸۷، ۱۴۴۷، ۱۲۸۴، ۱۳۶۴، ۱۱۵۸ و ^{۲-}۲۳ ۲۳۶ مربوط به اکثر قلههای مشخص برای PANI میباشد. قلهها در اعداد موج ۱۵۷۶ و ^{۱۲}-۱۴۸۷ به حالت C-N و C-C کشش برای کینون و حلقه بنزنی نسبت داده میشود. درحالیکه قله با عدد موج ^۱-۱۴۴۷ Cm به حلقه آروماتیک C-N بنزنی دی آمین نسبت داده میشود. قله با عدد موج ۱۲۸۴ و ۱۳۶۴ Cm⁻¹ به کشش C-C نسبت داده میشود و قله با عدد موج ۱۱۵۸ cm⁻¹ به دلیل کشش NQN میباشد. قله در عدد موج ^{۱-} ۱۱۵۸ cm⁻¹ به حفجه ارتعاشات C-T نسبت داده میشود. این قلهها با توجه موقعیت طبیعی آنها برای نمونه پلیآنیلین خالص، در حضور اکسید قلع مقداری جابهجا شدهاند. قویترین پیک در عدد موج ^{۱-} cm⁻¹ نمونه پلیآنیلین خالص، در حضور اکسید قلع مقداری جابهجا شدهاند. قویترین پیک در عدد موج ^{۱-} cm⁻¹ نمونه پلیآنیلین خالص، در حضور اکسید قلع مقداری جابهجا شدهاند. قویترین پیک در عدد موج ^{۱-} cm⁻¹ نمونه پلیآنیلین خالص، در حضور اکسید قلع مقداری جابهجا شدهاند. قویترین پیک در عدد موج احسونه پلیآنیلین خالص، در حضور اکسید قلع مقداری جابهجا شدهاند. قویترین پیک در احد موج ^{۱-} cm⁻¹ نمونه پلیآنیلین خالص، در حضور اکسید قلع مقداری جابهجا شدهاند. قویترین پیک در عدد موج است داده میونه پلیآنیلین خالص، در حضور اکسید قلع مقداری جابهجا شدهاند. قویترین پیک در عدد موج ^{۱-} cm⁻¹ نمونه پلیآنیلین خالص، در حضور اکسید قلع مقداری جابهجا شدهاند. قویترین پیک در عدد موج در دمونه پلیآنیلین خالص، در حضور اکسید قلع مقداری جابهجا شدهاند. قویترین پیک در عدد موج ¹⁻ cm⁻¹ نمونه پلیآنیلین خالص، در حضور اکسید قلع مقداری جابهجا شدهاند. قویترین پیک در موج در cm⁻¹ در cm⁻¹ این است که حالت پاد متقارن Supprime دارد ¹⁻ cm⁻¹ اکسید قلع تایید حضور اکسید قلع در PAII میباشد. که با گزارشهای دوتا و همکاران مطابقت دارد [۵۳].



شکل ۲-۲۶: تصاویر FTIR نانوکامپوزیتهای PANI/SnO₂ (الف) نمونه A و (ب) نمونه B [۵۲].

مقاومت الکتریکی نانوکامپوزیتها زمانی که در معرض گاز آمونیاک قرار گرفتند مورد بررسی قرار گرفت. با استفاده از دستگاه مقاومت سنج چهار نقطهای، مقادیر جریان – ولتاژ ضبط شد. سنسورهای ساخته شده از پلیآنیلین بر روی واکنش برگشتپذیر اسید/پایه استوار است. در این مکانیسم پاسخ هدایت پلیآنیلین زمانی که در معرض فضای اسیدی قرار میگیرد افزایش مییابد و زمانی که در فضای پایه قرار میگیرد رسانایی کم میشود. شکل (۲–۲۷) مقاومت الکتریکی نانوکامپوزیتهای PANI/SnO₂ را نشان میدهد. زمانی که نمونهها در معرض درصد های مختلف آمونیاک (۵، ۱۰ A (۱۵٪) قرار می گیرند تغییر قابل توجهی در نمودار مشاهده می شود. هردو نمونه واکنش مشابه به گاز آمونیاک دارند به طوری که در غلظت بالا از گاز آمونیاک (۱۵٪) پاسخ سریع تری نشان داده می شود. نانوکامپوزیت PANI/SnO₂ با حساسیت ۹۱/۲ ٪ به خوبی می تواند برای تشخیص گاز آمونیاک در دمای اتاق مورد استفاده قرار گیرد. با مقایسه پاسخ نمونههای A و B به گاز آمونیاک، مشاهده می شود که نمونه A با حساسیت ۹۱/۲ ٪ نسبت به نمونه B با حساسیت ۱۵/۶ ٪ از حساسیت بیشتری شود که نمونه A با در است با مقایسه پاسخ نمونه B با حساسیت ۹۱/۲). می تواند برای تشخیص کار آمونیاک در در مای اتاق مورد استفاده قرار گیرد. با مقایسه پاسخ نمونه های A و B به گاز آمونیاک، مشاهده می شود که نمونه A با حساسیت بیشتری برخوردار است که این امر می تواند به دلیل تخلخل و فعالیت سطحی نمونه A با شد (شکل ۲–۲۷).



شکل ۲–۲۷: پاسخ مقاومت نانو کامپوزیتهای PANI/SnO2 نمونه های A و B در غلظتهای متفاوت گاز آمونیاک [۵۲].

۲-۲ جمعبندی

در این فصل به بررسی مرور مقالات در زمینه سنتز پلیآنیلین و کاربرد حسگری پلیآنیلین پرداخته شد. کارهای انجام شده در زمینه پلیآنیلین برای گازهای متنوعی از جمله اتانول، استون، NO₂ و آمونیاک بررسی شده است. کامپوزیت پلیآنیلین با اکسیدهای فلزی مختلفی تهیه شده است، مانند NO₃ ، ZnO و غیره که پاسخهای متفاوتی به گازهای مختلف دارند. نتایج نشان داد پلیآنیلین نسبت به گاز آمونیاک حساسیت خوبی از خود نشان میدهد.

فصل سوم:

معرفی دستگاههای مشخصهیابی مورد استفاده

۳–۱ مقدمه

مهم ترین مرحله بعد از رشد و ساخت نانو ساختارهای لایه نازک، مشخصهیابی آنها میباشد. در ریز ساختارها یا ساختارهای میکروسکوپی مواد، باید نوع فازها، شکل، اندازه و مقدار توزیع آنها بررسی شود. به این ترتیب باید نمونههای به دست آمده از نظر توپوگرافی، مشخصهیابیهای ساختاری، اپتیکی، الکتریکی، توزیع و فراوانی عناصر موجود در نمونه، فازهای تشکیلدهنده ماده و غیره به منظور به کارگیری آنها در قطعات گوناگون مثل حسگرهای گازی، حسگرهای نوری، سلولهای خورشیدی و غیره مورد بررسی قرار گیرند تا تشکیل نانوساختارها مورد تایید قرار گرفته و ویژگیهای فیزیکی آنها مشخص شود. در ادامه به معرفی هر یک از این مشخصهیابیها و دستگاههای به کار گرفته شده در این پایاننامه اشاره شده است پرداخته میشود.

(XRD) پراش پر تو ایکس (

روش پراش پرتو X، از آن جهت که روش مستقیمی برای تعیین نوع فازها و ساختار بلورین مواد است، بسیار اهمیت دارد. در برخورد پرتو X به اتم، الکترونها به نوسان وادار شده و در پی آن، پرتـو ورودی رادر اطراف اتم پراکنده ^۱ میکنند. حال اگر شرایطی پدید آید که پرتوهای پراکنده شده توسط مجموعهای از اتمها، در برخی جهتهای فضایی یکدیگر را تقویت کنند، پدیده پراش پرتـو X حاصل میشود. پرتوهای پراکنده شده بهشرطی در یک موقعیت فضایی یکدیگر را تقویت میکنند که همفاز باشند. شرط همفاز بودن آن است که فاصله طی شده توسط پرتوهای پراکنـده شده (از چنـد اتـم) ضریب صحیحی از طول موج پرتو تابیده شده، یعنی Λ باشد. حال اگر اخـتلاف فاصـله طی شـده مضرب غیر صحیحی از Λ باشد پرتوها یکدیگر را حذف خواهند کرد. فاصله صفحات بلوری را میتوان از طریق قانون معروف براگ^۲ بدست آورد[Δ۴].

$$n\lambda = 2d\sin\theta \tag{(Y-1)}$$

¹ Scattering

¹ Bragg's Law



شکل۳-۱: نمایش پدیده پراش پرتو X از صفحات اتمی با فاصله d از یکدیگر [۵۴].

شکل ۳-۱ پراش پرتوی ایکس را نشان میدهد که در آن b فاصله صفحات مجاور در راستای θ ،hkl θ زاویه برخورد با صفحات، n مرتبه پراش و λ طول موج پرتوی ایکس است. شکل ۳-۲ (الف) طرح کلی یک دستگاه پراش پرتو ایکس را نشان میدهد. این دستگاه از بخشهای مختلفی شامل منبع پرتو ایکس، نمونه، آشکارساز و فیلترهای اپتیکی پرتو ایکس تشکیل میشود. اساس عملکرد این دستگاه مطابق قانون براگ، به این صورت است که پرتو ایکس در زوایای مختلف به نمونه، آشکارساز و فیلترهای اپتیکی پرتو ایکس تشکیل میشود. اساس عملکرد این پراکندگی، توسط آشکارساز دریافت میشود و شدت آن بر اساس زوایای مختلف به نمونه تابیده شده و پس از نمایش داده میشود. اگر ساز دریافت میشود و شدت آن بر اساس زوایای مختلف به نمونه تابیده شده و پس از نمایش داده میشود. اگر تداخل سازنده صورت گرفته باشد، شدت پرتو پراکنده زیاد شده و در زوایای خاصی تشکیل قلهای را میدهد و اگر تداخل سازنده صورت گرفته باشد، شدت پرتو پراکنده زیاد شده و در زوایای خاصی نمایش داده میشود. اگر تداخل میزانگر صورت گرفته باشد، شدت پرتو پراکنده زیاد شده و در زوایای خاصی نمایش داده میشود و گر تداخل میزانگر صورت گرفته باشد، شدت پرتو پراکنده زیاد شده و در زوایای خاصی نمایش داده میشود. اگر تداخل میزانگر صورت گرفته باشد، شدت پرتو پراکنده زیاد شده و در زوایای خاصی نمایش داده میشود و شدت است. مواد گر صورت گرفته باشد، شدت پرتو پراکنده زیاد شده و در زوایای خاصی نمواد و شدت نستی هر قله، می توان منحصر به فرد است. با مطالعه زاویهای که قلههای متفاوتی هستند. به این ترتیب الگوی پراش هر ترکیب منحصر به فرد است. مواد مخان یکی کههای مشخو و شدت نسبی هر قله، می توان نوع مواد و فاز آنها را به صورت کیفی شناسایی کرد. مواد آمورف قلههای مشخص تشکیل نمی در حلی که می واد باوری که ساختار منظمی دارند، قلههای مشخص در زوایای مشخص ایجاد می کند در حلی که باشده ای مرد باده می ندند که با استاه داز پایگاه مواد بو فاز آنها را به صورت کیفی شناسایی کرد. مواد آمورف قلههای مشخص تشکیل نمی در دالی که می واد باوری که ساختار منظمی دارند، قلههای مشخص در زوایای مشخص ایجاد می کنند که با استفاده از پایگاه مواد باوری که ساختار منظمی دارند. قلههای مشخص در زوایای مشخص ایجاد می کنند که با استفاده از پایگا

¹ Joint Committee for Powder Diffraction Society



D8-Advance شکل ۳–۲: (الف) طرح کلی دستگاه پراش پرتو ایکس (**XRD**) ، (ب) تصویر دستگاه **XRD** مدل T-۳: (الف) طرح کلی دستگاه پراش پرتو ایکس (ARD) ایکس (Internet Cu Kal) [۵۵].

۳-۳ طیفنگاری فرابنفش – مرئی (UV-Vis)

این روش برای تعیین میزان عبور، جذب و بازتاب نور از یک ماده در طول موجهای مختلف مورد استفاده قرار می گیرد. به منظور بررسی رفتار جذبی و عبوری نمونهها در بازه طول موجی nm ۱۱۰۰ – ۳۰۰ دستگاه طیفنگار فرابنفش – مرئی (UV-Vis) استفاده شد. این روش یکی از تکنیکهای مورد استفاده برای شناسایی مواد مبتنی بر برهمکنش نور و ماده می باشد. شکل ۳-۳ تصویری از دستگاه اسپکتروفوتومتر مدل Shimadzo–1800 که برای مشخصهیابی نمونهها مورد استفاده قرار گرفته است، نشان داده شده است.

برای استفاده از این دستگاه، ابتدا باید دستگاه کالیبره شود. این دستگاه شامل دو جایگاه میباشد که برای کالیبراسیون، دو قطعه از زیرلایهی مورد استفاده را در این دو محل قرار داده و دستگاه صفر خواهد شد. بعد از مرحله کالیبراسیون، در یک جایگاه نمونه مرجع و در جایگاه دیگر نمونه مورد نظر قرار گرفته و در طول موجهای مختلف، میزان عبور، جذب و یا باتاب نمونهها مورد بررسی قرار می گیرد. پس از عبور نور از نمونه لایه نازک، دستگاه شدت نور عبوری (و یا جذبی) را بر حسب تابعی از طول موج اندازه گیری می کند. نسبت شدت نور عبوری از نمونه (I) به شدت نور اولیه (J)، عبور (T) نامیده میشود. میزان جذب (A) را میتوان بر مبنای عبور به صورت رابطه (T–۳) تعریف کرد [۵۶] :
A = Log(T)



شکل۳-۳: دستگاه طیفنگار UV-Vis موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

با استفاده از دادههای حاصل از این دستگاه، میتوان برخی از ویژگیهای فیزیکی ماده را محاسبه کرد که در ادامه به برخی از آنها اشاره میشود.

