

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

سنتز الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت پلی

(۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) با نانولوله‌های کربنی چند دیواره و

بررسی خواص آن

دانشجو:

مهسا مفتاح نیاکی

اساتید راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

دکتر عبدالله عمرانی

استاد مشاور :

دکتر عباسعلی رستمی

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

شهریور ماه ۱۳۹۱

چکیده

در این پژوهش الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون را در حضور و غیاب نانولوله‌ی کربنی چند دیواره مورد بررسی قرار گرفت. الکتروکربن شیشه‌ای اصلاح شده به عنوان الکتروکد کار مورد استفاده قرار گرفت. آزمایشات با استفاده از روش‌های ولتامتری چرخه‌ای، گالوانواستاتیک و پتانسیواستاتیک انجام شد. بررسی رفتار الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری تهیه شده، در محلول ۰/۱۵ مولار LiClO_4 در حلال استونیتریل با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت، پیک جریان آندی برای پلیمر تشکیل شده تشکیل شده با روش ولتامتری چرخه‌ای افزایش قابل توجهی نسبت به پلیمر تهیه شده به روش‌های گالوانواستاتیک و پتانسیواستاتیک نشان می‌دهد. علاوه بر آن پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون)/ نانولوله‌ی کربنی جریان آندی بیشتری را نشان می‌دهد که به علت افزایش سرعت انتقال الکترون در حضور نانولوله‌های کربنی است. همچنین بررسی ولتامتری چرخه‌ای پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون)/ نانولوله‌ی کربنی در سرعت‌های روبش مختلف نشان می‌دهد که جریان آندی با افزایش سرعت روبش پتانسیل افزایش می‌یابد و فرایند اکسایش/کاهش تحت کنترل سطح است. پلیمر-های تهیه شده توسط تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی مادون قرمز FT-IR و اسپکتروسکوپی امپدانس مورد بررسی قرار گرفتند. نتایج بدست آمده از ولتامتری چرخه‌ای، میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف سنجی مادون قرمز FT-IR نفوذ نانولوله‌های کربنی در پلیمر تشکیل شده را تأیید می‌نماید. نتایج بدست آمده از اسپکتروسکوپی امپدانس نیز نتایج حاصل از ولتامتری چرخه‌ای را تأیید می‌کند..

کلمات کلیدی: الکتروپلیمریزاسیون، ۱-آمینو-۹- و ۱۰-آنتراکینون، ولتامتری چرخه‌ای، میکروسکوپ الکترونی روبشی، نانولوله‌ی کربنی

تقدیم به:

پدر و مادر عزیزم

بزرگترین موهبت‌های زندگی‌ام

به پاس حضورشان در تمام لحظه‌های نیازم که همواره مایه‌ی دلگرمی و قوت قلبم بودند

و

به پاس زحمات و حمایت‌های بی دریغشان که همواره مسیر تلاش‌هایم شد

سپاسگزاری

سپاس و ستایش بیکران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان کرد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نموده و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت. به امید آنکه توفیق یابیم جز خدمت به خلق او نکوشیم.

مراتب سپاس و قدردانی خالصانه خود را خدمت اساتید راهنمای فرهیخته و گرانقدرم جناب آقای دکتر حسین نیکوفرد و دکتر عبدالله عمرانی تقدیم می‌دارم که همواره مرا مورد لطف و بزرگواری خود قرار داده و در تمامی مراحل اجرا و تدوین پایان نامه از رهنمودهای ارزنده و حمایت‌های بی دریغشان بهره مند فرموده اند. شاگردی در محضر این دو بزرگوار را تا پایان عمر مایه فخر خود دانسته و به پاس تمام زحمات بی وقفه و دلسوزانه و آموخته‌های علمی و اخلاقی که در محضر ایشان فرا گرفته‌ام بی نهایت سپاسگزارم.

از استاد مشاور ارجمند جناب آقای دکتر عباسعلی رستمی که افتخار شاگردی ایشان را داشته‌ام تشکر می‌نمایم.

از جناب آقای محسن عامری که در طول اجرای این پروژه با بنده همکاری نموده و همواره با راهنمایی‌های مؤثر خود مرا در به انجام رساندن این مهم یاری نموده‌اند، صمیمانه تشکر و قدردانی می‌نمایم.

از تمامی دوستان و دانشجویان که هر یک به نوعی مرا مورد لطف و یاری خود قرار داده‌اند صمیمانه تشکر می‌کنم.

مهسا مفتاح نیاکی

شهریور ۱۳۹۱

فهرست مطالب

فصل اول: مقدمه

- ۱-۱- پلیمرهای رسانا..... ۲
- ۱-۱-۱- تهیه پلیمرهای رسانا..... ۲
- ۱-۲- تهیه شیمیایی پلیمرهای رسانا..... ۳
- ۱-۳- تهیه الکتروشیمیایی پلیمرهای رسانا..... ۳
- ۱-۴- بررسی الکتروشیمیایی پلیمرهای رسانا..... ۴
- ۱-۵- کاربرد پلیمرهای رسانا..... ۷
- ۱-۶- مکانیسم هدایت در پلیمرهای رسانا..... ۸
- ۱-۷- رسانایی الکترونی در پلیمرهای مزدوج..... ۱۰
- ۱-۸- عوامل مؤثر در رسانایی پلیمرها..... ۱۱
- ۱-۹- دوپه شدن یونها در پلیمرها..... ۱۲
- ۱-۲- آنتراکینون..... ۱۳
- ۱-۲-۱- مکانیسم تهیه پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) به روش شیمیایی..... ۱۴
- ۱-۲-۲- مکانیسم تهیه پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) به روش الکتروشیمیایی..... ۱۵
- ۱-۳- الکتروکاتالیز..... ۱۷
- ۱-۳-۱- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی..... ۱۸
- ۱-۳-۲- معرفهای اصلاح کننده..... ۱۹
- ۱-۳-۳- کاربرد الکترودهای اصلاح شده شیمیایی..... ۱۹
- ۱-۴- نانولوله‌های کربنی (CNTs)..... ۲۰
- ۱-۴-۱- انواع نانولوله‌های کربنی..... ۲۱

۲۲-۴-۲- فعل و انفعالات پلیمر با نانولوله‌ی کربنی..... ۲۲

فصل دوم: مبانی تئوری

۲۵-۱-۲- مطالعات الکتروشیمیایی..... ۲۵

۲۵-۱-۱-۲- واکنش‌های الکتروشیمیایی..... ۲۵

۲۶-۲-۱-۲- مطالعه مکانیسم واکنش‌های الکتروشیمیایی..... ۲۶

۲۹-۳-۱-۲- فرآیندهای درگیر در یک واکنش الکتروشیمیایی..... ۲۹

۲۹-۱-۳-۱-۲- فرآیندهای انتقال جرم..... ۲۹

۲۹-۱-۳-۱-۲- مهاجرت..... ۲۹

۲۹-۲-۱-۳-۱-۲- همرفت..... ۲۹

۲۹-۳-۱-۳-۱-۲- انتشار..... ۲۹

۳۱-۲-۳-۱-۲- فرآیندهای انتقال الکترون..... ۳۱

۳۲-۱-۲-۳-۱-۲- جذب سطحی..... ۳۲

۳۲-۲-۲-۳-۱-۲- تشکیل فاز..... ۳۲

۳۲-۲-۲- ولتامتری چرخه‌ای..... ۳۲

۳۳-۱-۲-۲- اساس دستگاه ولتامتری چرخه‌ای..... ۳۳

۳۶-۲-۲-۲- کاربردهای ولتامتری چرخه‌ای..... ۳۶

۳۶-۳-۲- کولومتری..... ۳۶

۳۶-۴-۲- کروماتوگرافی..... ۳۶

۳۸-۵-۲- کروماتوگرافی..... ۳۸

۳۸-۶-۲- اسپکتروسکوپی امپدانس (IS)..... ۳۸

۴۲-۷-۲- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....

فصل سوم: کار تجربی

۴۴-۱-۳- مروری بر کارهای انجام شده.....

۴۴-۲-۳- هدف از اجرای پایان نامه.....

۴۵-۳-۳- مواد به کار رفته در این پژوهش.....

۴۵-۴-۳- دستگاهها.....

۴۵-۱-۴-۳- مشخصات دستگاههای مورد استفاده.....

۴۶-۲-۴-۳- سل های الکتروشیمیایی.....

۴۷-۳-۴-۳- الکترودها.....

۴۸-۵-۳- آماده سازی.....

۴۸-۱-۵-۳- الکتروده.....

۴۸-۲-۵-۳- سل.....

۴۹-۳-۵-۳- گاز زدایی.....

۴۹-۶-۳- تعیین مساحت سطح الکتروده کار.....

۵۰-۷-۳- روند انجام آزمایشها.....

۵۱-۱-۷-۳- تهیهی فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) به روش ولتامتری چرخه ای.....

۵۱-۲-۷-۳- تهیهی فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) به روش پتانسیو استات.....

۵۱-۳-۷-۳- تهیهی فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) به روش گالوانو استات.....

۵۲-۴-۷-۳- عملیات تجربی مربوط به آزمایش های اندازه گیری امپدانس.....

۵۲-۵-۷-۳- ثبت طیف FT-IR.....

۳-۷-۶- ثبت تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM).....۵۲

فصل چهارم: بحث و نتیجه گیری

- ۴-۱- بهینه سازی پارامترهای الکتروشیمیایی مؤثر بر فیلم پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون).....۵۴
- ۴-۱-۱- اثر نوع الکتروود بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون.....۵۴
- ۴-۱-۲- اثر غلظت مونومر بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون.....۵۴
- ۴-۱-۳- اثر غلظت الکتروولیت بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون.....۵۷
- ۴-۱-۴- اثر سرعت روبش بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون.....۵۸
- ۴-۱-۵- انواع روش‌های الکتروشیمیایی تهیهی فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون).....۶۰
- ۴-۱-۵-۱- تشکیل فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) با روش ولتامتری چرخه‌ای.....۶۰
- ۴-۱-۵-۲- تشکیل فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) با اعمال جریان ثابت.....۶۴
- ۴-۱-۵-۳- تشکیل فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) با روش پتانسیل ثابت.....۶۶
- ۴-۲- تهیهی فیلم پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) با الکتروود اصلاح شده با نانولوله‌ی کربنی.....۶۹
- ۴-۲-۱- مقایسه روش‌های الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) در حضور الکتروود اصلاح شده با نانولوله‌ی کربنی و در غیاب آن.....۷۰
- ۴-۳- مقایسه رسانایی پلیمرهای پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) و پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون).....۷۸
- ۴-۴- مطالعه طیف سنجی مادون قرمز FT-IR فیلم پلیمری به روش ولتامتری چرخه‌ای.....۸۰
- ۴-۵- شکل شناسی فیلم‌های پلیمری توسط تکنیک میکروسکوپی الکترونی روبشی.....۸۳
- ۴-۶- جمع بندی کلی نتایج.....۸۷
- ۴-۷- پیشنهاد برای کارهای آینده.....۸۹

منابع

فهرست اشکال

- شکل (۱-۱) ساختارهای پلی استیلن الف) ترانس ب) سیس..... ۱۰
- شکل (۲-۱) نمایش الگویی از دوپه شدن و دوپه نشدن در پلیمر هادی که علامت مثبت روی پلیمر نشان دهنده این است که پلیمر اکسید شده است. ا دایره‌های با علامت مثبت و منفی بیان کننده‌ی کاتیون و آنیون الکترولیت می‌باشند..... ۱۳
- شکل (۳-۱) شمای کلی ۹ و ۱۰ آنتراکینون..... ۱۳
- شکل (۴-۱) داروهای سنتز شده از ۹ و ۱۰ آنتراکینون..... ۱۴
- شکل (۵-۱) مکانیسم تهیه‌ی شیمیایی ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون..... ۱۵
- شکل (۶-۱) ساختارهای محتمل برای دایمر شدن ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون..... ۱۶
- شکل (۷-۱) ساختارهای محتمل از پروتون زدایی ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون..... ۱۷
- شکل (۸-۱) نمایش تبدیل گرافیت ورقه‌ای به نانولوله‌ی کربنی..... ۲۰
- شکل (۹-۱) انواع نانولوله‌های کربنی..... ۲۱
- شکل (۱۰-۱) نحوه پیچش جذب پلیمر بر روی سطح نانولوله‌ی کربنی..... ۲۳
- شکل (۱-۲) مسیر کلی واکنش الکتروودی..... ۲۵
- شکل (۲-۲) چگونگی تغییرات گونه Ox در سطح الکتروود بر حسب زمان با پیشرفت زمان، از شیب نمودارهای غلظتی کاسته می‌شود و این سرعت انتشار را تحت تأثیر خود قرار می‌دهد..... ۳۰
- شکل (۳-۲) اجزای تشکیل دهنده دستگاه ولتامتری چرخه‌ای..... ۳۳
- شکل (۴-۲) نمودارهای پتانسیل-زمان برای ولتامتری چرخه‌ای..... ۳۴

شکل (۲-۵) (الف) منحنی پتانسیل بر حسب زمان برای انجام فرآیند مورد نظر (ب) منحنی جریان بر حسب پتانسیل (پ) چگونگی تغییر پروفایل‌های غلظتی برای فرآیند مورد نظر..... ۳۵

شکل (۲-۶) ولتاموگرام چرخه‌ای برای فرآیند برگشت‌پذیر..... ۳۵

شکل (۲-۷) مدار معادل یک سل الکتروشیمیایی..... ۴۰

شکل (۲-۸) منحنی نایکوئیست برای نمودارهای مختلف..... ۴۱

شکل (۳-۱) (الف) طرحی از الکتروود کربن شیشه‌ای (ب) طرحی از سامانه سه الکتروودی..... ۴۶

شکل (۴-۱) ولتاموگرام چرخه‌ای محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار LiClO_4 در حلال استونیتریل با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه در سطح الکترودهای الف (GC ب) Au برای چرخه‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰..... ۵۴

شکل (۴-۲) ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) در حضور ۰/۱۵ مولار LiClO_4 در حلال استونیتریل با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه در سطح الکتروود GC برای چرخه‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ برای غلظت‌های مختلف ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون الف) ۳ (ب) ۷ (پ) ۹ (ت) ۱۲ میلی مولار..... ۵۶

شکل (۴-۳) اثر افزایش غلظت LiClO_4 بر جریان پیک آندی در چرخه چهارم از الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون بر سطح الکتروود GC با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s..... ۵۸

شکل (۴-۴) اثر سرعت روبش پتانسیل بر الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) در محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار LiClO_4 در حلال استونیتریل بر سطح الکتروود GC برای چرخه‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ الف) ۲۰ (ب) ۵۰ (پ) ۱۰۰ (ت) ۲۰۰ میلی ولت بر

ثانیه..... ۵۹

شکل (۴-۵) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) در محلول ۹ میلی مولار (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) و ۰/۱۵ مولار LiClO_4 در حلال استونیتریل با سرعت روبش 100 mV/s برای چرخه‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰..... ۶۱

شکل (۴-۶) ولتاموگرام تهیه شده از محلول بدون مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت $(20, 50, 80, 100) \text{ mV/s}$ از فیلم تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول ۹ میلی مولار (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار LiClO_4 در حلال استونیتریل بر سطح الکتروود GC..... ۶۲

شکل (۴-۷) تغییرات I_{pa} پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای بر حسب سرعت روبش پتانسیل در الکتروولیت فاقد مونومر..... ۶۲

شکل (۴-۸) رابطه بین تعداد چرخه‌ها و جریان آندی برای چرخه‌های بین ۵ تا ۴۰ برای تشکیل فیلم پلیمر..... ۶۳

شکل (۴-۹) کروئوپتانسیوگرام‌های مربوط به الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) در سطح الکتروود GC در جریان‌های الف) ۰/۴ ب) ۰/۱ میلی آمپر در محلول ۹ میلی مولار (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار LiClO_4 در حلال استونیتریل..... ۶۴

شکل (۴-۱۰) ولتاموگرام چرخه‌ای فیلم پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) در محلول فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت $(20, 50, 80, 100) \text{ mV/s}$ که با روش جریان ثابت ۰/۱ میلی آمپر در محلول ۹ میلی مولار (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار LiClO_4 در حلال استونیتریل به مدت ۵ دقیقه تهیه شده است..... ۶۵

شکل (۴-۱۱) تغییرات I_{pa} بر حسب سرعت روبش پلیمر تهیه شده به روش جریان ثابت در محلول فاقد مونومر..... ۶۵

شکل (۴-۱۲) کروئوآمپروگرام رشد پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار $LiClO_4$ در استونیتریل بر سطح الکتروود GC در پتانسیل‌های الف) ۰/۵ (ب) ۱/۳ (ج) ۱/۵ ولت..... ۶۶

شکل (۴-۱۳) رشد پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) محلول استونیتریل شامل ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار الکتروولیت $LiClO_4$ با پتانسیل ۱/۳ ولت بر سطح الکتروود GC..... ۶۷

شکل (۴-۱۴) ولتاموگرام چرخه‌ای از فیلم پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) در محلول فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت mV/s (۲۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰) که با روش پتانسیل ثابت با ۱/۳ ولت در مدت ۱۰ دقیقه..... ۶۸

شکل (۴-۱۵) منحنی تغییرات I_{pa} در برابر سرعت روبش برای فیلم تهیه شده به روش پتانسیل ثابت در الکتروولیت فاقد مونومر..... ۶۸

شکل (۴-۱۶) جذب سطحی و تثبیت ۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون در نانولوله‌ی کربنی چند دیواره عاملدار شده..... ۷۰

شکل (۴-۱۷) ولتاموگرام رشد پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) در محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار $LiClO_4$ در حلال استونیتریل بر سطح الف) MWCNT/GC (ب) GC برای چرخه‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰..... ۷۱

شکل (۴-۱۸) مقایسه ولتاموگرام‌های آخرین چرخه‌ی پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای الف) در حضور و ب) در غیاب نانولوله‌ی کربنی..... ۷۲

شکل (۴-۱۹) ولتاموگرام تهیه شده از محلول بدون مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت mV/s (۲۰، ۵۰، ۸۰) از فیلم تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار $LiClO_4$ در حلال استونیتریل بر سطح الکتروود MWCNT/GC..... ۷۳

شکل (۴-۲۰) منحنی تغییرات I_{pa} در برابر سرعت روبش در الکترولیت فاقد مونومر برای فیلم تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای بر سطح MWCNT/GC.....۷۴

شکل (۴-۲۱) کروئوپتانسیوگرام‌های مربوط به الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون) در سطح الکتروود الف) MWCNT/GC و ب) GC در محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار در حلال استونیتریل.....۷۵

شکل (۴-۲۲) ولتاموگرام تهیه شده از محلول بدون مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت (۲۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰) از فیلم تهیه شده به روش جریان ثابت در محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار $LiClO_4$ در حلال استونیتریل بر سطح الکتروود MWCNT/GC.....۷۶

شکل (۴-۲۳) منحنی تغییرات I_{pa} بر حسب سرعت روبش در الکترولیت فاقد مونومر برای فیلم تهیه شده به روش جریان ثابت بر سطح MWCNT/GC.....۷۶

شکل (۴-۲۴) ولتاموگرام تهیه شده از محلول بدون مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت (۲۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰) از فیلم تهیه شده به روش پتانسیل ثابت در محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار $LiClO_4$ در حلال استونیتریل بر سطح الکتروود MWCNT/GC.....۷۷

شکل (۴-۲۵) منحنی تغییرات I_{pa} در برابر سرعت روبش در الکترولیت فاقد مونومر برای فیلم تهیه شده به روش جریان ثابت بر سطح MWCNT/GC.....۷۸

شکل (۴-۲۶) نمودار نایکوئیست الف) پلی (۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون) ب) پلی (۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون)/نانولوله‌ی کربنی تشکیل شده به روش ولتامتری چرخه‌ای.....۷۹

شکل (۴-۲۷) طیف FT-IR الف) ۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون ب) پلی (۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون) پ) نانولوله‌ی کربنی چند دیواره ت) پلی (۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون)/نانولوله‌ی کربنی.....۸۱

شکل (۴-۲۸) تصاویر SEM فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹-و۱۰-آنتراکینون) تهیه شده به روش ولتامتری

چرخه‌ای در بزرگنمایی‌های الف) ۱۰۰۰۰ ب) ۱۵۰۰۰ ج) ۵۰۰۰۰ ۸۵

شکل (۴-۲۹) تصاویر SEM فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹-و۱۰-آنتراکینون)/نانولوله‌ی کربنی تهیه شده به

روش ولتامتری چرخه‌ای در بزرگنمایی‌های الف) ۱۰۰۰۰ ب) ۱۵۰۰۰ ج) ۵۰۰۰۰ ۸۶

فهرست جداول

- جدول (۱-۲) برخی از مکانیسم‌های الکتروشیمیایی معمول که توسط نیکلسون و شاین بررسی شده-
اند..... ۲۸
- جدول (۱-۳) فهرست مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی..... ۴۵
- جدول (۱-۴) جریان‌های مربوط به چرخه‌های چهارم پلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون در حضور
غلظت‌های مختلف از LiClO_4 ۵۷

تعهد نامه

اینجانب مهسا مفتاح نیاکی دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه سنتز الکتروشیمیایی نانوکامپوزیت پلی(۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) با نانولوله های کربنی چند دیواره و بررسی خواص آن تحت راهنمایی دکتر حسین نیکوفرد و دکتر عبدالله عمرانی متعهد می شوم.

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

تاریخ ۱۳۹۱/۷/۲۹ امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

فصل اول

مقدمه

از زمان پیدایش پلیمرها، کاربرد این مواد به عنوان یک عایق مد نظر بود. به طوری که کاربرد پلاستیک‌ها به عنوان یک رسانا قابل پیش بینی نبود. با این وجود بیش از دو دهه نیست که از کشف نحوه هادی ساختن یک پلیمر می‌گذرد. مواد جدیدی که پلیمرهای رسانا نامیده می‌شوند خواص الکتریکی فلزات را به همراه مزیت‌های پلاستیک‌ها، که در سال‌های ۱۹۳۰ تا ۱۹۴۰ میلادی مطرح شد، ارائه می‌دهند [۱].

۱-۱- پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا^۱ به دلیل داشتن الکترون‌های π ، دارای ویژگی‌های الکترونی غیر معمول، نظیر هدایت الکتریکی زیاد، پایین بودن انرژی انتقالات نوری، پایین بودن پتانسیل یونش و الکترون دوستی بالا می‌باشند. در سیستم‌های مزدوج^۲ پلیمرهای رسانا، پیوندهای یگانه و دوگانه به صورت یک در میان (متناوب) در طول زنجیر پلیمری قرار می‌گیرند. این دسته از پلیمرهای آلی، در اثر دوپه کردن^۳، رسانایی الکتریکی نزدیک به فلزات از خود نشان می‌دهند، به طوری که به آن‌ها فلزات سنتزی اطلاق می‌شود.

۱-۱-۱- تهیه پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا را می‌توان با روش‌های مختلف سنتز کرد [۲]. که از بین آن‌ها مهم‌ترین و پرکاربردترین روش‌ها پلیمریزاسیون‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی می‌باشد. روشی که بیش از همه کاربرد دارد، بر پایه‌ی جفت شدن اکسایشی است. در جفت شدن اکسایشی، ابتدا اکسایش مونومرها یک رادیکال-کاتیون^۴ پدید می‌آورد و در پی آن با جفت شدن این دو رادیکال-کاتیون به دست آمده، یک دی کاتیون بدست می‌آید و تکرار آن به تولید پلیمر دلخواه می‌انجامد. این کار را می‌توان با پلیمریزاسیون شیمیایی یا الکتروشیمیایی انجام داد.

¹ -Conducting-Polymers.

² -Conjugated.

³ -Dopping.

⁴ -Radical Cation

۱-۱-۲- تهیه‌ی شیمیایی پلیمرهای رسانا

پلیمریزاسیون شیمیایی [۳و۴]، تکنیکی فراگیر برای تهیه‌ی مقادیر زیاد پلیمرهای رسانا است. سنتز شیمیایی را می‌توان در محلولی اسیدی که شامل مونومر و یک اکسنده است انجام داد. فرآیند استاندارد برای ساختن پلیمرهای رسانا، با فرآیند شیمیایی ابداع شده توسط دانشجوی شیراکاوا^۱ اختلاف زیادی ندارد [۵]. به عنوان مثال پلیمریزاسیون استیلن در داخل ظرف شیشه‌ای که با یک کاتالیزور شیمیایی پوشیده شده، انجام می‌شود و در خلال ورود گاز استیلن به داخل ظرف یک فیلم چسبنده روی شیشه شروع به رشد می‌کند که در عرض ۵ دقیقه یک لایه پلی استیلن دوپه شده به ضخامت یک ورقه کاغذ، جدار داخلی ظرف را می‌پوشاند. سپس این لایه پلیمری توسط عامل دوپه کننده نظیر محلول ید به صورت مثبت یا با محلول فلز سدیم در جیوه به صورت منفی دوپه می‌شود. پلیمرهایی که با روش شیمیایی تهیه می‌گردند به صورت پودر بسیار ریز با رسانندگی پایین می‌باشند. مطالعه شکل شناختی^۲ این نمونه‌ها نشان می‌دهد که علی‌رغم فشرده بودن پودر، تخلخل بین ذرات بسیار زیاد است [۶].

۱-۱-۳- تهیه الکتروشیمیایی پلیمرهای رسانا

سنتز الکتروشیمیایی، ترجیحاً یک روش عمومی جهت تشکیل پلیمرهای رسانای الکتریکی می‌باشد. برخی از مزیت‌های این روش نسبت به روش شیمیایی عبارتند از نیاز به زمان کمتر، سادگی انجام آن، عدم نیاز به معرف ردوکس^۳ و همچنین انجام انتخابی تر عمل اکسایش. همچنین یکی از امتیازهای دیگر پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی این است که در دمای اتاق قابل انجام بوده و با تغییر میزان پتانسیل یا جریان اعمالی، ضخامت فیلم پلیمری قابل کنترل می‌باشد. رفتار فیلم‌های حاصل از الکتروپلیمریزاسیون^۴ می‌تواند با شرایط پلیمریزاسیون یعنی نوع الکترولیت حامل (از نظر ماهیت و غلظت آنیون به کار رفته به عنوان دوپه کننده)،

¹ - Shyrakava.

² - Morphology.

³ - Red-Ox.

⁴ - Electropolymerization.

حلال، غلظت مونومر، پتانسیل یا جریان اعمال شده و مدت زمان اعمال پتانسیل یا جریان (مقدار بار عبوری در حین تشکیل فیلم) و سرعت روبش پتانسیل کنترل شود [۷].

تشکیل پلیمرهای رسانا یک فرآیند همگن است و هر چند شباهت‌هایی با رسوب دادن فلز در سطح الکتروود دارد (چون شامل مرحله هسته زایی و مکانیسم رشد یکسان هستند) اما اختلاف عمده‌ی آن‌ها در این حقیقت است که گونه‌های باردار اولیه در رشد زنجیر پلیمر، ابتدا باید به وسیله‌ی اکسایش مونومر در سطح آند تولید گردند. در نتیجه این عمل ممکن است واکنش‌های الکتروشیمیایی و شیمیایی زیادی به همراه آن رخ دهند و سبب افزایش پیچیدگی در مکانیسم واکنش الکتروپلیمریزاسیون گردند [۸].

یکی از روش‌های الکتروشیمیایی، اکسایش الکتروشیمیایی مونومرها به شکل رادیکال-کاتیون می‌باشد که به دنبال آن جفت شدن رادیکال-کاتیون‌ها انجام می‌شود، به طوری که تکرار این عمل منجر به تشکیل پلیمر می‌گردد.

۱-۱-۴- بررسی الکتروشیمیایی پلیمرهای رسانا

به علت وجود ساختار مزدوجی بالا در پلیمرهای رسانا، این نوع پلیمرها در حلال‌های متنوع غیر قابل حل می‌باشند. از این رو از روش‌های معمول که جهت بررسی پلیمرها استفاده می‌شود، نمی‌توان برای بررسی پلیمرهای رسانا بهره گرفت. بر این اساس، روش‌های مطالعه‌ی پلیمرهای رسانا به بررسی سطح محدود می‌شود که بررسی الکتروشیمیایی با روش ولتامتری چرخه‌ای^۱ یکی از این روش‌ها می‌باشد.

روش‌های الکتروشیمیایی علاوه بر اینکه روش‌های جالبی برای سنتز پلیمرهای رسانا می‌باشند، روش‌های مناسبی برای بررسی رفتار الکترونی آن‌ها نیز می‌باشد. ولتامتری چرخه‌ای یک روش ساده و با ارزش برای مطالعه پلیمرهای رسانا است. از این روش برای مطالعه‌ی اولیه ترکیباتی که برای اولین بار سنتز شده‌اند نیز استفاده می‌گردد. ولتامتری چرخه‌ای نشان می‌دهد که فرآیند اکسیداسیون-احیا در چه محدوده‌ی پتانسیلی

¹ - Cyclic Voltammetry.

انجام می‌شود، پلیمر در چه محدوده‌ای از پتانسیل پایدار است و میزان برگشت‌پذیری^۱ فرآیند الکترودی آن چه میزان می‌باشد [۸]. ولتامتری چرخه‌ای پلیمرهای رسانا می‌تواند پیچیده باشد، که این پدیده نشان دهنده‌ی وابستگی رفتار الکتروشیمیایی پلیمر به ماهیت آنیون دوپه کننده است [۹]. چرخه‌ی تبدیل پلیمرهای خنثی به پلیمرهای دوپه شده را می‌توان بارها در الکترولیت‌های غیر آبی تکرار نمود، بدون اینکه تغییری در شکل ولتاموگرام چرخه‌ای حاصل شود [۱۰]. با این حال، اگر پتانسیل اعمالی در جهت آندی بیش از حد معینی باشد، به دلیل افت برگشت‌پذیری رفتار ردوکس فیلم، دماغه برگشت ناپذیر^۲ نامشخص حاصل می‌شود. فرآیندهای شیمیایی درگیر در طی چرخه‌ی پتانسیلی پیچیده هستند. از ولتامتری چرخه‌ای می‌توان برای نشان دادن توانایی فیلم جهت ذخیره بار و پاسخگویی به پتانسیل اعمالی نیز استفاده کرد. برابری سطح زیر منحنی دماغه‌های اکسیدی و احیایی در هر چرخه نشان دهنده‌ی برابری بار مبادله شده در فرآیندهای الکتروشیمیایی و بازده فرآیند ردوکس می‌باشد. با این حال، وجود جریان‌های خازنی زیاد در سرعت‌های روبش پتانسیل بالا، تعیین کمیت اکسایش را تقریباً ناممکن می‌سازد [۱۱]. ولی مطالعات آنالیز عنصری و اسپکتروسکوپی فوتوالکترون اشعه ایکس (XPS)، می‌تواند نشان دهنده‌ی وقوع تغییرات جزئی در ترکیب فیلم در طی فرآیند روبش پتانسیل باشد به گونه‌ای که مقداری از آنیون دوپه کننده اولیه با مقداری اکسیژن که می‌تواند به عنوان یک دوپه کننده اصلی عمل کند، جایگزین شود.

عوامل مؤثر بر ضخامت فیلم‌های پلیمری سنتز شده به روش پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی عبارتند از:

۱- **پتانسیل:** الکتروپلیمریزاسیون در پتانسیل بهینه که از اکسایش حلال/الکترولیت و فیلم پلیمری حاصل جلوگیری می‌کند، صورت می‌گیرد. این پتانسیل باید پایداری گونه‌های واسطه و امکان زوج شدن رادیکال‌ها را فراهم کند. رادیکال-کاتیون‌های فعال ممکن است با حلال و سایر ناخالصی‌های موجود در الکترولیت، واکنش دهند و واکنش الکتروپلیمریزاسیون را به حداقل برسانند [۱۲].