۳-۳ -۱ گاف نواری

به گستره ی انرژی ممنوع بین لبه ی نوار ظرفیت و لبه ی نوار رسانش، گاف نواری (گاف انرژی) گفته می شود. با استفاده از طیف دریافتی (عبور یا جذب) می توان گاف نواری ماده ی مورد نظر را تعیین کرد. در مواد نیمرسانا رابطه بین ضریب جذب (α) با گاف نواری ماده (E_g)، طبق رابطه (۳-۳) تعیین می شود [۵۷- ۵۸]:

 $(\alpha h \upsilon) = A (h \upsilon - E_g)^m \tag{(Y-Y)}$

که در آن hv انرژی فوتون فرودی، E_g گاف نواری ماده و A یک ثابت است. در صورت غیرمستقیم بودن گاف نواری T=۲ و در صورت مستقیم بودن آن $n = 1 - \infty$ خواهد بود. طبق معادله فوق با رسم منحنی $(\alpha hv)^{1/m}$ بر حسب hv و تعیین محل برونیابی دادهها در ناحیه ارژی های بالا با محور افقی به ازای $\alpha = \alpha$ می توان گاف نواری ماده را تعیین نمود [۵۸-۵۷]: عوامل گوناگونی از قبیل حضور دنباله نواری^۱ و همچنین پدیده محدودیت کوانتومی^۲ میتواند بر مقدار گاف نواری ماده نیمرسانا تاثیر بگذارند. در ادامه به معرفی این پدیدهها میپردازیم.

۳–۳ –۱ –۱ دنبالهی نواری

در یک بلور واقعی ممکن است بر اثر نواقص بلوری مثل تهیجاها، نواقص پاد – نقطهای و غیره و یا ناکاملیهای غیر ذاتی مثل ناخالصیهای شیمیایی، ناکاملیهایی ایجاد شود. این نواقص و ناخالصیها ترازهای انرژی در گاف نواری ماده ایجاد میکنند که این ترازها میتوانند نقش ترازهای دهنده یا گیرنده الکترون را بر عهده داشته باشند. ترازهای انرژی Ea (انرژی یونش پذیرنده) از لبه نوار ظرفیت (Ev) و ترازهای انرژی ba (انرژی یونش بخشنده) از لبه نوار رسانش (cc) اندازه گیری میشوند [۵۹]. وجود این ترازها در حد تراکمهای بالا میتواند منجر به کاهش گاف نواری ماده باشد. در موادی مانند مواد آمورف^۳ که دارای پتانسیل کاتورهای میباشد، وجود نظم کوتاه برد و نبودن نظم بلند برد لبههای نوار را پهن کرده و به صورت دنباله نواری درمیآورد [۶۰].

۳-۳ -۱ -۲ محدودیت کوانتومی

زمانی که ابعاد ذرات تشکیل دهنده یک لایه بین ۱ تا nm ۱۰۰ باشند، نانو ذره نامیده می شود. در حالت کلی مواد دارای سه بعد طول، عرض و ارتفاع دارند. موادی که نانو ذره نامیده می شوند باید حداقل در یک بعد در مقیاس نانو باشند در این صورت ابعادی از ماده که در مقیاس نانو قرار می-گیرند، در اصطلاح دارای محدودیت کوانتومی می باشند. محدودیت کوانتومی به این معنی می باشد که با قرار گرفتن ابعاد نانو ذرات در مقیاس نانو، نوارهای انرژی به صورت تراز های گسسته انرژی در آمده و با کوچکتر شدن ابعاد، فاصله بین ترازهای انرژی از هم بیشتر می شود و برعکس. در ایـن صورت انتظار بر این است که با کاهش اندازه نانوذرات فاصله بین تراز های انـرژی افـزایش یابـد و در نتیجـه

¹ Band Tail

² Quantum Confinement

³ Amorphous

افزایش گاف نواری دیده شود. با افزایش اندازه نانو ذرات، فاصله بین ترازهای انرژی کم شده و در نتیجه گاف نواری ماده کوچکتر خواهد شد و در نهایت در شرایط ذرات بزرگ گاف نواری ماده به شرایط کپهای میل می کند [۶۱].

F-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

میکروسکوپ الکترونی روبشی ^۱ (SEM) یکی از ابزارهای مورد استفاده در فناوری نانو است که با کمک بمباران الکترونی تصاویر اجسامی به کوچکی nm ۱۰ را برای مطالعه تهیه می کند. بمباران نمونه سبب می شود تا الکترون هایی از نمونه به سمت صفحه دارای بار مثبت رها شود که این الکترون ها در آنجا تبدیل به سیگنال می شوند. روبش نمونه توسط پرتو، مجموعه ای از سیگنال ها را فراهم می کند که بر این اساس میکروسکوپ می تواند تصویری از سطح نمونه را بر صفحه کامپیوتر نمایش دهد. میکروسکوپ الکترونی روبشی اطلاعاتی از قبیل توپوگرافی نمونه (خصوصیات سطوح)، ریختشناسی (شکل ، اندازه و نحوه قرارگیری ذرات در سطح جسم) و ترکیب (عناصر سازنده) را در مورد نمونه در اختیار قرار میدهد.

شکل ۳–۴ (الف) حالت الگووار از یک دستکاه میکروسکوپ الکترونی روبشی را نشان میدهد. برای کار با میکروسکوپ الکترونی روبشی، محیط خلاً نیاز است. پس قرار دادن نمونه در داخل محفظه، درون ستون میکروسکوپ به کمک پمپهای موجود به خلاً مناسب میرسد. پس از دستیابی به خلاً مناسب، پرتوی الکترونی تولید شده و توسط عدسیهای الکترومغناطیسی باریک و روی نمونه متمرکز میشود. در نهایت پرتوی الکترونی با نمونه برخورد کرده و سیگنالهای مناسب تولید میشوند و سیگنالها توسط آشکارسازهای تعبیه شده در دستگاه دریافت میشود و درنهایت به تصویر یا دیگر اطلاعات مورد نظر تبدیل میشوند [۲۶–۶۳].

¹ Scanning Electon Microscope



شکل ۳-۴: (الف) حالت الگووار از یک دستکاه میکروسکوپ الکترونی روبشی، (ب) تصویر دستگاه مورد استفاده در این پایان نامه.

برای قرار گیری نمونه داخل دستگاه باید یک سری مراحل انجام شود. سطح نمونه باید رسانا باشد تا امکان حرکت الکترونهای پرتوی الکترونی روی سطح نمونه فراهم شود و پرتوهای الکترونی و بازگشتی در یک ناحیه تجمع نکنند. چون تجمع این پرتوها، باعث شکسته شدن پرتوهای الکترونی و تغییر مسیر الکترونها میشوند که باعث سفید شدن قسمتهایی از تصویر خواهد شد که در این حالت امکان مشاهده جزئیات در منطقه سفید شده وجود ندارد. به این ترتیب برای فلزات مشکلی ایجاد نخواهد شد اما مواد و نمونههایی که سطح رسانا ندارند باید با لایهنشانی توسط فلزاتی چون طلا، نقره، پالادیم، پلاتین، اوسمیم، ایریدیم، تنگستن، کروم و یا پوششهای کربنی به روش جایگذاری بخار فیزیکی^۱ یا روش کندوپاش^۲ سطح را رسانا کرد [۶۴]. در شکل ۳-۴ (ب) نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل MIRA3TESCAN-XMU که از آن جهت مطالعهی مورفولوژی سطح نمونهها استفاده کردیم، نشان داده شده است.

¹ Physical Vapor Deposition

² Sputtering

۳-۵ مشخصه یابی الکتریکی

به منظور بررسی مقادیر جریان – ولتاژ (I-V) نمونههای رشد داده شده از بخش روبشی دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی (I-V) استفاده شده است. به این صورت که نمونهها را با ابعاد I cm² ۱×۱ آماده کرده و مطابق شکل ۳–۵ با تماس دو سیم نازک مسی به سطح لایهها با استفاده از چسب نقره، اتصال ایجاد میکنیم.



شکل۳-۵: اتصال فلز- نیمرسانا برای اندازه گیری رسانندگی نمونه.

پس از آماده سازی نمونهها، با متصل کردن پایانههای خروجی دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی به اتصالات نمونهی مورد نظر و اعمال ولتاژ در یک بازه مشخص، میتوان میزان جریان الکتریکی عبوری از لایه را اندازه گیری نمود. اتصال فلز – نیمرسانا میتواند یک اتصال یکسو کننده و یا اتصال اهمی باشد. از روی تغییرات جریان بر حسب ولتاژ میتوان رفتار الکتریکی (یکسو شوندگی یا اهمی) نمونهها را دریافت کرد. اگر تغییرات جریان بر حسب ولتاژ به صورت خطی باشد، اتصال اهمی است و در صورتی که این تغییرات به شکل غیر خطی باشد، اتصال یکسو شده است [۶۵].

در صورت فراهم شدن یک اتصال اهمی میتوان با استفاده از رابطه (۳-۴) مقدار مقاومت الکتریکی سطحی^۱ لایههای رشد یافته را محاسبه کرد [۶۶].

$$R_s = \frac{V}{I} \tag{(f-r)}$$

¹ Sheet Resistance

شکل ۳-۶ نمایی از دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 که برای بررسی رسانندگی سطحی نمونهها استفاده شده است را نشان میدهد.



شکل۳-۶: تصویر دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی مدل PGS 2065 در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۳-۶ دستگاه لایه نشانی چرخشی

برای تهیه لایههای نازک آلی، پلیمر و نانوساختارها به روش سل – ژل میتوان از دستگاه لایهنشانی چرخشی^۱ استفاده کرد (شکل ۳–۷). در این سیستم محفظه اصلی از جنس استیل ضد زنگ بوده و قابلیت نگهداری نمونه با استفاده از خلأ تا قطر mm ۱۰۰ را دارد. همچنین برای ایجاد خلأ در این سیستم از یک پمپ خلأ روتاری استفاده میشود که بیشینه خلأ آن har ^{۲-} ۱۰ را ایجاد میکند. نمایشگر دستگاه برای نمایش زمان با بیشینه زمان ۳۰ ثانیه و کنترل سرعت چرخش تا بیشینه استینه است.

از این سیستم لایهنشانی در بسیاری از تحقیقات نانو تکنولوژی برای تهیه نانوساختارها استفاده می شود. به عنوان مثال ساخت فیلترهای نوری، سلول های خور شیدی، حسگرها، آ شکار سازها، تهیه لایه های سخت و پوشش های مغناطیسی، تهیه لایه نازک دی الکتریک و میکرولیتو گرافی با نور مقاوم برای تهیه ماسک های نوری از جمله کاربردهای این دستگاه می با شد.

² Spin Coating



شکل ۳-۷: (الف) دستگاه لایهنشانی چرخشی مدل S.C.S. 86 ، (ب) پمپ روتاری دستگاه.

۲-۷ دستگاه تبخیر حرارتی در خلاً

یکی از روشهای تبخیر مواد استفاده از روش تبخیر حرارتی در خلأ است. در این روش با استفاده از عبور جریان برق از قایقک و داغ شدن ماده مورد نظر به عنوان ماده منبع و تبخیر آن در محیط خلأ، به دلیل اختلاف فشاری که بین محل بوته (محل قرارگیری ماده) و محل زیرلایه وجود دارد، یک لایه بسیار نازک بر روی زیر لایه قرار می گیرد. این دستگاه دارای پمپ خلأ مکانیکی (چرخشی روغنی) و یک پمپ جت بخار (پمپ پخشی) میباشد. این مجموعه قادر به ایجاد خلأ تا حدود mbar ^۹-۱۰ میباشد (شکل ۳–۸). این سیستم علاوه بر کاربرد در فرایند سنتز نانوساختارها، در تکمیل قطعات نانوساختار و همچنین الکترودگذاری مورد استفاده قرار می گیرد.

۳-۸ سامانه حسگری گازی

سامانه حسگری که در این پایاننامه مورد استفاده قرار گرفته است به صورت دست ساز تهیه شد. این سیستم شامل قسمتهای مختلفی میباشد که به طور خلاصه به آنها اشاره می شود (شکل۳-۹).



شکل۳-۸: دستگاه تبخیر حرارتی موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود.

۱) اتصالات برای برقراری تماس اهمی: این اتصالات از طریق روزنههایی به خارج از محفظه انتقال یافتهاند و در داخل محفظه نمونه با الکترودهای فلزی متصل می شوند که امکان خواندن مقاومت الکتریکی نمونه را در زمان ورود و خروج گاز فراهم می کند.

۲) روزنه ورود گاز هدف: این روزنه کوچک توسط یک قطعه درپوش سیلیکونی مسدود
 شده است.

۳) محفظه اصلی: این محفظه از استیل ساخته شده و حجم آن حدود ۱۵۰۸ cm³ می-

۴) اهم متر: برای ثبت داده ها از یک مولتی متر دیجیتال، مدل MS8240D MASTECH (۴) استفاده می شود، که قابلیت اتصال به رایانه را دارد و از این طریق مقاومت نمونه ها بر حسب زمان در راسانه ثبت می شود.

مىشود.



شکل۳-۹: (الف) سامانه حسگری دست ساز مورد استفاده جهت انجام آزمایش حسگری، (ب) نمایش اتصالات برای تماس اهمی و (ج) داخل محفظه حسگری و محل قرار گیری نمونه.

۹-۳ مشخصه یابی فو تورسانایی

به منظور بررسی ویژگیهای فوتورسانایی نمونهها از لامپ LED نور آبی با توان W ۱۰ به عنوان منبع نور استفاده شد. شکل ۳–۱۰ طیف نور تولید شده از این لامپ را نشان میدهد که بیشترین مقدار شدت آن در طول موج ۴۵۶ nm بوده و دارای پهنای طیفی ۳۰ nm میباشد.

به منظور حذف اثرات عوامل خارجی احتمالی بر جریان فوتورسانایی، نمونهها در تاریکی نگهداری شد و همچنین برای ثبت تغییرات جریان الکتریکی ناشی از تابش نور از یک مولتیمتر دیجیتال با قابلیت اتصال به رایانه و ثبت خودکار دادهها در رایانه استفاده گردید. زمانی که یک نور با طول موج مشخص و ثابت به مادهای مانند نیمرسانا برخورد میکند، نور توسط ماده جذب می شود و به تبع آن تعداد الکترونها و حفرههای آزاد ماده تغییر میکنند که به این ترتیب باعث ایجاد یک جریان نوری (Iph) در نمونه می شود. این جریان را با توجه به رابطه ۳–۵ می توان محاسبه کرد [۶۷].