¹ - Reversible.

² - Irreversible.

۲- الکتروولیت و حلال: الکتروپلیمریزاسیون به طبیعت هسته دوستی حلال و الکتروولیت حساس می‌باشد. بسیاری از فیلم‌های پلیمری در حلال‌های آپروتیک نظیر استونیتریل، که نوکلئوفیل ضعیفی است، تهیه می‌شوند. تبدیل فرم اکسایش و کاهش فیلم پلیمری به یکدیگر، موجب وارد شدن و خارج شدن آنیون‌های دوپه کننده در داخل زنجیره‌های پلیمر می‌شود. بنابراین اندازه این آنیون‌ها نیز مهم می‌باشد به طوری که الکتروپلیمریزاسیون در حضور آنیون‌های بزرگ موجب به تله افتادن آن‌ها در بین الیاف پلیمری می‌گردد و از تبدیل بین حالت اکسایش و کاهش جلوگیری می‌کند. آنیون‌ها و عوامل دوپه کننده بر خواص مکانیکی، ریز ساختار و رسانایی فیلم پلیمری نیز مؤثرند [۱۳].

۳- سوبسترا^۱: فیلم‌های پلیمری معمولاً روی الکترودهای طلا، پلاتین، کربن شیشه‌ای (GC)^۲ و فولاد ضد زنگ تهیه می‌گردند. ولی مواد نیمه هادی، سیلیکون چند بلوری نوع n، آرسنید گالیم، سولفید کادمیم و سلنید کادمیم، گرافیت و فلزاتی با پوشش اکسیدی نیز برای این منظور به کار رفته‌اند. در موارد ذکر شده می‌توان فیلم پلیمری تهیه کرد ولی محدودیت‌های پتانسیل و طبیعت هسته دوستی محلول باید مورد توجه قرار گیرد [۱۴ و ۱۵].

۴- سایر پارامترهای آزمایشگاهی: به طور کلی دما بر سرعت تشکیل، رسانایی الکتریکی و خواص الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری مؤثر است. دمای الکتروپلیمریزاسیون تأثیر عمده‌ای بر توسعه سیستم مزدوج دارد به عبارتی خواص نوری و الکتریکی پلیمر تهیه شده در دمای 40°C به دلیل افزایش در طول سیستم مزدوج نسبت به پلیمر تهیه شده در دمای 50°C تفاوت دارد. محلول، غلظت مونومر، نوع استخلاف مونومر و روش‌های الکتروشیمیایی به کار رفته در تهیه فیلم‌های پلیمری نیز بر خواص آن‌ها مؤثر هستند [۱۶].

^۱-Substrate.

^۲-Glassy Carbon.

۱-۱-۵- کاربرد پلیمرهای رسانا

دامنه‌ی کاربرد پلیمرهای رسانا بسیار وسیع است که می‌توان به برخی از آن‌ها به صورت زیر اشاره کرد:

۱- **باتری‌های پرشدنی و خازن‌ها:** این باتری‌ها مهم‌ترین کاربرد تجاری پلیمرهای رسانا هستند که در طی آن از پلیمر رسانا به عنوان الکتروود در باتری استفاده می‌شود. کاربرد پلیمری این باتری‌ها مشابه باتری‌های نیکل-کادمیم است و حتی در مواردی بهتر از آن عمل می‌کنند.

الکتروودهای پلیمری پایداری بیشتری نسبت به الکتروودهای فلزی دارند زیرا یون‌های مؤثر در جابجایی و ذخیره سازی بار به جای آن‌که از الکتروود حاصل شوند، در محلول الکتروولیت موجود هستند. بدین ترتیب الکتروودهای پلیمری از فرسایش الکتریکی مصون خواهند ماند. به علاوه، باتری‌های پلیمری بر خلاف باتری‌های نیکل-کادمیم و باتری‌های سربی، حاوی مواد سمی نیستند، بنابراین مشکلات ناشی از تخریب آن‌ها به حداقل می‌رسد [۱۷ و ۱۸].

۲- **دستگاه‌های نمایش الکترونوری:** در این زمینه بر روی پلی تیوفن و پلی آنیلین کار شده است [۱۹]. در این نوع دستگاه‌ها، در اثر اعمال پتانسیل الکتریکی تغییر رنگ حاصل می‌شود. مثلاً ورقه‌های نازک پلی تیوفن در حالت دوپه شده قرمز و در حالت دوپه نشده آبی رنگ هستند. کاربرد این نوع از پلیمرها در تابلوهای اعلام ساعت حرکت در فرودگاه، راه‌آهن، برای آگهی‌های تبلیغاتی و در مکان‌های سرپوشیده، همچنین ماشین حساب، کامپیوتر، ساعت و هر وسیله‌ی دیگری که در حال حاضر از کریستال مایع در آن استفاده می‌شود، امکان‌پذیر است. البته این که این دستگاه‌ها نسبت به سیستم‌های کریستال مایع مزیت دارند یا خیر، هنوز روشن نیست [۲۰].

۳- **حسگرها^۱:** اصول کار این سیستم بر اساس تغییر فاحش هدایت الکتریکی پلیمر در اثر مواد نشت کننده از منابع داخلی است. برای این منظور پلی پیروول تحت شرایط مشخص و معینی قابل استفاده است.

^۱- Sensors.

آمونیاک برای یک پلیمر دوپه شده به روش مثبت، یک عامل منفی محسوب شده و افزایش مقاومت و طبعاً کاهش میزان هدایت را باعث می‌شود. استفاده از اتمسفر آرگون، آمونیاک جذب شده در سیستم را دفع می‌کند. در نتیجه هدایت به حدود مقدار اولیه خود باز می‌گردد. از طرف دیگر NO_2 به عنوان یک اکسنده عمل می‌کند و باعث کاهش مقاومت در پلی پیروول و در نتیجه افزایش هدایت آن می‌شود [۲۱].

۴- شناساگرها^۱: از پلیمرهای رسانا در این زمینه به عنوان عناصر پاسخ دهنده به محرک‌های محیطی به منظور تشخیص انحراف و تغییر شرایط زمان، دما، رطوبت، تابش و اغتشاشات مکانیکی استفاده می‌شود. در این سیستم‌ها از تغییر خواص الکتریکی پلیمرهای هادی در طول واکنش با عوامل اکسایش/کاهش گوناگون (دوپه کننده‌ها) یا از ناپایداری آن‌ها در مقابل رطوبت و گرما استفاده می‌شود [۲۲].

۵- غشاهای زیست پزشکی^۲: از قابلیت I_3^- (تری یدید) در اکسایش پلی استیلن به عنوان وسیله‌ای برای اندازه‌گیری غلظت گلوکز در محلول‌ها استفاده می‌شود. ابتدا گلوکز اکسیداز، $\text{D-}\beta$ -گلوکز را به محلول گلوکنیک اسید، اکسید می‌کند. نتیجه این واکنش، آزاد شدن هیدروژن پراکساید در محلول است. لاکتوپراکسیداز که یک آنزیم متداول در سلول‌های گیاهی و حیوانی است در حضور هیدروژن پراکساید می‌تواند I^- را به I_3^- تبدیل کند. I_3^- یک دوپه کننده مناسب برای پلی استیلن است که پلیمر را اکسید می‌کند و تغییر مقاومتی که متناسب با غلظت گلوکز در محلول است حاصل می‌شود. مقدار گلوکز به صورت درصد تغییرات در یک زمان معین اندازه گیری می‌شود که منحنی تغییرات هدایت بر حسب غلظت گلوکز خطی است [۲۳].

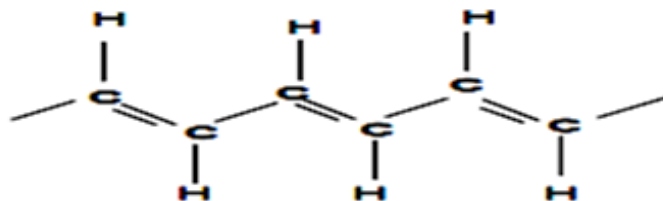
۱-۱-۶- مکانیسم هدایت در پلیمرهای رسانا

الکتريسيته به وسيله حرکت الكترون‌ها جريان پيدا مي‌کند. براي اينکه ماده‌ای بتواند حامل جريان الکتريسيته باشد باید تعدادی الکترون آزاد برای حرکت به این سو و آن سو داشته باشد. در جامداتی که شبکه

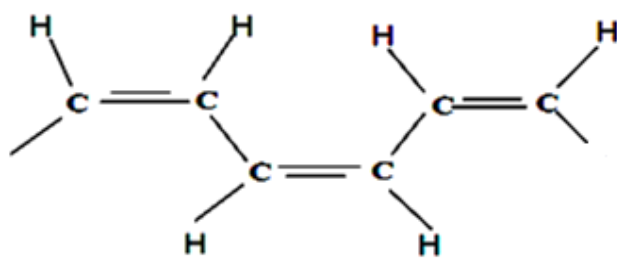
¹-Indicator.

²-Biomedical Membrane.

گسترده‌ای از پیوندهای اتمی دارند، الکترون‌ها در درون و بین حالت‌های انرژی مجزا و مشخص که نوارهای انرژی نامیده می‌شوند، حرکت می‌کنند. هر نوار انرژی ظرفیت معینی برای الکترون‌ها دارد و از طرفی خالی نیز می‌تواند، باشد. الکترون‌ها برای اشغال یک نوار معین باید دارای انرژی مشخصی باشند به طوری که یک الکترون برای انتقال از یک نوار به نوار دیگر با انرژی بالاتر، به انرژی اولیه نیاز دارد. برای حرکت الکترون وجود نوری که به طور کامل اشغال نشده باشد، ضروری است. نوارهای خالی یا کاملاً پر نمی‌توانند حامل الکتریسیته باشند. فلزات از این لحاظ رسانا هستند که در آن‌ها نوارهای انرژی به طور کامل پر نشده است. عایق‌ها و نیمه رساناها موادی هستند که در آن‌ها نوارهای انرژی کاملاً پر یا کاملاً خالی هستند. بالاترین نوار اشغال شده، نوار والانس و نوار خالی که درست بالای آن است نوار رسانایی نامیده می‌شود. در عایق‌ها یک شکاف انرژی بزرگ این دو نوار را از هم جدا می‌کند. این شکاف در نیمه رسانا تا اندازه‌ای کوچکتر است و تنها با دادن انرژی به وسیله یک منبع گرمایی یا نوری، الکترون‌ها می‌توانند از این شکاف انرژی عبور کنند. پلیمرهای معمولی یا پلیمرهایی که هر اتم کربن با چهار الکترون والانس در پیوندهای کووالانسی درگیر است، وضع الکترونی عایق‌ها را دارند. ولی در پلیمرهایی که آرایش مزدوج دارند، وجود رسانایی الکتریکی چندان هم دور از انتظار نیست. به عنوان مثال در پلی استیلن ساده ترین پلیمر مزدوج، سیستم π مزدوج از همپوشانی اوربیتال‌های P_z بوجود می‌آید و الکترون‌های π تنها در طول زنجیر پلیمر نامستقر بوده و به این علت از نظر ساختمان الکترونی شبه فلز تک بعدی می‌باشند [۲۴] و زاویه ایده‌آل 120° درجه ناشی از هیبریداسیون sp^2 دو آرایش مختلف ترانس $(CH)_x^-$ و سیس $(CH)_x^-$ را که هر یک به ترتیب دارای ۲ و ۴ مونومر $-CH-$ در واحد تکرارشونده هستند بوجود می‌آورد (شکل ۱-۱).



(الف)



(ب)

شکل (۱-۱) ساختارهای پلی استیلن الف) ترانس ب) سیس [۲۴]

۷-۱-۱- رسانایی الکترونی در پلیمرهای مزدوج

ویژگی‌های نوری و الکترونی پلیمرهای مزدوج π شامل ترازهای انرژی پر شده و پر نشده می‌باشد. بر پایه‌ی تئوری نوار، بالاترین نوار پر شده که از بالاترین اوربیتال مولکولی پر شده‌ی (HOMO)^۱ هر واحد مونومری برگرفته شده است، نوار ظرفیت (VB)^۲ نامیده می‌شود و پایین‌ترین نوار پر نشده‌ی مربوطه که برگرفته از پایین‌ترین اوربیتال مولکولی پر نشده (LUMO)^۳ است به عنوان نوار رسانش (CB)^۴ شناخته می‌شود. بازه انرژی میان این دو نوار شکاف انرژی (Eg)^۵ نامیده می‌شود و در پلیمرهای مزدوج خنثی، انرژی آغازین گذار $\pi-\pi^*$ را نشان می‌دهد. پلیمرهای مزدوج در حالت خنثی مانند نیمه رساناها رفتار می‌کنند ولی با اکسایش یا کاهش، گذارهای میان نواری بین CB و VB می‌توانند شکاف انرژی مؤثر را کاهش دهند و از آن راه به پدید آمدن حامل‌های بار در راستای زنجیر اصلی منجر شوند. به کارگیری یک پتانسیل اکسایش برای پلیمرهای

^۱-Highest Occupied Molecular Orbital.

^۲-Valance Band.

^۳-Lowest Unoccupied Molecular Orbital.

^۴-Conduction Band.

^۵-Energy Gap.

آروماتیک با حالت‌های پایه‌ی ناهم ارز، VB را ناپایدار کرده، انرژی اوربیتال را تا جایی میان VB و CB بالا می‌برد. خارج شدن یک الکترون از اوربیتال ناپایدار شده به پدید آمدن یک رادیکال-کاتیون یا پلارون^۱ می‌انجامد. اکسایش بیشتر، پیدایش دی کاتیون‌ها یا بای پلارون‌هایی^۲ را در پی دارد که در سرتاسر چند حلقه پراکنده شده‌اند. این رادیکال-کاتیون‌ها حامل‌های بار داری هستند که مسئول رسانایی در پلیمرهای مزدوج هستند.

۱-۱-۸- عوامل مؤثر در رسانایی پلیمرها

از مهم‌ترین عوامل مؤثر در رسانایی پلیمرها، نوع ماده دوپه کننده و میزان جهت‌یابی^۳ و صف‌آرایی^۴ زنجیره‌های پلیمری است. به طوری که در اثر عدم تقارن، رسانایی یک زنجیر از جهتی به جهت دیگر متفاوت می‌شود. مثلاً در پلی استیلن دوپه شده، رسانایی محوری زنجیر نسبت به عرض مولکول ۱۰۰۰ برابر بیشتر است. با جهت یابی زنجیرها، رسانایی به حداکثر مقدار خود می‌رسد. این کار بعد از سنتز و قبل از دوپه شدن انجام می‌گیرد [۲۵]. درجه خلوص هم در رسانایی مؤثر است. ناخالصی‌ها می‌توانند با ایجاد نقص‌هایی که مانع از عبور الکترون‌ها در طول زنجیر می‌شوند، در تحرکات الکترونیکی مداخله کنند. همان طور که در ادامه عنوان خواهد شد روش سنتز هم بسیار مهم است چون یکنواختی و خلوص پلیمر شدیداً تحت تأثیر روش سنتز قرار دارد [۲۶]. پلیمرها از طریق فرآیندهای شیمیایی و یا الکتروشیمیایی سنتز و دوپه می‌شوند. از طریق روش‌های الکتروشیمیایی، سنتز و دوپه کردن پلیمر می‌تواند همزمان انجام شود. در سنتزی که طی آن دوپه کردن مثبت انجام می‌شود با اعمال یک پتانسیل الکتریکی، الکترون‌ها از مونومرهایی که در سطح الکتروود مثبت قرار دارند جدا شده و در پی آن مونومرها بر روی سطح الکتروود پلیمریزه می‌شوند. در طول پلیمر شدن، الکترون‌ها باز هم از پلیمر اولیه بیرون کشیده می‌شوند و در نتیجه پلیمر دارای بار مثبت شده و یون‌های منفی

¹-Polaron.

²-Bi-polaron.

³-Orientation.

⁴-Alignment.

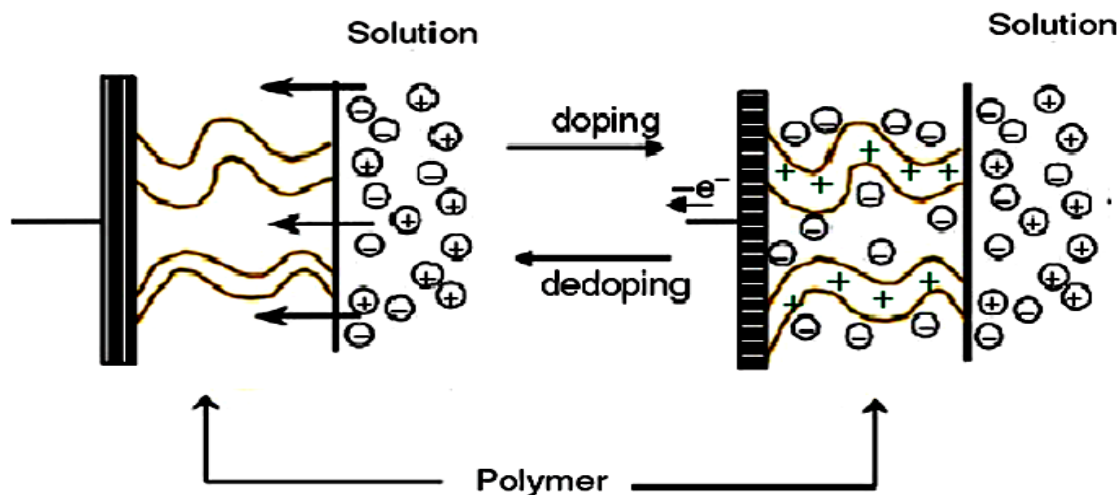
دوپه کننده را از محلول جذب می‌نماید. بدین ترتیب لایه نازکی از پلیمر دوپه شده روی الکتروود مثبت جمع می‌شود که بعداً آن را جدا می‌کنند. درصد دوپه کردن به اندازه بار مثبتی که در پلیمر ایجاد می‌شود، بستگی دارد که آن نیز به نوبه خود به پتانسیل اعمال شده به الکتروود و غلظت ماده دوپه کننده وابسته است. با تنظیم پتانسیل و غلظت دوپه کننده، می‌توان مقدار دوپه کننده موجود در پلیمر و طبعاً هدایت آن را تحت کنترل درآورد.

۱-۱-۹- دوپه شدن یون‌ها در پلیمرها

شیمیدان‌ها برای رسانایی بیشتر پلیمرهای تشکیل شده و به منظور خنثی سازی بار موجود در آن‌ها از یون‌هایی با بار مخالف کمک می‌گیرند که به این فرایند دوپه شدن می‌گویند.

دوپه شدن فرآیندی است که در طی اکسایش و کاهش پلیمر به روش الکتروشیمیایی، یون‌ها به داخل پلیمر نفوذ می‌کنند و به عواملی مثل پتانسیل و جریان اعمالی وابستگی زیادی دارند. پلیمرها در اثر اکسید شدن دارای حفره‌های مثبت در طول سطوح زنجیره مزدوج می‌شوند و با دوپه شدن آنیون‌ها در داخل پلیمر، بار مثبت توسط بار منفی دوپه کننده خنثی می‌گردد و پلیمر از لحاظ الکتریکی خنثی می‌شود. استوکیومتری فرآیند انتقال یون یا دوپه شدن یون‌ها به نوع پلیمر و ساختار و مورفولوژی آن بستگی دارد [۲۷]. همچنین مولکول‌های حلال و نوع جفت یون‌ها و غلظت آن‌ها نیز تأثیر بسزایی در مکانیسم دوپه شدن پلیمر دارند که در شکل (۱-۲) نمونه‌ای از فرایند دوپه شدن را ملاحظه می‌کنید.

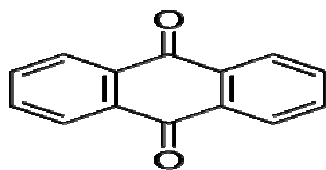
مکانیسم انتقال یون‌ها به داخل پلیمرها کاملاً یک طرفه نیست به طوری که مولکول‌های حلال و نوع جفت یون‌ها و غلظت آن‌ها و ساختار پلیمر تأثیر بسزایی در مکانیسم دوپه شدن پلیمر دارند. نوع سیستم حلال/الکتروولیت هم تأثیر بسزایی در فعالیت الکتریکی و انتقال بار در پلیمر به خصوص زمانی که پلیمرها در وسایلی که به منظور قطع و وصل کردن بکار می‌روند، دارند [۲۸].



شکل (۲-۱) نمایش الگویی از دوپه شدن و دوپه نشدن در پلیمر هادی که علامت مثبت روی پلیمر نشان دهنده‌ی این است که پلیمر اکسید شده است، و دایره‌هایی با علامت مثبت و منفی بیان کننده‌ی کاتیون و آنیون الکترولیت می‌باشد [۲۷].

۲-۱- آنتراکینون^۱

آنتراکینون‌ها که با نام‌های آنتراسن دی ان یا دی اکسو آنتراسن نیز نامیده می‌شوند دارای ساختار آروماتیک آلی با فرمول $C_{14}H_{10}O_2$ می‌باشند. واژه آنتراکینون تقریباً به صورت مطلق مربوط به یک ایزومر خاص می‌شود که همان ۹ و ۱۰-آنتراکینون می‌باشد به این صورت که گروه‌های کربونیل روی مرکز حلقه قرار می‌گیرند (شکل ۳-۱).

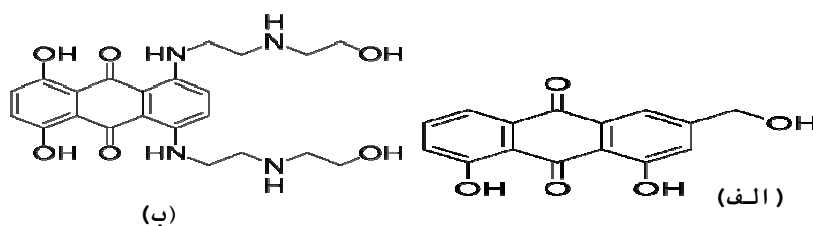


شکل (۳-۱) شمای کلی ۹ و ۱۰-آنتراکینون [۲۹]

آنتراکینون‌ها یکی از اصلی‌ترین پایه‌های ساخت رنگ‌ها هستند و به همین علت در صنعت کاربرد زیادی دارند که می‌توان از آنتراکینون و مشتقات آن مانند ۱-آمینو آنتراکینون^۱ و ۲-آمینو آنتراکینون و ... در سنتز

^۱ - anthraquinone

رنگ‌ها استفاده کرد [۲۹]. از دیگر خواص آنتراکینون‌ها و مشتقات آن کاربرد آن‌ها در صنعت داروسازی است. از جمله داروهای مهمی که بر پایه آنتراکینون سنتز شده اند می‌توان از آلو امودین^۲ و میتوکسانترون^۳ نام برد که ساختار آنها در شکل (۴-۱) نشان داده شده است.



شکل (۴-۱) داروهای سنتز شده از ۹ و ۱۰-آنتراکینون (الف) آلو امودین (ب) میتوکسانترون [۲۹]

علت اهمیت ۱-آمینو آنتراکینون‌ها استفاده از آن‌ها به عنوان حدواسط در آماده سازی رنگ‌ها و پیگمنت‌ها می‌باشد که از سایر مواد شیمیایی خاص برای تهیه رنگ‌ها مناسب ترند. در سال‌های اخیر با پیشرفت در صنعت رنگرزی و با کشف رنگ‌های الیافی واکنش پذیر، که می‌توانند با سایت‌های شیمیایی روی الیاف پارچه واکنش دهند انقلاب عظیمی در توانایی رنگ‌ها برای باقی ماندن بر روی پارچه ایجاد شده است. ۱-آمینو آنتراکینون از آن دسته حدواسط‌هایی است که می‌تواند برای سنتز رنگ‌های الیافی واکنش پذیر استفاده شود [۳۰].

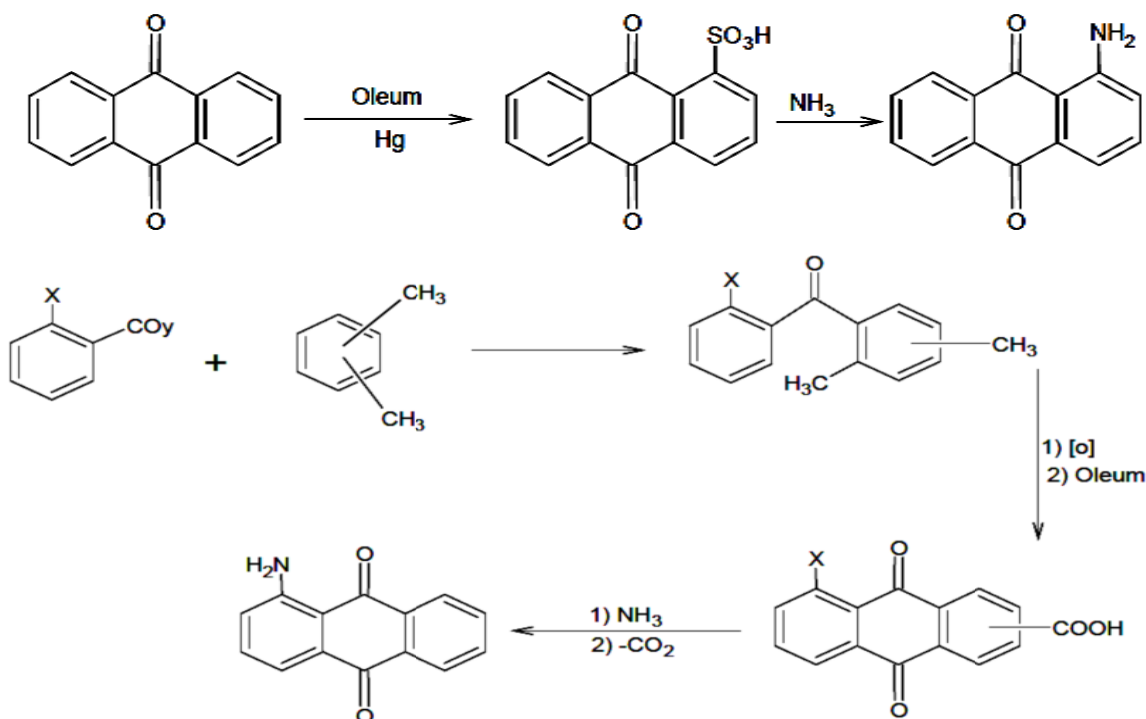
۱-۲-۱- مکانیسم تهیه پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) به روش شیمیایی

یکی از مهم‌ترین مشتقات آنتراکینون‌ها، ۱-آمینو آنتراکینون است که می‌تواند از طریق واکنش‌های شیمیایی زیر تهیه شود (شکل ۵-۱).

^۱ - 1-amino-9,10-anthraquinone (AAQ).

^۲ - Aloe emodin.

^۳ - Mitoxantrone.



طرح (۵-۱) مکانیسم‌های تهیه‌ی شیمیایی ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون [۳۱]

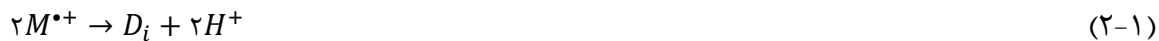
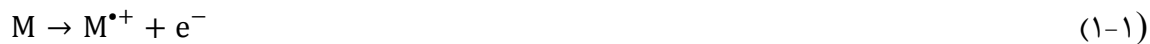
در اینجا X و Y می‌توانند هالوژن یا هیدروکسی باشند [۳۱].

۱-۲-۲- مکانیسم تهیه پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) به روش الکتروشیمیایی

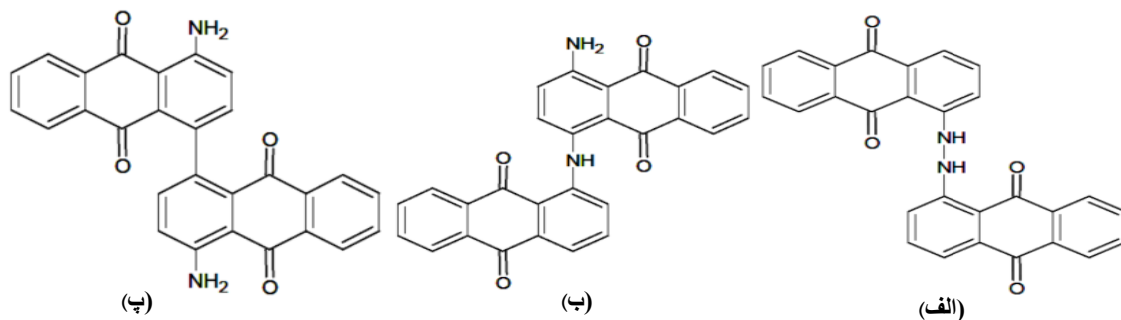
از اطلاعات الکتروشیمیایی اولیه و اسپکتروسکوپی IR می‌توان فهمید که الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) ناشی از پیوندهای C-N=C و C-NH-C یا C-N که غالب‌تر است می‌باشد [۳۲]. مکانیسم پیشنهادی برای پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) مشابه ۱-نفیتیل آمین از نوع E(CE)_n برای هر دو محیط آبی و آلی است [۳۳].

بر طبق معادله (۱-۱)، مونومر M با از دست دادن الکترون به رادیکال-کاتیون M^{•+} تبدیل می‌شود، که

سریعاً به یک دایمر D_i تبدیل می‌شود که دایمر تولید شده در ادامه به دی کاتیون D_i^{۲+} اکسید می‌شود.



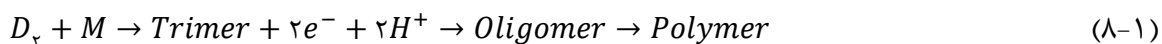
D_i ساختارهای متفاوتی دارد که ناشی از مدل‌های مختلف زوج شدن است (شکل ۱-۶):



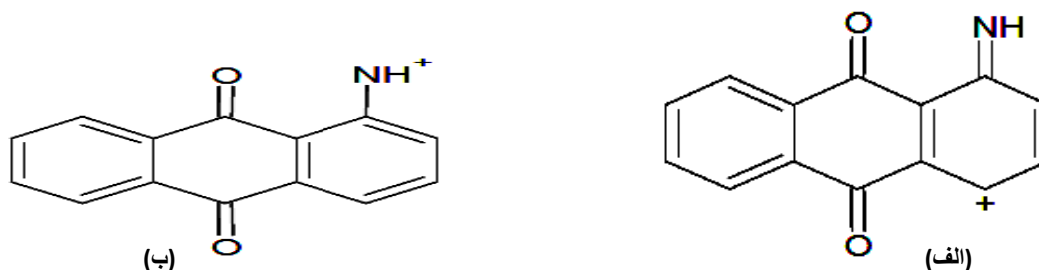
شکل (۱-۶) ساختارهای محتمل برای دایمر شدن (۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون الف) جفت شدن N-N (ب) C-N (پ) C-C [۳۲]

بر طبق ساختار این دایمرها، پلی (۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون) با جفت شدن (الف) N-N (ب) C-N و یا (پ) C-C تولید می‌شود. که محتمل‌ترین جفت شدن، جفت شدن C-N می‌باشد [۳۲]. در زیر فرآیند

پلیمریزاسیون مشاهده می‌شود [۳۲]:



طی این مکانیسم، مونومر ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون (M) در پتانسیل مناسب به $M^{•+}$ تبدیل می‌شود (مرحله اول). در طول پروتون زدایی یک رادیکال کاتیون واسطه شکل می‌گیرد که سریعاً به رادیکال مونومر M^{\bullet} تبدیل می‌شود (مرحله دوم). وجود رادیکال ایمین با ESR مشخص شده است [۳۴]. رادیکال مونومر در پتانسیل مناسب الکترون از دست می‌دهد و به M^+ (کاتیون مونومر) تبدیل می‌شود (مرحله سوم). M^+ دو مرکز برای اتصال دارد، یکی از طرف NH^+ موقعیت ۱ و دیگری از طرف CH^+ در موقعیت ۴ (شکل ۷-۱):



شکل (۷-۱) ساختارهای محتمل برای پروتون زدایی ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون الف) CH^+ در موقعیت ۴ ب) NH^+ موقعیت ۱ [۳۴]

کاتیون مونومر با یک مولکول مونومر واکنش می‌دهد و دایمر تشکیل می‌دهد (مرحله چهارم). دایمر حاصل پس از پروتون زدایی سریعاً با مولکول‌های مونومر در پتانسیل ویژه تریمر شده و به پلیمر تبدیل می‌شود (مرحله پنجم).

۳-۱- الکتروکاتالیز

اغلب واکنش‌های ردوکس مورد نظر در سطح الکتروود برهنه، دارای سینتیک انتقال الکترون کند بوده و فقط در پتانسیل‌های بالاتر و یا پایین تر از پتانسیل ردوکس ترمودینامیکی خود، با یک سرعت مناسب انجام می‌شوند. چنین واکنش‌هایی می‌توانند توسط واسطه‌گر انتقال الکترون مناسب موجود در سطح الکتروود کاتالیز شوند [۳۵]. عملکرد واسطه‌گر، در تسهیل انتقال بار بین گونه‌ی مورد نظر و الکتروود می‌باشد. از این رو، انتقال الکترون بین الکتروود و واسطه‌گر اتفاق می‌افتد، نه این که به طور مستقیم بین الکتروود و گونه‌ی مورد نظر

انجام شود. شکل فعال کاتالیست دوباره به طریق الکتروشیمیایی تولید می‌شود. نتایج کلی اثر واسطه‌گر افزایش در چگالی جریان می‌باشد.

۱-۳-۱- الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی^۱

از نظر تاریخی، کار در زمینه الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی از سال ۱۹۷۴ با اتصال کووالانسی مشتقاتی از سیلیسیم به مواد مختلف توسط گروه موری^۲ آغاز شد [۳۶]. از آن پس، مواد گوناگونی شامل گروه‌های ردوکس، لیگاند، حدواسط‌های مبادله کننده‌ی الکترون و ترکیبات دارای مراکز کایرال، به صورت‌های مختلف بر سطح الکترودها تثبیت شدند [۳۷]. برای تهیه‌ی الکترودهای اصلاح شده از روش‌هایی مانند پیوند کووالانسی [۳۸]، جذب سطحی شیمیایی [۳۹]، پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی جهت تثبیت فیلم پلیمری [۴۰]، تثبیت آنزیم [۴۱]، تشکیل تک لایه‌ی خود انباشته [۴۲]، ساخت چند سازه‌ها [۴۳]، تثبیت نانوذرات [۴۴] و غیره استفاده می‌شود.

هر الکترودی را که ساختار سطح آن بتواند به گونه‌ای تغییر کند که باعث بهبود در پاسخ‌های ولتامتری، آمپرومتری و سایر روش‌های الکتروشیمیایی گردد، الکترو اصلاح شده می‌گویند [۴۵]. اغلب تهیه این نوع الکترودها با اصلاح سطح الکترودها به منظور دستیابی به الکترودی با هدف خاص صورت می‌گیرد، به گونه‌ای که خواص الکترودها حاصل، با خواص قبلی آن متفاوت بوده و بسیاری از مشکلات الکتروشیمی تجزیه‌ای را رفع نماید.

در اثر پوشاندن انتخابی مواد مناسب می‌توان به خواص مطلوبی نظیر توانایی الکتروکاتالیزی، عاری بودن از اثرات جذب سطحی، خواص ویژه نوری و گزینش پذیری جهت اندازه گیری گونه‌ی آزمایشی مورد نظر، دست یافت [۴۶] که در این راستا از ترکیبات مختلف به‌عنوان اصلاح‌گر استفاده می‌شود.

¹-Chemically modified electrodes.

²-Mury.

۱-۳-۲- معرف‌های اصلاح کننده

از برخی از ترکیبات شیمیایی آلی و معدنی می‌توان جهت اصلاح سطح الکترودها استفاده نمود، اغلب این معرف‌ها الکتروفعال می‌باشند. البته الکتروفعال بودن شرط لازم برای انتخاب یک معرف اصلاح کننده بوده و در مواردی می‌توان از ترکیبات غیر الکتروفعال به عنوان اصلاح کننده بهره گرفت. در این حالت، گونه‌ی آزمایشی مورد نظر بر اساس نفوذ انتخابی خود را به سطح الکترودها رسانده و در مبادله‌ی الکترون در سطح الکترودها شرکت می‌نماید. مشخص شده است که ماهیت شیمیایی ماده متصل شونده و میزان تمایل آن به الکترودها در ایجاد اتصال بین معرف و اصلاح کننده و سطح الکترودها عامل مهمی است [۴۷]. نانولوله‌های کربنی (CNTs)^۱ دسته‌ای از نانومواد هستند که به طور گسترده‌ای از آن‌ها برای ساخت الکترودهای اصلاح شده استفاده می‌گردد [۴۸].

نانولوله‌های کربنی باعث پخش یکنواخت تر کاتالیزورها در سطح الکترودها می‌شوند و همچنین سرعت انتقال الکترون را در واکنش‌های الکتروشیمیایی افزایش می‌دهند [۴۹].

نانولوله‌های کربنی دارای خواص ویژه نظیر هدایت الکتریکی بالا، پایداری شیمیایی بالا و استحکام مکانیکی بالا، مساحت سطح زیاد و غیره می‌باشند [۴۹]. از این رو نانولوله‌های کربنی، اصلاح‌گر مناسبی برای پوشاندن سطوح الکترودها می‌باشند [۴۹].

۱-۳-۳- کاربرد الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی

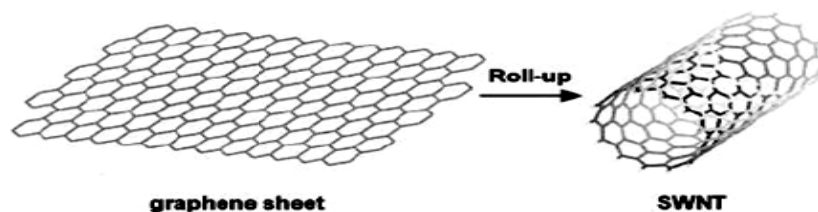
الکترودهای اصلاح شده‌ی شیمیایی در زمینه‌های مختلفی از جمله سنتز پلیمرهای فعال الکتروشیمیایی، مطالعات اساسی الکتروکاتالیز، سینتیک انتقال الکترون و نفوذ در غشای الکتروکرومیک (ایجاد خواص نوری در اثر تغییر پتانسیل) و فوتو الکتروشیمی مورد توجه قرار گرفته‌اند. در الکتروشیمی تجزیه‌ای از این الکترودها

^۱ -Carbon Nanotubes.

برای مقاصدی نظیر الکتروکاتالیز^۱ [۵۰]، پیش تغلیظ^۲ [۵۱]، مایع یا سد غشایی^۳ [۵۲]، ساخت ریز الکترودها^۴ [۵۳] و رهاسازی الکتریکی^۵ [۵۴]، استفاده می‌شود.

۴-۱- نانولوله‌های کربنی

نانو لوله‌های کربنی اولین بار در سال ۱۹۹۱ توسط ایجمیا^۶ در شرکت NEC ژاپن کشف شد. ساختار آن به شکل استوانه‌های توخالی می‌باشد که دیواره‌های این استوانه را اتم‌های کربن تشکیل داده‌اند. نحوه‌ی استقرار اتم‌ها و پیوند بین آن‌ها در این دیواره‌ها دقیقاً شبیه به ساختار اتمی لایه‌های گرافیت می‌باشد به عبارت دیگر دیواره‌ی نانو لوله‌های کربنی عبارت است از شش ضلعی‌های منظم و پیوسته کربنی. با توجه به این تعریف از نظر تئوری می‌توان گفت که نانو لوله‌های کربنی از لوله شدن و پیچش صفحات گرافیت تولید می‌شوند (شکل ۸-۱) [۵۵].



شکل (۸-۱) نمایش تبدیل گرافیت ورقه‌ای به نانولوله‌ی کربنی [۵۵]

¹-Electrocatalysis.

²-Preconcentration.

³-Membrane barrier.

⁴-Micro-electrodes.

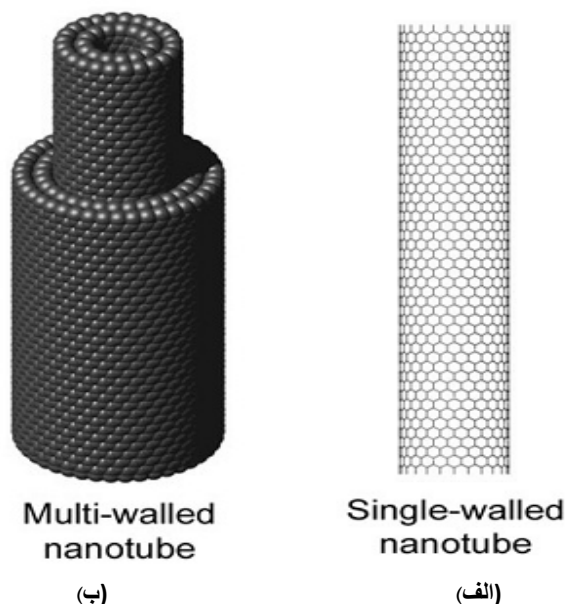
⁵-Electro releasing.

⁶-Ijmia.

⁷-National Exhibition Company.

۱-۴-۱- انواع نانولوله‌های کربنی

در یک تقسیم بندی کلی نانولوله‌های کربنی را می‌توان به دو گروه اصلی نانولوله‌های کربنی تک دیواره^۱ (SWCNT) و نانولوله‌های کربنی چند دیواره^۲ (MWCNT) طبقه بندی کرد (شکل ۹-۱).



شکل (۹-۱) انواع نانولوله‌های کربنی (الف) نانولوله‌ی کربنی تک دیواره (ب) نانولوله‌ی کربنی چند دیواره [۵۶]

نانولوله‌های کربنی تک دیواره فقط از کربن و یک ساختار ساده (ورقه‌ای از شش ضلعی‌های منظم) تشکیل شده‌اند. برخی پیش بینی‌ها حاکی از آن است که تک دیواره‌ها می‌توانند رسانا یا نیمه رسانا باشند. این هدایت الکتریکی زیاد بستگی به هندسه دقیق اتم‌های کربن دارد. از آغاز کار روی تک دیواره‌ها از آن‌ها به عنوان یک پدیده تک بعدی نام برده می‌شد تا این که این نظریه مرحله به مرحله پیشرفت کرد.

یکی از معایب نانولوله‌های چند دیواره نسبت به تک دیواره این است که استحکام دهی آنها کمتر است زیرا پیوندهای صفحات داخلی ضعیف می‌باشد. اما از آنجا که در حال حاضر کاربردهای نانولوله‌ها در تقویت پلیمرها

^۱ -Single-walled carbon nanotubes (SWCNTs).

^۲ -Multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs).

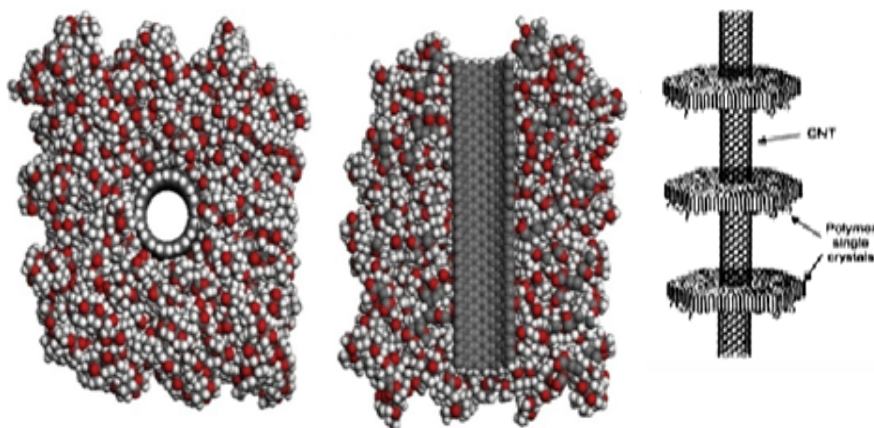
باعث بهبود خواص گرمایی و الکتریکی می‌شود تا بهبود خواص مکانیکی، کاربرد نانولوله‌های کربنی چند دیواره بسیار زیاد می‌باشد. از طرفی تکنیک‌های موجود نیز برای تولید نانولوله‌های تک دیواره به اندازه کافی بازدهی ندارد و خلوص لازم را نیز به همراه نمی‌آورد. تخلیص این مواد بسیار دشوار می‌باشد و ممکن است به ساختار نانولوله‌ها نیز صدمه بزند [۵۶].

۱-۴-۲- فعل و انفعالات پلیمر با نانولوله‌ی کربنی

در مهندسی مواد اصطلاح کامپوزیت معمولاً به موادی گفته می‌شود که از یک فاز زمینه (ماتریس) و یک تقویت کننده (پرکننده) تشکیل شده باشند. توزیع یکنواخت نانولوله‌ها در زمینه کامپوزیت^۱ و بهبود چسبندگی نانولوله با زمینه در فرآوری این نانوکامپوزیت‌ها از موضوعات بسیار مهم است. شیوه توزیع نانولوله‌ها در زمینه پلیمری از پارامترهای مهم در استحکام دهی به کامپوزیت می‌باشد. آنچه از تحقیقات بر می‌آید این است که استفاده از خواص عالی نانولوله‌ها در نانوکامپوزیت‌ها وابسته به استحکام پیوند فصل مشترک نانولوله و زمینه می‌باشد. گزارشات متناقضی از مقاومت اتصال در کامپوزیت های پلیمر-نانولوله وجود دارد. نسبت به پلیمر استفاده شده و شرایط عملکرد، مقاومت اندازه گیری شده متفاوت است. گاه گسست در نانولوله‌ها دیده شده است که نشانه‌ای از پیوند قوی در اتصال پلیمر- نانولوله است و گاه لغزش لایه‌های نانولوله‌های چند لایه و جدا شدن آسان آن‌ها دیده شده که دلیلی بر پیوند اتصال ضعیف است. در نانولوله‌های تک لایه سر خوردن لوله‌ها بر روی یکدیگر را عامل کاهش مقاومت ماده می‌دانند. برای ماکزیمم کردن اثر تقویت کنندگی نانولوله‌ها در کامپوزیت‌های با مقاومت بالا، بایستی که توده‌های نانولوله در هم شکسته شده و پخش شوند و یا این که به صورت شبکه مربعی در آیند تا از سر خوردن آن‌ها جلوگیری شود. علاوه بر آن بایستی سطح نانولوله‌ها تغییر داده شود، ضابطه‌مند گردند، تا اتصال محکمی بین آن‌ها و رشته‌های پلیمری اطرافشان ایجاد شود (شکل ۱-۱۰) [۵۷و۵۸].

^۱-Composite.

از پیوند نانولوله‌ها با پلیمرها در ساخت انواع نانوکامپوزیت‌های پلیمری استفاده می‌شود که علت این امر انعطاف پذیری زیاد پلیمر و همچنین توانایی ترکیب شدن آن با نانولوله‌ی کربنی می‌باشد. این مواد که ترکیبی از خصوصیات نانولوله و پلیمر را دارا می‌باشد دارای ویژگی‌های مطلوب از قبیل استحکام مکانیکی، رسانایی حرارتی و الکتریکی بالاتری نسبت به نانولوله و پلیمر به صورت جداگانه می‌باشد [۵۹ و ۶۰].



شکل (۱-۱) نحوه پیچش جذب پلیمر بر روی سطح نانولوله‌ی کربنی [۵۷ و ۵۸]

فصل دوم

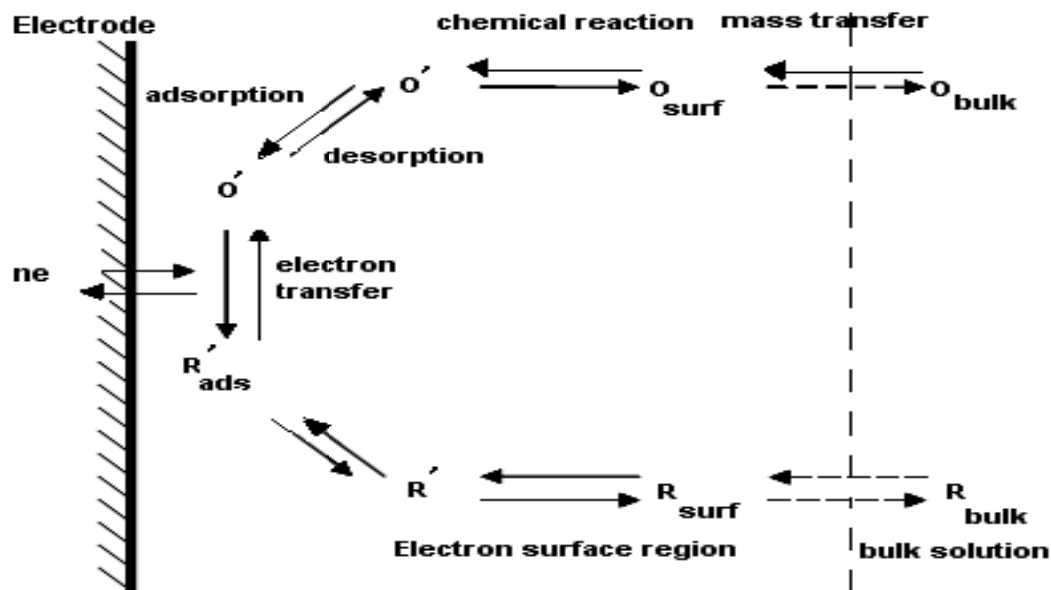
مبانی تئوری

۱-۲- مطالعات الکتروشیمیایی

هدف مطالعات الکتروشیمیایی روشن ساختن مراحل شیمیایی واکنش‌های انتقال الکترون است که در سطح الکتروود و یا در نزدیکی آن اتفاق می‌افتند. پلیمرهایی که دارای فعالیت الکتروشیمیایی هستند از جمله موضوعات مورد علاقه و رو به رشد در پژوهش‌های دانشگاهی و صنعتی می‌باشند. پلیمرهای رسانا شامل پلیمرهایی با سیستم π مزدوج هستند که ساختمان الکترونیکی‌شان به طور مشخص با فرایندهای شیمیایی و الکتروشیمیایی اصلاح می‌شود و عموماً تحت عنوان فرایندهای دوپه شدن انجام می‌گیرد.

۱-۱-۲- واکنش‌های الکتروشیمیایی

واکنش‌های الکتروشیمیایی به فرایندهای مبادله الکترون اطلاق می‌شود که در سطح مشترک الکتروود - محلول الکتروولیت انجام می‌شود که شامل چندین مرحله است (شکل ۱-۲).



شکل (۱-۲) مسیر کلی واکنش الکتروودی [۶۱]

همانطور که مشاهده می‌شود یک واکنش الکتروشیمیایی علاوه بر مرحله‌ی انتقال الکترون ممکن است دارای مراحل دیگری مانند انتقال جرم^۱، واکنش‌های شیمیایی همراه، جذب سطحی و تشکیل فاز باشد. بنابراین، سرعت کلی واکنش الکتروشیمیایی و در نتیجه شدت جریان حاصل از آن را مرحله‌ای تعیین یا محدود می‌کند که دارای کمترین سرعت باشد.

مراحل اصلی واکنش الکترودی را می‌توان به صورت زیر نشان داد:



که در آن نمادهای * و s به ترتیب نشان دهنده‌ی حضور گونه‌های شیمیایی در داخل محلول و در سطح الکترودی می‌باشند. بسته به سرعت‌های نسبی مراحل انتقال جرم و انتقال الکترون در مقایسه با یکدیگر، واکنش الکترودی ممکن است با محدودیت‌های مختلف، از نظر انتقال جرم یا انتقال الکترون یا هر دو همراه باشد.

اگر سرعت انتقال جرم از سرعت انتقال الکترون کمتر باشد واکنش الکترودی را کنترل شده با انتقال جرم می‌نامند. در صورتی که سرعت انتقال الکترون از سرعت انتقال جرم کمتر باشد واکنش الکترودی را کنترل شده با انتقال الکترون می‌نامند. چنانچه سرعت مراحل انتقال جرم و انتقال الکترون با یکدیگر قابل مقایسه باشد، سرعت هر دو مرحله بر سرعت کلی واکنش الکترودی تأثیر می‌گذارد و در نتیجه، واکنش الکترودی تحت کنترل انتقال جرم و انتقال الکترون قرار می‌گیرد.

۲-۱-۲- مطالعه مکانیسم واکنش‌های الکتروشیمیایی

یکی از مهم‌ترین کاربردهای ولتامتری چرخه‌ای تشخیص و شناسایی ماهیت واکنش‌های شیمیایی است که قبل یا بعد از یک واکنش الکترودی اتفاق می‌افتند و به واکنش‌های همراه مشهور هستند. با این که

^۱- Mass transfer.

روش‌های دیگری نظیر ولتامتری با الکتروود صفحه‌ای چرخان برای بدست آوردن داده‌های سینتیکی مناسب هستند. ولتامتری چرخه‌ای این مزیت را دارد که برای مطالعات اولیه مکانیسم، نظیر تشخیص و شناسایی حد واسطها نیز مطلوب است. مکانیسم‌های الکتروشیمیایی با حروف اختصاری E و C توصیف می‌شوند که E، نشان دهنده یک واکنش انتقال الکترون در سطح الکتروود است و C نشان دهنده یک واکنش شیمیایی در محلول است که با واکنش الکتروودی جفت شده است. زیر نویس های i ، q ، τ نیز به ترتیب نشانگر فرایندهای شبه برگشت پذیر^۱، برگشت ناپذیر و برگشت پذیر می‌باشد.

نیکلسون^۲ و شاین^۳، مکانیسم‌های مختلفی را برای واکنش‌های الکتروشیمیایی مورد بررسی قرار دادند که فهرستی از معمولی‌ترین مکانیسم‌ها در جدول (۱-۲) گردآوری شده است [۶۲]. شکل ولتاموگرام‌های چرخه‌ای برای هر مکانیسم به سرعت نسبی انتقال الکترون، سرعت انتقال جرم، واکنش‌های شیمیایی همراه و همچنین پدیده‌های جذب که در سطح الکتروود اتفاق می‌افتد نیز بستگی دارد.

^۱-Quas-reversible.

^۲- Nicholson.

^۳-Shine.

جدول (۱-۲) برخی از مکانیسم‌های الکتروشیمیایی معمول که توسط نیکلسون وشاین بررسی شده‌اند [۶۳و۶۴و۶۵].

<p>I. انتقال الکترون برگشت پذیر بدون واکنش شیمیایی همراه (مکانیسم E_r) $O + ne^- \rightleftharpoons R$</p>
<p>II. انتقال الکترون برگشت پذیر همراه شده با واکنش شیمیایی برگشت پذیر (مکانیسم $E_r C_r$) $R \rightleftharpoons Z$ $O + ne^- \rightleftharpoons R$</p>
<p>III. انتقال الکترون برگشت پذیر همراه شده با واکنش شیمیایی برگشت ناپذیر (مکانیسم $E_r C_i$) $O + ne^- \rightleftharpoons R$ $Z \rightarrow R$</p>
<p>IV. انتقال الکترون برگشت پذیر همراه شده با واکنش انتقال الکترون برگشت پذیر (مکانیسم $C_r E_r$) $Z \rightleftharpoons O$ $O + ne^- \rightleftharpoons R$</p>
<p>V. انتقال الکترون برگشت پذیر همراه شده با واکنش انتقال الکترون برگشت ناپذیر (مکانیسم $C_r E_i$) $Z \rightleftharpoons O$ $O + ne^- \rightleftharpoons R$</p>
<p>VI. واکنش انتقال الکترون برگشت پذیر همراه با واکنش شیمیایی تولید کننده ترکیب الکتروفعال اولیه (مکانیسم کاتالیزی EC) $O + ne^- \rightleftharpoons R$ $R + Z \rightarrow O$</p>
<p>VII. واکنش انتقال الکترون برگشت ناپذیر همراه با واکنش شیمیایی تولید کننده ترکیب الکتروفعال اولیه $O + ne^- \rightleftharpoons R$ $R + Z \rightarrow O$</p>
<p>VIII. دو واکنش انتقال الکترون همراه با یک واکنش شیمیایی در بین آنها (مکانیسم ECE) $O + ne^- \rightleftharpoons R$ $R \rightleftharpoons Y \quad Y + n_2 e^- \rightleftharpoons Z$</p>

۲-۱-۳- فرآیندهای درگیر در یک واکنش الکتروشیمیایی

در یک واکنش الکتروشیمیایی ساده فرآیندهای مختلفی درگیر می‌باشند که می‌تواند شامل انتقال الکترون و انتقال جرم باشد.

۲-۱-۳-۱- فرآیندهای انتقال جرم

در بررسی واکنش‌های مبادله الکترون در الکترودها اصولاً با لایه‌ای از محلول که بسیار نزدیک به سطح الکتروده می‌باشد سروکار داریم. باید توجه داشت که یک اکسید کننده و یا احیا کننده در محلول به منظور انجام انتقال الکترون مجبور است به هر طریقی خود را به نزدیکی الکتروده برساند. راه‌های متعددی از جمله مهاجرت^۱، همرفت و انتشار برای انجام این کار وجود دارد.

۲-۱-۳-۱-۱- مهاجرت

حرکت اجسام باردار تحت میدان الکتریکی را مهاجرت می‌گویند. میزان انتقال مواد به طریق مهاجرت، حتی اگر جسم تبدیل شونده دارای بار الکتریکی باشد ممکن است در بعضی شرایط قابل ملاحظه نباشد.

۲-۱-۳-۱-۲- همرفت^۲

همرفت، انتقال مواد تحت تأثیر نیروهای مکانیکی است و زمانی که محلول توسط یک همزن به هم زده می‌شود و یا محلول الکترولیت از درون ظرف الکترولیز عبور داده می‌شود ایجاد می‌گردد.

۲-۱-۳-۱-۲- انتشار^۳ [۶۶]

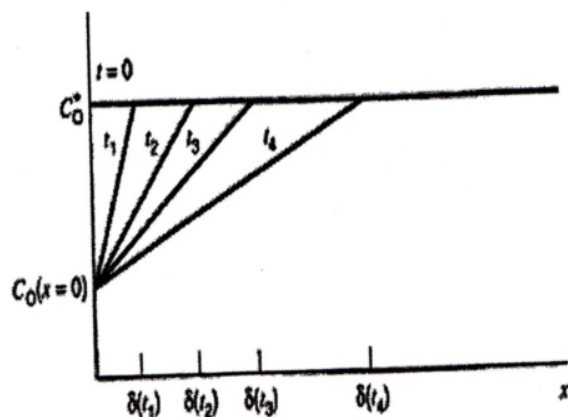
فرآیند اکسیداسیون- احیاء در سطح الکتروده در یک محلول بی‌حرکت، موجب اتمام یکی از تشکیل دهنده‌های محلول مثلاً گونه Ox و تراکم غلظت گونه Red می‌گردد. در نتیجه انتشار می‌تواند برای انتقال گونه Ox به سوی الکتروده و گونه Red از سطح الکتروده به سمت محلول به کار برود. نیروی محرکه انتشار

¹-Migration.

²-Convection.

³-Diffusion.

اختلاف موجود بین غلظت‌های محلول و سطح الکتروود است. چنین وضعیتی در شکل (۲-۲) نمایش داده شده است [۶۷].



شکل (۲-۲) چگونگی تغییرات گونه Ox در سطح الکتروود بر حسب زمان [۶۷]. با پیشرفت زمان، از شیب نمودارهای غلظتی کاسته می‌شود و این سرعت انتشار را تحت تأثیر خود قرار می‌دهد.

براساس قانون فیک^۱، شار ماده مستقیماً با گرادیان غلظت متناسب است [۶۸ و ۶۹].

$$\frac{\bar{i}(s)}{nFA} = D_0 \left[\frac{\partial \bar{C}_o(x, s)}{\partial x} \right]_{x=0} \quad (۴-۲)$$

در این رابطه D_0 ضریب انتشار، i جریان، F عدد فاراد، A سطح الکتروود، n تعداد الکترون مبادله شده و C غلظت گونه Ox می‌باشد. این رابطه همچنین برای گونه Red صادق می‌باشد.

هنگامی که تبعیت شار انتشار از گرادیان غلظت به حساب آید، ملاحظه می‌شود که شار متناسب با زمان کاهش می‌یابد. با استفاده از آن می‌توان جریان را در شرایط کاترلی^۲ یعنی در شرایطی که انتقال ماده از سطح الکتروود به داخل محلول و برعکس آن فقط تابع انتشار است، به دست آورد رابطه (۲-۵) [۶۷].

^۱-Fick.
^۲-Cottrell.

$$i(t) = i_d(t) = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \quad (5-2)$$

واکنش‌های الکترودی معمولاً با یک سری واکنش‌های دیگر از قبیل واکنش‌های شیمیایی همراه، جذب سطحی و تشکیل فاز همراه هستند که هر کدام به اختصار شرح داده می‌شود.

۲-۱-۳-۲- فرآیندهای انتقال الکترون

گونه‌های حاصل از انتقال الکترون ممکن است در محیط پایدار نباشند و فقط حد واسطی باشند که با تغییر شیمیایی به محصول نهایی تبدیل شوند. از این رو، پاسخ ثبت شده در بسیاری از آزمایش‌های الکتروشیمیایی تا حد زیادی متناسب با واکنش پذیری شیمیایی گونه‌های محصول یا واکنشگر می‌باشد. در بیشتر مطالعات الکتروشیمیایی، یکی از واکنشگرها در اثر انجام واکنش الکتروشیمیایی، یا مبادله الکترون، در سطح الکتروود تولید می‌شود و از بین رفتن واکنشگر در طول زمان در نتیجه انجام واکنش شیمیایی، با روش‌های اسپکتروسکوپی و یا الکتروشیمیایی بررسی می‌گردد. از دیدگاه الکتروشیمی، چنین سیستم‌هایی به عنوان فرآیند الکتروشیمیایی همراه شده با واکنش شیمیایی مؤخر به شمار می‌آیند؛ یعنی:



اگر انتقال گونه الکتروفعال از توده محلول به سطح الکتروود مرحله‌ی تعیین کننده‌ی سرعت کلی فرآیند الکتروودی باشد، در چنین حالتی فرآیند الکترونی را می‌توان معیاری برای تعیین سرعت واکنش شیمیایی دانست. این نوع سیستم‌ها را واکنش الکتروشیمیایی همراه شده با واکنش‌های شیمیایی مقدم می‌گویند [۷۰].



۲-۱-۳-۱-۲- جذب سطحی

به جذب شدن یک ترکیب بر سطح الکتروود از طریق برهمکنش‌های مختلف، جذب سطحی می‌گویند. بخشی از سطح الکتروود را که به وسیله‌ی ترکیب جذب سطحی شونده پوشیده می‌شود، پوشش سطحی می‌نامند و آن را با Γ و θ نشان می‌دهند. پوشش سطحی به عواملی مانند ماهیت و غلظت ترکیب جذب سطحی شونده، جنس الکتروود و همچنین به حلال، الکتروولیت، ماهیت و غلظت گونه‌های دیگر موجود در محیط بستگی دارد. جذب سطحی نقش اساسی در الکتروشیمی دارد. جذب سطحی حد واسطها در الکتروکاتالیز مرحله کلیدی است، زیرا با حضور آن‌ها در سطح الکتروود، مسیر دیگری با انرژی فعال‌سازی کمتر ایجاد می‌شود [۷۱].

۲-۱-۳-۲- تشکیل فاز

در برخی موارد واکنش الکتروودی توأم با تشکیل فاز جدید (مانند ترسیب فلزات در فرآیند آبکاری) است. فرآیند تشکیل فاز یک فرآیند چند مرحله‌ای است که شامل هسته‌زایی و رشد هسته می‌باشد [۷۲].