شکل۳-۱۰: طیف نور گسیلی از لامپ LED آبی مورد استفاده.

(۵–۳)

$$I_{ph} = I_L - I_D$$

 I_D
 I_D

$$S(\%) = \frac{I_{ph} - I_d}{I_d} \times 100 \tag{(7-7)}$$

دستگاه مورد استفاده برای بررسی خواص فوتورسانایی دست ساز میباشد (شکل۳–۱۱). این دستگاه از چندین LED با طول موجهای متفاوت ساخته شده است. همچنین در این سامانه یک منبع تغذیه وجود دارد که به نمونه یک ولتاژ ثابت اعمال میشود و از طرف دیگر جریان عبوری از نمونه توسط یک مولتی متر دیجیتال دریافت میشود.



شکل۳-۱۱: سامانه فوتورسانایی دست ساز موجود در دانشگاه صنعتی شاهرود برای بررسی ویژگیهای فوتورسانایی.

۳-۱۰ جمع بندی

روشهای رشد از مهم ترین عوامل کلیدی و موثر بر خواص و کیفیت لایههای نازک و نانوساختارها میباشد، به گونهای که ریختشناسی، ویژگیهای حسگری، خواص ساختاری و نوری لایهها را تحت تأثیر قرار میدهد. در این فصل به معرفی سیستمهای مشخصهیابی و دستگاههایی از جمله پراش پرتو ایکس، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیفنگاری نور فرابنفش-مرئی، دستگاه لایهنشانی چرخشی، دستگاه تبخیر حرارتی، دستگاه ثبت V-I ، دستگاه حسگری و دستگاه فوتورسانایی پرداخته شد. فصل چهارم:

جزئیات مراحل آزمایشگاهی

۴–۱ مقدمه

در این فصل به شرح کارهای تجربی انجام شده در این پایاننامه پرداخته میشود. در ابتدا شرایط سنتز پلیآنیلین و سپس ساخت کامپوزیت پلیآنیلین با کلرید روی و همچنین کامپوزیت پلیآنیلین با کلرید قلع توضیح داده میشود. پلیآنیلین به روش پلیمریزاسیون شیمیایی و مخلوط کردن سریع اکسیدانت به مونومر با نسبت مولی مناسب سنتز میشود و در مرحله بعد درصدهای مختلفی از پودر کلرید روی و کلرید قلع در حین پلیمری شدن به پلیآنیلین اضافه میشود. در نهایت ویژگیهای حسگری نوری و همچنین حسگری گازی این آنیلین و همچنین کامپوزیتهای سنتز شده نسبت به گاز آمونیاک مورد بررسی قرار میگیرد. در انتها نیز جمعبندی کارهای انجام شده بیان خواهد شد.

۴-۲ معرفی مواد شیمیایی

در این پایاننامه برای تهیه لایه نازک نانوساختار از پلی آنیلین و ترکیب آن با کلرید روی و کلرید قلع از دستگاه لایهنشانی چرخشی استفاده شد. آنالیز ساختاری و مورفولوژی سطح نمونههای رشد یافته به وسیله طیف نگاری مادون قرمز (FTIR) ، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ روبشی گسیل میدانی (FESEM) انجام شد. برای خالص سازی پلی آنیلین تهیه شده از دستگاه سانتریفیوژ با دور Ror rev/min) انجام شد. برای خالص سازی پلی آنیلین تهیه شده از دستگاه نمونهها از طیفنگاری پراکندگی انرژی (EDS) استفاده شد. جهت انجام آزمایشهای حسگری نوری و گازی نیز از یک سامانه حسگری دستساز استفاده شده است. مواد مورد استفاده در این تحقیق مونومر آنیلین (C6H5NH2) تقطیر شده، اسید کلریدریک (HCI) ۷۳ ٪، آمونیاک مایع (SnCl) ۵۲ ٪، آمونیوم پرسولفات (Borcla) تقطیر شده، اسید کلریدریک (HCI) ۷۳ ٪، آمونیاک مایع (SnCl) ۸۹ ٪ مونومر آنیلین (ZnCl)، پودر کلرید روی (ZnCl) ۸۹ ٪، پودر کلرید قلع (An) ۸۵ ٪، آمونیوم پرسولفات (Borcla)، پودر کلرید روی (ZnCl) ۸۹ ٪، آمونیاک مایع (Mu) ۸۹ ٪

۴-۳ پلی آنیلین

۴–۳–۱ تقطیر آنیلین

اجزای سازنده محلولی از یک ماده حل شده غیر فعال را می توان با تقطیر ساده از هم جدا کرد. برای این کار محلول را می جوشانیم تا حلال فرار ، تبخیر و از ماده حل شده جدا شود. با سرد کردن بخار (میعان)، حلال مایع جمع آوری می شود و ماده حل شده به صورت باقی مانده تقطیر باقی می ماند.

تجهیزات آزمایشگاهی مورد نیاز: بالن تقطیر، رابط، مبرد، دماسنج، ورودی و خروجی آب، بالن دریافتکننده، منتل یا حمام روغن، سنگ جوش (شکل ۴–۱ الف).

بخاراتی که در سطح مایع است بیشتر از جسم فرار تشکیل شده است و کمتر از جسم غیر فرار است. چنانچه مخلوطی از دو یا چند مایع داشته باشیم و دمای جوش آن ها به حد کافی با هم تفاوت داشته باشد، جدا کردن آن ها از طریق تقطیر ساده امکان پذیراست. ابتدا مایعی که نقطه ی جوش کمتری دارد تقطیر می شود و سپس اجزاء دیگر مخلوط، به تناسب افزایش دمای جوششان تقطیر میشوند و بدین ترتیب میتوان آن ها را از یک دیگر جدا نمود. میتوان گفت اختلاف نقطهی جوش باید بیش از ۸۰ درجه ی سانتیگراد باشد. نحوه آماده کردن دستگاه مطابق شکل (۴–۱۱) است در تقطیر یک مایع خالص، درجه ی سانتیگراد باشد. نحوه آماده کردن دستگاه مطابق شکل (۴–۱) است در چنانچه بالن زیاده از حد گرم نشود، یکسان است. چنانچه فقط اندازه گیری دمای جوش، مورد نظر باشد، می توان بدون مُبرد مقدار دمای جوش را تعیین کرد. قبل از شروع فرآیند تقطیر باید محل ارتباط و تماس شیشه آلات با گریس یا وازلین چرب شود. این امر برای اجتناب از چسبندگی و قفل شدن آن ها در اثر حرارت ضروری است. حجم مایع تقطیر شدنی از ب² حجم بالون نباید بیشتر باشد. به منظورتوزیع یکنواخت گرما و جلوگیری از پریدن مایع انداختن چند عدد سنگ جوش (دو یا سه پایین تر از شاخه جانبی رابط قرار گیرد و همچنین بالون تقطیر را هیچگاه نباید تا خشک شدن و از بین رفتن کامل مایع تقطیر شدنی حرارت داد.



شكل۴-۱: (الف) حالت الگووار از يك دستگاه تقطير، (ب) دستگاه تقطير آنيلين مورد استفاده در اين پاياننامه.

۴-۴ آماده سازی زیرلایه

۴-۴-۱ شستشوی زیرلایه

زیرلایه به عنوان بستر رشد لایههای نازک، یکی از اصلیترین عوامل لایهنشانی بوده به همین دلیل مقاومت و استحکام آن از اهمیت خاصی برخوردار است. جهت به حداقل رساندن اثرات خارجی لازم است زیرلایهها عاری از هرگونه آلودگی باشند. برای این منظور نیاز به پاکسازی آنها امری الزامی است. زیرلایه مورد استفاده در این پژوهش شیشه با ابعاد ۱ mm × ۲/۵ cm ۲ میباشد که پس از شستشو برای لایهنشانی توسط الماس به قطعات ۲/۵ cm^۲ × ۲/۵ تقسیم شد.

زیرلایهها را در ابتدا با آب و مایع شوینده خوب می شوییم تا اثرات چربی از روی آن پاک شود. سپس آنها را با آب مقطر و مقدار کمی اتانول روی حرارت قرار می دهیم تا حرارت دیده و به مدت ۲ دقیقه بجوشد. در نهایت در حمام التراسونیک به مدت ۲۲ دقیقه زیرلایهها را تحت تاثیر امواج فراصوت، تمیز می نماییم. پس از آن زیرلایه ها را به وسیله پمپ هوا در معرض جریان هوا با فشار بالا قرار می دهیم تا قطرات آب از روی سطح آن جدا شود. جهت خشک شدن کامل، آنها را به مدت چند دقیقه در مقابل جریان هوای گرم (سشوار) میگذاریم.

۴-۴-۲ الکترودگذاری

در این مرحله جهت آمادهسازی نمونهها برای اندازه گیری حسگری با استفاده از ماسک گذاری فیزیکی دو الکترود نواری با فاصله cm ۵/۵ از جنس طلا توسط دستگاه تبخیر حرارتی (PVD) بر روی شیشههای تمیز شده لایهنشانی شد. شکل ۴-۲ الف تصویر یک نمونه واقعی آمادهشده پس از الکترود گذاری را نشان میدهد.

۴–۵ سنتز نانوالياف پلی آنيلين

برای سنتز نانوالیاف پلیآنیلین از پلیمری شدن شیمیایی مونومر آنیلین در حضور اکسیدانت مطابق روش کینر و همکاران استفاده گردید[۴۷]. طبق گزارشهای کینر و همکاران این روش سنتز منتج به رشد نانوالیاف پلیآنیلین میگردد که در فصل دوم به آن اشاره شد. به این ترتیب که از محلول آبی M ۵/۱۰ مونومر آنیلین (C6H5NH2) در اسید کلریدریک (MCI) M و محلول ۸ ۰/۰۴ آمونیوم پرسولفات (NH4)2S2O8)) به عنوان اکسیدکننده در دمای اتاق به شرح زیر استفاده گردید.

در ابتدا M محلول M ۱۵ محلول M ۱۵ آنیلین در اسید کلریدریک M ۲ تهیه و به مدت ۱۰ دقیقه با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس به این محلول M ۲ محلول ۰/۰۴ آمونیوم پرسولفات به سرعت اضافه گردید و هم زده شد. این محلول بلافاصله با شروع پلیمریزاسیون به رنگ سبز تیره (شکل ۴–۲ ب) درآمد. سپس برای کامل شدن سنتز پلیآنیلین محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت.

در مرحله بعد برای خالص سازی محلول حاصل از سانتریفیوژ با دور ۳۰۰۰ rev/min استفاده شد. پس از هر مرحله سانتریفیوژ محلول رویی که حاوی الیگومرها، مونومرها و اکسیدانت اضافی است دور ریخته شده و قسمت انتهایی مجددا توسط آب مقطر تعلیق و عمل سانتریفیوژ تکرار گردید. ایس فرآیند سه باز با زمانهای ۵، ۱۰ و ۱۰ دقیقه تکرار شد و ماده تهنشین شده نهایی تا حجم تقریبی MI ۳ با آب مقطر رقیق و هم زده شد و برای لایه نشانی در مراحل بعدی استفاده گردید.



شكل ۴-۲: الف) زيرلايه الكترود گذاري شده با طلا، ب) پلي آنيلين سنتز شده به رنگ سبزه تيره.

در مرحله نهایی تعلیق آبی پلیآنیلین تهیه شده به روش لایهنشانی چرخشی روی زیرلایه شیشه نشانده شد. تعداد لایهها، ۵ لایه و سرعت ۳۰۰۰ rev/min و زمان هر لایه نشانی ۶ ۳۰ انتخاب شد. برای تشکیل هر لایه از قطرهای به حجم ۱۰/۰۵ ml تعلیق آبی پلیآنیلین استفاده گردید.

۴–۵ –۱ خواص ساختاری

ویژگیهای ساختاری نانوالیاف پلیآنیلین سنتز شده به وسیله آنالیز XRD در شکل (۴–۳) مشاهده میشود. دادههای XRD نشاندهنده ساختاری آمورف (بیشکل) برای نمونههای پلیآنیلین PANI میباشد. هرچند در بعضی از مقالات پلیآنیلین را دارای ساختارهای نیمه بلوری گزارش کردهاند که این ساختار بلوری ناشی از زنجیرهای پلیمری میباشد که به طور متناوب موازی و عمودی قرار گرفتهاند. همچنین اشاره شده که نواحی بلوری توسط نواحی آمورف احاطه شدهاند [۶۹]. شیشه در زاویه [°]۲۵ دارای قلهای با پهنای زیاد و پلیآنیلین در این زاویه دارای قلهای با پهنای کم میباشد به این ترتیب قله پلیآنیلین توسط قله شیشه پوشش داده میشود. پیک تیز و با پهنای کم میباشد شده مربوط به الکترود طلا میباشد که در راستای ترجیحی صفحه (۱۱۱) رشد یافته است.

۴–۵ –۲ مورفولوژی سطح

تصویر FESEM مربوط به پلیآنیلین سنتز شده در شکل (۴-۴) نشان داده شده است. این تصاویر نشان میدهد که مورفولوژی پلیآنیلین، نانوالیاف است و همچنین سحطی متخلخل همراه با رشتههایی در هم تنیده تشکیل شده است. این تصاویر در مقیاس ۱ µm گرفته شده است. تصویر FESEM سطح نمونه پلیآنیلین در مقیاس ۲۰۰ nm تشکیل نانوالیاف با قطر حدود ۴۳ nm را نشان میدهد.



شکل ۴-۳: الگوی XRD پلی آنیلین سنتز شده در این پایاننامه.



شكل ۴-۴: تصوير FESEM از سطح نانوالياف پلى آنيلين.

تصویر مربوط به آنالیز EDS مربوط به نمونه پلیآنیلین سنتز شده در شکل (۴–۵) نشان داده شده است. همچنین مقدار عناصر موجود در نمونه نیر در جدول (۴–۱) نشان میدهد که تمام عناصر مربوط به پلیمر سنتز شده میباشد و عاری از هرگونه فاز ناخالصی میباشد.



شكل ۴-۵: تصوير EDS از سطح نانوالياف پلى آنيلين.