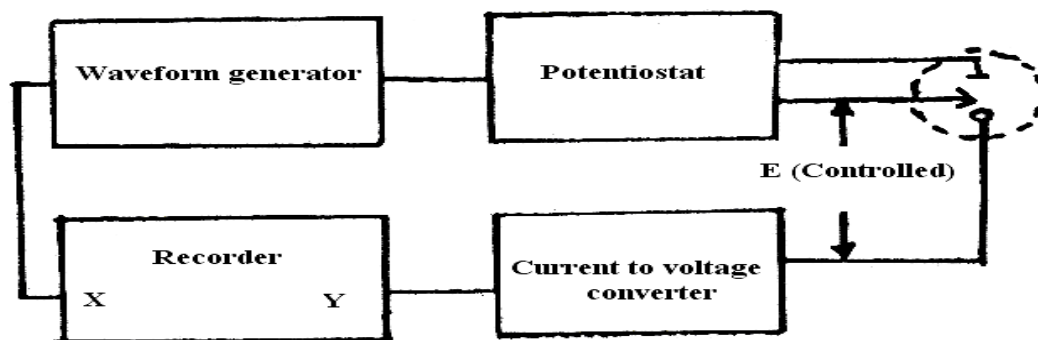
۲-۲- ولتامتری چرخه‌ای

تقریباً در دو دهه‌ی اخیر روش‌های روبش پتانسیل مانند ولتامتری چرخه‌ای که رابطه‌ی پتانسیل - جریان ($E - I$) را بررسی می‌کنند، برای تعداد زیادی از سیستم‌ها به کار رفته است. از طرف دیگر توصیف ریاضی این روش‌ها به قدر کافی توسعه یافته است، به طوری که قادر است پارامترهای سینتیکی را برای گستره وسیعی از مکانیزم‌ها تعیین کند. ولتامتری چرخه‌ای احتمالاً فراگیرترین و متنوع‌ترین تکنیک الکتروشیمیایی تجزیه‌ای برای مطالعه گونه‌های الکتروفعال می‌باشد که اولین بار توسط شوچیک^۱ ابداع شد [۷۳]. شیمی‌دان‌های آلی با استفاده از این تکنیک واکنش‌های بیوسنتز و تولید الکتروشیمیایی رادیکال‌های آزاد را مورد مطالعه قرار داده‌اند. این شیوه مفیدترین روش در زمینه بررسی‌های مکانیسم بر پایه روش‌های روبش پتانسیل است.

^۱-Sevick.

۲-۲-۱- اساس دستگاه ولتامتری چرخه‌ای

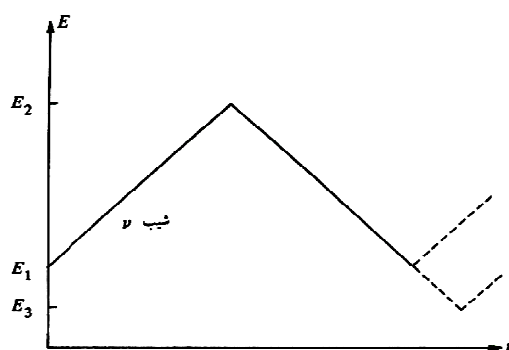
دستگاه ولتامتری چرخه‌ای همان طور که در شکل (۲-۳) مشاهده می‌شود شامل مولد موج مثلثی است که سیگنال تهییجی را تولید می‌کند، یک پتانسیواستات^۱ که سیگنال تهییجی را به سل الکتروشیمیایی اعمال می‌کند یعنی بین الکتروود کار^۲ و کمکی^۳ پتانسیل اعمال می‌کند و جریان خروجی دستگاه توسط محورهای ثابت X-Y به صورت ولتاژ مدرج شده‌اند.



شکل (۲-۳) اجزای تشکیل دهنده دستگاه ولتامتری چرخه‌ای [۷۴]

در اجرای ولتامتری چرخه‌ای، پتانسیل اعمال شده به یک الکتروود کار را که در محلول ساکن قرار دارد مطابق یک برنامه مثلثی نسبت به زمان تغییر می‌دهند (شکل ۲-۴). البته در برخی موارد می‌توان، تغییر مقدار پتانسیل الکتروود را طی چندین چرخه متوالی تکرار نمود. سپس تغییرات شدت جریان ایجاد شده بر حسب تغییرات پتانسیل اعمالی رسم می‌شود.

^۱- Potentiostate.
^۲- Working electrode.
^۳- Counter electrode.



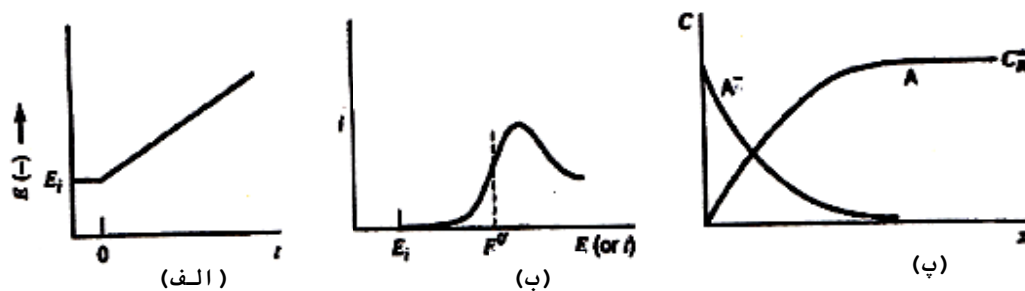
شکل (۲-۴) نمودارهای پتانسیل-زمان برای ولتامتری چرخه‌ای [۷۵]

این چرخه پتانسیلی ممکن است یک بار یا بیشتر تکرار شود. این پتانسیل موج مثلثی که بین الکتروود کار و مرجع اعمال می‌گردد، به عامل تحریک یا برانگیختگی و جریان حاصل از آن را پاسخ می‌گویند. نمایش تغییرات جریان بر حسب پتانسیل اعمالی ولتاموگرام چرخه‌ای را به دست می‌دهد.

در ولتامتری روبش خطی^۱ طبق برنامه‌ای خاص پتانسیل با زمان افزایش یا کاهش می‌یابد که در آن گونه یا گونه‌های خاص اکسید یا احیاء می‌شوند و همزمان با این اکسید و احیاء شدن، شدت جریان افزایش می‌یابد و این روند ادامه پیدا می‌کند تا این که جریان به یک مقدار ماکزیمم می‌رسد که به جریان در این نقطه جریان پیک^۲ گفته می‌شود که با I_p نشان داده می‌شود و به پتانسیل در این نقطه پتانسیل پیک گفته می‌شود که با E_p نشان داده می‌شود و پس از آن دوباره شدت جریان کاهش پیدا می‌کند (شکل ۲-۵).

^۱- Linear Sweep Voltammetry.

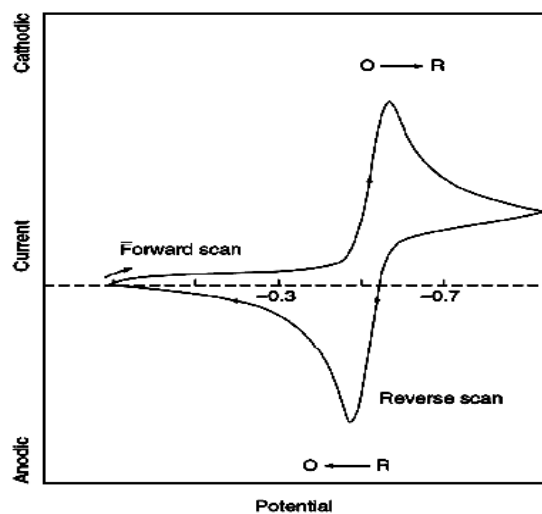
^۲- Pick Current.



شکل (۵-۲) (الف) منحنی پتانسیل بر حسب زمان برای انجام فرآیند مورد نظر (ب) منحنی جریان بر حسب پتانسیل (پ) چگونگی تغییر پروفایل‌های غلظتی برای فرآیند مورد نظر [۶۷].

شکل (۶-۲)، ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به یک گونه‌ی برگشت‌پذیر را نشان می‌دهد که جهت روبش آن از

پتانسیل منفی به مثبت می‌باشد.



شکل (۶-۲) ولتاموگرام چرخه‌ای برای فرآیند برگشت‌پذیر [۷۶].

هرگاه در پتانسیلی به مقدار حداقل برابر $90/n$ میلی ولت منفی‌تر از پتانسیل مربوط به جریان ماکزیمم، جهت پتانسیل تغییر کند جریان آندی مشاهده خواهد شد. در واقع بر اثر انجام واکنش کاتدی به هنگام رفت (تغییر پتانسیل به سوی مقادیر منفی‌تر)، واکنش الکترودی $O + ne \rightarrow R$ در سطح الکتروود صورت می‌گیرد و

باعث می‌شود که جزء کاهنده در سطح الکتروود، تولید شود ولی در روبش برگشت واکنش $R \rightarrow O + ne$ صورت می‌پذیرد که یک واکنش آندی است.

۲-۲-۲- کاربردهای ولتامتری چرخه‌ای

ولتامتری چرخه‌ای در بیست سال اخیر ابزار مهمی برای مطالعه واکنش‌های الکتروودی بوده است. شیمیدان‌های آلی از این تکنیک برای سنتز مواد آلی و مطالعه سرنوشت رادیکال‌های آزاد به طور وسیعی استفاده می‌کنند. بیوشیمیست‌ها با مکانیسم واکنش‌های الکتروودی می‌توانند به بررسی بیوسنتز مواد و حیات سلول‌ها بپردازند. شیمیدان‌های معدنی از این تکنیک برای مطالعه اثر لیگاند روی پتانسیل اکسیداسیون-احیای یون فلز مرکزی در کمپلکس‌ها و خوشه‌های چند هسته‌ای استفاده می‌کنند. الکتروشیمیدان‌ها نیز با توسعه روزافزون تکنیک ولتامتری چرخه‌ای بر کارایی آن افزوده، مکانیزم و سینتیک واکنش‌های الکتروودی را مورد مطالعه قرار داده‌اند [۷۷].

۲-۳- کولومتری

کولومتری روشی است که با استفاده از آن می‌توان اطلاعات زیادی درباره فرآیندهای الکتروودی و شیمیایی، همراه با هم بدست آورد. مثلاً می‌توان غلظت و یا تعداد الکترون‌های درگیر در واکنش مورد نظر را بدست آورد یا اینکه مکانیسم فرآیندهای الکتروودی را با استفاده از آن تعیین نمود [۷۸]. در این روش با استفاده از مقدار کولن مصرفی منحنی‌های مختلفی رسم می‌شود که هر کدام کارایی خاص خود را دارند. با استفاده از منحنی جریان بر حسب زمان در کولومتری می‌توان مقدار الکتروسیته مصرفی را بدست آورد و سپس با استفاده از یک سری روابط ریاضی می‌توان غلظت را تعیین نمود.

۲-۴- کروئوآمپرومتری

در کروئوآمپرومتری پله پتانسیلی را به الکتروود کار اعمال و تغییرات جریان را در طول زمان اندازه می‌گیرند. در این روش از سه الکتروود کار، کمکی و مرجع استفاده می‌کنند و اعمال پتانسیل ثابت با یک

پتانسیواستات انجام می‌گیرد به طوری که چنان اختلاف پتانسیلی را بین الکتروود کار و کمکی برقرار می‌کند که الکتروود کار، پتانسیل ثابتی را نسبت به الکتروود مرجع در طول زمان نشان دهد. در این روش به دلیل بی حرکت بودن محلول، شار ترکیب الکتروولیز شونده، در اثر گسترش لایه‌ی انتشار، با گذشت زمان کاهش می‌یابد که به صورت کاهش جریان ظاهر می‌شود. در صورتی که شدت جریان اندازه‌گیری شده ماهیت انتشاری داشته باشد، تغییرات آن در طول زمان از معادله (۱۰-۲) که به معادله کاترل معروف است پیروی می‌کند [۷۹].

$$I_t = \frac{nFAD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} = Kt^{-1/2} \quad (10-2)$$

در این رابطه، I جریان بر حسب آمپر، n تعداد الکترون مبادله شده، F عدد فارادی (96485 mol^{-1})، A مساحت الکتروود (cm^2)، K ضریب انتشار گونه آزمایشی مورد نظر ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)، C غلظت گونه آزمایشی مورد نظر و t زمان (S) می‌باشد.

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

کرونوآمپرومتری می‌تواند برای مطالعه مکانیسم فرآیندهای الکتروودی نیز به کار رود که در این مورد از کرونوآمپرومتری با پله پتانسیل دوگانه استفاده می‌گردد. در این روش، پس از گذشت t ثانیه از اعمال پله اول، پله پتانسیل دوم را اعمال می‌کنند که در آن، پله دوم برای بررسی وضعیت گونه تولید شده در مرحله رفت به کار می‌رود. همچنین به کارگیری این روش می‌تواند برای تأیید وقوع فرآیند الکتروکاتالیزی نیز مناسب باشد.

۲-۵- کرونیپتانسیومتری

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



به محض این که پالس جریان اعمال می‌شود، به علت باردار شدن خازن لایه‌ی دوگانه کاهش نسبتاً سریعی در پتانسیل به وجود می‌آید تا به پتانسیلی که O را به R احیا می‌کند، برسد. زمانی که غلظت O در سطح الکترود به صفر برسد کاهش نسبتاً کمی در پتانسیل به وجود می‌آید. در این حالت شار O به سطح الکترود دیگر برای نگهداری جریان اعمالی کافی نیست و دوباره پتانسیل الکترود به سرعت تنزل می‌کند تا این که فرآیند الکترودی دیگری اتفاق بیافتد [۶۲].

۲-۶- اسپکتروسکوپی امپدانس^۱ (IS)

اسپکتروسکوپی امپدانس تکنیک مؤثری برای بررسی خصوصیات الکترودهای اصلاح شده می‌باشد. امپدانس مقاومت پیچیده‌ای است که به هنگام عبور جریان از یک مدار ایجاد شده است. تبدیلات الکتروشیمیایی انجام گرفته در سطح مشترک الکترود- محلول می‌تواند با استفاده از اجزای مدار معادل الکتریکی که به طیف امپدانس تجربی مربوط می‌شود، مدل سازی شود. آنچه که به ویژه برای مدل سازی پدیده‌های سطح مشترک مفید است، مدل مدار معادل الکتریکی راندلس و ارشلر (Randless and Ershler) می‌باشد.

^۱-Impedance.

اسپکتروسکوپی امپدانس، متضمن اعمال یک ولتاژ سینوسی با دامنه کوچک (در یک فرکانس w) به پیل الکتروشیمیایی و اندازه گیری جریان است. طیف‌های امپدانس حاصل، موسوم به نمودار نایکوئیست^۱، به وابستگی عدد مجازی به عدد حقیقی مربوط می‌شود و در برگرنده‌ی اطلاعات وسیع درباره سطح مشترک باردار واکنش انتقال الکترون می‌باشد.

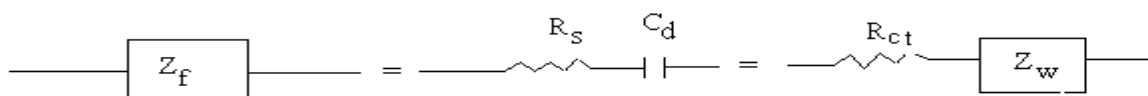
نمودارهای نایکوئیست معمولاً شامل یک نیم دایره‌ی قرار گرفته روی محور است که در ادامه به یک خط مستقیم وصل می‌شود. قسمت نیم دایره (مشاهده شده در فرکانس‌های بالا) به فرآیند محدود شده با انتقال الکترون مربوط می‌شود، در حالی که خط مستقیم (مختص محدوده فرکانس‌های پایین) نشان دهنده فرایند محدود شده با انتشار می‌باشد. چنین طیف‌هایی می‌توانند برای استخراج سینتیک انتقال الکترون و ویژگی‌های انتشار مفید باشند.

در حالت فرآیندهای با انتقال الکترون بسیار سریع، طیف امپدانس فقط شامل قسمت خطی است، در حالی که در فرآیندهای با انتقال الکترون بسیار کند، طیف با یک منطقه نیم دایره‌ای بزرگ مشخص می‌شود. قطر نیم دایره، برابر با محور Z_{Te} ، نماینده مقدار R_s می‌باشد [۸۰]. هر چه قطر نیم دایره بیشتر، مقاومت انتقال الکترون بیشتر است. مزیت دیگر این تکنیک آن است که می‌توان اطلاعات مقاومتی و خازنی که جز ماهیت هر سیستم الکتروشیمیایی است، را بدست آورد و بر مبنای آن راجع به پدیده‌های الکتروشیمیایی که بر سطح الکتروود انجام می‌پذیرند به بحث و بررسی پرداخت. مثلاً خوردگی فلزات و تعیین مکانیزم واکنش‌هایی که مسئول خوردگی هستند با این تکنیک امکان پذیر است. همچنین این امکان وجود دارد که بتوان راجع به ماهیت انتقال بار و جرم در فصل مشترک الکتروود/محلول نیز مطالعه کرد و اگر الکتروود یک نیمه هادی باشد، نوع آن را تعیین نمود.

^۱-Nyquist.

اساس کار این روش اعمال پتانسیل به سل الکتروشیمیایی و دریافت پاسخ به شکل جریان می‌باشد. اما باید توجه داشت که هر سل الکتروشیمیایی در واقع مجموعه‌ای از مقاومت‌ها (مقاومت محلول، مقاومت پوشش روی الکتروود و...) و خازن‌ها (خازن دو لایه الکتریکی و...) می‌باشد. بنابراین پتانسیل اعمال شده و جریان حاصل، در مدار توزیع می‌گردد و تکنیک امپدانس این توانایی را دارد که مدار معادل را تعیین کرده و هر یک از عناصر آن را مورد ارزیابی قرار دهد.

از مدار معادل برای نشان دادن اینکه چگونه مقاومت‌ها و خازن‌ها به یکدیگر متصل هستند یک شبکه الکتریکی را بوجود می‌آورند، استفاده می‌شود. برای نمایش مدار معادل در ساده ترین حالت می‌توان شکل (۷-۲) را در نظر گرفت که شامل یک مقاومت اهمی برای محلول، یک مقاومت انتقال بار و خازن دوگانه الکتریکی است [۸۱].



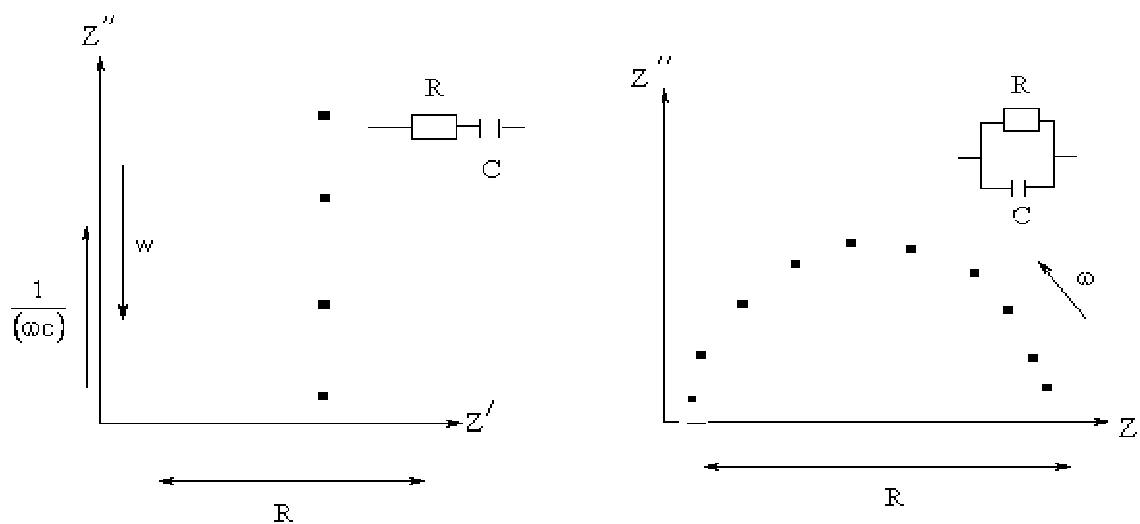
شکل (۷-۲) مدار معادل یک سل الکتروشیمیایی [۸۱]

R_s مقاومت محلول، C_d خازن دولایه الکتریکی، Z_f فرکانس اعمالی به دستگاه، R_{ct} مقاومت انتقال بار و Z_w امپدانس واربرگ^۱ که در مقابل انتقال جرم مقاومت می‌کند و در فرکانس‌های بالا فاقد اهمیت است. زیرا خازن آن را اتصال کوتاه می‌کند. از آنجائی که مقادیر خازنی وابسته به فرکانس جریانی است که از مدار عبور می‌کند، بنابراین شکل مدار معادل برای هر فرکانس متفاوت است. در فرکانس‌های پایه که مقدار اندازه‌ها صفر است، فقط مقاومت‌ها ظاهر گردیده و جریان اتصال کوتاه می‌کند. اسپکتروسکوپی امپدانس در محدوده فرکانسی ۱۰۰kHz - ۱۰mHz انجام می‌پذیرد. در مواردی که اطلاعات دقیق تر است، فرکانس‌هایی تا حدود

^۱ -Warburg.

میکرو هرتز نیز اعمال می‌گردد. برای اندازه‌گیری امپدانس لازم است که پتانسیل مستقیم (DC) نیز به سل اعمال شود، این پتانسیل برابر پتانسیلی است که در آن واکنش‌ها و پدیده‌های الکتروشیمیایی مورد نظر انجام می‌شوند.

امپدانس برای دو نمونه از مدارهای ساده در صفحه مختصات مختلط که به نمودار نایکوئیست شهرت دارد در شکل (۸-۲) به نمایش گذارده شده است.



شکل (۸-۲) منحنی Nyquist برای مدارهای مختلف [۸۱]

برای نمایش گرافیکی داده‌های امپدانس به غیر نمودار نایکوئیست از نمودارهای دیگری نیز استفاده می‌شود. به عنوان مثال نمودار بد^۱ از رسم لگاریتم امپدانس کل و یا اختلاف فاز بر حسب $\log \omega$ بدست می‌آید [۸۲].

^۱- Bode.

۲-۷- میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۱

یکی از وسایل ویژه و پرکاربرد جهت مطالعات الکتروشیمیایی، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) است. در SEM جریان‌های فارادایی در نوک یک الکتروود بسیار ریز اندازه‌گیری می‌شوند. در حالی که نوک الکتروود به کمک یک کنترل کننده نیروی الکتریکی در محدوده بسیار نزدیک (مجاورت) سطح ماده، که در یک محلول حاوی گونه الکتروفعال شناور است، حرکت داده می‌شود. این جریان‌های مربوط به نوک الکتروود، تابعی از رسانایی و طبیعت شیمیایی ماده مورد آزمایش و نیز فاصله موجود بین نوک الکتروود و سطح ماده می‌باشد. تصاویری که بدین سان بدست می‌آیند، اطلاعات ارزشمندی را در ارتباط با توزیع دقیق و فعالیت الکتروشیمیایی و شیمیایی و نیز وضعیت مکانی سطح نمونه در اختیار ما قرار می‌دهند.

متداول‌ترین برگردان SEM، نوع «پس‌خور» آن است که شامل چرخه زنی یک ماده الکتروفعال بین نوک الکتروود و سطوح بستر می‌باشد. وقتی میکرو الکتروود به فاصله چند برابر قطر الکتروود از سطح قرار می‌گیرد، جریان ایستایی $I_{T,\infty}$ در نوک مشاهده می‌شود. وقتی نوک الکتروود به نزدیکی یک قسمت رسانا (قرار گرفته در پتانسیل کاملاً مثبت) آورده شود، محصول R تولید شده در نوک الکتروود می‌تواند مجدداً به O اکسید شود و جریان نوک $I_{T,\infty}$ خواهد بود. برعکس وقتی نوک الکتروود از روی یک ناحیه عایق بگذرد (از روی بستر آزمایش) انتشار به سوی نوک الکتروود به تأخیر می‌افتد و جریان پس‌خور کاهش می‌یابد [۸۳-۸۶].

^۱ -Scanning Electron Microscopy.

فصل سوم

کار تجربی

۳-۱- مروری بر کارهای انجام شده

پلی(۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) به روشهای شیمیایی [۳۱] و الکتروشیمیایی سنتز و مورد بررسی قرار گرفت.

در سال ۲۰۰۲ پلی(۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) از مونومر (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) در محیط آلی به روش ولتامتری چرخه‌ای بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای تهیه شد. بررسی رفتار الکتروشیمیایی فیلم پلیمری تهیه شده با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای انجام شد [۸۷].

در سال ۲۰۰۶ فیلم پلی(۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) در محیط آبی به روشهای ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت بر روی الکتروود کربن شیشه‌ای تهیه شد. بررسی رفتار الکتروشیمیایی فیلم پلیمری با استفاده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای انجام شده است. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که پلی(۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) الکتروفعال می‌باشد [۸۸].

۳-۲- هدف از اجرای پایان نامه

با توجه به کاربردهای پلیمرهای رسانا که در بخش (۱-۱-۵) به آن اشاره شد، تحقیقات زیادی جهت اصلاح خواص این نوع پلیمرها برای دستیابی به فیلمی با فعالیت الکتروشیمیایی بالا، خواص مکانیکی بهتر و پایداری بیشتر انجام شده است. نانولوله‌های کربنی به علت ویژگی‌هایی که دارند باعث بهبود رسانایی فیلم‌های پلیمری می‌شود که در این پژوهش به بررسی فعالیت الکتروشیمیایی پلی(۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) تهیه شده در حضور و در غیاب نانولوله‌ی کربنی چند دیواره (MWCNT)، به سه شیوه پتانسیل ثابت، جریان ثابت و ولتامتری چرخه‌ای می‌پردازیم. بعد از بهینه کردن شرایط الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) و نیز بدست آوردن غلظت بهینه‌ی MWCNT، پلیمرهای تهیه شده توسط تکنیک‌های ولتامتری چرخه‌ای، میکروسکوپ الکترونی روبشی، طیف سنجی مادون قرمز FT-IR و اسپکتروسکوپی امپدانس مورد بررسی قرار خواهند گرفت.

۳-۳- مواد به کار رفته در این پژوهش

مواد به کار رفته در این پژوهش به همراه درجه خلوص و نام شرکت تجاری مربوطه در جدول (۱-۳) ارائه

شده است:

جدول (۱-۳) فهرست مواد شیمیایی مورد استفاده در این کار تحقیقاتی

نام ماده شیمیایی	نام شرکت سازنده	درصد خلوص
۱- آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون	مرک ^۱	۹۹ درصد
نانولوله‌ی کربنی چند دیواره	آلدریچ ^۲	۹۵ درصد
لیتیم پرکلرات	فلوکا ^۳	۹۹ درصد
استونیتریل	مرک	۹۹ درصد
اتانول	فلوکا	۹۹ درصد

مواد مورد استفاده در این تحقیق بدون خالص سازی مجدد استفاده گردیدند.

۳-۴- دستگاه‌ها

۳-۴-۱- مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده

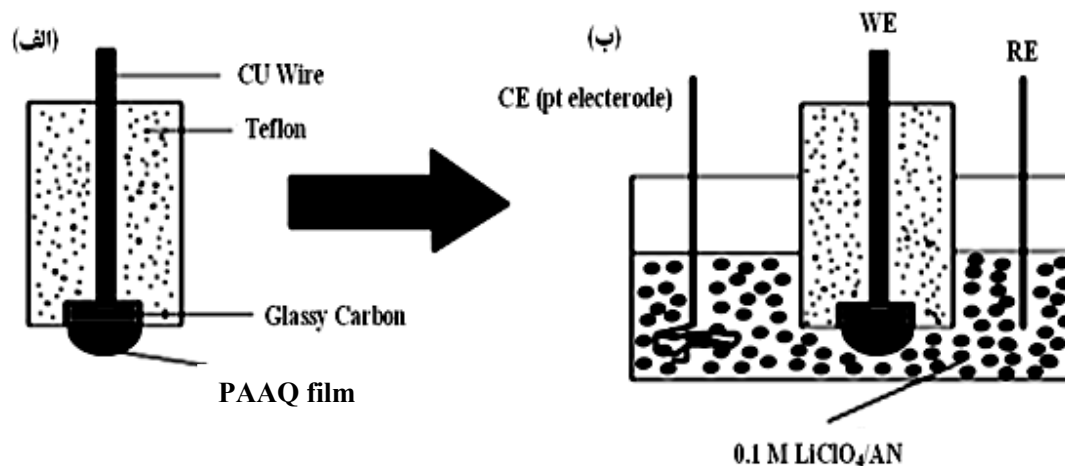
در این پژوهش سل الکتروشیمیایی به وسیله یک دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات^۴ مدل ۱۲۷۰ ساخت شرکت Solartron تغذیه می‌گردید که به کمک یک کامپیوتر با نرم افزار M۲۷۰ رانده می‌شود. در شکل (۱-۳) طرحی از یک سل سه الکترودی استفاده شده در این پژوهش نشان داده شده است.

^۱-Merck.

^۲-Aldrich.

^۳-Fluka.

^۴-Potentiostat/Galvanostat.



شکل (۱-۳) (الف) طرحی از الکترود کربن شیشه‌ای (ب) طرحی از سامانه سه الکترودی [۸۹]

طیف‌های FT-IR با استفاده از دستگاه Bruker مدل ۲۲ Vector ساخت آلمان مجهز به نرم‌افزار OPUS

ثبت شد.

آزمایشات امپدانس به وسیله دستگاه EG&G مدل ۱۰۲۵ ساخت آمریکا مجهز به Frequency Response Detector (FRD) انجام گردید. برای انجام آزمایش‌ها، ثبت نتایج و بررسی آنها از نرم‌افزار M۳۹۸ استفاده شد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از فیلم‌های تهیه شده، با دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از شرکت VEGA ساخت آمریکا، در بزرگ‌نمایی‌های مختلف تهیه گردید.

برای پخش یکنواخت تر نانولوله‌ی کربنی در محلول اتانول از دستگاه اولتراسونیک ساخت سوئیس استفاده شد.

۳-۴-۲- سل‌های الکتروشیمیایی

سل‌ها محفظه‌هایی هستند که محلول مورد آزمایش و الکترود مورد نظر درون آن قرار گرفته و جنس آنها

اغلب از پیرکس می‌باشد. در ولتامتری معمولاً از سل‌های سه الکترودی استفاده می‌گردد.

۳-۴-۳- الکترودها

اصولاً سه نوع الکترودها در آزمایش‌های مربوط به ولتامتری چرخه‌ای مورد استفاده قرار می‌گیرند که عبارتند از: الکتروده مرجع^۱، الکتروده کمکی، الکتروده کار. شدت جریان در سیستم سه الکترودی بین الکتروده کار و الکتروده کمکی عبور داده می‌شود. از الکتروده مرجع جریان نمی‌گذرد، پتانسیل بین دو الکتروده کار و مرجع اندازه‌گیری می‌گردد. جنس الکتروده کمکی طوری انتخاب می‌گردد که در حین الکترولیز موادی ایجاد نکند که در سطح الکتروده کار واکنش داده و خواص الکتروشیمیایی مورد نظر را خدشه دار کند. میله یا توری پلاتین غالباً می‌تواند الکتروده کمکی خوبی باشد. سطح الکتروده کمکی در مقایسه با سطح الکتروده کار بزرگتر بوده، لذا دانسیته جریان عبوری از الکتروده کار خیلی بزرگتر از دانسیته جریان عبوری از الکتروده کمکی است. بنابراین الکتروده کمکی به زودی پلاریزه نخواهد شد. عدم عبور جریان از الکتروده مرجع باعث می‌شود تا پتانسیل آن ثابت بماند و تغییر نکند.

نوک الکتروده مرجع با استفاده از یک لوله موئینه، نزدیک الکتروده کار قرار می‌گیرد تا افت پتانسیل اهمی به حداقل مقدار ممکن رسانده شود.

الکترودهای کار طرح‌های گوناگون دارند. متداول‌ترین طرح در آزمایش‌های مربوط به مطالعه مکانیسم و سینتیک در آزمایشگاه به صورت کره کوچک، قرص کوچک یا میله کوتاه است، ولی الکتروده کار می‌تواند یک ورق فلزی، یک تک بلور از نیمه هادی یا فلز، یک لایه نازک از فلز ترسیب شده و یا پودر به صورت قرص یا گلوله فشرده شده باشد.

الکتروده مرجع مورد استفاده از نوع (Ag/AgCl/KCl₃M)، الکتروده کمکی از جنس پلاتین و الکتروده کار از جنس کربن شیشه‌ای مسطح (GC) می‌باشند. در این پژوهش الکتروده مرجع و کمکی ساخت شرکت متروهم^۲ و الکتروده کار ساخت شرکت آذر الکتروده می‌باشد.

^۱-Reference electrode.

^۲- Metrohm.

به طور کلی الکترودهای کار باید دارای مشخصات کلی زیر باشند [۹۰]:

۱- به طور شیمیایی با حلال یا اجزای سازنده‌ی محلول وارد واکنش نشوند.

۲- توزیع جریان و پتانسیل در داخل الکتروود یکنواخت باشد.

۳-۵- آماده سازی

۳-۵-۱- الکتروود

عوامل بسیاری بر واکنش‌های الکتروشیمیایی مؤثر بوده و تکرارپذیری این واکنش‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهند از جمله این موارد می‌توان به اثر حافظه الکتروود اشاره کرد که می‌تواند بر پاسخ‌های دریافتی از سیستم تأثیرگذار باشد. برای داشتن شرایط یکسان قبل از انجام هرگونه آزمایش از محلول فری سیانید پتاسیم به عنوان یک محلول استاندارد و از طریق ولتامتری چرخه‌ای دستگاه کالیبره شد. قبل از انجام هر آزمایش ولتاموگرام زمینه در محدوده پتانسیل مورد نظر جهت حصول اطمینان از کارکرد صحیح دستگاه و تمیز بودن الکتروود ثبت شد.

سه روش برای پاک کردن پیشینه الکتروود استفاده گردید: اولین روش که بیشترین استفاده را داشت روش فیزیکی و پولیش سطح الکتروود با کاغذ سمباده کاملاً نرم (با شماره ۶۰۰) و پودر آلومینا با قطر $0.3 \mu\text{m}$ بود. روش دوم اعمال پتانسیل زیاد برای اکسید کردن ناخالصی باقی مانده بر سطح الکتروود است. در روش سوم سطح الکتروود با قرار دادن در اسید تمیز می‌شود.

۳-۵-۲- سل

در این پژوهش از سل الکتروشیمیایی شامل یک محفظه شیشه‌ای سه حفره دار، از نوع Universal Titration Vessel ساخت شرکت متروهم استفاده شد. از خصوصیات این سل ثابت بودن فاصله الکتروودها در تمام آزمایش‌ها و بسته بودن سیستم از محیط اطراف است.

۳-۵-۳- گاز زدایی

در کلیه آزمایش‌ها برای جلوگیری از ایجاد پیک اکسیژن از گاز نیتروژن (N_2) برای گاز زدایی به مدت ۱۵ دقیقه قبل از هر آزمایش استفاده شد، تا محلول الکترولیز را از عوامل مزاحم حفظ کند. اکسیژن یا گاهی بخارات آب (در محلول‌های غیر مائی) می‌توانند به عنوان مزاحم عمل کنند. بنابراین سل طوری طراحی می‌شود که بتوان از داخل محلول گاز بی اثر ازت عبور داد و یا اتمسفر روی محلول را با ازت جایگزین کرد. خارج کردن اکسیژن از محلول زمانی به شدت ضروری است که دامنه پتانسیل اعمالی به گونه‌ای باشد که اکسیژن را احیا کند. چون اکسیژن در دو مرحله طی واکنش‌های زیر احیا می‌شود [۶۲]:



$$E_1 = -0.18V \text{ vs } Ag/AgCl/KCl(3M)$$



$$E_2 = -0.05V \text{ vs } Ag/AgCl/KCl(3M)$$

۳-۶- مقایسه‌ی مساحت سطح الکتروود کار اصلاح شده

سطح واقعی الکتروود کار در آزمایش‌های ولتامتری چرخه‌ای از جمله اندازه‌گیری جذب ترکیبات بر سطح الکتروود کربن بسیار مهم بوده و یکی از پارامترهایی است که به طور مستقیم روی جریان حاصل از یک واکنش الکتروودی اثر می‌گذارد و می‌توان آن را با استفاده از فرآیند اکسایش و کاهش یک سیستم برگشت پذیر تعیین نمود.

برای بدست آوردن سطح مؤثر و فعال الکتروود از محلول فری سیانید پتاسیم $K_3Fe(CN)_6$ در سرعت روبش‌های^۱ مختلف استفاده شد. با استفاده از روابط موجود برای جریان دماغه، مساحت سطح فعال الکتروود کار با بکارگیری معادله راندلز- سویک^۲ تعیین شد.

^۱-Scan Rate.

^۲-Randles-sevcik.

$$I_{pa} = (2/687 \times 10^{-5}) n^{3/2} A D_R^{1/2} C_{RV}^{1/2} \quad (4-3)$$

واکنش اکسیداسیون و احیا فری سیانید پتاسیم $K_4Fe(CN)_6$ ، یک سیستم کاملاً برگشت پذیر می باشد [۶۲] که به صورت زیر نشان داده می شود:



در سیستم های برگشت پذیر، جریان پیک آندی از معادله راندلز-سویک بدست می آید. اندازه گیری سطح مؤثر الکتروود با استفاده از این معادله نشان داد که سطح مؤثر الکتروود در حضور نانولوله ی کربنی حدود ۶۵ درصد افزایش پیدا می کند.

۳-۷- روند انجام آزمایش ها

در این پروژه ابتدا به بررسی برخی پارامترهای مؤثر بر فرآیند الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون) پرداخته می شود. سه فیلم پلیمری بدست آمده از روش های ولتامتری چرخه ای، پتانسیل ثابت و جریان ثابت مورد بررسی قرار گرفت. غلظت الکتروولیت و مونومر و سرعت روبش پتانسیل و... بر الکتروپلیمریزاسیون بررسی شد. با پیدا کردن شرایط مناسب برای واکنش، نقش الکتروود اصلاح شده با نانولوله ی کربنی چند دیواره بررسی شد.

با بدست آوردن مقدار بهینه غلظت نانولوله ی کربنی چند دیواره، اثر حضور آن بر خواص پلیمر سنتزی با روش های مختلف مطالعه گردید.

پلیمرهای سنتز شده با روش های مختلف در حضور و در غیاب MWCNT از سطح الکتروود جدا گردید و سپس خواص مختلف آن ها بررسی شد.

۳-۷-۱- تهیه‌ی فیلم پلیمری پلی(۱-آمینو-۱۰و۹-آنتراکینون) به روش ولتامتری چرخه‌ای

به منظور تهیه فیلم پلیمری، ابتدا الکتروود کار با پودر آلومینا تمیز گردید و دو بار با آب مقطر و سپس اسونیتریل شستشو داده شد. پس از آماده‌سازی، الکتروود داخل محلول ۹ میلی‌مولار ۱-آمینو-۱۰و۹-آنتراکینون در ۰/۱۵ مولار لیتیم پرکلرات و استونیتریل قرار داده شد. به منظور گاز زدایی به مدت ۱۵ دقیقه به محلول گاز نیتروژن دمیده شد و سپس با اعمال پتانسیل در دامنه ۰/۵- الی ۱/۹+ ولت و با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه به تعداد ۴۰ سیکل توسط دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات، فیلم پلیمری روی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای تولید گردید. پلیمر حاصل با استونیتریل شستشو داده شد و به منظور بررسی فعالیت الکتروشیمیایی فیلم پلیمری، در محلول فاقد مونومر ولتاموگرام چرخه‌ای آن ثبت گردید.

۳-۷-۲- تهیه‌ی فیلم پلیمری پلی(۱-آمینو-۱۰و۹-آنتراکینون) به روش پتانسیواستات

برای این منظور ابتدا الکتروود مانند روش ولتامتری چرخه‌ای آماده شد و سپس داخل محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۱۰و۹-آنتراکینون در ۰/۱۵ مولار لیتیم پرکلرات و حلال استونیتریل قرار داده شد. به مدت ۱۵ دقیقه عمل گاز زدایی نیز انجام گردید. پس از گاز زدایی پتانسیل ثابت ۱/۳ ولت به مدت ۱۰ دقیقه اعمال شد. بعد از تهیه‌ی فیلم پلیمری ولتاموگرام چرخه‌ای جهت بررسی فعالیت الکتروشیمیایی پلیمر ثبت گردید.

۳-۷-۳- تهیه‌ی فیلم پلیمری پلی(۱-آمینو-۱۰و۹-آنتراکینون) به روش گالوانواستات

تفاوت روش گالوانواستات با روش پتانسیواستات همان طور که از اسم آن بر می‌آید این است که در روش گالوانواستات برای تشکیل فیلم پلیمری جریان ثابت اعمال می‌شود. که این جریان معادل ۰/۱ میلی آمپر می‌باشد و بقیه شرایط مشابه روش پتانسیواستات بود. پس از تهیه‌ی فیلم ولتاموگرام‌های چرخه‌ای جهت بررسی فعالیت الکتروشیمیایی پلیمر ثبت گردید.

بعد از تشکیل فیلم‌های پلیمری با روش‌های مختلف ذکر شده جهت بررسی رفتار الکتروشیمیایی پلیمر تشکیل شده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای استفاده می‌کنیم. الکترودی که پلیمر بر روی سطح آن تشکیل شده است ابتدا با استونیتریل شسته می‌شود سپس آن را در محلول استونیتریل شامل لیتیم پرکلرات ۰/۱۵ مولار در غیاب مونومر قرار می‌دهیم. سپس در دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات محدوده پتانسیل ۰/۵- تا ۱/۹+ ولت را انتخاب کرده و ولتاموگرام‌ها در سرعت روبش‌های ۲۰، ۵۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه ثبت گردیدند.

۳-۷-۴- عملیات تجربی مربوط به آزمایش‌های اندازه‌گیری امپدانس

هدف این آزمایش اندازه‌گیری و مقایسه میزان مقاومت انتقال بار و مقاومت پوششی پلیمرهای سنتز شده بر سطح الکتروود اصلاح شده در حضور نانولوله‌ی کربنی و در غیاب نانولوله‌ی کربنی می‌باشد. با استفاده از دستگاه EG&G با اعمال فرکانس خاص نمودار نایکوئیست ثبت گردید.

۳-۷-۵- ثبت طیف FT-IR

برای شناسایی ساختار فیلم‌های پلیمری تولید شده، طیف‌های FT-IR نمونه‌ها ثبت شد و وجود گروه‌های عاملی ویژه در آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. پلیمر تهیه شده با شی تیز از سطح الکتروود جدا شد به نسبت معین با پودر KBr مخلوط و با هاون کوبیده شد و سپس طیف FT-IR آن گرفته شد.

۳-۷-۶- ثبت تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای کسب آگاهی بیشتر در مورد ریز ساختار و شکل شناختی پلیمرهای تولید شده، میکروگراف‌های SEM ثبت گردید. نمونه‌ی پلیمر با چسب مخصوص از سطح الکتروود جدا شد روی آن با طلا پوشش داده شد و از سطح رو به الکتروود تصاویر SEM گرفته شد.

فصل چهارم

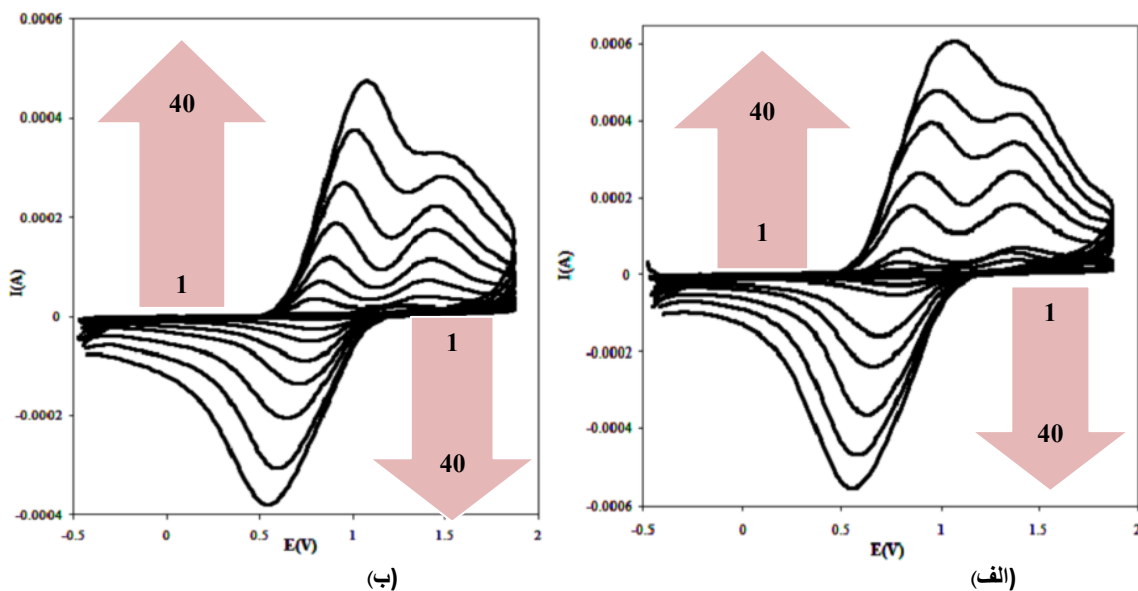
بحث و نتیجه گیری

۱-۴- بهینه‌سازی پارامترهای الکتروشیمیایی مؤثر بر فیلم پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون)

۱-۱-۴- اثر نوع الکتروود بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون

الکترودهای مختلف دارای رسانندگی‌های مختلف می‌باشند که علت این امر متفاوت بودن سرعت انتقال الکترون در سطح این الکترودها می‌باشد. در این پژوهش از الکترودهای کربن شیشه‌ای (GC) و طلا (Au) به عنوان الکتروود کار برای تهیه پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) استفاده شد.

شکل (۱-۴) ولتاموگرام‌های چرخه‌ای حاصل از محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار الکتروولیت LiClO_4 در حلال استونیتریل را در محدوده پتانسیل -0.5 تا $+1.9$ ولت با ۴۰ چرخه متوالی بر سطح الکترودهای کربن شیشه‌ای و طلا نشان می‌دهد. پلیمرهای تهیه شده بر روی الکترودهای کربن شیشه‌ای و طلا دارای فعالیت الکتروشیمیایی مشابه با یکدیگر بوده اما ولتاموگرام فیلم تهیه شده بر روی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای دارای دماغه جریان کاتدی و آندی بیشتری است.



شکل (۱-۴) ولتاموگرام چرخه‌ای محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار LiClO_4 در حلال استونیتریل با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه بر روی الکترودهای الف) GC و ب) Au برای چرخه‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰.

۴-۱-۲- اثر غلظت مونومر بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون

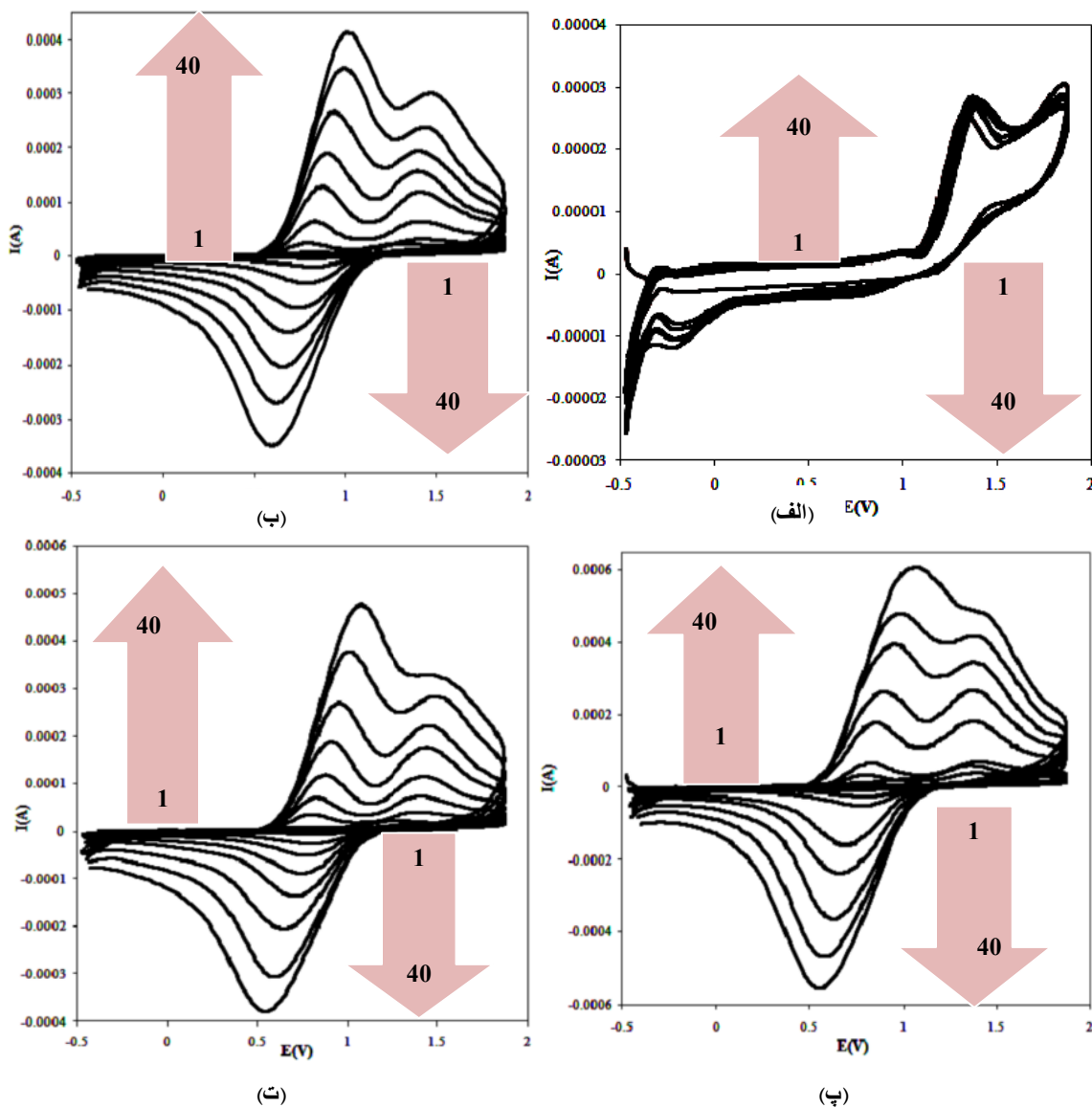
یکی از پارامترهایی که بر ویژگی‌ها و فعالیت الکتروشیمیایی پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) سنتز شده اثر می‌گذارد غلظت مونومر است. در این بررسی مشخص گردید که غلظت مونومر در محلول الکترولیت نه تنها بر روی تشکیل فیلم پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) تأثیر می‌گذارد بلکه شکل ولتاموگرام آن‌ها را نیز تغییر می‌دهد.

همان‌طور که در شکل (۲-۴) نشان داده شده است در تهیه پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) به روش ولتامتری چرخه‌ای پیک آندی قابل ملاحظه‌ای مربوط به تشکیل فیلم پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) در غلظت‌های پایین مونومر ($C_M < 3\text{mM}$) مشاهده نمی‌شود (البته در روش پتانسیواستات یا گالوانواستات نیز اثری از تشکیل فیلم پلیمری دیده نمی‌شود)، ولی در غلظت‌های بالاتر به عنوان مثال ۷ میلی مولار، علاوه بر ایجاد پیک اکسایشی قابل ملاحظه در پتانسیل ۱/۴ ولت برای ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون، پیک اکسایشی پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) که نشان دهنده تشکیل وترسیب پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) بر سطح الکتروود است، کاملاً قابل ملاحظه است.

با توجه به ولتاموگرام‌های شکل (۲-۴) با افزایش تدریجی ضخامت فیلم پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) از یک مقدار حدی، جریان پیک اکسایش مونومر ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون کاهش می‌یابد زیرا در طول شکل‌گیری فیلم پلیمری سطح الکتروود تغییر می‌کند و سرعت واکنش الکتروودی بر روی سطح الکتروود کاهش می‌یابد.

در غلظت‌های زیاد از مونومر ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون ($C_M > 12\text{mM}$) فیلم‌های پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) به صورت پودری شکل، دانه دانه و فاقد چسبندگی لازم بر سطح الکتروود به دست می‌آیند و علاوه بر این به دلیل تشکیل الیگومرهای محلول، رنگ شفاف محلول مورد آزمایش به قرمز تیره تغییر می‌یابد.

با ثابت بودن پارامترهای الکتروشیمیایی مؤثر بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون (نظیر محدوده پتانسیل، غلظت الکترولیت و سطح الکتروود کار) غلظت ۹ میلی مولار از ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون به عنوان غلظت بهینه برای آزمایشات بعدی انتخاب گردید. چون فیلم‌های تهیه شده در این غلظت، علاوه بر رفتار الکتروشیمیایی مطلوب از یکنواختی و چسبندگی مناسبی بر سطح الکتروود برخوردارند.



شکل (۴-۲) ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) در حضور ۰/۱۵ مولار LiClO_4 در حلال استونیتریل با سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه بر روی الکتروود GC برای چرخه‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ برای غلظت‌های مختلف ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون (الف) ۳ (ب) ۷ (پ) ۹ (ت) ۱۲ میلی مولار

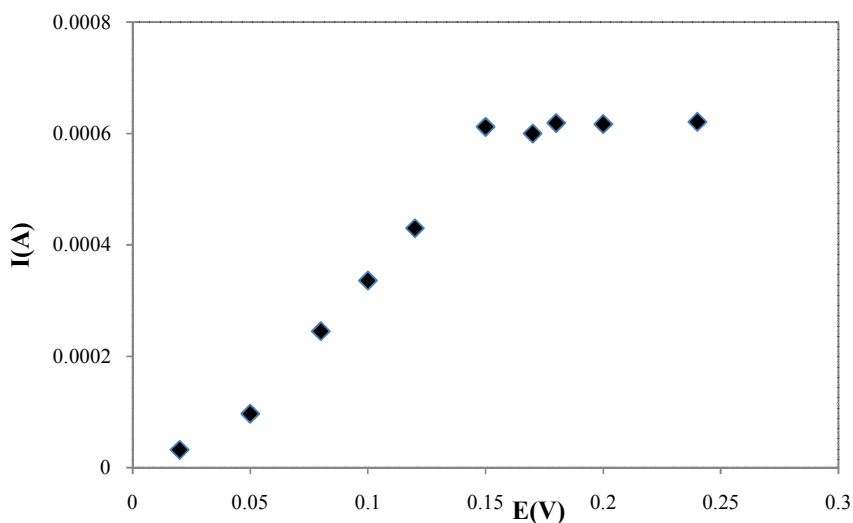
۴-۱-۳- اثر غلظت الکترولیت بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون

اثر غلظت الکترولیت بر جریان آندی حاصل از اکسیداسیون پلیمر نیز مورد بررسی قرار گرفت که نتایج در جدول (۴-۱) و شکل (۴-۳) نشان داده شد. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش غلظت الکترولیت جریان آندی افزایش می‌یابد چون سرعت اکسیداسیون پلیمر بیشتر می‌شود. در نتیجه افزایش غلظت آنیون‌ها در سطح الکترود یون‌های بیشتری به داخل پلیمر نفوذ نموده که این امر باعث افزایش ارتفاع پیک آندی می‌شود. ولی در غلظت‌های بالاتر از ۰/۱۵ مولار تغییر محسوسی در سرعت رشد پلیمر مشاهده نگردید، این نتایج بیان می‌دارد که اثر غلظت الکترولیت در فرآیند رشد فیلم پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) دارای یک محدوده مشخص است. به طوری که در غلظت‌های کمتر از آن پلیمری تشکیل نمی‌گردد و در غلظت‌های بالاتر از آن، تغییر محسوسی در رشد پلیمر دیده نمی‌شود. در نتیجه غلظت ۰/۱۵ مولار به عنوان غلظت بهینه الکترولیت برای آزمایش‌های بعدی انتخاب گردید.

جدول (۴-۱) جریان‌های مربوط به چرخه‌های چهارم پلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون در حضور غلظت‌های

مختلف از LiClO_4

$C_{\text{LiClO}_4}/\text{M}$	$I_{pa}/\mu\text{A}$ ($E=0.7\text{ V}$)
۰/۰۲	۳۱/۹
۰/۰۵	۹۶/۸
۰/۰۸	۲۴۵
۰/۱	۳۳۶
۰/۱۲	۴۳۰
۰/۱۵	۶۱۲
۰/۱۷	۶۰۰
۰/۱۸	۶۱۷
۰/۲	۶۱۵
۰/۲۴	۶۱۴



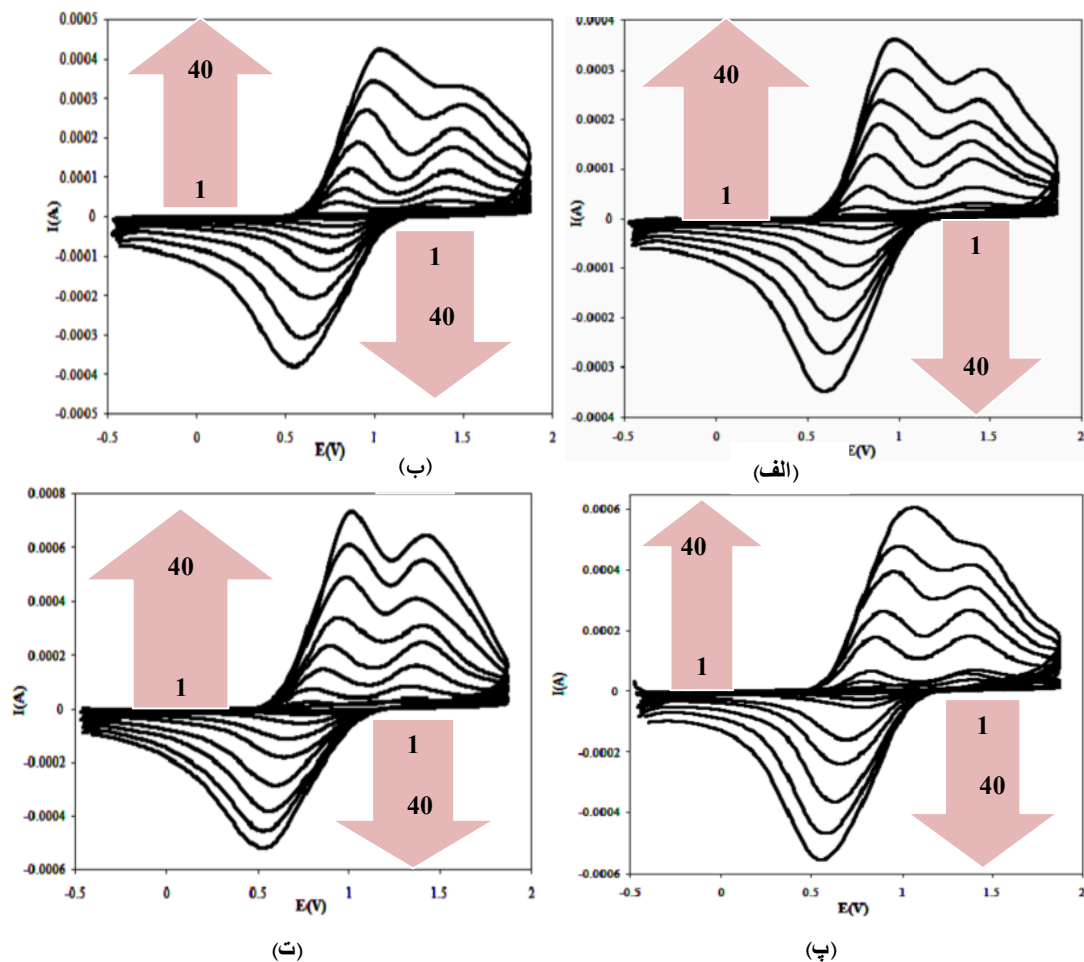
شکل (۴-۳) اثر افزایش غلظت LiClO_4 بر جریان پیک آندی در پتانسیل ۰/۷ ولت در چرخه چهارم الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون بر سطح الکتروود GC با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s

۴-۱-۴- اثر سرعت روبش بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون

سرعت روبش از این جهت مورد توجه است که فرآیند الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون دارای مکانیسم ECE است [۳۳] و سرعت روبش بر ساختمان و فعالیت الکتروشیمیایی پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) سنتز شده تأثیرگذار است. با افزایش سرعت روبش جریان آندی افزایش می‌یابد و به تبع آن حرکت یون‌ها به سطح الکتروود بیشتر شده و یون‌های بیشتری به داخل پلیمر نفوذ می‌کند که این امر باعث افزایش ارتفاع پیک آندی می‌شود (شکل ۴-۴).

در واقع در سرعت روبش پایین، کاتیون رادیکال‌های بوجود آمده فرصت کافی برای انجام واکنش شیمیایی همراه را داشته، لذا طول زنجیر بدست آمده بیشتر شده و پلیمر یکنواختی بدست می‌آید که باعث کاهش پتانسیل لازم برای واکنش ردوکس می‌شود. ولی در سرعت‌های روبش بالا، این فرصت برای رادیکال‌ها به میزان کافی وجود ندارد و پلیمر بدست آمده نظم و یکنواختی کمتری دارد و همان طور که در شکل دیده

می‌شود پیک ردوکس پلیمر به خوبی قابل تشخیص نبوده و پتانسیل ردوکس آن نیز از ۰/۹ ولت به ۱/۱ ولت افزایش می‌یابد.



شکل (۴-۴) اثر سرعت روبش پتانسیل بر الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) در محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار $LiClO_4$ در حلال استونیتریل بر سطح الکترود GC برای چرخه‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰ در سرعت‌های روبش پتانسیل الف) ۲۰ ب) ۵۰ پ) ۱۰۰ ت) ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه

۴-۱-۵- انواع روش‌های الکتروشیمیایی تهیه‌ی فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۱۰۹-آنتراکینون)

۴-۱-۵-۱- تشکیل فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۱۰۹-آنتراکینون) با روش ولتامتری چرخه‌ای

این تکنیک یکی از مهم‌ترین ابزارها در شناخت و تحقیق مکانیسم رشد پلیمرهای رسانا و فرآیند دوپه شدن آن‌ها جهت افزایش رسانایی‌شان می‌باشد. اصول و کاربرد این روش به طور مبسوط در فصل ۲ بیان شده است.