جدول ۴–۱: مقادير EDS مربوط به نمونه پلیآنيلين.								
Cl	S	Si	0	Ν	С	Pure		
۳/۵۹	१/९९	• / A Y	۸/۳۶	۱٩/۲٧	۶۵/۹۱	W %		

۴-۵ -۳ طیف جذب و عبور پلی آنیلین

شکل ۴–۶ (الف) ویژگیهای طیف جذب و شکل ۴–۶ (ب) ویژگیهای طیف عبور نانوالیاف پلیآنیلین را نشان میدهد. طیف جذب لایه نازک پلیآنیلین دو قله در طول موجهای حدود ۴۶۰ و ۸۲۰ nm نشان میدهد که مربوط به انتقالات π - پلارون در حالت نمک امرالدین است. طیف جذب لایه نازک پلیآنیلین آلایش یافته داراری سه قله جذب مشخص میباشد که طول موجهای آن به ترتیب ۳۶۰–۳۲۰، ۴۲۰–۴۰۰ و ۸۰۰ –۷۴۰ میباشد. اولین نوار جذب مربوط به انتقال الکترون در حلقه بنزنی π - π است. دومین و سومین نوار به ترتیب مربوط به سطح آلایش و تشکیل پلارون میباشد. همچنین نتایج نشان میدهد که نوارهای اول و دوم به شکل یک قله پهن در طولموجهای ۴۲۰ nm-۴۲۰ با هم ترکیب میشوند [۲۰].



شكل۴-۶: (الف) طيف جذبي ، (ب) طيف عبور پلي آنيلين.

با مشخص شدن طیف جذب لایهها میتوان گاف نواری مستقیم [۷۱] را با استفاده از رابطه (۹–۱) و (۹–۲) و با رسم نمودار $^{(}(\alpha hv))$ برحسب hv و برونیابی دادهها در گستره خطی با محور افقی به ازای $0=\alpha$ را به دست آورد. شکل (۹–۲) نمودار حاصل از این محاسبات را به منظور تعیین گاف نواری اپتیکی مربوط به نمونه پلیآنیلین را نشان میدهد. مقدار گاف انرژی محاسبه شده برای نانوالیاف پلیآنیلین V/۶۰ eV بدست آمد که با نتایج دیگران مطابقت دارد [۲۲]. ضخامت لایه پلیآنیلین تهیه شده برابر با ۲/۶۰ میباشد که از طریق طیف عبور با استفاده از نرمافزار پوما محاسبه شده است.

$$\alpha = \frac{2.303}{d}A\tag{1-f}$$

$$(\alpha h \upsilon)^n = c (h \upsilon - E_s) \tag{(Y-f)}$$

در رابطه (۴–۱)، d ضخامت لایه و A طیف جذبی به دست آمده میباشد و همچنین در رابطه (۴–۲) hv انرژی فوتون فرودی، c یک عدد ثابت، E_g گاف نواری و n عددی ثابت میباشد که برای محاسبه گاف نواری مستقیم برابر با ۲ میباشد [۷۳–۷۲].



۴-۵-۴ طيفسنجي تبديل فوريه فروسرخ

برای گرفتن طیف FTIR در ابتدا محلولهای تهیه شده زیر هود به مدت چند روز قرار گرفتند و خشک شدند. سپس مقدار کمی از پور حاصل با مقدار مناسبی از پتاسیم بروماید (KBr) به خوبی مخلوط گردید و توسط دستگاه پرس قرص نازکی از آن تهیه شد. شکل (۴–۸) طیف FT-IR گرفته شده از نانوالیاف پلیآنیلین را نشان میدهد. در طیف FTIR پلیآنیلین ارتعاش کششی پیوند C=C برای حلقههای کینوئیدی و بنزوئیدی به ترتیب در نواحی ۳۵۳۲ و ^{(-۲}۳۰ مشاده میشود. نوار برای حلقههای کینوئیدی و بنزوئیدی به ترتیب در نواحی ۱۵۶۳ و ^{(۲}۳۰ مشاده میشود. نوار جذبی در ^{(۱}۳۰ می ۱۲۹۷/۹۰ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند N-C در آمین نوع دوم آروماتیک موجود در زنجیره پلیآنیلین میباشد. ارتعاشات خمشی در صفحه برای پیوند H-C در حلقه بنزوئیدی و ارتعاشات خمشی خارج از صفحه برای پیوند H-C در حلقه بنزوئیدی در زیر ^{(۱}۳۰ مین نوع دوم میگردد. نوار جذبی در ناحیه ^{(۱}۳۰ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند H-C مین نوع دوم آروماتیک موجود میگردد. نوار جذبی در ناحیه ^{(۱}۳۰ میار) مربوط به ارتعاشات کششی پیوند H-C مین نوع دوم آروماتیک موجود میگردد. نوار جذبی در ناحیه ^{(۱}۳۰ می ۲۲۷۹۶ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند H-C مین نوع دوم آمین نوع دوم



شكل ۴-٨: طيف FTIR نانوالياف پلى آنيلين.

۴-۵ -۵ نانوالیاف پلی آنیلین به عنوان حسگر گاز آمونیاک

نانوالیاف پلیآنیلین نسبت به گاز اتانول، استون و آمونیاک مورد بررسی قرار گرفته است و گزینندگی خوبی نسبت به گازهای اتانول و استون نشان نداده است [۷۵] به این ترتیب با استفاده از سیستم حسگر گازی دستساز تهیه شده، ویژگیهای حسگری نمونه PANI خالص نسبت به گاز آمونیاک مورد بررسی قرار گرفت. آمونیاک با فرمول شیمیایی NH3 مهمترین ترکیب هیدروژنه ازت (نیتروژن) است که در هوا وجود دارد. این ماده، گازی بی رنگ با مزه فوق العاده تند و زننده که اشک-آور و خفه کننده است. به دلیل سمی بودن گاز آمونیاک، تشخیص این گاز در هوا برای نظارت محیطی و فرآیند کنترل از اهمیت زیادی برخوردار است. این گاز با غلظت کمتر از آمونیاک قرار می گیرد در بینی و گلو را به همراه دارد و همچنین زمانی که پلیآنیلین در معرض گاز آمونیاک قرار می گیرد در اصطلاح پروتونزدایی می شود. در پلیآنیلین پروتون گروههای –NH– به مولکول NH3 منتقل شده و یونهای آمونیوم تشکیل می شود. در این فرآیند پروتون به حالت بازی خود تبدیل می شود که سبب حذف شود، یون آمونیوم به گاز آمونیاک و پروتون تجزیه شده و مجدد پروتون توسط پلیآنیلین جذب میشود. به عبارتی میتوان گفت که این فرآیند بر گشتپذیر است [۷۶].

		0)	•
1 7/ • 3 1	جرم مولکولی (g/mol)	NH ₃	فرمول شيميايي
- YY / Y ٣	نقطه ذوب (C°)	• /٧٣	چگالی (kg/m ³)
% ۴ ۷	انحلال پذیری در آب	-۳۳/۳۴	نقطه جوش (C°)
(w/v)	(0 °C)		
۴/۷۵	خاصیت بازی (pka)	377/0	خاصیت اسیدی(pk _b)

جدول ۴-۲: خواص فیزیک و شیمیایی آمونیاک

به جهت بررسی خواص حسگری نمونههای سنتز شده مراحل زیر انجام گردید:

برای اندازه گیری غلظت گاز، طبق قانون آووگادرو حجم یک گاز در دما و فشار ثابت متناسب با تعداد مولهای گاز است: $V_1 = n_1$

$$\overline{V_2} = \frac{1}{n_2}$$

و از آنجایی که یک مول برابر با تعداد ۲^{۳۳} ۲۰ ×۶٬۰۲۲ ذره از هر گاز است. به این ترتیب رابطه (۴–۳) را به صورت زیر مر توان نوشت:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_1}{N_2} \tag{(f-f)}$$

قسمت در میلیون (ppm) واحدی است که در غلظتهای کم گازها به کار میرود. برای محاسبه غلظت گاز مورد نظر در هوا از رابطه زیر استفاده شد:

ppm×10⁶ بر حسب گاز مورد نظر بر حسب
$$= \frac{V_{gas}}{V_{gas} + V_{air}} \times 10^6 \approx \frac{V_{gas}}{V_{air}} \times 10^6$$
 (۵-۴)

که در آن V_{gas} حجم گاز مورد نظر و V_{air} حجم هوای موجود در محفظه مورد نظر است. بعد از محاسبه ppm اولیه با استفاده از یک تناسب ساده میتوان ppm مورد نظر را بدست آورد. در صورتی که گاز در فاز مایع باشد برای تعیین تراکم فاز گازی این نوع گازها پس از تبخیر از رابطه گازهای ایدهآل استفاده میشود:

$$PV = nRT \tag{(7-4)}$$

با انجام محاسبات می توان حجم متناظر با اشغال گاز V_{gas} در شرایط متعارف را بدست آورد. همانطور که قبلا گفته شد از رابطه (۴–۶) میزان تراکم گاز قابل محاسبه است. حجم محفظه حسگری ۱۵۰۸/۹۵ ${
m cm}^3$ در روابط را نشان می دهد.

۱- الکترودگذاری : همانطور که در ابتدای فصل نیز اشاره شد داشتن یک تماس اهمی و همچنین میزان فاصله بین الکترودهای فلزی از عوامل مهم و تاثیر گذار بر عملکرد یک قطعه حسگری می باشد. مقاومت یک حسگر تابعی از فاصله بین الکترودها می باشد (بین μm ۱۰ تا حسگری می ماشد. مقاومت یک حسگر تابعی از ماصله بین الکترودها می باشد (بین با ۱۰ تا را محاسبه کرد: را محاسبه کرد:

$$R = \rho \frac{l}{tw} \tag{Y-F}$$

که در این رابطه R مقاومت، p مقاومت لایه مستطیلی شکل همگن (بین دو الکترود)، l طول، t ضخامت و w عرض را نشان میدهد.

۲- اماده سازی حسگر گازی: نمونههای تهیه شده با استفاده از چسب نقره و سیم مسی به اتصال مربوط به اهممتر متصل شد و درون محفظه حسگری قرار گرفت. بعد از هوابندی کامل محفظه، گاز با غلظت مورد نظر و مشخص توسط سرنگ به داخل محفظه تزریق می گردد و مقاومت حسگر در بازههای زمانی ۲۵/۰ توسط اهممتر متصل به کامپیوتر ثبت گردید. پس از اندازه گیری مقاومت در هر غلظت گاز، برای برگشتن به حالت اولیه حسگر روزنه ورود هوا باز گردید تا حسگر در معرض هوا قرار گیرد و مقدار آمونیاک باقیمانده در ظرف تخلیه شود و مقاومت به حالت عادی برگردد.

۴-۵-۴ بررسی حسگر گازی نانوالیاف پلی آنیلین

حساسیت نمونههای سنتز شده در غلظتهای ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰۰ و mpm معرد و مجدد ۱۰۰ و ۲۰۰ppm (برای بررسی تکرارپذیری حسگر) در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تغییرات حساسیت بر حسب زمان در شکل (۴–۹) نشان داده شده است. در حالت کلی در مورد تمام غلظتها پاسخ سریع اما زمان بازیابی کند میباشد. مقاومت و به دنبال آن حساسیت لایه پلیآنیلین، با ورود مولکول گاز به دلیل جذب سطحی فیزیکی کاهش مییابد. همانطور که گفته شد هنگامی که پلیآنیلین در معرض گاز آمونیاک قرار میگیرد، پروتون زدایی میشود. در این فرآیند، پلیآنیلین از حالت نمک امرالدین به حالت بازی خود تبدیل میشود. نتیجه این فرآیند اینگونه است



شکل ۴-۹: حساسیت حسگر PANI در دمای اتاق نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

۲	1	10++	1	۵	۲	1++	غلظت (ppm)
۳۱	١٧	۲۳۶	781	۶٩	۳٩	۲۵	پاسخ(٪)
362	<i>۶۶</i> ۹	10.	717	477	418	۵۰۰	زمان پاسخ (s)
۱۷۸۳	18	١٧۵٣	١٧١٩	1088	1767	1887	زمان بازیابی(s)

جدول ۴-۳: یاسخ، زمان یاسخ و زمان بازیابی حسگر PANI نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

۴-۵-۷ بررسی خواص الکتریکی و اپتو الکتریکی حسگر

نمونههای سنتز شده را به منظور بررسی ویژگیهای الکتریکی و برای رسیدن به یک حالت پایدار، حداقل به مدت ۲۴ ساعت در تاریکی نگهداشته شد. پس از آن هر کدام از نمونهها را تحت ولتاژ V ۲± قرار داده و مقادیر جریان اندازه گیری شده ثبت گردید و نتایج به صورت نمودار جریان-ولتاژ (I-V) در شکل (۴–۱۰) ارائه شد.



جهت مطالعه ویژگیهای اپتوالکتریکی با استفاده از لامپ LED آبی نمونهها را تحت تابش قرار دادیم به گونهای که در ولتاژ ثابت V ۲ پس از هر ۳۰ دقیقه که نمونه تحت تابش نور قرار می گرفت، به مدت min ۳۰ منبع نور را خاموش کرده تا نمونهها در تاریکی قرار گیرند و به یک حالت پایدار برسند. نتایج حاصل از این بررسی را میتوان در شکل (۴–۱۱) مشاهده نمود. همانطور که از نمودارها مشخص است در اثر تابش نور و جذب آن توسط نمونه، حاملهای بار در لایهها تغییر می کند و با جمعآوری آنها توسط الکترودهای طلا شاهد عبور جریان نوری (Iph) از نمونهها میباشیم.



با توجه به روابط (۳–۵) و (۳–۶) می توان جریان نوری نمونه ها و همچنین میزان حساسیت آنها را محاسبه کرد. برای نمونه پلی آنیلین مقادیر محاسبه شده در جدول (۴–۴) مشاهده می شود.

جدول ۴-۴: نتایج حاصل از نمودارهای جریان نوری بر حسب زمان نمونههای پلیآنیلین با کلرید روی.

نمونه ها	I _{ph} (µA)	S (%)
PANI	۱۵	94/14

۴-۶ سنتز نانوکامپوزیت نانوالیاف پلیآنیلین با کلرید روی

برای سنتز نانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید روی از پودر کلرید روی با خلوص ۹۸٪ و زیرلایه شیشه استفاده گردید. نانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید روی همانند روش سنتز پلیآنیلین تهیه شد با این تفاوت که به محلول حاوی مونومر درصدهای مختلفی از کلرید روی نیز اضافه گردید که در جدول (۴–۵) نامگذاری نمونهها و سایر شرایط ذکر شده است.

			. (0	
نسبت وزنی	مقدار مونومر	مقدار کلرید	نام نمونه	
(ZnCl ₂ /An)	آنیلین (گرم)	روی (گرم)		
٠/٢	•/148	•/• 47	PZn1	
•/۵	•/148	۰/۱۰۷۶	PZn2	
١	•/145	۰/۲۱۵۳	PZn3	
۱/۵	•/145	•/٣٢٣•	PZn4	

جدول ۴–۵: مشخصات نمونههای نانوالیاف پلیآنیلین با مقادیر مختلف آلایش کلرید روی.

۴–۶ –۱ خواص ساختاری

الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) نمونه که در شکل (۴–۱۲) نشان داده شده است، ساختار آمورف را برای همه نمونههای حاوی درصدهای مختلف کلرید روی را نشان میدهد. این تصاویر نشان میدهد که با ترکیب کلرید روی با پلیآنیلین بلورکها تشکیل نشده است. قله مشاهده شده در این تصویر با صفحه (۱۱۱) با موقعیت زاویهای [°] ۳۸/۲۶۹ مربوط به ساختار طلای به کار گرفته شده به عنوان الکترود میباشد که با ساختاری مکعبی و ثابت شبکه a=b=c=4.0699 در طرح پراش پرتوی ایکس ظاهر شده است (منطبق بر کارت JCPSS شماره ۲۱۲۲–۰۰۰).

۴–۶ –۲ ریختشناسی سطح

تصاویر FESEM مربوط به نانوکامپوزیتهای سنتز شده در مقیاس ۱ میکرون در شکلهای (۴–۱۳) و (۴–۱۴) نشان داده شده است. این تصاویر حاکی از آن است که نمونهها دارای سطحی متخلخل و غیر هموار هستند و همچنین از نسبت سطح به حجم بالایی برخوردار میباشند. تصاویر رشتههای در هم تنیده و الیاف مانند را نشان میدهد که با افزایش میزان کلرید روی در پلیآنیلین رشتههای در هم تنیده بیشتر میشود. قطر میانگین نانوالیاف تشکیل شده برای نمونهها (برای درصدهای ۲/۰، ۵/۰، ۱ و ۱/۵) به ترتیب برابر با ۴۳، ۴۵، ۳۳ و ۲۳ ۵۲ میباشد.



شكل ۴-۱۲: تصوير XRD گرفته شده از نمونهها.

EDS آناليز ۳- ۶-۴

در آنالیز تفکیک انرژی (EDS) پرتو خروجی نمونه، بدون آنکه توسط بلور آنالیز کننده تفکیک شود وارد آشکار ساز میشود. به طور کلی آشکارساز شامل قطعه کوچکی از نیمههادی سیلیکون یا ژرمانیم است که در موقعیتی قرار داده میشود که بیشترین پرتو ایکس منتشر شده از نمونه با آن برخورد کند. به دلیل اینکه تصاویر XRD گرفته شده از نمونهها آمورف گزارش شده این آنالیز نیز از نمونهها گرفته شد تا میزان کلرید روی موجود در نمونهها ظاهر شود و اطمینان حاصل شود که نانوکامپوزیت تشکیل شده است. تصاویر در شکل (۴–۱۵) نشان دهنده نتایج آنالیز تفکیک انرژی را برای نمونههای سنتز شده نشان میدهد. مقادیر عناصر در جدولهای (۴–۹) تا (۴–۹) نشان داده شده

جدول ۴-۶: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه PZn1.

Zn	Cl	S	Si	0	Ν	С	PZn1
•/•٧	۲/۴۳	1/86	۲/۴۱	۶/۳۱	۲۱/۳۶	88/88	W %

جدول ۴-۷: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه PZn2.

Zn	Cl	S	Si	0	Ν	С	PZn2
•/•٨	۳/۴۳	۱/۳۲	۰/۳۲	۵/۲۳	۱۸/۸۵	۷۰/۷۶	W %

جناول ۲۸۸۰ فرطنا ورتی عناظر موجوه فرز تمونه دراغ									
Zn	Cl	S	Si	0	Ν	С	PZn3		
•/١•	4/49	١/٨٩	•/۶١	$\Delta/\Lambda V$	18/26	۶۸/۳۱	W %		

جدول ۴-۸: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه PZn3.

جدول ۴-۹: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه PZn4.

			, , ,,		, 0,	•	
Zn	Cl	S	Si	0	Ν	С	PZn4
•/14	۲/۳۲	۱/۱۰	۱/۵۰	٩/٣٧	۱۹/۳۷	88/21	W %





شكل ۴-۱۴: تصاوير FESEM مربوط به نمونه الف) PZn4 ،ب) PZn4 در مقياس ۱۱ Mm.



شكل ۴–1۵: تصاوير EDS مربوط به نمونه هاي الف) PZn4، ب) PZn2، ج) PZn3، د) PZn4.

۴-۶-۴ طیف جذب و عبور نانوکامپوزیت پلی آنیلین با کلرید روی

شکل (۴–۱۶) طیف جذب و عبور نمونههای مورد مطالعه را نشان می دهد. با توجه به مقایسه پلی آنیلین خالص و پلی آنیلین در حضور کلرید روی ملاحظه می شود که با افزایش میزان کلرید روی در پلی آنیلین قلههای جذبی به سمت طول موجهای بلندتر میل می کند. قلهها برای نمونههای PANI و نانوکامپوزیتهای سنتز شده (با درصدهای ۲/۰، ۵/۰، ۱ و ۱/۵ از 2nCl₂) به ترتیب در طول موج-های ۵۳۵، ۵۵۹، ۵۶۴، ۵۶۴ و ۵۵۱ ماه ظاهر شدهاند. این جابه جایی در قلهها می تواند به دلیل برهم کنش بین زنجیرههای پلی آنیلین و کلرید روی باشد. جذب در طول موجهای کوتاه تر به جهش های انتقال *π–π حلقه بنزنوئیدی و جذب در طول موجهای بالاتر به جهش از بالاترین اوربیتال مولکولی اشغال شده بنزنوئیدی πα HOMO به پایین ترین اوربیتال مولکولی اشغال نشده حلقه کینوئیدی πα LUMO πα نسبت داده می شود [۷۲]. افزایش رسانندگی الکتریکی میباشد. به این ترتیب با افزایش کلرید روی در نانوکامپوزیت، رسانندگی افزایش مییابد.



شکل ۴–۱۶: طیف مربوط به نمونههای پلیآنیلین با کلرید روی الف) عبور ، ب) جذب.

همانطور که گفته شد با استفاده از طیف جذب میتوان گاف نواری نمونههای تهیه شده را محاسبه و رسم نمود. در اینجا نیز با استفاده از روابط (۴–۱) و (۴–۲) گاف نواری نانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید روی محاسبه گردید. همانطور که گفته شد ضخامت نمونهها توسط نرمافزار پوما محاسبه شد که به ترتیب عبارتند از ۵۴۲، ۵۴۲، ۵۵۷ و nm ۶۶۲ . با استفاده از ضخامت محاسبه شده گاف نواری نمونهها نیز ترسیم و محاسبه شد. گاف نواری نمونهها برای نمونههای PZn2، PZn2، و PZn3 و PZn4 تخمین زده شد (شکل۴–۱۷). همانطور که مشاهده می شود مقادیر محاسبه شده گاف نواری با افزایش میزان ناخالصی کاهش مییابد که با نمودار عبور (شکل ۴–۱۵) مطابقت دارد.



شکل۴–۱۷: نمودار ²(αhv) برحسب hv برای نمونههای (الف)PZn4، (ب) PZn2، (ج) PZn4، (د) PZn4.

FTIR بررسی طیف + 8-8

طیف FTIR مربوط به نانوکامپوزیت نانوالیاف پلی آنیلین با کلرید روی در شکل (۴–۱۸) نشان داده شده است. بعد از وارد شدن ZnCl₂ به محلول پلی آنیلین باند ارتعاشی مشاهده شده برای حالت امرالدین پلی آنیلین از ۳۴۴۶، ۱۵۶۰، ۱۱۴۸، ۱۲۸۲، ۷۷۲ و ¹⁻۳۳ ۴۹۸ به ۳۴۴۲، ۱۵۵۰، ۱۲۴۴، ۹۸۹، ۹۸۹ و ¹⁻۳۳ ۴۹۴ انتقال فرکانسی داشته است. تغییر فرکانس نشان میدهد که کشیدگی در حالت آلایش یافته موثرتر از حالت پلیمر است. دلیل افزایش این امر، ارتعاش نوسانات مربوط به جفتشدگی الکترون و حفره در طول زنجیره پلیمری می باشد. حالت ارتعاشی ¹⁻ کشش N-B-N در طیف میباشد که با افزودن ZnCl₂ ساختار الکترونی از واحدهای کینوئیدی بدون تغییر باقی میماند و اثرات قابل توجهی در ساختارهای بنزنوئیدی ایجاد میکند. یک تغییر قابل توجه در این آلایش این است که افزایش شدیدی در شدت عدد موجی ¹⁻۱۲۴۴ وجود دارد که شدت این قله میتواند به دلیل آلایش در زنجیره پلیمری رخ داده باشد.



۴-۶ -۹ مطالعه ویژگیهای الکتریکی و اپتوالکتریکی نانوکامپوزیت

همانطور که گفته شد برای بررسی خواص الکتریکی لایهها و داشتن نمونههایی با حالت پایدار، نمونهها به مدت ۲۴ ساعت در تاریکی قرار گرفتند. پس از این مرحله با اعمال ولتاژی در محدوده V± به دو سر نمونه، جریان عبوری از آن مورد بررسی قرار گرفت. نمودار نتایج حاصل و بررسیهای انجام گرفته در شکل (۴–۱۹) نمایش داده میشود.

همانطور که از نتایج مشاهده می شود با افزایش میزان کلرید روی در پلی آنیلین میزان جریان عبوری از نمونه ها کاهش یافته و به تبع آن میزان مقاومت نمونه ها افزایش مییابد. مقاومت سطحی نمونه ها توسط دستگاه اندازه گیری مقاومت الکتریکی ۴ نقطه ای اندازه گیری شد که مقادیر آن به ترتیب برای نمونههای PZn3 ،PZN2، PZn1 و PZn4 به ترتیب برابر با ۱۹/۲۲، ۱۵/۰۸، ۱۱/۹۰ و اً/Ω ۱۳/۸۲ بدست آمد. این مقادیر، مقاومت سطحی نمونهها را قبل از قرار گرفتن در تاریکی نشان میدهد.



به منظور مطالعه ویژگیهای اپتوالکتریکی با استفاده از لامپ LED (با طول موج ۴۵۰nm و شدت ۳۸ Klux) نمونهها تحت تابش قرار گرفتند به گونهای که در ولتاژ ثابت ۷ ۲ بعد از هر ۳۰ دقیقه تابش نور، نمونهها به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی قرار گرفتند تا به حالت پایدار برسند (شکل ۲۰ حقیقه تابش نور، نمونهها به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی قرار گرفتند تا به حالت پایدار رسند (شکل ۲۰-۲) چنانچه ملاحظه می گردد در اثر تابش و جذب نور توسط نمونهها، چگالی حاملهای بار در امونه به اندازه کافی تغییر کرده و با جمعآوری آنها توسط الکترودهای طلا شاهد جریان نوری (Iph) قابل توجهی توسط نمونهها می بار در قابل توجهی توسط نمونهها می بار در در اثر تابش و جذب نور توسط نمونهها، چگالی حاملهای بار در ایمونه به اندازه کافی تغییر کرده و با جمعآوری آنها توسط الکترودهای طلا شاهد جریان نوری (Iph)


همانطور که مشاهده می شود با افزایش میزان کلرید روی در نمونه ها میزان حساسیت آنها نسبت به نور افزایش مییابد. جدول (۴–۱۰) مقادیر جریان نوری (Iph) و میزان حساسیت نمونه ها به نور (S) را مشخص می کند. شیبی که در نمودارها مشاهده می شود می تواند به دلیل نرسیدن به حالت پایدار نمونه ها باشد. با افزایش میزان کلرید روی در نمونه ها، میزان اختلاف جریان نور در حالت تاریکی و روشنایی کاهش یافته است که می تواند به دلیل افزایش در هم تنید گی نانوالیاف ها باشد.

نمونه ها	I _{ph} (µA)	S(%)
PZ1	١۴	۹۵/۷۴
PZ2	١٣	98/08
PZ3))	٩۶/٧۴
PZ4	٧	۹٧/۰۲

جدول ۴–۱۰: نتایج حاصل از نمودارهای جریان نوری بر حسب زمان نمونههای پلیآنیلین با کلرید روی.

۴-۶ -۷ بررسی حسگر گازی نانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید روی

در این مرحله خواص حسگری نمونههای PZn3 ، PZn2 ، PZn1 و PZn4 را نسبت به گاز آمونیاک مورد بررسی قرار دادیم. غلظتهای مورد بررسی، ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۵۰۰۰، ۱۰۰۰ ما ۱۵۰۰ و مجددا ۱۰۰ و ppm ۲۰۰ (برای بررسی تکرارپذیری نمونهها) در دمای اتاق میباشد. برای بررسی حساسیت نمونههای سنتز شده به گاز آمونیاک، نمونهها به مدت ۱۰ دقیقه در معرض گاز قرار گرفتند و سپس گاز قطع شده و به مدت ۳۰ دقیقه عملیات بازیابی انجام شد تا مقاومت نمونهها به حالت اولیه برگردد. همانطور که نتایج در شکلهای (۴–۲۱) تا (۴–۲۴) نشان داده شده است با ورود گاز آمونیاک به محفظه مقاومت نمونهها افزایش مییابد. زمان پاسخ بر حسب غلظت نیز برای نمونهها در اتاق در غلظتهای متفاوت برای تمام حسگر ها بررسی شد و تمام حسگرها میزان حساسیت خوبی اتاق در غلظتهای متفاوت برای تمام حسگر ها بررسی شد و تمام حسگرها میزان حساسیت خوبی نسبت به گاز آمونیاک نشان داده.









شکل ۴-۲۴: نمودار پاسخ بر حسب زمان برای نمونه PZn4 .