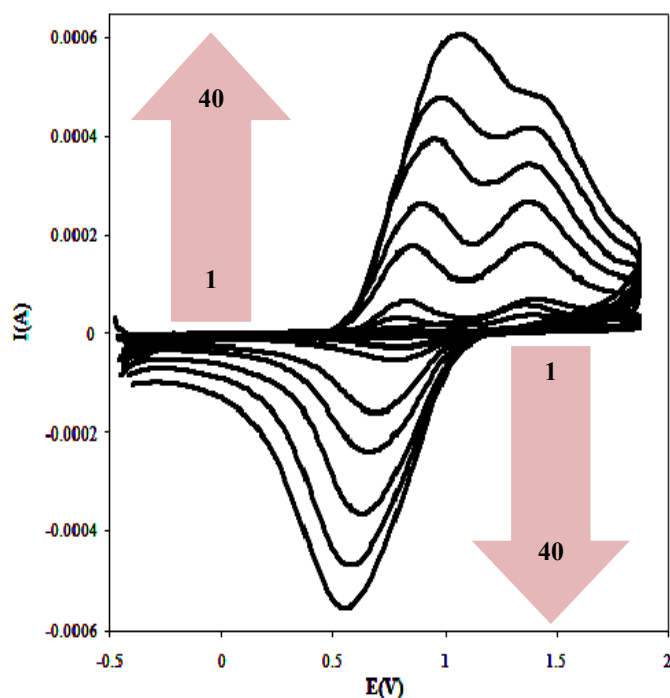
بعد از انجام آزمایش‌های مربوطه شرایط بهینه برای تهیه فیلم پلیمری به روش ولتامتری چرخه‌ای تعیین گردید. سپس این فیلم در دامنه پتانسیل -0.5 تا $+1.9$ ولت در سرعت روبش 100 میلی ولت بر ثانیه در محلول استونیتریل شامل لیتیم پرکلرات 0.15 مولار به تعداد 40 سیکل با استفاده از دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات سنتز شد که نتایج بدست آمده در شکل (۴-۵) نشان داده شده است.

مونومر در چرخه اول به طور غیر برگشت پذیر در $1/4$ ولت الکترو-اکسیده می‌شود. برای چهار چرخه اولیه پیک جریان کاهش می‌یابد که مربوط به عایق شدن طبیعی فیلم پلیمری اولیه تشکیل شده است. چرخه اول مربوط به اکسیداسیون گروه آمین که به رادیکال کاتیون و سپس به دی کاتیون تبدیل می‌شود [۹۱]، فقدان حضور پیک کاتدی برگشت پذیر به اکسیداسیون شیمیایی سریع گروه آمین مربوط می‌شود [۹۲].

به طور کلی، رادیکال کاتیون‌های تولید شده از مشتقات آمین آروماتیک سریعاً به دیمر تبدیل می‌شوند که آسانتر از اکسید شدن مونومر اولیه است. محصولات تولید شده از زوج شدن بسته به شرایط آزمایش به ویژه نوع حلال به عنوان مثال استونیتریل می‌تواند دیمرهای C-C و C-N را تولید کند [۳۲ و ۳۳]، که با طیف FT-IR مشخص شده است که الکتروپلیمریزاسیون از سمت C-N انجام می‌شود.

در طول اولین چرخه، موج کاتدی در $+0.7$ ولت ثبت شد که مربوط به کاهش شکل اکسیدی دیمر تولید شده است، که از الکترو-اکسیده شدن DH^+ (دیمر D) در پتانسیل $+1.5$ ایجاد می‌شود. همان طور که در

شکل (۴-۵) مشاهده می‌شود پیک جریان کاتدی در $+1/5$ ولت برگشت ناپذیر است. بعد از چهار چرخه اولیه پیک جریان آندی برگشت ناپذیر افزایش می‌یابد.

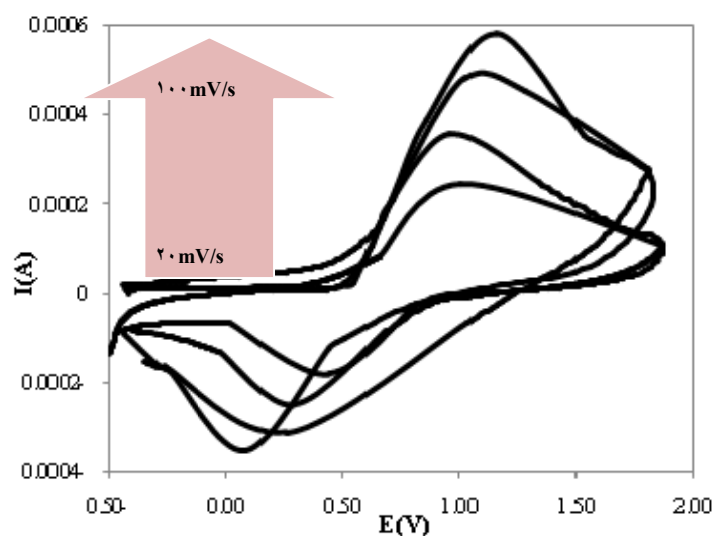


شکل (۴-۵) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی (۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون) در محلول ۹ میلی مولار (۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون) و $LiClO_4$ مولار $0/15$ در حلال استونیتریل با سرعت روبش 100 mV/s برای چرخه‌های ۱، ۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵، ۳۰، ۳۵، ۴۰.

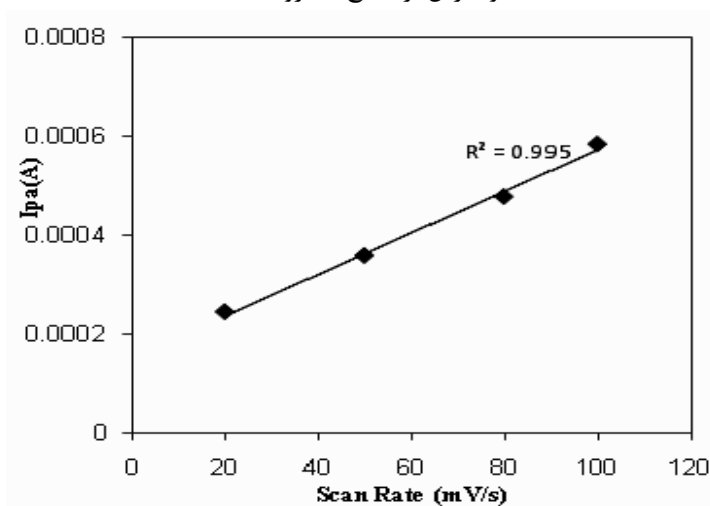
با افزایش تعداد چرخه‌ها، جریان آندی و کاتدی واکنش ردوکس پلیمری که در حال تشکیل و نشستن روی سطح الکتروود است افزایش می‌یابد که مربوط به مشخصه رفتاری ماده اصلی الکتروفعال است. همچنین با افزایش تعداد چرخه از مقدار بهینه ۴۰، از جریان آندی مونومر کاسته می‌شود چون مونومر به پلیمر تبدیل شده و غلظت آن کاهش می‌یابد.

بعد از تشکیل فیلم‌های پلیمری جهت بررسی رفتار الکتروشیمیایی پلیمر تشکیل شده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای استفاده می‌کنیم. الکتروودی که پلیمر بر روی سطح آن تشکیل شده است ابتدا با استونیتریل شسته

می‌شود سپس آن را در محلول استونیتریل شامل لیتیم پرکلرات ۰/۱۵ مولار در غیاب مونومر قرار می‌دهیم. سپس در دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات محدوده پتانسیل ۰/۵- تا ۱/۹+ ولت را انتخاب کرده و ولتاموگرام‌ها در سرعت روبش‌های ۲۰، ۵۰، ۸۰ و ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه ثبت گردیدند که نتایج در شکل (۶-۴) نمایش داده شده است.

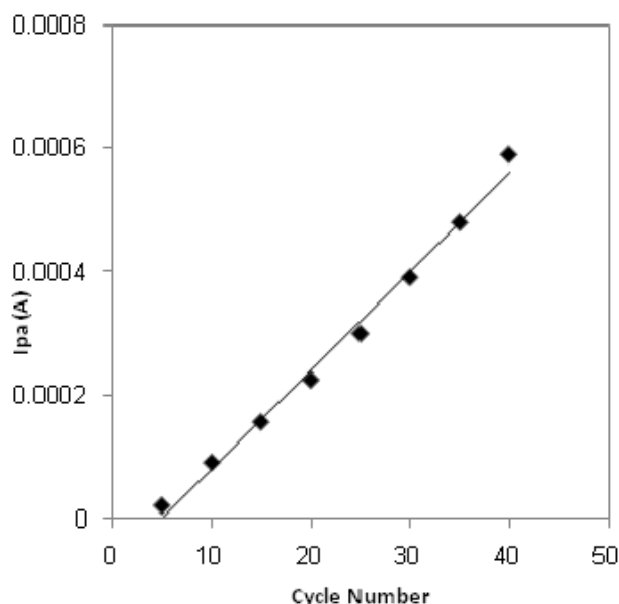


شکل (۶-۴) ولتاموگرام تهیه شده از محلول بدون مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت (۲۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰) از فیلم تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار LiClO_4 در حلال استونیتریل بر سطح الکتروود GC



شکل (۷-۴) تغییرات I_{pa} پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای بر حسب سرعت روبش پتانسیل در الکترولیت فاقد مونومر

با توجه به شکل (۴-۶) با افزایش سرعت روبش، جریان اکسیدی به نسبت ظرفیت خازنی افزایش می‌یابد که ناشی از نفوذ فیزیکی و مبادله الکترون است. با افزایش سرعت روبش نسبت جریان کاتدی به آندی (I_{pa}/I_{pc}) کاهش می‌یابد. این بدین معنا است که برگشت پذیری الکتروشیمیایی در سرعت‌های کم بهتر است. این به حرکت یون کمکی (ClO_4^-) به درون پلیمر و خروج از فیلم پلیمری مربوط می‌شود [۹۳]. با توجه به شکل (۴-۷) در محدوده $20-100$ mV/s پیک جریان آندی (I_{pa}) به صورت خطی با افزایش سرعت افزایش می‌یابد که دلالت بر فرآیند جذب سطحی دارد.



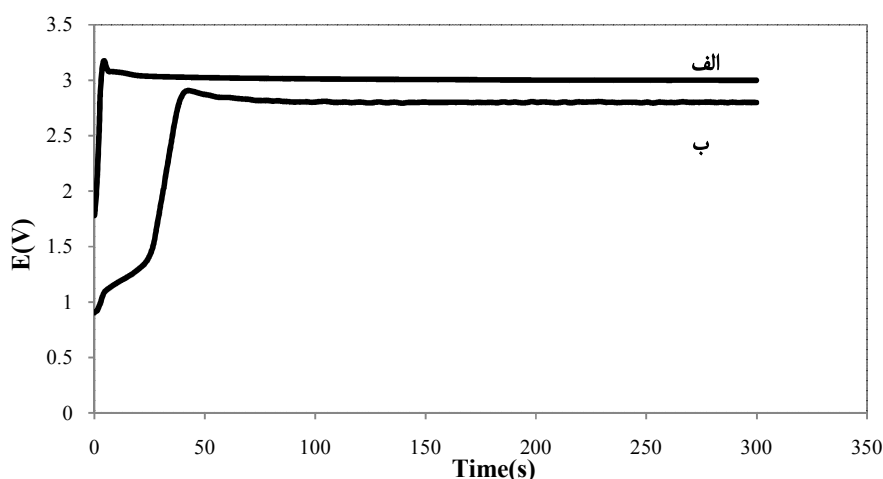
شکل (۴-۸) رابطه بین تعداد چرخه‌ها و جریان آندی برای چرخه‌های بین ۵ تا ۴۰ برای تشکیل فیلم پلیمری به روش ولتامتری چرخه‌ای

تناسب دقیق بین مقدار پیک مثبت جریان با مقدار پلیمر تشکیل شده اهمیت بنیادی برای مطالعه الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون دارد. پیک مثبت جریان، به طور دقیق مقدار پلیمر تشکیل شده روی سطح الکتروود را تعیین می‌کند. در شکل (۴-۸) جریان آندی بر حسب تعداد سیکل در طی زمان واکنش رسم شد. مقدار شکل‌گیری پلیمر با تعداد سیکل به طور خطی افزایش می‌یابد.

۴-۵-۲- تشکیل فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) با اعمال جریان ثابت

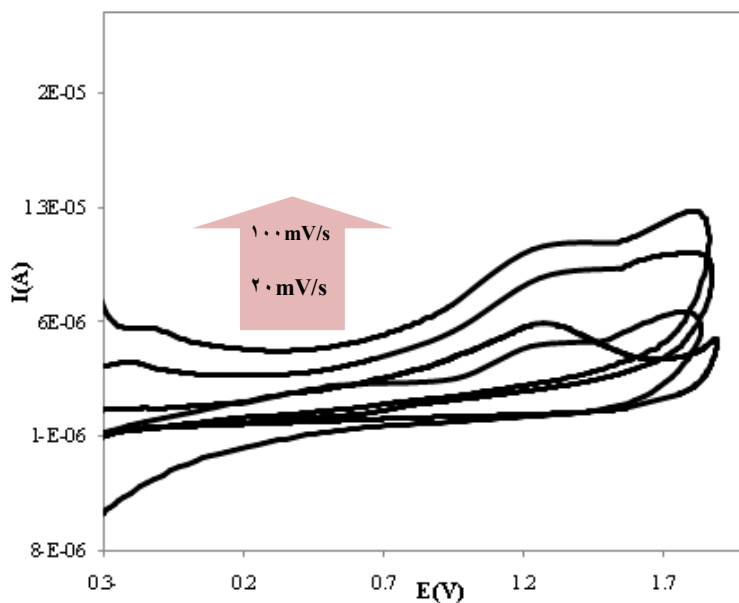
تهیه فیلم پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) با استفاده از روش اعمال جریان ثابت دارای مزایایی می‌باشد. یکی از این مزایا، تهیه فیلم پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) در مدت زمان کوتاه و دیگری قابلیت کنترل ضخامت لایه پلیمری ایجاد شده می‌باشد.

میزان جریان اعمال شده پارامتر مهمی در رفتار الکتروشیمیایی و خواص مکانیکی پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) تهیه شده می‌باشد. آزمایشات متعددی در محلول‌هایی که نسبت به غلظت مونومر و الکترولیت ثابت بودند برای تعیین بهترین جریان صورت گرفت (شکل ۴-۹). هر چند فیلم‌های تهیه شده به روش گالوانواستات تمام سطح الکتروود را به طور یکنواخت نمی‌پوشانند ولی در جریان ۰/۱ میلی آمپر فیلمی با یکنواختی و چسبندگی بالا بر سطح الکتروود تهیه گردید. همان طور که در شکل (۴-۹) دیده می‌شود با افزایش جریان، پتانسیل لازم برای ثابت نگه داشتن جریان افزایش می‌یابد، سرعت واکنش پلیمریزاسیون بیشتر شده و شیب منحنی افزایش یافته است. پلیمر سنتز شده در جریان‌های بالاتر از ۰/۱ میلی آمپر دارای ساختاری سست و شکننده بوده و به راحتی از سطح الکتروود جدا می‌شود.

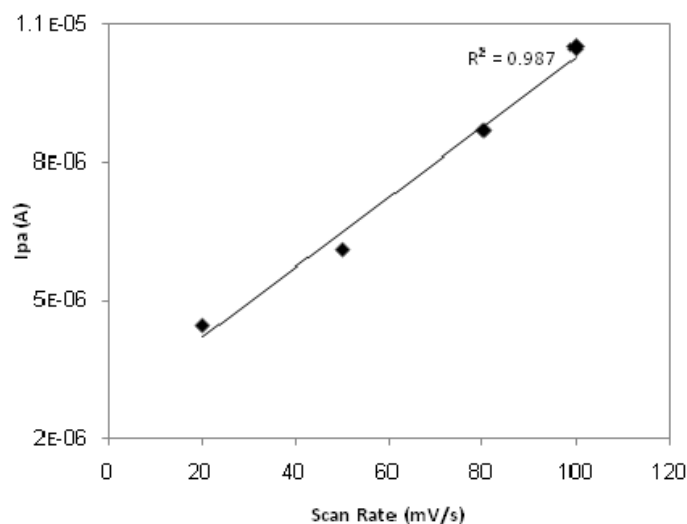


شکل (۴-۹) کروئوپتانسیوگرام‌های مربوط به الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) در سطح الکتروود GC در جریان‌های ثابت الف) ۰/۴ ب) ۰/۱ میلی آمپر در محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار LiClO_4 در حلال استونیتریل

بعد از تشکیل فیلم‌های پلیمری جهت بررسی و مقایسه رفتار الکتروشیمیایی پلیمر تشکیل شده با روش جریان ثابت از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد که نتایج مربوطه در شکل (۴-۱۰) نشان داده شده است.



شکل (۴-۱۰) ولتاموگرام چرخه‌ای از فیلم پلی (۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون) در محلول فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت $20, 50, 80, 100 \text{ mV/s}$ که با روش جریان ثابت 0.1 میلی آمپر در محلول 9 میلی مولار 1 -آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون و 0.15 مولار LiClO_4 در حلال استونیتریل به مدت 5 دقیقه تهیه شده است.

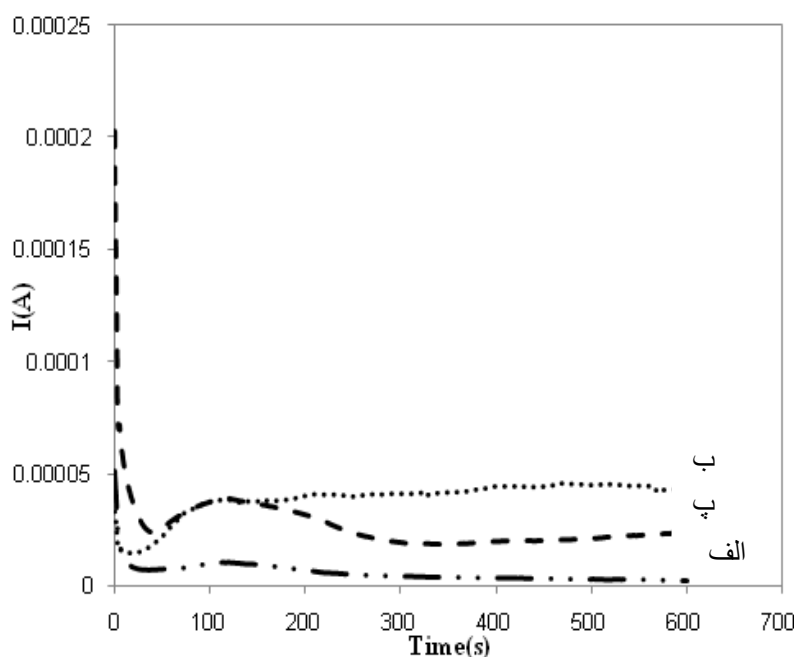


شکل (۴-۱۱) تغییرات I_{pa} بر حسب سرعت روبش پلیمر تهیه شده به روش جریان ثابت در محلول فاقد مونومر

با توجه به شکل (۴-۱۱) می‌توان روند تغییرات را مشاهده نمود. همان‌طور که مشخص است، بین جریان آندی و سرعت روبش یک رابطه خطی وجود دارد. این بدان معنی است که با افزایش سرعت روبش، میزان اکسیداسیون پلیمر افزایش می‌یابد. در نتیجه سرعت حرکت آنیون‌ها به سطح الکتروود افزایش می‌یابد و یون‌های بیشتری به داخل پلیمر نفوذ می‌کنند، که این امر باعث افزایش جریان پیک آندی می‌شود.

۴-۱-۵-۳- تشکیل فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) با روش پتانسیواستاتیک

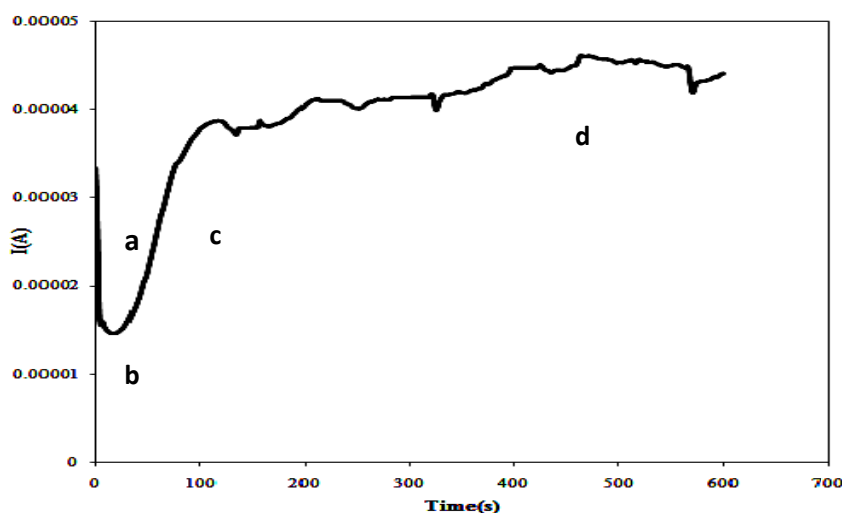
پارامترهای مؤثر و مهم در ترسیب الکتروشیمیایی پلیمر در روش پتانسیواستاتیک میزان پتانسیل اعمالی و مدت زمان اعمال پتانسیل می‌باشد. این بار پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) با روش پتانسیواستاتیک تشکیل - گردید.



شکل (۴-۱۲) کروماتوگرام رشد پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار LiClO_4 در استونیتریل بر سطح الکتروود GC در پتانسیل‌های الف) ۰/۵ (ب) ۱/۳ (ج) ۱/۵ ولت

شکل (۴-۱۲) کروماتوگرام‌های مربوط به رشد پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) را در در محلول استونیتریل شامل ۹ میلی مولار (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) و ۰/۱۵ مولار الکتروولیت LiClO_4 و با پتانسیل

سنتری متفاوت نشان می‌دهد همان طور که مشاهده می‌شود با افزایش پله پتانسیل سرعت پلیمریزاسیون افزایش یافته و شیب منحنی افزایش می‌یابد، اما در پتانسیل‌های بالا بعد از آن که جریان به مقدار جریان حدی می‌رسد کاهش قابل ملاحظه‌ای نشان می‌دهد که در سایر منحنی‌ها دیده نمی‌شود. این رفتار به دلیل کاهش فعالیت الکتروشیمیایی پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) تهیه شده در این پتانسیل و پلاریزاسیون غلظتی است. بعد از انجام آزمایشات کولن سنجی پتانسیل بهینه ۱/۳ ولت به عنوان مناسب ترین پتانسیل و زمان ۱۰ دقیقه به عنوان زمان مناسب انتخاب گردید.

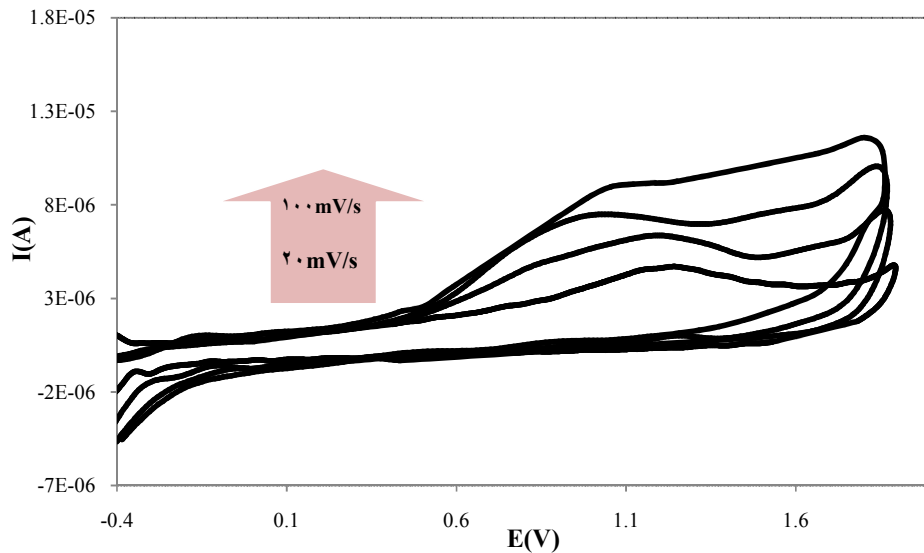


شکل (۴-۱۳) رشد پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) محلول استونیتریل شامل ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار الکترولیت LiClO_4 با پتانسیل ۱/۳ ولت بر روی سطح الکتروود GC

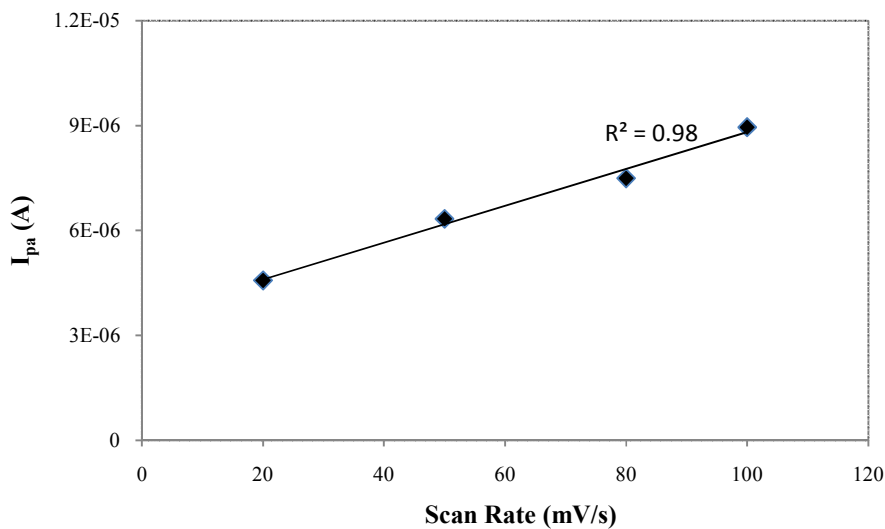
همان طور که در شکل (۴-۱۳) دیده می‌شود روند رشد پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) دارای چهار مرحله مشخص است، مرحله a که مربوط به نفوذ و جذب سطحی الکتریکی مونومر بر سطح الکتروود است، مرحله b که هسته زایی غالب بوده که در آن مرکز فعال برای رشد زنجیره پلیمری بوجود می‌آید و در مرحله c گسترش هسته زایی و رشد پلیمر صورت می‌گیرد، در مرحله d رشد پلیمر با سرعت یکنواخت دیده می‌شود.

[۹۴].

بعد از تشکیل فیلم‌های پلیمری جهت بررسی و مقایسه رفتار الکتروشیمیایی پلیمر تشکیل شده از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد که نتایج مربوطه در شکل (۴-۱۴) نشان داده شده است.



شکل (۴-۱۴) ولتاموگرام چرخه‌ای از فیلم پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) در محلول فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت $(20, 50, 80, 100)$ mV/s که با روش پتانسیل ثابت با $1/3$ ولت در مدت ۱۰ دقیقه



شکل (۴-۱۵) منحنی تغییرات I_{pa} در برابر سرعت روبش برای فیلم تهیه شده به روش پتانسیل ثابت در الکترولیت فاقد مونومر

با توجه به شکل (۴-۱۵) می‌توان روند تغییرات I_{pa} در برابر سرعت روبش را برای فیلم تهیه شده به روش پتانسیل ثابت در الکترولیت فاقد مونومر مشاهده نمود. همان طور که مشخص است، بین جریان آندی و سرعت روبش یک رابطه خطی وجود دارد، این بدان معنی است که با افزایش سرعت روبش، میزان اکسیداسیون پلیمر افزایش می‌یابد. با توجه به رفتارهای الکتروشیمیایی پلیمرهای تهیه شده به روش پتانسیل ثابت و جریان ثابت شکل‌های (۴-۱۰) و (۴-۱۴) مشاهده می‌شود که ولتاموگرام‌ها فاقد جریان کاتدی می‌باشد بدین دلیل که فیلم‌های تهیه شده به روش جریان ثابت و پتانسیل ثابت نسبت به فیلم تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای دارای تخلخل و رسانایی کمتری می‌باشد که یون‌های منفی الکترولیت نمی‌تواند به داخل پلیمر نفوذ کنند.

۴-۲- تهیه‌ی فیلم پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) با الکتروود اصلاح شده با نانولوله‌ی کربنی

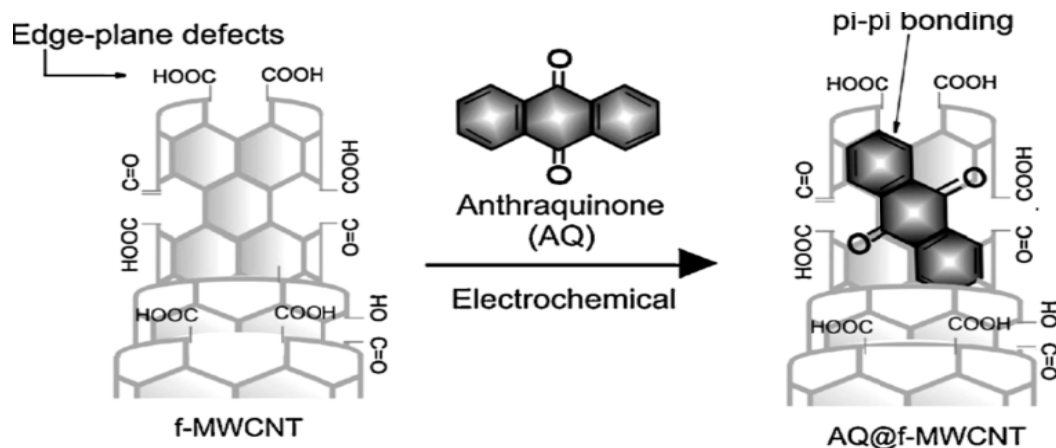
در الکتروشیمی یکی از راه‌های اصلاح خواص پلیمرهای رسانا در روش‌های الکتروپلیمریزاسیون اصلاح الکترودها با نانولوله‌های کربنی می‌باشد. آزمایشات الکتروپلیمریزاسیون مونومر در حضور غلظت‌های مختلف MWCNT انجام شد و جریان، مبنای انتخاب غلظت بهینه قرار گرفت. در تمام آزمایشات مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه اولتراسون می‌شد. نتایج نشان داد که غلظت ۴۰ میلی گرم نانولوله‌ی کربنی در ۱۰ میلی لیتر اتانول غلظت بهینه MWCNT می‌باشد. سپس ۲۵ میکرولیتر از این محلول توسط نمونه بردار^۱ روی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای قرار گرفت و در آن خلأ در دمای ۳۰ درجه سانتی گراد خشک شد و یک فیلم نازک پلیمری روی GC تهیه شد. فیلم تهیه شده در سطح الکتروود با استونیتریل شسته شده و در آزمایشات الکتروشیمیایی مختلف مورد ارزیابی قرار گرفت.

^۱-Sampler.

۴-۲-۱- مقایسه روش‌های الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) در حضور

الکترو اصلاح شده با نانولوله‌ی کربنی و در غیاب آن

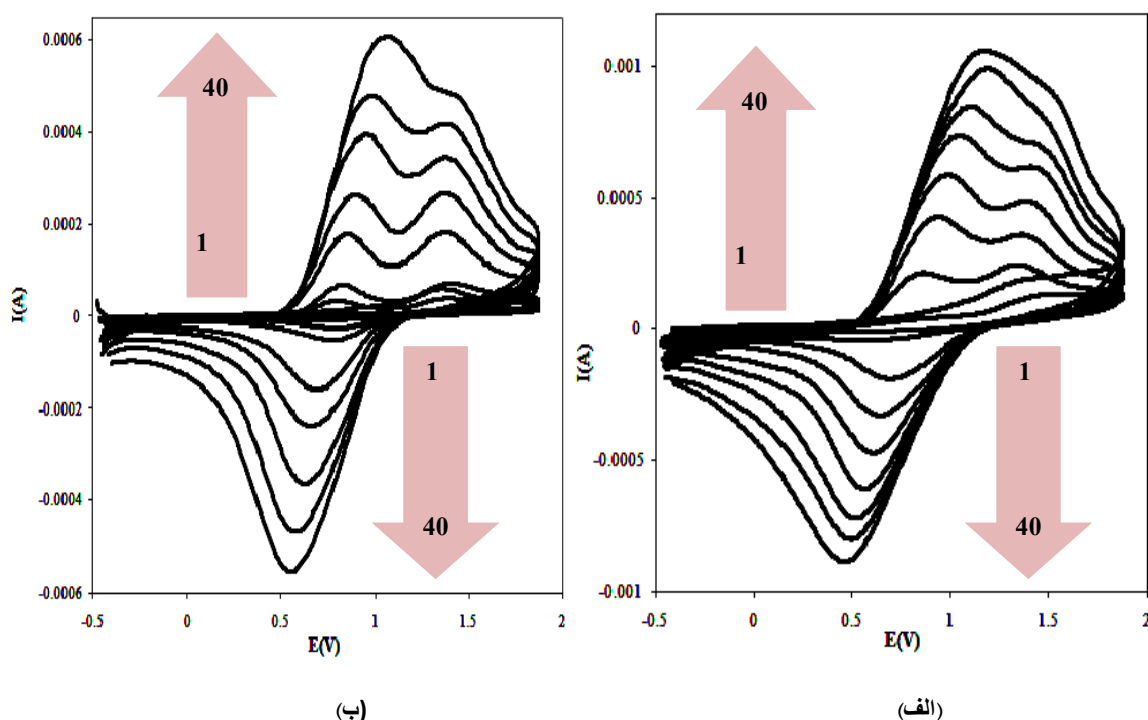
نانولوله‌ی کربنی موجب تسهیل واکنش‌های انتقال الکترون می‌شود. اتصال نانولوله‌های کربنی به سطح الکترو اصلاح‌شده و ساختاری سطح را تغییر می‌دهد. الکترو اصلاح شده با نانولوله‌ی کربنی سطح مؤثر و فعال بیشتری دارد. افزایش سطح مؤثر باعث افزایش سرعت انتشار و مهاجرت یون‌ها می‌شود، در نتیجه جریان افزایش می‌یابد. الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) با الکترو اصلاح شده با نانولوله‌ی کربنی سرعت انجام واکنش پلیمریزاسیون و فعالیت الکتروشیمیایی پلیمر حاصل و نیز ساختمان آن را تحت تأثیر قرار می‌دهد. شکل (۴-۱۶) یک نمایش شماتیک از نحوه جذب مونومر در سطح MWCNT را نشان می‌دهد.