جدول ۴-۱۱: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PZn1 نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

۲	1++	10++	1	۵۰۰	۲	1	غلظت (ppm)
۶۱	74	۱۸۶	110	۶.	۵۰	١٩	پاسخ(٪)
749	۳۷۵	188	188	778	۳۷۵	858	زمان پاسخ (s)
۱۷۲۸	14•4	1749	1847	1888	1866	1887	زمان بازيابی(s)

جدول ۴-۱۲: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PZn2 نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

۲	1++	10	1	۵۰۰	۲	1	غلظت (ppm)
١٣٩	54	۳۷۳	777	١٠٨	٩٩	۳۱	پاسخ(٪)
٩٧	778	292	۱۹۵	781	188	۵۵۰	زمان پاسخ (s)
١٣۵۵	1840	1477	١٧٩٨	1810	100.	١٧٧٧	زمان بازیابی(s)

جدول ۴-۱۳: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PZn3 نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

۲	1++	10++	1	۵۰۰	۲	1++	غلظت (ppm)
۶٩	۳۶	292	۲۰۵	١٠٣	۲۹	۳٩	پاسخ(٪)
749	749	749	104	749	776	۲۸۰	زمان پاسخ (s)
۱۵۰۹	1940	18.0	1898	۱۵۷۵	1077	١٣٩٠	زمان بازیابی(s)

					_		
۲	1++	10	1	۵۰۰	۲	1++	غلظت (ppm)
١٣٩	۷۵	380	774	14.	1.8	۵۷	پاسخ(٪)
۲۲۸	201	400	299	200	١٨۵	491	زمان پاسخ (s)
١٧٠٩	1880	1444	١٧٨٣	1880	١٧۵۵	11/11	زمان بازیابی(s)

جدول ۴–۱۴: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PZn4 نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

شکل (۴–۲۵) مقدار حساسیت تمام نانوکامپوزیتهای نانوالیاف پلیآنیلین با کلرید روی را در غلظت ۱۰۰ ppm نشان میدهد. . همانطور که مشاهده میشود با افزایش میزان آلایش، مقاومت نمونهها و به تبع آن میزان حساسیت آنها افزایش مییابد. به این ترتیب با توجه به مقادیر پاسخ بهدست آمده و زمانهای پاسخ و بازیابی، مناسب ترین نمونه PZ4 میباشد. که این امر با نمودار طیف جذب (شکل ۴–۱۵ (ب)) مطابقت دارد.



شکل ۴-۲۵: نمودار حساسیت نمونهها در غلظت ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک.

۴-۷ سنتز کامپوزیت نانوالیاف پلی آنیلین با کلرید قلع

برای سنتز نانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید قلع از پودر کلرید قلع با خلوص ۹۸٪ و زیرلایه شیشه استفاده گردید. نانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید قلع همانند نانوکامپوزیت نانوالیاف پلیآنیلین با کلرید روی تهیه شد با این تفاوت که این بار از پودر کلرید قلع (۵ آبه) (SnCl4.5H2O) استفاده شدکه در جدول(۴–۱۵) نامگذاری نمونهها و سایر شرایط ذکر شده است.

	<u>)</u>	.,.,	0, 1
نسبت وزنی	مقدار مونومر	مقدار کلرید	نام نمونه
(SnCl4/An)	آنیلین (گرم)	قلع (گرم)	
• / ٢	•/148	•/•۵٩٩١	PSn1
• /۵	•/148	•/1497	PSn2
١	•/148	۰/۲۹۹۵	PSn3
۱/۵	•/148	•/4492	PSn4

جدول ۴–١۵: مشخصات نمونه هاي نانوالياف پلي آنيلين با مقادير مختلف آلايش كلريد قلع.

۴–۷ –۱ ویژگیهای ساختاری

الگوی پراش پرتوی ایکس (XRD) نمونهها که در شکل (۴–۲۶) نشان داده شده است، در این حالت همانند نانوکامپوزیت نالوالیاف پلیآنیلین با کلرید روی ساختاری آمورف نشان داده شده است. قلههای مشاهده شده در این تصویر با صفحه (۱۱۱) با موقعیت زاویهای [°]۳۸/۲۶۹ مصفحه (۲۰۰) با موقعیت زاویهای [°]۶۴/۶۴ و صفحه (۲۲۰) با موقعیت زاویهای [°]۶۴/۶۷۸ مربوط به ساختار طلای به کار گرفته شده به عنوان الکترود میباشد که با ساختاری مکعبی و ثابت شبکه a=b=c=4.0699 در طرح پراش پرتوی ایکس ظاهر شده است (مطابق با کد مرجع شماره ۱۱۷۲–۰۰۰-۰۰)



۴-۷-۴ ریختشناسی سطح

شکل (۴–۲۷) و (۴–۲۸) تصاویر FESEM گرفته شده از سطح نمونه را نشان میدهد. مشخص است که نمونه تخلخل زیاد و نسبت سطح به حجم بالایی دارد. در این شکل ساختاری رشته ای و الیافی در هم تنیده را نشان میدهد. این تصاویر در مقیاس ۱ μm ثبت شده است. همانطور که از تصاوير ريخت شناسي نمونهها مشخص است با افزايش ميزان آلايش، درهم تنيديگي نانوالياف بيشتر شده و همچنین تخلخل سطح بیشتر شده است

EDS آنالیز ۳-۷-۴

در شکل (۴-۲۹) تصاویر مربوط به تفکیک انرژی نانوکامپوزیتهای پلیآنیلین با کلرید قلع میباشد. این تصاویر میزان افزایش کلرید قلع را در نمونهها نشان میدهد. که نشان میدهد که نانوکامپوزیت مورد نظر نشکیل شده است. مقادیر عناصر موجود در سطح در جدولهای (۴–۱۶) تا (۲۹–۱۹) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش میزان آلایش، مقادیر Sn موجود در نمونهها افزایش یافته است.

	جدول ۴–۱۶: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه PSn1.							
Sn	Cl	S	Si	0	Ν	С	PSn1	
۴/۰۷	۲/۲۹	1/48	۷/۸۶	٨/۶٢	۱۳/۵۸	۶۱/۰۳	W %	

Sn	CI	S	SI	0	N	C	PSn1
4/•1	۲/۲۹	1/49	٧/٨٦	٨/۶٢	13/01	۶١/٠٣	W %

جدول ۴–۱۷: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه PSn2.

Sn	Cl	S	Si	0	Ν	С	PSn2
8188	4/13	۲/۲۶	۶/۷۲	٣/٩٨	٩/٢٧	<i>৯</i> ৫/৭৭	W %

جدول ۴–۱۸: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه PSn3.

Sn	Cl	S	Si	0	Ν	С	PSn3
۱۰/۶۷	۲/۰۱	1/54	۶/۹۱	۱۳/۸۲	10/11	49/94	W %

جدول ۴–۱۹: درصد وزنی عناصر موجود در نمونه PSn4.

Sn	Cl	S	Si	0	Ν	С	PSn4
۱۸/۳۵	४/٣٩	۱/۵۱	۲/•۲	13/21	13/11	49/07	W %



شکل ۴–۲۷: تصاویر FESEM مربوط به نمونه الف) PSn2 ،ب) PSn2 در مقیاس μm .



شكل ۴–۲۸: تصاوير FESEM مربوط به نمونه الف) PSn3 ،ب) PSn4 در مقياس µm ۱.



شکل ۴-۲۹: تصاویر EDS مربوط به نمونه های الف) PSn1، ب) PSn2، ج) PSn3، د) PSn4.

۴-۷-۴ طیف جذب و عبور نانوکامپوزیت پلی آنیلین با کلرید قلع

شکل (۴–۳۰) طیف جذب و عبور نمونههای مورد مطالعه را نشان می دهد. با توجه به مقایسه پلیآنیلین خالص و پلیآنیلین در حضور کلرید قلع ملاحظه می شود که با افزودن کلرید قلع به پلیآنیلین قلههای جذبی به سمت طول موجهای بلندتر میل می کند. قلهها برای نمونههای سنتز شده با درصدهای ۲/۰، ۵/۰، ۱ و ۱/۵ از SnCl4 به ترتیب در طول موجهای ۵۳۳/۸۵، ۵۳۱/۳۵، ۵۳۲/۸۵ و با درصدهای ۵۳۴ می قلهها ظاهر شدهاند. این جابه جایی در قلهها می تواند به دلیل برهم کنش بین زنجیرههای پلیآنیلین و کلرید قلع باشد [۲۴].



شکل ۴-۳۰: طيف مربوط به نمونههای پلیآنيلين با کلريد قلع الف) عبور ، ب) جذب.

همانطور که گفته شد با استفاده از طیف جذب میتوان گاف نواری نمونههای تهیه شده را محاسبه و رسم نمود. در اینجا نیز با استفاده از روابط (۴–۱) و (۴–۲) گاف نواری نانوکامپوزیت پلیآنیلین با آلایش کلرید قلع را نیز محاسبه نمود ضخامت نمونهها توسط نرمافزار پوما محاسبه شد که به ترتیب عبارتند از ۵۹۹، ۵۸۰، ۵۸۱ و ۳۸۳ ۲۰۰ میباشد. با استفاده از ضخامت محاسبه شده گاف نواری نمونهها نیز ترسیم و محاسبه شد. گاف نواری نمونهها برای نمونههای PSn2 PSn3 و PSn4 به ترتیب برابر است با ۲/۵۹، ۲/۵۰، ۲/۵۰ و ۲/۶۲ میباشد. با افزایش میزان ناخالصی، افزایش یا کاهش عبور پرتوها از نمونه با مقادیر محاسبه شده گاف نواری که در شکل (۲–

FTIR ٦- ٧- ۴ بررسی طیف

طیف FTIR مربوط به نانوکامپوزیت نانوالیاف پلیآنیلین با کلرید قلع در شکل (۴-۳۲) نشان داده شده است. در این حالت از SnCl4 برای آلایش استفاده شده است. در این مورد حالت ارتعاشی در ¹⁻ ۲۳۳۴ وجود دارد که مربوط به حالت کششی N-B-N میباشد. یک تغییر قابل توجه در این طیف در طول موج ¹⁻ ۱۲۴۲ مشاهده میشود که میتواند به دلیل وجود آلایش در زنجیره پلیمری باشد. همچنین تغییر دیگری در طول موج ¹⁻ ۴۹۰ مشاهده میشود که مربوط به ارتعاشات خمشی


شکل۴-۳۱: نمودار (ahv) برحسب hv برای نمونههای (الف)PSn1، (ب) PSn2، (ج) PSn3، (د) PSn4.



۴-۷ -۴ مطالعه ویژگیهای الکتریکی و اپتوالکتریکی نانوکامپوزیت

برای مطالعه ویژگیهای الکتریکی نمونهها، ولتاژی در محدوده V ۲± به دو سر نمونهها اعمال شد و جریان عبوری از آنها مورد بررسی قرار گرفت. نمودار نتایج حاصل و بررسیهای انجام گرفته در شکل (۴–۳۳) نمایش داده شده است. نتایج نشان میدهد که با افزایش میزان کلرید قلع در پلیآنیلین میزان جریان عبوری از نمونهها کاهش یافته و به تبع آن میزان مقاومت نمونهها افزایش مییابد. مقادیر مقاومت نمونهها قبل از قرار گرفتن در تاریکی توسط دستگاه اندازه گیری مقاومت الکتریکی چهار نقطهای اندازه گیری شد. برای نمونههای PSn3 ،PSn2 ، PSn1 و PSn3 و PSn2 و آ/Ω



شكل ۴-٣٣: نمودار جريان – ولتاژ حسگر الف) PSn1 ، ب) PSn2 ، ج) PSn3 و د) PSn4 در شرايط تاريكي.

پس از بدست آوردن مقاومت نمونهها قبل از قرار دادن در تاریکی، نمونهها به مدت ۲۴ ساعت در محیطی تاریک قرار گرفتند. بعد از گذشت ۲۴ ساعت نمونهها تحت تابش قرار گرفتند به گونهای که در ولتاژ ثابت ۷ ۲ بعد از هر ۳۰ دقیقه تابش نور، نمونهها به مدت ۳۰ دقیقه در تاریکی قرار گرفتند تا به حالت پایدار برسند (شکل ۴–۳۴). چنانچه ملاحظه می گردد در اثر تابش و جذب نور توسط نمونهها، حاملین بار در نمونه به اندازه کافی تغییر کرده و برقراری جریان فوتونی ایجاد شده و شاهد جریان قابل توجهی توسط نمونهها میباشیم.



شكل ۴-۳۴: نمودار جريان نورى بر حسب زمان حسگر الف) PSn1 ، ب) PSn2 ، ج) PSn3 و د) PSn4.

نتایج حاصل نمودارهای جریان نوری بر حسب زمان در جدول (۴-۲۰) نشان داده شده است. در این جدول مقادیر حساسیت (S) بر حسب درصد و میزان اختلاف جریان نور در حالتهای تاریک و روشن (Iph) بر حسب A محاسبه شده است. میزان حساسیت نشان میدهد که با افزایش میزان کلرید قلع حساسیت افزایش یافته و در یک نمونه شاهد کاهش حساسیت میباشیم که با نمودار جریان بر حسب ولتاژ (۴-۳۳) مطابقت دارد. با گذشت زمان نمودار تحت یک شیب ملایم هم در تاریکی و هم در جریان فوتورسانایی به صورت نزولی عمل کرده و هر دو زمان نسبت به حالت اولیه خود کاهش می یابند که این امر احتمالا به دلیل عدم بازتر کیب کامل زوج الکترون-حفرههای ایجاد شده است.

نمونه ها	$I_{ph}\left(\mu A ight)$	S(%)
PSn1	۶/۶۵	۹۵/۱۸
PSn2	۳/۷۵	٩۶/٩٨
PSn3	۱/۶۵	१ ४/११
PSn4	۲/۶۸	۹۵/۱۹

جدول ۴-۲۰: نتایج حاصل از نمودارهای جریان نوری بر حسب زمان نمونههای پلیآنیلین با کلرید قلع.