شکل (۴-۱۶) جذب سطحی و تثبیت ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون در نانولوله‌ی کربنی چند دیواره عاملدار شده [۹۵]

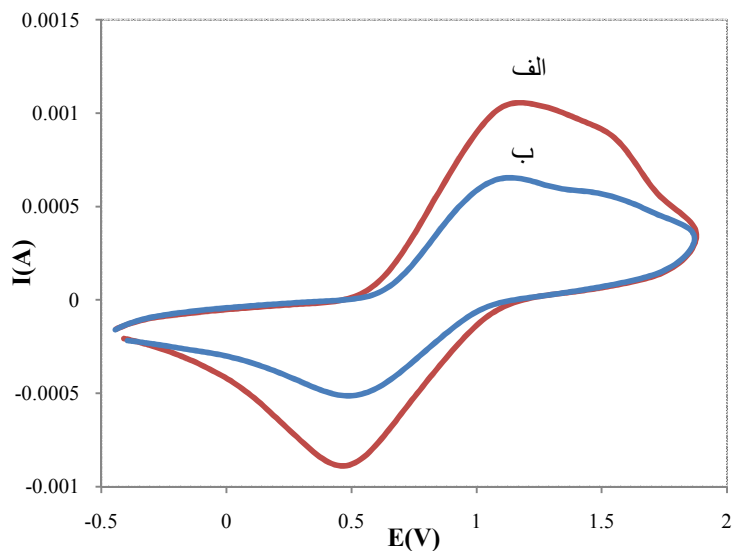
ولتاموگرام رشد پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) در حضور الکترو اصلاح شده با نانولوله‌ی کربنی و در غیاب آن در محلول استونیتریل شامل ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار الکترولیت LiClO_4 با سرعت روبش 100 mV/s در شکل (۴-۱۷) آورده شده است.

ولتاموگرام رشد پلیمر در حضور الکتروود اصلاح شده با نانولوله‌ی کربنی فعالیت الکتروشیمیایی نسبت به عدم حضور الکتروود اصلاح شده افزایش یافت. همان طور که در شکل (۴-۱۷) دیده می‌شود افزایش قابل ملاحظه‌ای در میزان جریان در حضور نانولوله‌ی کربنی نسبت به عدم حضور نانولوله‌ی کربنی به وجود آمده است. این ولتاموگرام‌ها موارد یاد شده را با وضوح بیشتری نشان می‌دهد.



شکل (۴-۱۷) ولتاموگرام رشد پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) در محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار LiClO_4 در حلال استونیتریل در سرعت روبش 100 mV/s بر سطح الف) MWCNT/GC ب) GC برای چرخه‌های ۴۰، ۳۵، ۳۰، ۲۵، ۲۰، ۱۵، ۱۰، ۵، ۱

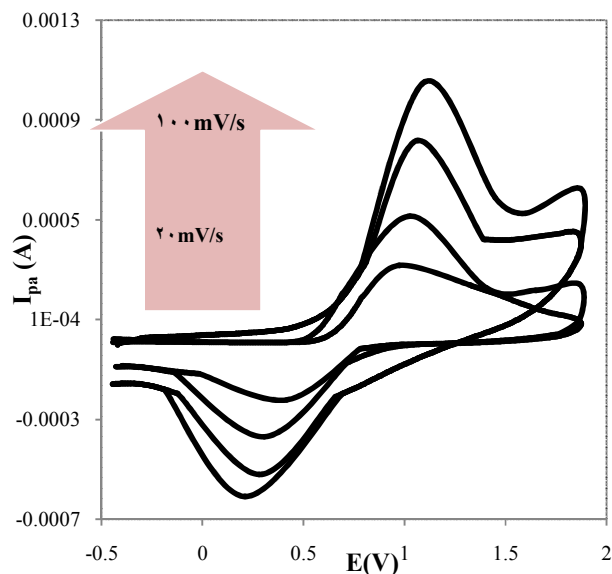
مقایسه‌ی واضح‌تر ولتاموگرام‌های چرخه‌ی چهارم پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در حضور و در غیاب نانولوله‌ی کربنی در شکل (۴-۱۸) نشان داده شده است. همان طور که در شکل واضح است، فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون)/نانولوله‌ی کربنی جریان ردوکس بیشتری نسبت به فیلم پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) نشان می‌دهد که این افزایش جریان مربوط به سطح مؤثر و فعال نانولوله‌ی کربنی می‌باشد.



شکل (۴-۱۸) مقایسه ولتاموگرام‌های آخرین چرخه پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای الف) در حضور و ب) در غیاب نانولوله‌ی کربنی

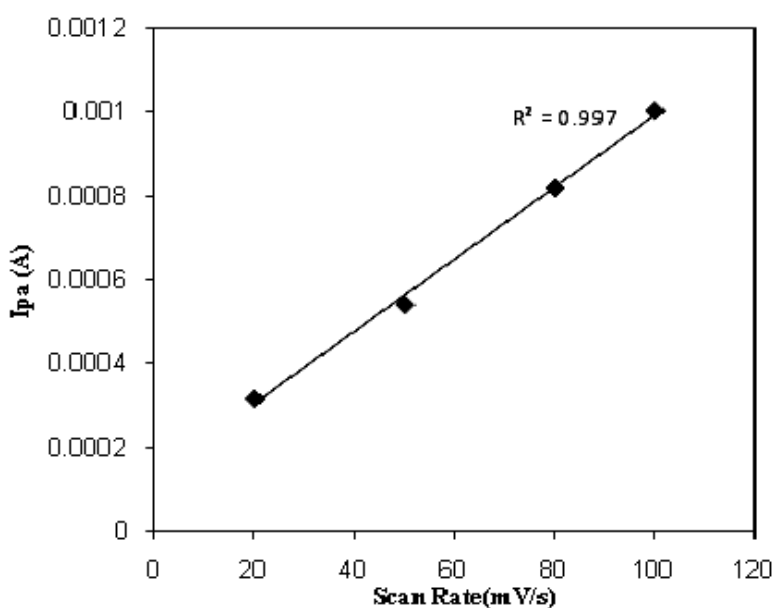
فیلم حاوی نانولوله‌ی کربنی سطح مؤثر بیشتری داشته و افزایش این سطح مؤثر باعث بیشتر شدن سرعت انتشار و مهاجرت یون‌ها می‌شود، در نتیجه جریان‌های کاتدی و آندی در الکتروود اصلاح شده با نانولوله‌ی کربنی بیشتر افزایش می‌یابد. علاوه بر این، ولتاموگرام فیلم حاوی نانولوله‌ی کربنی جریان زمینه بیشتری نشان می‌دهد که نشان دهنده افزایش سطح و ساختار متخلخل فیلم تثبیت شده بر روی سطح الکتروود کربن شیشه‌ای اصلاح شده با نانولوله‌ی کربنی است.

بعد از تشکیل فیلم‌های پلیمری جهت بررسی و مقایسه رفتار الکتروشیمیایی آن‌ها از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای استفاده گردید که نتایج در شکل (۴-۱۹) نشان داده شده است.



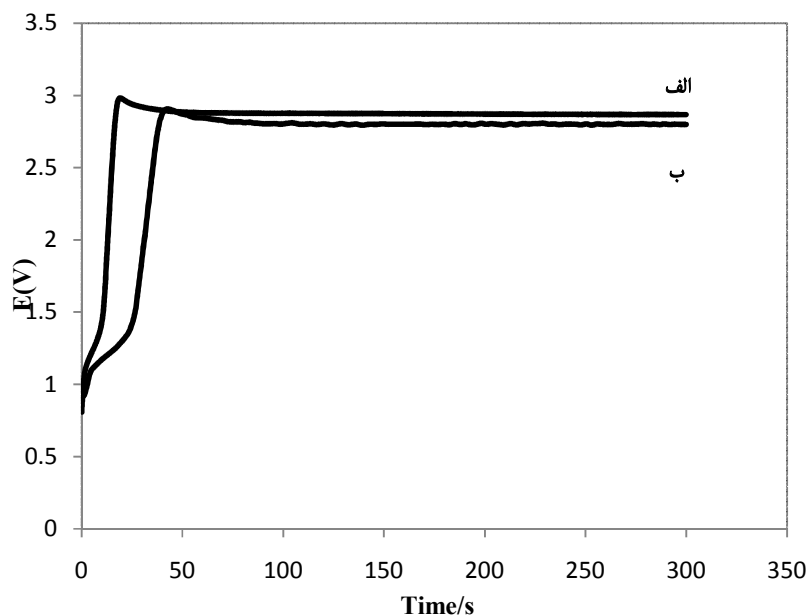
شکل (۴-۱۹) ولتاموگرام تهیه شده محلول بدون مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت $20, 50, 80, 100$ mV/s از فیلم تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون و 0.15 مولار LiClO_4 در حلال استونیتریل بر سطح الکتروود MWCNT/GC

نتایج حاصل از ولتاموگرام‌های شکل (۴-۱۹) در شکل (۴-۲۰) نشان داده شده است. تغییرات خطی I_{pa} در برابر سرعت روبش به خوبی مشخص است در واقع مکانیسم ردوکس پلیمر تحت کنترل فرایند جذب است. میزان خطی بودن رابطه I_{pa} بر حسب سرعت روبش برابر با 0.999 می‌باشد که از مقدار 0.995 (شکل ۴-۷) در غیاب نانولوله‌ی کربنی بیشتر است.



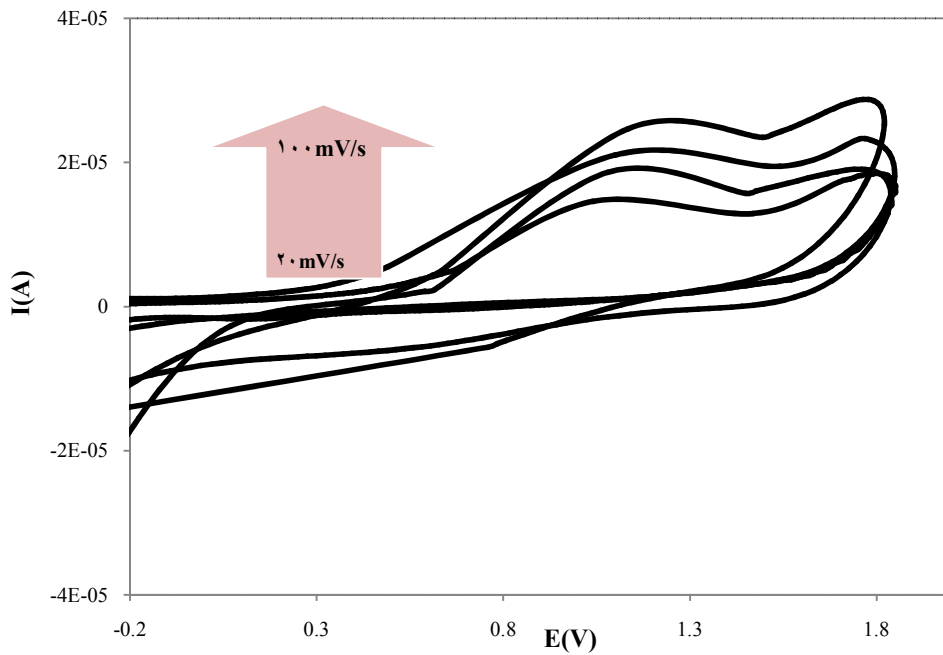
شکل (۲۰-۴) منحنی تغییرات I_{pa} در برابر سرعت روبش در الکترولیت فاقد مونومر برای فیلم تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای بر سطح MWCNT/GC

پلیمر پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون)/ نانولوله‌ی کربنی مطابق روش ذکر شده در بخش (۲-۴-۱-۴) تهیه گردید. با این تفاوت که در این روش از الکتروود اصلاح شده با نانولوله‌ی کربنی استفاده شد. شکل (۲۱-۴) کروئوپتانسیوگرام‌های محلول استونیتریل شامل ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار الکترولیت $LiClO_4$ در حلال استونیتریل در حضور الکتروود اصلاح شده با نانولوله‌ی کربنی و در غیاب آن را نشان می‌دهد. همان طور که مشاهده می‌شود شیب مربوط به پلیمریزاسیون در حضور GC/MWCNT دارای مقدار بیشتری نسبت به عدم حضور MWCNT است، در واقع سرعت انجام واکنش در حضور MWCNT افزایش یافته است.

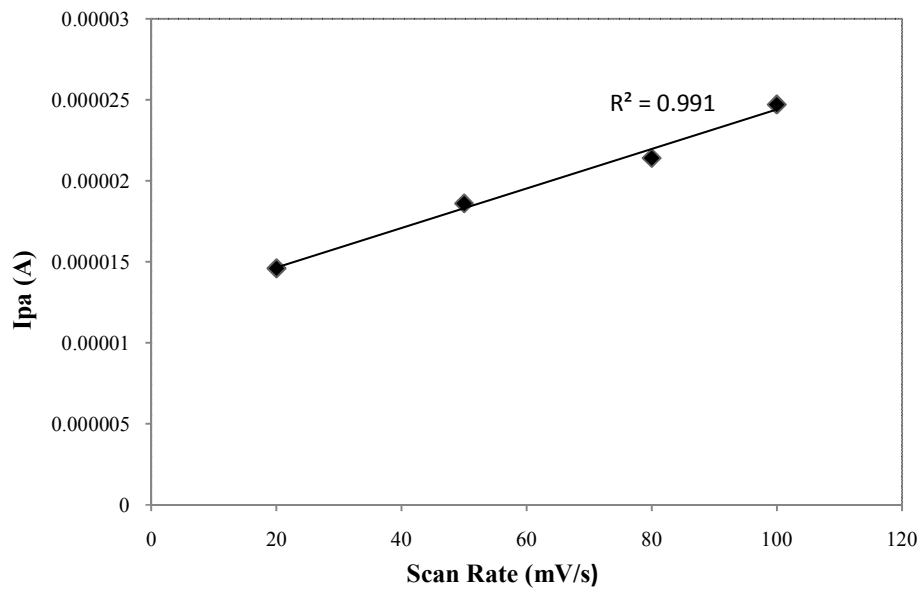


شکل (۴-۲۱) کرونیپتانسیوگرام‌های مربوط به الکتروپلیمریزاسیون پلی(۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون) در جریان ۰/۱ میلی آمپر در سطح الکتروود الف) MWCNT/GC ب) GC در محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار در حلال استونیتریل

در شکل (۴-۲۲) و (۴-۲۳) نشان داده شده است که پلیمر تهیه شده در حضور نانولوله‌ی کربنی دارای فعالیت الکتروشیمیایی بیشتری نسبت به غیاب آن بوده است. میزان خطی بودن رابطه I_{pa} بر حسب سرعت روبش برابر با ۰/۹۹۱ می‌باشد که از مقدار ۰/۹۸۷ (شکل ۴-۱۱) در غیاب نانولوله‌ی کربنی بیشتر است.

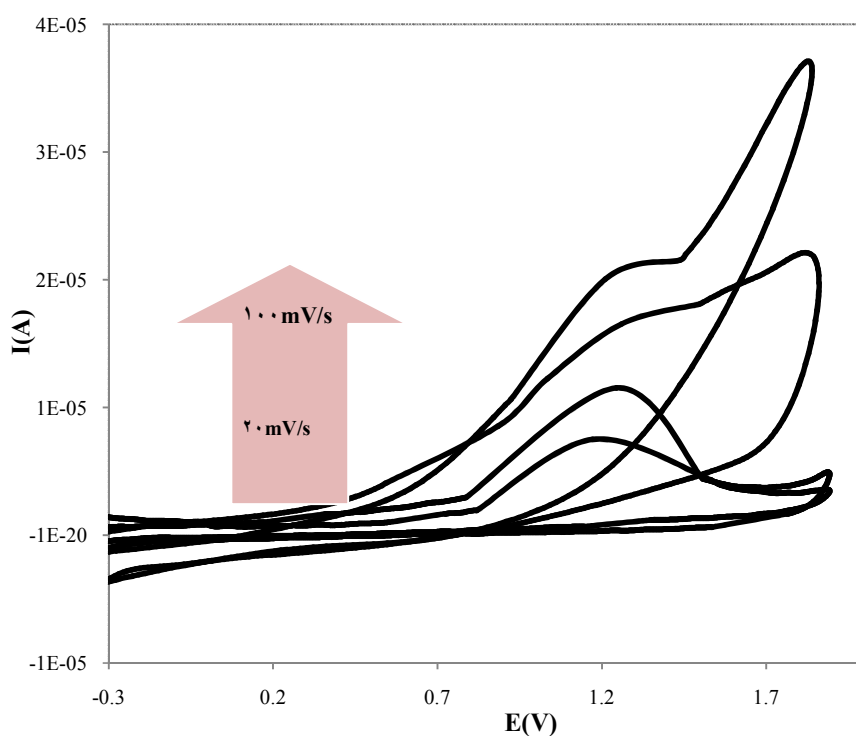


شکل (۴-۲۲) ولتاموگرام تهیه شده از محلول بدون مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت (۲۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰) mV/s از فیلم تهیه شده به روش جریان ثابت در محلول ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار LiClO_4 در حلال استونیتریل بر سطح الکتروود MWCNT/GC

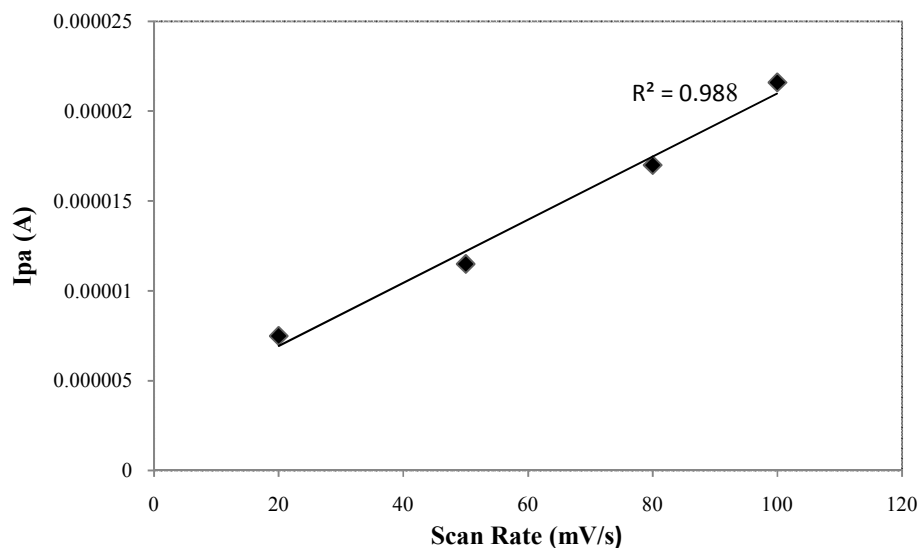


شکل (۴-۲۳) منحنی تغییرات I_{pa} در برابر سرعت روبش در الکتروولیت فاقد مونومر برای فیلم تهیه شده به روش جریان ثابت بر سطح MWCNT/GC

نتایج نشان می‌دهند پلیمر تهیه شده در حضور نانولوله‌ی کربنی به روش پتانسیل ثابت دارای فعالیت الکتروشیمیایی بیشتری نسبت به غیاب این ماده می‌باشد. این موضوع در شکل (۴-۲۴) و (۴-۲۵) نشان داده شده است. پلیمر تهیه شده در حضور نانولوله‌ی کربنی دارای جریان بیشتری نسبت به غیاب آن بوده است. میزان خطی بودن رابطه I_{pa} بر حسب سرعت اسکن برابر با 0.988 می‌باشد که از مقدار 0.98 در غیاب نانولوله‌ی کربنی بیشتر است.



شکل (۴-۲۴) ولتاموگرام تهیه شده از محلول بدون مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت ($100, 80, 50, 20$) mV/s از فیلم تهیه شده به روش پتانسیل ثابت در محلول 9 میلی مولار 1 -آمینو- 9 و 10 -آنتراکینون و 0.15 مولار $LiClO_4$ در حلال استونیتریل بر سطح الکتروود MWCNT/GC



شکل (۴-۲۵) منحنی تغییرات I_{pa} در برابر سرعت روبش در الکترولیت فاقد مونومر برای فیلم تهیه شده به روش جریان ثابت بر سطح MWCNT/GC

۴-۳- مقایسه رسانایی پلیمرهای پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) و پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-

آنتراکینون)/نانولوله‌ی کربنی با استفاده از تکنیک اسپکتروسکوپی امپدانس (IS)

یکی از متغیرهایی که در تکنیک اسپکتروسکوپی امپدانس می‌توان با تغییر دادن آن میزان رسانایی یک

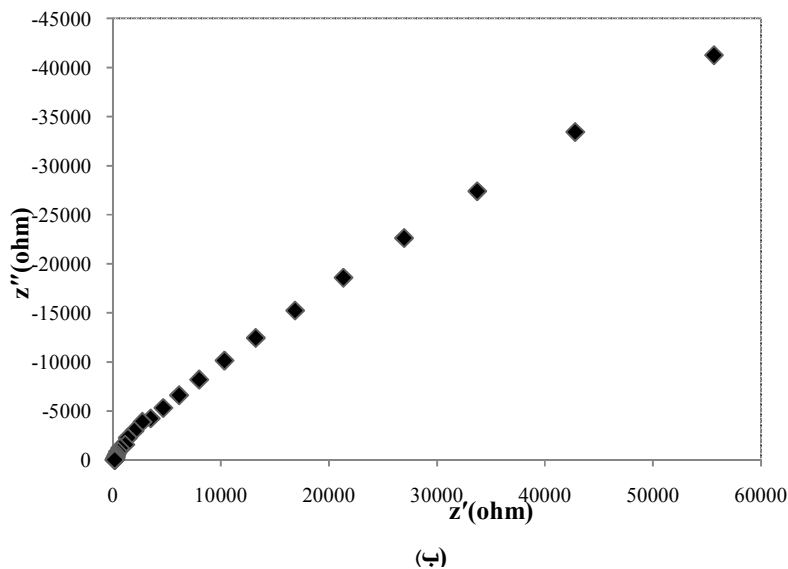
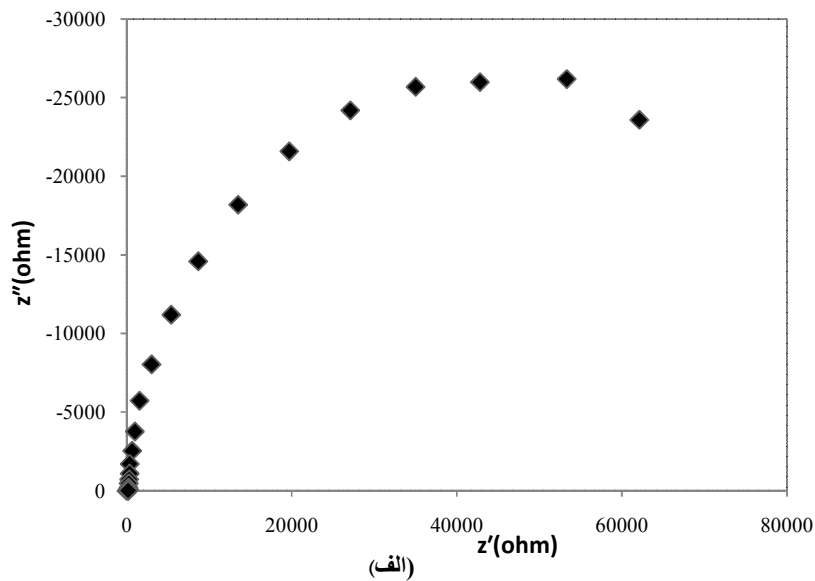
نمونه را در شرایط خاص تعیین کرد، پتانسیل DC است.

یک بار الکتروکربن شیشه‌ای را که در اثر سنتز پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) با روش ولتامتری

چرخه‌ای اصلاح شده و پس از آن الکتروکربن اصلاح شده با نانولوله‌ی کربنی را که پلیمر به روش ولتامتری

چرخه‌ای روی آن سنتز شده است را به همراه الکتروده‌های مرجع و کمکی در محلول $Fe(CN)_6^{3-}/Fe(CN)_6^{4-}$

قرار داده و منحنی نایکویست آنها رسم شد نتایج بدست آمده در شکل (۴-۲۶) نشان داده شده است.



شکل (۴-۲۶) نمودار نایکویست الف) پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) ب) پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون)/نانولوله‌ی کربنی تشکیل شده به روش ولتامتری چرخه‌ای

نمودارهای فوق در پتانسیل مدار باز در منطقه فرکانس‌های پایین یک خط صاف را نشان می‌دهند. قطر نیم دایره نشان دهنده مقاومت انتقال بار (R_{ct}) است و به خط صاف در فرکانس‌های پایین، امپدانس واربرگ گفته می‌شود. تفاوت واضحی بین قطرهای دو نیم دایره در فرکانس‌های بالا دیده می‌شود. قطر نیم دایره در نمودار (ب) که مربوط به پلیمر در حضور الکتروود اصلاح شده با نانولوله‌ی کربنی است، به طور چشم گیری از

قطر نیم دایره نمودار (الف) که مربوط به پلیمر بدون نانولوله‌ی کربنی است، کوچکتر است. مقاومت پلیمر در حضور نانولوله‌ی کربنی (1200Ω) کمتر از پلیمر در غیاب نانولوله‌ی کربنی (1300Ω) است، که نشان دهنده سهولت انتقال بار در منطقه الکتروود-الکتروولیت در حضور نانولوله‌ی کربنی است. نتایج بدست آمده از روش (IS)، نتایج حاصل از ولتامتری چرخه‌ای را که به صورت افزایش پیک آندی و جابجایی پتانسیل به سمت مقادیر مثبت‌تر است را تأیید می‌کند، که رسانایی و هدایت الکتریکی پلیمر در حضور نانولوله‌ی کربنی افزایش چشمگیری دارد.

۴-۴- مطالعه طیف سنجی مادون قرمز FT-IR فیلم پلیمری سنتز شده به روش ولتامتری چرخه‌ای
برای فهم بیشتر ساختار پلیمرهای سنتز شده به روش الکتروشیمیایی از طیف سنجی FT-IR نیز استفاده شد.

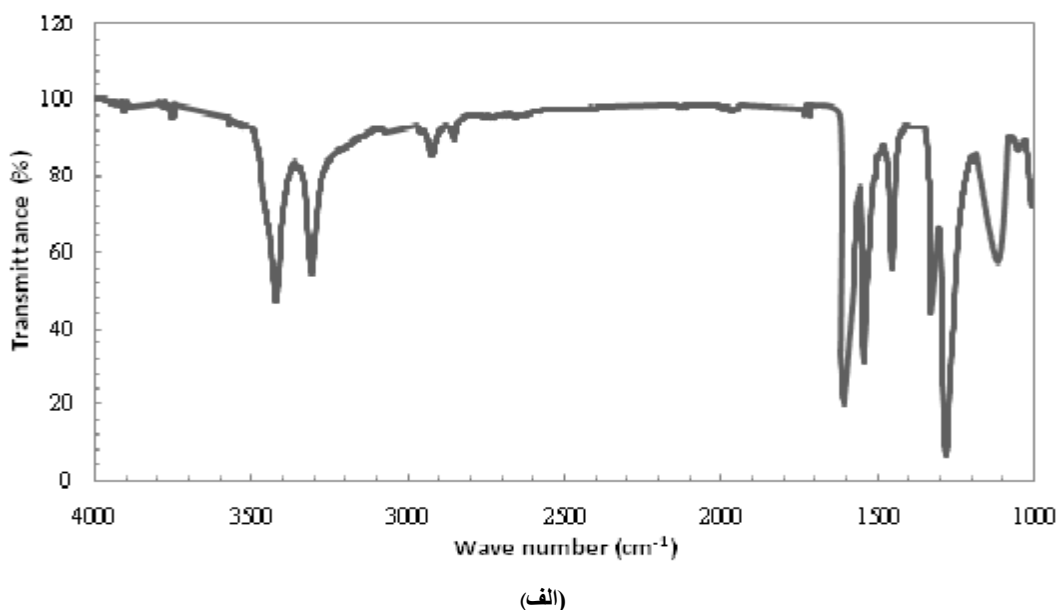
در شکل (۴-۲۷ الف) طیف FT-IR مونومر (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) مشاهده می‌شود. در این شکل دو پیک جذبی مربوط به ارتعاش کششی N-H گروه آمین در حدود $3300-3500 \text{ cm}^{-1}$ به وضوح دیده می‌شود. باند جذبی در 1630 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه N-H است. ارتعاش پیوندهای C-N در $1200-1350 \text{ cm}^{-1}$ قرار می‌گیرد که خواص آروماتیک آمین‌ها را تأیید می‌کند. پیک جذبی در 1612 cm^{-1} را می‌توان به ارتعاش کششی گروه کربونیل کینون نسبت داد که با ارتعاش کششی C=C در 1600 cm^{-1} با هم همپوشانی دارند.

در شکل (۴-۲۷ ب) طیف FT-IR پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) مشاهده می‌شود. در این شکل یک پیک جذبی پهن مربوط به ارتعاش کششی N-H گروه آمین در 3400 cm^{-1} قابل مشاهده است، این امر دلالت بر انجام الکتروپلیمریزاسیون از سمت گروه NH_2 دارد. باند ارتعاشی در 1630 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی گروه N-H است. ارتعاشات گروه C-N در محدوده $1200-1350 \text{ cm}^{-1}$ می‌باشد. رزونانس باعث کاهش عدد

موج گروه کربونیل کینون می‌شود در پلیمر کمتر رزونانس انجام شده و لذا عدد موجی را از 1612 cm^{-1} در مونومر به 1652 cm^{-1} در پلیمر افزایش می‌یابد.