۴-۷ -۷ بررسی حسگر گازی نانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید قلع

در این مرحله خواص حسگری نمونههای PSn3 ، PSn2 ، PSn1 و PSn3 را نسبت به گاز آمونیاک مورد بررسی قرار دادیم. غلظتهای مورد بررسی، ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۵۰۰۰ و ۱۵۰۰ سنجش مجددا ۱۰۰ و ppm ۲۰۰ در دمای اتاق میباشد. دلیل تکرار دو غلظت ۱۰۰ و ppm ۲۰۰، سنجش تکرارپذیری نمونهها میباشد. برای بررسی حساسیت نمونههای سنتز شده به گاز آمونیاک، نمونهها به مدت ۱۰ دقیقه در معرض گاز قرار گرفتند و سپس گاز قطع شده و به مدت ۳۰ دقیقه عملیات بازیابی انجام شد تا مقاومت نمونهها به حالت اولیه برگردد. همانطور که نتایج در شکلهای (۴–۳۵) تا انجام شد تا مقاومت نمونهها به حالت اولیه برگردد. همانطور که نتایج در شکلهای (۴–۳۵) تا پاسخ بر حسب غلظت نیز برای نمونهها در جدولهای (۴–۲۱) تا (۴–۲۴) نشان داده شده است.

همانطور که مشاهده می شود با افزایش میزان آلایش کلرید قلع به پلی آنیلین، میزان مقاومت نمونه ها افزایش می یابد اما در یک نمونه مقاومت کاهش یافته است که می تواند به دلیل بر همکنش های موجود میان کلرید قلع و پلی آنیلین باشد. با افزایش میزان مقاومت، میزان حساسیت نمونه ها به گاز آمونیاک نیز افزایش یافته است.





شکل ۴-۳۶: نمودار پاسخ بر حسب زمان برای نمونه PSn2 .



شکل ۴-۳۷: نمودار پاسخ بر حسب زمان برای نمونه PSn3 .



شکل ۴-۳۸: نمودار پاسخ بر حسب زمان برای نمونه PSn4 .

		0	• •	ری ر			, (O .
۲	1++	10	1	۵۰۰	۲	1	غلظت (ppm)
178	٩٠	۳۸۴	۲۵۰	177	۱۰۰	۶٨	پاسخ(٪)
738	107	738	۳۲۰	3.6	٩٨	777	زمان پاسخ (s)
١١١٢	۹۵۸	944	114.	1.14	١٠٧٠	١٠٨۴	زمان بازیابی(s)

جدول ۴-۲۱: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PSn1 نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

جدول ۴-۲۲: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PSn2 نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

۲	1++	10++	1	۵۰۰	۲	1++	غلظت (ppm)
٧٠	۵۷	744	510	۱۵۳	١٠٧	۷۱	پاسخ(٪)
1.4	۴۳۸	145	۲۵۰	۲۳۰	٨٢	۲۳۰	زمان پاسخ (s)
1148	1178	۲۵۴	1	۹۵۸	1.57	१८७	زمان بازیابی(s)

جدول ۴-۲۳: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PSn3 نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

7	1	10++	1	۵۰۰	۲	1	غلظت (ppm)
181	١٢٣	۵۰۲	۳۸۶	۲۳۵	176	٨۴	پاسخ(٪)
۳۳۳	۳۵۶	454	۵۳۵	۲۰۲	784	444	زمان پاسخ (s)
1787	1726	1884	1887	1898	1758	17	زمان بازیابی(s)

جدول ۴-۲۴: پاسخ، زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PSn4 نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

۲	1++	10	1	۵	۲	1	غلظت (ppm)
117	47	341	781	۱۵۸	120	۷۶	پاسخ(٪)
477	878	49.	۵۹۰	361	49.	۳۰۹	زمان پاسخ (s)
1704	١٨٣٣	1888	١٧٩٩	14.1	1780	1888	زمان بازیابی(s)

همچنین شکل (۴–۳۹) نمودار مقایسه بین حساسیتهای تمام نمونهها را در غلظت ۱۰۰ ppm نشان میدهد. همانطور که در شکل نیز مشاهده میشود با افزایش میزان کلرید روی در نمونهها، میزان مقاومت و به تبع آن حساسیت افزایش یافته است ولی در نمونه آخر میزان مقاومت کاهش یافته است که با نمودار جریان بر حسب ولتاژ (۴–۳۳) در تطابق است.



۴-۸ جمعبندی

در این بخش لایههای نازک پلی آنیلین به روش لایه نشانی چرخشی لایهنشانی شد و سپس خواص ساختاری و ریختشناسی، آنالیز EDS، طیفسنجی ماوراء بنفش مورد بررسی قرار گرفت و درنهایت نیز خواص حسگری گازی نمونهها نسبت به گاز آمونیاک و خواص فوتورسانایی نمونهها نسبت به نور آبی مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج به دست آمده از بررسی خواص حسگری و خواص فوتورسانایی نمونهها می توان بهترین نمونه در آلایش کلرید روی نمونه چهارم (PZn4) و برای آلایش قلع نمونه سوم (PSn3) انتخاب شد.

فصل پنجم:

نتیجه گیری و پیشنهادات

۵–۱ نتیجه گیری

در این پایاننامه نانوالیاف پلیآنیلین به روش پلیمریزاسیون شیمیایی سنتز شد و سپس لایههای پلیآنیلین با روش لایهنشانی چرخشی تهیه شدند. ترکیب پلیآنیلین با کلرید روی و کلرید قلع همانند روش سنتز پلیآنیلین تهیه شد با این تفاوت که به محلول حاوی مونومر درصدهای مختلفی از کلرید روی و کلرید قلع (۲/۰، ۵/۰، ۱، ۱/۵) اضافه گردید. خواص ساختاری نمونهها با استفاده از پراش پرتوی ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت و نتیجه آن ساختار آمورف برای نمونههای پلیآنیلین و ترکیب آن با کلرید روی و قلع بود.

تصاویر FESEM نمونههای سنتز شده نشان میدهد که با افزایش درصدهای مختلف کلرید روی و کلرید قلع باعث تغییر مورفولوژی سطح نمونهها می شود تمامی نمونهها به صورت نانوالیاف با قطرهای مختلف رشد یافتند. تغییرات مشاهده شده افزایش قطر نانوالیاف با افزایش درصد آلایش برای هر دو مورد مطالعه را نشان میدهد. این شکل از ساختار سطحی، سطح موثری را در اختیار قرار میدهد که این امر برای فرآیندهای شامل برهمکنشهای سطحی بسیار مناسب است (از جمله کاربردهای حسگری).

بررسی خواص حسگری گازی نمونهها نسبت به گاز آمونیاک با استفاده از دستگاه حسگری دستساز انجام شد. پارامترهای مهم در حسگری گازی شامل حساسیت، زمان پاسخ و زمان بازیابی در دمای اتاق اندازه گیری شد. حساسیت حسگرهای PANI، نانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید روی و نانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید قلع را نسبت به گاز آمونیاک با غلظت ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰ و بانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید قلع را نسبت به گاز آمونیاک با غلظت ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۱۰۰ و با ۱۵۰۰ ppm بررسی شد. بیشترین پاسخ حسگر PANI برای mpm ۱۰۰ گاز آمونیاک مقدار ۲۷٪ بدست آمد. تغییرات حساسیت نسبت به گاز آمونیاک برای دو نانوکامپوزیت سنتز شده نیز بررسی شد. PZn3، PZn2، تعییرای نمونههای PZn4، دانوکامپوزیت سنتز شده نیز بررسی شد. PZn4 نسبت به More PZn4 ترای دو نانوکامپوزیت سنتز شده نیز بررسی مد. همچنین بیشترین پاسخ حسگر نانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید قلع برای نمونههای PSn2 ،PSn2، PSn2، PSn3 و PSn4 نسبت به ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک به ترتیب مقادیر ۶۸، ۷۱، ۸۴ و ٪۷۶ محاسبه شد.

با بررسی طیف جذب و عبور نمونهها، گاف نواری انرژی آنها محاسبه و رسم شد. مقادیر محاسبه شده گاف انرژی برای نمونه PANI برابر با PANI میباشد و همچنین گاف انرژی برای نمونههای PZn3 ،PZn2 ،PZn1 و PZn4 به ترتیب برابر با ۲/۴۵، ۲/۳۷، ۲/۳۷ و viv ۲/۲۷ اندازه گیری شد. همچنین گاف انرژی برای نانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید قلع برای نمونههای PSn2 ،PSn2، PSn2 بعم و PSn4 به ترتیب برابر با ۲/۵۹، ۲/۷۰، ۲/۶۴ و viv ۲/۶۷ بدست آمد.

میزان حساسیت نوری نمونههای سنتز شده نیز نسبت به نور آبی (با طول موج ۳۸ ۴۵۰ و شدت (۳/۳۶ Klux) مورد بررسی قرار گرفت. میزان حساسیت نمونهها بر حسب درصد بیان شدند. حساسیت نمونه پلیآنیلین سنتز شده به نور آبی برابر با ٪ ۹۴/۱۴ محاسبه شد. حساسیت نانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید روی برای نمونههای PZn3 ، PZn2 و PZn4 به ترتیب برابر با ۹۵/۹۴، (۹۶/۰۳ ، ۹۶/۰۴ و ٪ ۲۰/۲۲ محاسبه شد. همچنین حساسیت نوری نمونههای نانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید قلع برای نمونههای PSn1 ، PSn2 و PSn3 و ۹۲/۹۲ به ترتیب برابر با ۹۵/۹۴ معرانی میزان جذب در محدوده طول موج نور آبی میباشد.

به این ترتیب و با توجه به مقادیر به دست آمده از حساسیت گازی و حساسیت نوری نمونهها میتوان نمونه بهینه را برای کامپوزیت پلیآنیلین با کلرید روی، نمونه PZn4 و برای نانوکامپوزیت پلیآنیلین با کلرید قلع، نمونه PSn3 معرفی کرد. چون میزان حساسیت این دو نمونه به گاز آمونیاک از بقیه نمونهها بیشتر بوده و برای ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک به ترتیب مقادیر ۵۷ و ۸۴٪ همچنین میزان حساسیت بیشتری نسبت به نور آبی از خود نشان دادند. مقادیر حساسیت به نور آبی به ترتیب میزان حساسیت معادیر ۹۷/۹۹ و ۹۷/۷۴

۵-۲ پیشنهادات برای فعالیتهای پژوهشی آتی

- ۱- استفاده از اکسیدانتهای دیگر مثل هیدروژنپراکسید و کلرید فریک برای پلیمریکردن شیمیایی.
 - ۲- انجام فرآیند پلیمری شدن در معرض امواج فراصوت.
 - ۳- استفاده از روشهای دیگر برای لایهنشانی.
- ۴- استفاده از دیگر اکسیدهای فلزی برای بهبود خواص حسگری مثل اکسید تیتانیوم، اکسید تنگستن و اکسید مولیبدن.
 - ۵- انجام فرآیند پلیمری کردن توسط دیگر پلیمرها مثل پلی پیرول و پلی اتیلن.

منابع:

- I. Agmon, M. Kaftory, S. F. Nelsen, and S. C. Blackstock, (1986) "Steric and conjugational electronic effects on the configuration of acylated hydrazines," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 108, pp. 4477-4484.
- [2] M. Gerard, A. Chaubey, and B. Malhotra, (2002) "Application of conducting polymers to biosensors," *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 17, pp. 345-359.
- [3] K. Schoch, (1994) "Update on electrically conductive polymers and their applications," *IEEE Electrical Insulation Magazine*, vol. 10, pp. 29-32.
- [4] N. Gospodinova and L. Terlemezyan, (1998) "Conducting polymers prepared by oxidative polymerization: polyaniline," *Progress in Polymer Science*, vol. 23, pp. 1443-1484.
- [5] S. Bhadra, S. Chattopadhyay, N. K. Singha, and D. Khastgir, (2008) "Improvement of conductivity of electrochemically synthesized polyaniline," *Journal of applied polymer science*, vol. 108, pp. 57-64.
- [6] S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khastgir, (2006) "Polyaniline by new miniemulsion polymerization and the effect of reducing agent on conductivity," *Synthetic Metals*, vol. 156, pp. 1148-1154.
- [7] M. Wan, (2008)," Conducting polymers with micro or nanometer structure:" Springer.
- [8] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, (1977) "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH) x," *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 578-580.
- [9] L. A. Fielding, J. K. Hillier, M. J. Burchell, and S. P. Armes, (2015) "Space science applications for conducting polymer particles: synthetic mimics for cosmic dust and micrometeorites," *Chemical Communications*, vol. 51, pp. 16886-16899.
- [10] C. O. Park, S. A. Akbar, and J. Hwang, (2002) "Selective gas detection with catalytic filter," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 75, pp. 56-60, 2002/04/28.
- G. Alici, G. M. Spinks, J. D. Madden, Y. Wu, and G. G. Wallace, (2008)
 "Response Characterization of Electroactive Polymers as Mechanical Sensors," *IEEE/ASME Transactions on Mechatronics*, vol. 13, pp. 187-196.

[۱۲] ز .ساجدیفرد، ح. نمازی، ع.ا.انتظامی، (۱۳۸۳)، " بررسی دوپه شدن پلی آنیلین با اسیدهای آلی به وسیله طیف بینی ناحیه مرئی و فرابنفش" ، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال هفدهم، شماره ۱، صفحه ۲۵–۲۹.

[13] S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khastgir, (2008) "Effect of aromatic substitution in aniline on the properties of polyaniline," *European Polymer Journal*, vol. 44, pp. 1763-1770.

- [14] R. Bodalia, R. Stern, C. Batich, and R. Duran, (1993) "Synthesis and polymerization of 2-alkylanilines," *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, vol. 31, pp. 2123-2127.
- [15] S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khastgir, (2008) "Semiconductive composites from ethylene 1-octene copolymer and polyaniline coated nylon 6: studies on mechanical, thermal, processability, electrical, and EMI shielding properties," *Polymer Engineering and Science*, vol. 48, p. 995.
- [16] S. Bhadra, N. K. Singha, and D. Khastgir, (2007) "Electrochemical synthesis of polyaniline and its comparison with chemically synthesized polyaniline," *Journal of applied polymer science*, vol. 104, pp. 1900-1904.
- [17] S. Bhadra and D. Khastgir, (2009) "Glass-rubber transition temperature of polyaniline: Experimental and molecular dynamic simulation," *Synthetic Metals*, vol. 159, pp. 1141-1146.
- [18] M. S. Cho, S. Y. Park, J. Y. Hwang, and H. J. Choi, (2004) "Synthesis and electrical properties of polymer composites with polyaniline nanoparticles," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 24, pp. 15-18.
- [19] S. Bhadra and D. Khastgir, (2009) "Rheological properties, shear-dependent electrical resistance, and settling phenomena of polyaniline in ECO solution," *Journal of applied polymer science*, vol. 114, pp. 238-245.
- [20] G. G. Wallace, P. R. Teasdale, G. M. Spinks, and L. A. Kane-Maguire, (2008), "Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems", CRC press.
- [21] H.-S. Moon and J.-K. Park, (1998) "Synthesis and Spectroscopic Characterization of the Copolymers of Aniline and Aniline Derivatives with Poly (ethylene oxide) Chains at the 3-Position," *Macromolecules*, vol. 31, pp. 6461-6468.
- [22] M. Leclerc, J. Guay, and L. H. Dao, (1989) "Synthesis and characterization of poly(alkylanilines)," *Macromolecules*, vol. 22, pp. 649-653, 1989/02/01.
- [23] A. Milton, (1993) "Structural properties of polyaniline films," Durham University.
- [24] L. Besra and M. Liu, (2007) "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD)," *Progress in materials science*, vol. 52, pp. 1-61.
- [25] F. RETTIG and R. MOOS, (2013) "Semiconducting direct thermoelectric gas sensors," *Semiconductor Gas Sensors*, p. 261.
- [26] S. Capone, A. Forleo, L. Francioso, R. Rella, P. Siciliano, J. Spadavecchia, et al., (2003) "Solid state gas sensors: state of the art and future activities," *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, vol. 5, pp. 1335-1348.

[28] G. Korotcenkov, (2007) "Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 139, pp. 1-23.

- [29] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, and R. Gao, (2010) "Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors," *Sensors*, vol. 10, pp. 2088-2106.
- [30] T. Minami, (2011) "New n-Type Transparent Conducting Oxides," *MRS Bulletin*, vol. 25, pp. 38-44.

[۳۱] م. رحمانی، رساله دکتری، (۱۳۸۸) " ساخت، مشخصه یابی و کاربرد حسگری نانوساختارهای لایه نازک اکسید هادی شفاف ZnO-Cu با هدایت نوع p متشکل از نانوبلورک ها و نانو میله ها و نانو سیم های ZnO " دانشکده فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد.

- [32] D. Nicolas-Debarnot and F. Poncin-Epaillard, (2003) "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors," *Analytica Chimica Acta*, vol. 475, pp. 1-15.
- [33] B. Adhikari and S. Majumdar, (2004) "Polymers in sensor applications," *Progress in polymer science*, vol. 29, pp. 699-766.
- [34] H. Bai and G. Shi, (2007) "Gas sensors based on conducting polymers," *Sensors*, vol. 7, pp. 267-307.
- [35] A. Z. Sadek, C. O. Baker, D. A. Powell, W. Wlodarski, R. B. Kaner, and K. Kalantar-zadeh, (2007) "Polyaniline Nanofiber Based Surface Acoustic Wave Gas Sensors—Effect of Nanofiber Diameter on H₂ Response" *IEEE Sensors Journal*, vol. 7, pp. 213-218.
- [36] A. Sadek, A. Trinchi, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh, K. Galatsis, C. Baker, et al., (2005) "A room temperature polyaniline nanofiber hydrogen gas sensor," in Sensors, p. 4 pp.
- [37] Y. Zou, Q. Wang, C. Xiang, C. Tang, H. Chu, S. Qiu, *et al.*, (2016) "Doping composite of polyaniline and reduced graphene oxide with palladium nanoparticles for room-temperature hydrogen-gas sensing," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 41, pp. 5396-5404.
- [38] V. Bochenkov and G. Sergeev, (2010) "Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures," *Metal oxide nanostructures and their applications*, vol. 3, pp. 31-52.
- [39] A. Sadek, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh, C. Baker, and R. Kaner, (2007)
 "Doped and dedoped polyaniline nanofiber based conductometric hydrogen gas sensors," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 139, pp. 53-57.
- [40] C. Park, S. Akbar, and J. Hwang, (2002) "Selective gas detection with catalytic filter," *Materials chemistry and physics*, vol. 75, pp. 56-60.
- [41] H. Kebiche, D. Debarnot, A. Merzouki, F. Poncin-Epaillard, and N. Haddaoui, (2012) "Relationship between ammonia sensing properties of polyaniline nanostructures and their deposition and synthesis methods," *Analytica chimica acta*, vol. 737, pp. 64-71.
- [42] X. Yan, Z. Han, Y. Yang, and B. Tay, (2007) "NO₂ gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, pp. 107-113.
- [43] A. Olad, M. Barati, and H. Shirmohammadi, (2011) "Conductivity and anticorrosion performance of polyaniline/zinc composites: investigation of zinc

particle size and distribution effect," *Progress in Organic Coatings*, vol. 72, pp. 599-604.

- [44] O. P. Dimitriev, (2004) "Doping of Polyaniline by Transition-Metal Salts," *Macromolecules*, vol. 37, pp. 3388-3395.
- [45] P.-C. Wang, E. C. Venancio, D. M. Sarno, and A. G. MacDiarmid, (2009) "Simplifying the reaction system for the preparation of polyaniline nanofibers: Re-examination of template-free oxidative chemical polymerization of aniline in conventional low-pH acidic aqueous media," *Reactive and functional polymers*, vol. 69, pp. 217-223.
- [46] J. Deng, J. Guo, and P. Liu, (2017) "Growth of polyaniline nanomaterials in rapid-mixing polymerization," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 521, pp. 247-250.
- [47] J. Huang and R. B. Kaner, (2004) "Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study," *Angewandte Chemie*, vol. 116, pp. 5941-5945.
- [48] V. Talwar, O. Singh, and R. C. Singh, (2014) "ZnO assisted polyaniline nanofibers and its application as ammonia gas sensor," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 191, pp. 276-282.
- [49] L. Geng, Y. Zhao, X. Huang, S. Wang, S. Zhang, and S. Wu, (2007) "Characterization and gas sensitivity study of polyaniline/SnO 2 hybrid material prepared by hydrothermal route," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 120, pp. 568-572.
- [50] H. Xia and Q. Wang, (2002) "Ultrasonic irradiation: a novel approach to prepare conductive polyaniline/nanocrystalline titanium oxide composites," *Chemistry of materials*, vol. 14, pp. 2158-2165.
- [51] Y. He, (2005) "Synthesis of polyaniline/nano-CeO 2 composite microspheres via a solid-stabilized emulsion route," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 92, pp. 134-137.
- [52] S. Kondawar, S. Agrawal, S. Nimkar, H. Sharma, and P. Patil, (2012)
 "Conductive polyaniline-tin oxide nanocomposites for ammonia sensor," *Advanced Materials Letters*, vol. 3, pp. 393-398.
- [53] I. Agmon, M. Kaftory, S. Nelsen, and S. Blackstock, (1986) "Steric and conjugational electronic effects on the configuration of acylated hydrazines," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 108, pp. 4477-4484.

[۵۴] ف. صلاحی، (۱۳۸۳) "روش های شناسایی و آنالیز مواد" تهران، دانشگاه علم و صنعت ایران.

- [55] B. D. Cullity and J. W. Weymouth, "Elements of X-ray Diffraction," *American Journal of Physics*, vol. 25, pp. 394-395, 1957.
- [56] U. J. K. a. M. Thompson, (2001) "Encyclopedia of Physical science and Technology Analytical Chemistry," *Academic Press*, vol. 3rd Ed.
- [57] S. Dabbous, T. B. Nasrallah, J. Ouerfelli, K. Boubaker, M. Amlouk, and S. Belgacem, (2009) "Study of structural and optical properties of sprayed WO 3 thin films using enhanced characterization techniques along with the Boubaker

Polynomials Expansion Scheme (BPES)," Journal of Alloys and Compounds, vol. 487, pp. 286-292.

- [58] M. Adelifard, H. Eshghi, and M. M. B. Mohagheghi, (2012) "An investigation on substrate temperature and copper to sulphur molar ratios on optical and electrical properties of nanostructural CuS thin films prepared by spray pyrolysis method," *Applied Surface Science*, vol. 258, pp. 5733-5738.
- [59] S. M. S. a. K. K. Ng, (**1981**) "Physics of Semiconductor Devices," *3rd Edition.* [۶۰] اچ. ام. روزنبرگ، (۱۹۸۸) "فیزیک حالت جامد" حسین عشقی، حسن عزیزی، چاپ اول، مرکز نشر دانشگاهی، تهران.
 - [۶۱] ف. لیچانی، (۱۳۹۱) "علوم و فناوری نانو۱" ویرایش اول، چاپ سوم، انتشارات کوچک آموز.
- [۶۲] م. کرباسی، (۱۳۸۸) **"میکروسکوپ الکترونی روبشی و کاربردهای آن در علوم مختلف و فناوری نانو"** چاپ اول، جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان.
- [۶۳] پ. ذوالفقاری، (۱۳۸۹) "**اصول و کاربرد میکروسکوپ های الکترونی و روش های نوین آنالیز ابزار** شناسایی دنیای نانو" ویرایش دوم. چاپ دوم، دانشگاه علم و صنعت ایران،.
- [۶۵] ا. ا. زی، (۱۹۸۵) **"فیزیک و تکنولوژی قطعات نیم رسانا"**، دانشگاه امام رضا(ع)، مشهد. غلامحسین سدیر عابدی، چاپ چهارم.

[۶۶] ر. کرین، (۱۹۹۲) "فیزیک" جلد سوم، جلال الدین پاشایی راد، چاپ پنجم، مرکز نشر دانشگاهی، تهران.

- [67] S. H. Kazemi and K. Khajeh, (2011) "Electrochemical studies of a novel biosensor based on the CuO nanoparticles coated with horseradish peroxidase to determine the concentration of phenolic compounds," *Journal of the Iranian Chemical Society*, vol. 8, pp. S152-S160.
- [68] K. M. Chahrour, N. M. Ahmed, M. R. Hashim, N. G. Elfadill, and M. Bououdina, (2016) "Self-assembly of aligned CuO nanorod arrays using nanoporous anodic alumina template by electrodeposition on Si substrate for IR photodetectors," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 239, pp. 209-219, 2016/03/01.
- [69] L. Shi, X. Wang, L. Lu, X. Yang, and X. Wu, (2009) "Preparation of TiO 2/polyaniline nanocomposite from a lyotropic liquid crystalline solution," *Synthetic Metals*, vol. 159, pp. 2525-2529.
- [70] M. Aleahmad, H. G. Taleghani, and H. Eisazadeh, (2011) "Preparation and characterization of PAn/NiO nanocomposite using various surfactants," *Synthetic Metals*, vol. 161, pp. 990-995.
- [71] Y. Li, A. Al-Ghamdi, O. A. Al-Hartomy, F. El-Tantawy, and F. Yakuphanoglu, (2012)"Semiconducting properties of nanofiber polyaniline organic semiconductor," *Optoelectron. Adv. Mater. Rapid Commun*, vol. 6, pp. 235-238.
- [72] V. Bavastrello, T. B. C. Terencio, and C. Nicolini, (2011) "Synthesis and characterization of polyaniline derivatives and related carbon nanotubes

nanocomposites–Study of optical properties and band gap calculation," *Polymer*, vol. 52, pp. 46-54.

- [73] D. C. Sharma, S. Srivastava, Y. Vijay, and Y. Sharma, (2012) "Preparation and Optical Properties of ZnTe/ZnTe: Cr Bilayer Thin Films." *International Journal of Recent Research and Review, Vol. II, June.*
- [74] P. N. Moghadam, J. Khalafy, and T. Taheri, (2010) "Sonochemical synthetic methods to produce functionalized conducting copolymers," *Polymers for Advanced Technologies*, vol. 21, pp. 235-243.

[76] G. Khuspe, D. Bandgar, S. Sen, and V. Patil, (2012) "Fussy nanofibrous network of polyaniline (PANi) for NH 3 detection," *Synthetic Metals*, vol. 162, pp. 1822-1827. Abstract: The life of human being has been grown over the past decades due to the industrial revolution. The negative aspect of this industrialization is the production of gas species that pollutes the environment and threats public health. Gas sensors are used to measure the levels of these contaminants which have been fabricated from different sensing materials for variety different gases. In this thesis, gas sensors were fabricated on the basis of polyaniline nanofibers, polyaniline/zinc chloride and polyaniline/tin chloride nanocomposite on glass substrates using spin coating technique. The method of synthesizing the polyaniline nanofibers and its nanocomposites was based on in-situ chemical polymerization. The weight percentages of zinc chloride and tin chloride in the nanocomposites were choose to be 0.2, 0.5, 1, and 1.5 wt%. Structural and optical properties, composition and surface morphology of prepared samples were investigated using X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy, fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and field effect scanning electron microscopy (FESEM), respectively. FESEM images show the formation of polyaniline nanofibres. Mean diameter of these nanofibers for polyaniline was estimated to be about 40 nm. X-ray diffraction pattern analysis revealed amorphous structure for polyaniline and its nanocomposites with zinc and tin chlorides. The sensitivity (gas response), response time and recovery time of samples were measured at room temperature and toward ammonia gas using conductometery method. Fabricated sensors showed a good sensitivity to ammonia gas, so that maximum sensitivity for polyaniline, polyaniline/zinc chloride nanocomposite and polyaniline/tin chloride was reached to about 25, 57 and 93%, respectively, to ward 100 ppm of ammonia. The best sample in terms of sensitivity, response time and recovery time toward 100 ppm of ammonia gas was 1 wt% polyaniline/tin chloride nanocomposite. The sensitivity of the samples to blue light (wavelength ~ 490 nm) was also investigated which indicates that the samples are sensetive to light blue, which emphasizes the optical sensing of the compounds mentioned.

Keywords: Gas sensor, Polyaniline, Nanocomposite, Zinc and tin chloride, Nanofiber, Optical sensor.



Shahrood University of Technology Faculty of Physics and Nuclear Engineering

M.Sc. Thesis in Nano physics

Title of thesis: Gas sensing properties of Zn and Sn doped polyaniline nanofibers.

By: Dina Zhian Ahani

Supervisors: Dr. Mohammad Bagher Rahmani Dr. Fatameh Masdarolomoor

Advisor: Dr. Saeid Hessami Pilerood

July 2017