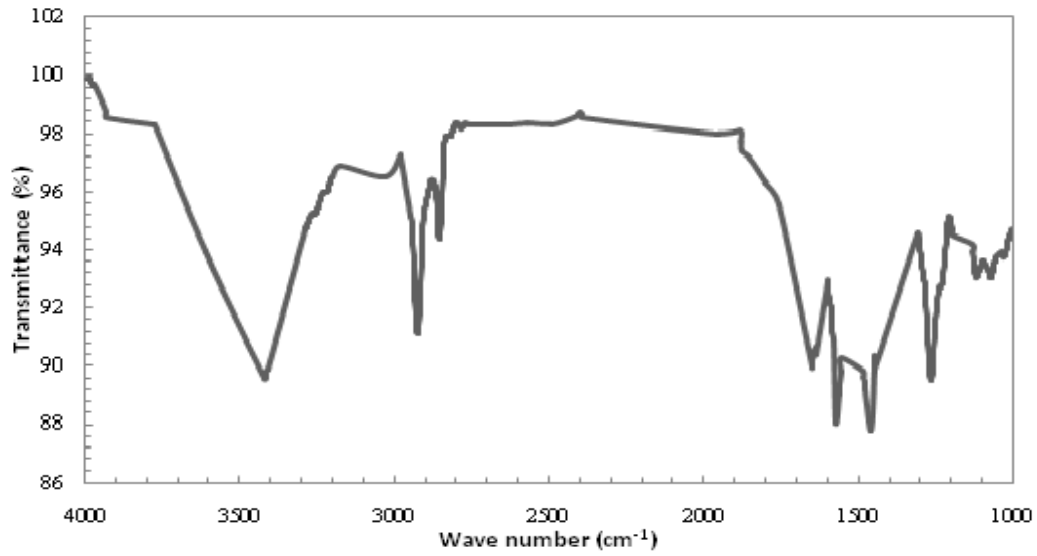
در شکل (۴-۲۷ پ) طیف FT-IR نانولوله‌ی کربنی مشاهده می‌شود.

در شکل (۴-۲۷ ت) طیف FT-IR پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) // نانولوله‌ی کربنی مشاهده می‌شود. الگوی طیف جذبی پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) // نانولوله‌ی کربنی مشابه پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) است، با این تفاوت که در مورد پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) // نانولوله‌ی کربنی نوارهای جذبی دارای شدت بیشتری در همان ناحیه‌های جذبی هستند. این نتایج نشان می‌دهد که نانولوله‌ی کربنی احتمالاً در بافت پلیمر نفوذ کرده است.

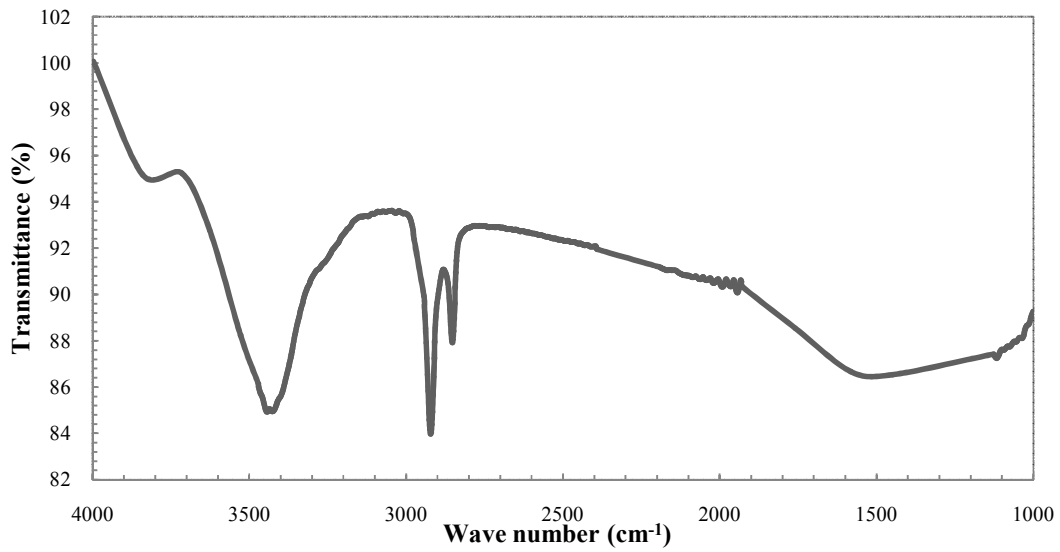


شکل (۴-۲۷) طیف FT-IR (الف) ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون (ب) پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) (پ) نانولوله‌ی کربنی (چند دیواره ت) پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) // نانولوله‌ی کربنی

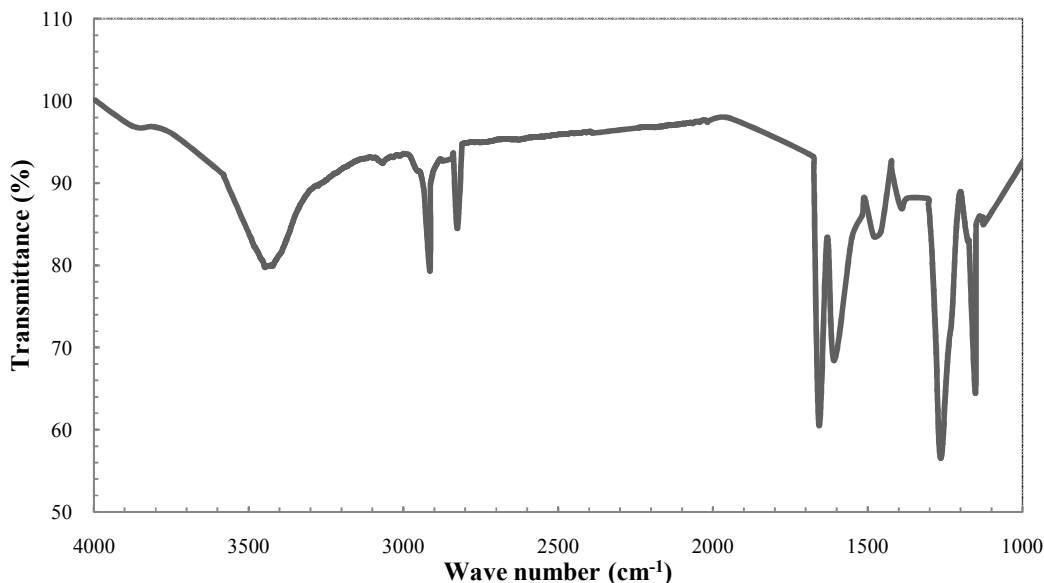
ادامه‌ی شکل (۴-۲۷)



(←)



(←)

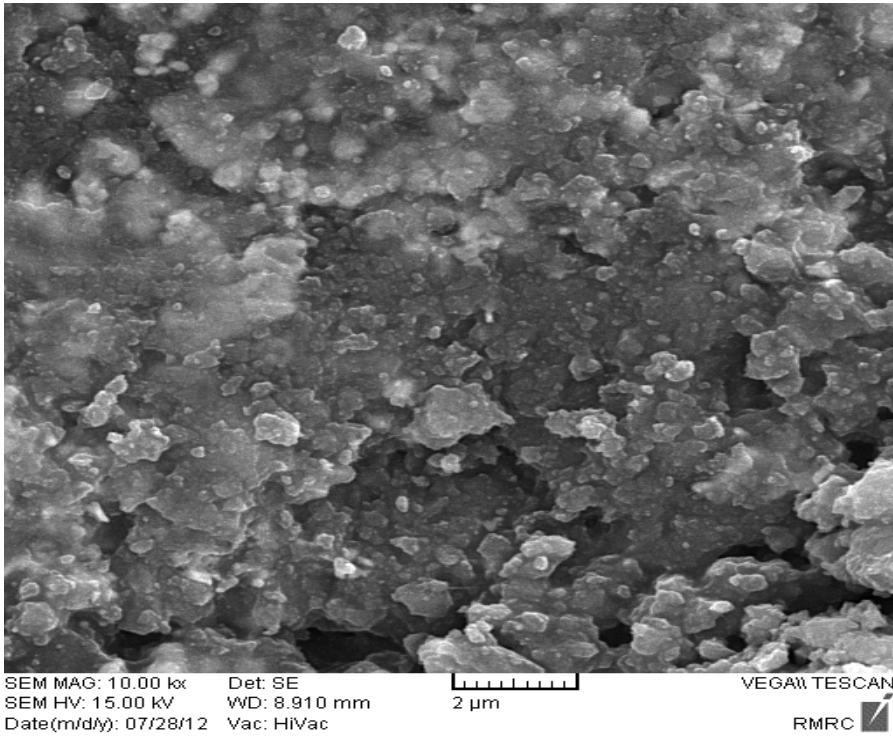


(ت)

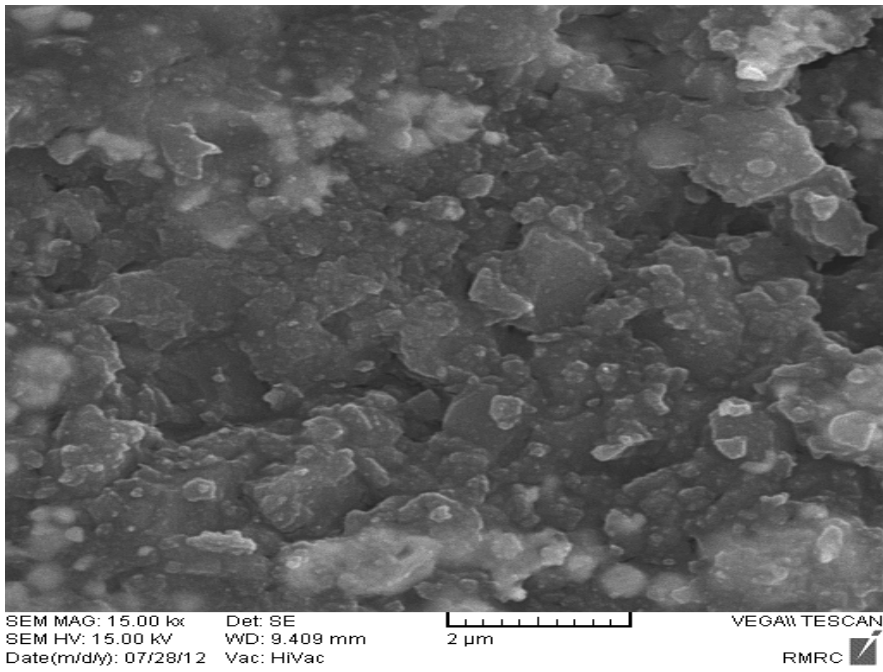
ادامه‌ی شکل (۴-۲۷)

۴-۵- شکل شناسی فیلم‌های پلیمری توسط تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی

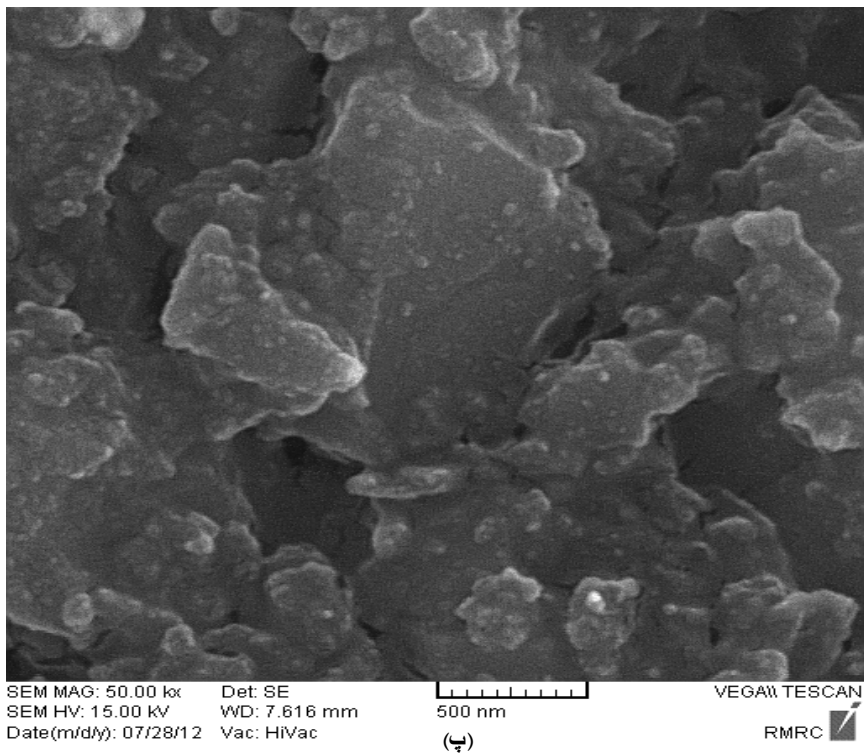
برای بررسی ریز ساختار پلیمرهای تهیه شده، ابتدا پلیمر پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) در حضور و غیاب نانولوله‌ی کربنی در محلول استونیتریل شامل ۹ میلی مولار ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون و ۰/۱۵ مولار الکترولیت LiClO_4 در محدوده پتانسیل $-۰/۵$ تا $+۱/۹$ ولت در سرعت روبش ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه در طی ۴۰ سیکل توسط دستگاه پتانسیواستات/گالوانواستات سنتزگردید. سپس تصاویر SEM فیلم‌های تهیه شده پس از پوشش دهی با طلا تهیه شد، که در شکل (۴-۲۸) و (۴-۲۹) تصاویر SEM به ترتیب در حضور و در غیاب نانولوله‌ی کربنی در بزرگنمایی‌های مختلف نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۴-۲۹) مشاهده می‌شود پلیمر تهیه شده در حضور نانولوله‌های کربنی دارای خلل و فرج بیشتری نسبت به پلیمر تهیه شده در غیاب نانولوله‌های کربنی شکل (۴-۲۸) می‌باشد که تبادل یون‌های دوپه کننده (ClO_4^-) به داخل پلیمر راحت‌تر می‌شود و مشاهده می‌شود که رشته‌های نانولوله‌ی کربنی به داخل حفره‌های خالی پلیمر نفوذ کرده است.



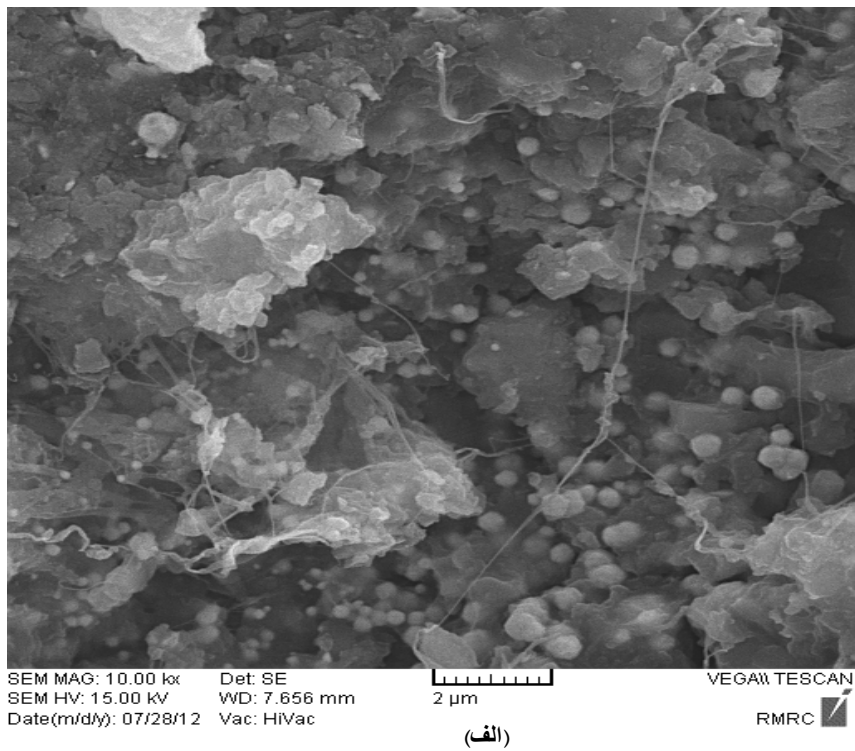
(الف)

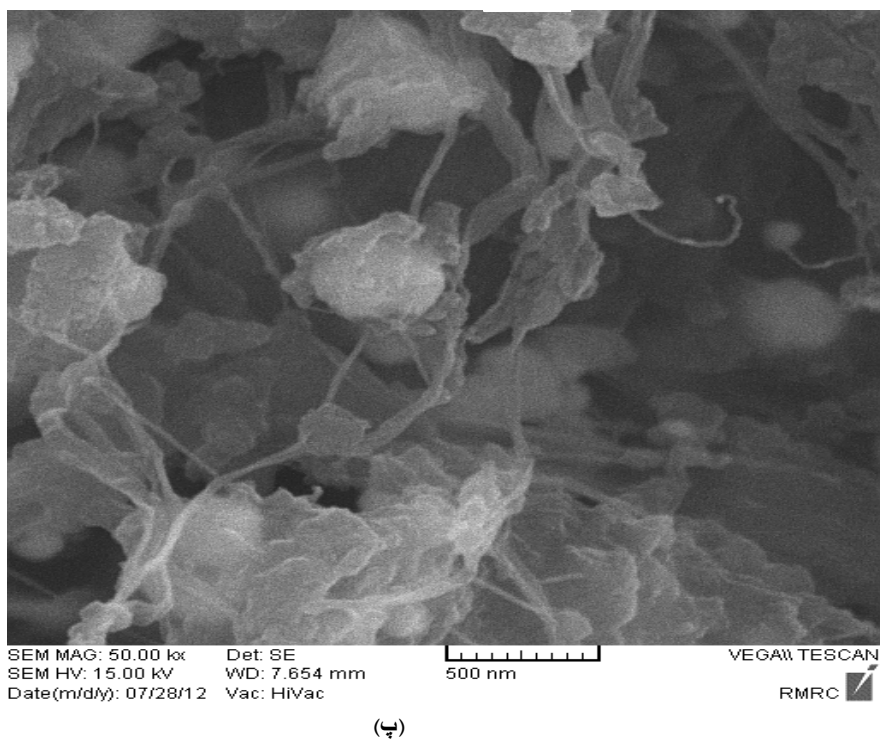
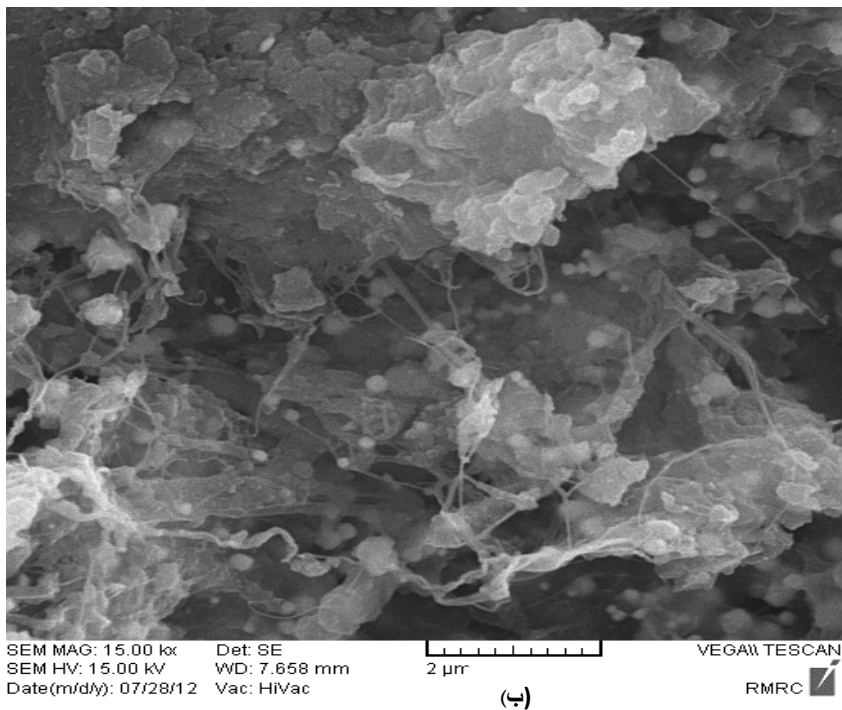


(ب)



شکل (۴-۲۸) تصاویر SEM فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در بزرگنمایی‌های الف) ۱۰۰۰۰ ب) ۱۵۰۰۰ پ) ۵۰۰۰۰





شکل (۴-۲۹) تصاویر SEM فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون)/نانولوله‌ی کربنی تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در بزرگنمایی‌های الف) ۱۰۰۰۰ (ب) ۱۵۰۰۰ (پ) ۵۰۰۰۰

۴-۶- جمع بندی نتایج

اولین قدم در تهیه الکتروشیمیایی فیلم پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) با خواص مورد نظر، طراحی سل الکتروشیمیایی با سیستم الکترودی مربوطه می‌باشد، نوع الکتروود کار بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون تأثیرگذار است که در این پژوهش سرعت الکتروپلیمریزاسیون بر سطح الکتروود کربن شیشه‌ای بالاتر از الکتروود طلا بوده و پلیمر حاصل بر سطح این الکتروود دارای فعالیت الکتروشیمیایی بهتری است. از آن جایی که فیلم‌هایی با ضخامت بالا کاهش فعالیت الکتروشیمیایی را به همراه دارند تعیین غلظت بهینه از ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون ضروری به نظر می‌رسد. حضور مقدار معینی از الکتروولیت برای رشد پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) و فرآیند اکسایش-کاهش آن ضروری می‌باشد به طوری که با افزایش غلظت الکتروولیت تا ۰/۱۵ مولار، سرعت رشد پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) افزایش می‌یابد و در غلظت‌های بالاتر از ۰/۱۵ مولار تغییری در رشد پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) مشاهده نشده است.

فرآیند الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون)، در حضور و غیاب نانولوله‌ی کربنی با روش‌های مختلف الکتروپلیمریزاسیون، ولتامتری چرخه‌ای، گالوانواستاتیک و پتانسیواستاتیک فعالیت متفاوتی را نشان می‌دهد. با مقایسه ولتاموگرام‌های تشکیل پلیمر، در می‌یابیم که پیک آندی با افزایش تعداد چرخه، افزایش می‌یابد. این امر ناشی از ورود گونه‌هایی با بار منفی از محلول الکتروولیت به داخل ماتریکس پلیمر جهت خنثی کردن بار مثبتی که در اثر اکسیداسیون پلیمر ایجاد می‌شود، است.

در بین روش‌های الکتروشیمیایی تهیه پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون)، روش ولتامتری چرخه‌ای برای تهیه فیلم همگن با فعالیت الکتروشیمیایی بالاتر، ارجح است. مکانیسم واکنش اکسایش-کاهش فیلم پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) تحت کنترل فرآیند جذب می‌باشد به طوری که منحنی تغییرات I_{pa} بر حسب سرعت روبش خطی است و میزان خطی بودن آن برای فیلم تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای بیشتر است.

پلیمر تشکیل شده در حضور نانولوله‌ی کربنی باعث افزایش رسانایی فیلم تولید شده می‌شود و تفاوت در جریان ردوکس به علت افزایش سطح قابل دسترس الکتروود در حضور نانولوله‌ی کربنی است. بر همکنش‌های موجود در بین پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) و نانولوله‌ی کربنی موجب تسهیل واکنش‌های انتقال الکترون است به همین دلیل سینتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی را طی فرآیندی به نام الکتروکاتالیز تسریع می‌کند.

علاوه بر این، بیشتر شدن رسانایی و هدایت الکتریکی پلیمر در حضور نانولوله‌ی کربنی توسط اسپکتروسکوپی امپدانس نیز تأیید شده است.

در مطالعات اسپکتروسکوپی FT-IR یک پیک جذبی پهن مربوط به ارتعاش کششی N-H گروه آمین در 3400 cm^{-1} می‌باشد، به این حقیقت اشاره می‌کند که الکتروپلیمریزاسیون از سمت NH_2 انجام شده است. پیک‌های مربوط به پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) / نانولوله‌ی کربنی با پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) تفاوت زیادی ندارد فقط پلیمر تشکیل شده در حضور نانولوله‌ی کربنی ارتعاشات قوی‌تری را نشان می‌دهد. بررسی خواص ساختاری و ریخت شناسی پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) در حضور و غیاب نانولوله‌ی کربنی توسط تکنیک میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد، که نفوذ نانولوله‌ی کربنی را در ساختار پلیمر تشکیل شده تأیید می‌کند.

۴-۷- پیشنهاد برای کارهای آینده

۱- مطالعه الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) در محیط آبی در حضور نانولوله‌ی کربنی و بررسی رفتار آن.

۲- مطالعه افزودن سایر نانو ذرات به آمیزه پلیمری و بررسی رفتار آن.

۳- الکتروپلیمریزاسیون همزمان ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون و دیگر مونومرها برای تشکیل کوپلیمر و بررسی خواص آن‌ها.

۴- مطالعه ریزساختار و توپولوژی سطح پلیمرهای تهیه شده با استفاده از AFM، XRD و ...

- [1] Kaner, R. B.; Mac Diarmid, A. G.; Electrically Conducting Plastics: Revising the History of Conjugated Organic Polymers, *Scientific American*, Feb. 1990.
- [2] D. Kumar, R. C. Sharma, Advances in conductive polymers, *Eur. Polym. J.* 34 (1998) 1053.
- [3] S. A. Chen, C. C. Tsai, Structure/properties of conjugated conductive polymers. 2. 3-Ether-substituted polythiophenes and poly(4-methylthiophenes), *Macromolecules*. 2 (1993) 2234.
- [4] T. Okada, T. Ogata, M. Ueda, Synthesis and Characterization of Regiocontrolled Poly(2,5-di-n-butoxy-1,4-phenylene) by Oxovanadium-Catalyzed Oxidative Coupling Polymerization, *Macromolecules*. 40 (1996) 3963.
- [5] Shirakawa, H.; Lois, E. J.; Mac Diarmid, A. J.; et al.; Electronically conducting polymers, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* 1984, 83.
- [6] Atlas, S. M.; Pearce, E. M.; Eirich, F. R.; Polymer Symposia. *J. Polymer. Sci*, 1993, 75, 53.
- [7] M. Gerard, A. Chaubey, B. D. Mallatra, Application of conducting polymers to biosensors, *Biosensors Bioelectrones*, 17 (2002) 345.
- [8] A. J. Downard, D. Pletcher, A study of the conditions for the electrodeposition of polythiophen in acetonitrile, *J. Electroanal. Chem*, 206, 147, (1986).
- [9] L. F. Warren, D. P. Anderson, Polypyrrole Films from Aqueous Electrolytes The Effect of Anions upon Order, *J. Electroanal. Soc.*, 134 (1987) 10.

- [10] E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, Spectroelectrochemical study of polypyrrole films, *J. Electroanal. Chem.*, 149 (1983) 101.
- [11] S. W. Feldberg, Reinterpretation of polypyrrole electrochemistry. Consideration of capacitive currents in redox switching of conducting polymers, *J. Am. Chem. Soc.*, 106 (1984) 4671.
- [12] Chandler, G. K.; Gunawarden, G. A.; Pletcher, D.; Electrochemical study of poly(vinyl chloride)/polypyrrole blends, *J. Electroanal. Chem.*, (1984), 177, 229.
- [13] Mard, M. D.; Investigation of open-circuit reactions of polymer films using the quartz crystal microbalance: reactions of polyvinylferrocene films, *J. Phys. Chem.* (1988), 92, 2049.
- [14] Tanaka, K.; Shichiri, T.; Wang, S.; Yamabe, T.; A study of the electropolymerization of thiophene, *Synth. Met.* (1988), 24, 203.
- [15] Bargon, J.; Mohmand, S.; An electrically conductive plastic composite derived from polypyrrole and poly(vinyl chloride), *IBM J. Res. Dev.* (1983), 27, 330.
- [16] Diaz, A. F.; Lacroix, J. C.; Effect of Solution Temperature on Electroactivity of Polypyrrole Using Cyclic Voltammetry Technique, *New J. Chem.* (1988), 12, 171.
- [17] Nigrey, P. J.; Macinnes, D. J.; et al.; Synthesis and properties of BEDSe-TTF, *J. Electrochim. Acta.* (1979), 88, 595.
- [18] Robert, J.; Diaz, A. F.; Jouchim, B.; Anodic Oxidation, Electrochromism, and Electrochemical Deactivation, *J. Electrochem. Soc.* (1984), 131, 1452.

[19] Kankare, J.; Lukkari, J.; A thermodynamic approach to the interpretation of anodic and cathodic doping of poly(3-methylthiophene), *Synth. Met.* (1991), 43, 2839.

[20] Green, M.; Kang, K. Electrochromic displays, *Displays* 166, October, (1988).

[21] Blackwood, D.; Josowicz, M.; Work function and spectroscopic studies of interactions between conducting polymers and organic vapors, *J. Phys. Chem.* (1991), 95, 493.

[22] Janata, Principles of Chemical Sensors , *J. Chem Rev.* (1990), 90, 691.

[23] انتشارات مرکز آمار ایران-۱۳۶۵

[24] Pejerls, R. E. Quntum Theory of Solids, *Clarendon. Oxford*, (1955).

[25] A. Montaner, M. Rolland, Entanglement-free fibrils of aligned polyacetylene films that produce single nanofibers, *Polymer*. 129 (1998).

[26] N. C. Bilingham, P. D. Calvert, Stability and degradation of some electrically conducting polymers, *Polymer. Degradation and stability*. 19 (1987).

[27] Plieth, W.; Bund, A.; Rammelt, U.; Neudeck, S.; The role of ion and solvent transport during the redox process of conducting polymers, *Electrochim. Acta.* (2006), 51, 2366.

[28] Careem, M. A.; Velmurugu, Y.; Skaarup, S.; West, K.; A voltammetry study on the diffusion of counter ions in polypyrrole films, *J. Power. Sourc.* (2006), 159, 210.

[29] M. Huber, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) 1073.

- [30] I.A. Balabin, J.N. Onuchic, Dynamically Controlled Protein Tunneling Paths in Photosynthetic Reaction Centers, *Science* 290 (2000) 114.
- [31] *European patent application*, Jouve, 18, rue saint-denis, 75001 paris, Ep 0 499-450 A1
- [32] A.H. Arevalo, H. Fernandez, J.J. Silber, L. Sereno, Mechanism of electropolymerization of 1-naphthylamine in aqueous acid media, *Electrochim. Acta* 35 (1990) 741.
- [33] N. Vettorazzi, J.J. Silber, L. Sereno, Anodic oxidation of 1-naphthylamine in acetonitrile, *J. Electroanal. Chem.* 125 (1981) 459.
- [34] G. Gauquis, J.L. Cros, M. Genies, Electrochemical synthesis and study of polydiphenylamine, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 9 (1971) 3765.
- [35] A. J. Downward, D. Pletcher, Solvent effect on the nucleation and growth mechanisms of poly(thiophene), *J. Electroanal Chem*, 206, 147, (1986).
- [36] V. Pamidi, J. Wang, Screen-Printable Sol–Gel Enzyme-Containing Carbon Inks, *Electroanalysis*, 8 (1996) 224.
- [37] B. Cahan, C. Chen, The Nature of the Passive Film on Iron, *J. Electrochem. Soc*, 129 (1982) 700.
- [38] R. W. Murray, The effect of redox site concentration on the rate of mediated oxidation of solution substrates by a redox copolymer film, *Electroanal. Chem.*, 13 (1983) 1.
- [39] A. Malinauskas, Electrocatalysis at conducting polymers, *Synthetic Metals.*, 107 (1999) 75.
- [40] G. Bidan, Ammonia sensors based on sensitive polyaniline films, *Sensors and Actuators B*, 6 (1996) 75.

- [41] S. Jurdike, G. P. Hicks, The Enzyme Electrode, *Nature.*, 214 (1976)986.
- [42] L. V. Protsailo, W. R. Fawcett, Studies of electron transfer through self-assembled monolayers using impedance spectroscopy, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 3490.
- [43] C. B. D. Chidsey, R. W. Murray, Electroactive polymers and macromolecular electronics, *Science.*, 231 (1986) 25.
- [44] T. Laaksonen, O. Pelliniemi, B. M. Quinn, Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Solar Cell Applications, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (2006) 14341.
- [45] Hickman JJ, Ofer D, Laibinis PE, Whitesides GM, Wrighton MS, Molecular self-assembly of 2-terminal, voltammetric microsensors with internal references. *Science* 252(2006):688–691.
- [46] C.M. Niu, E.K. Sichel, R. Hoch, D. Moy, H. Tennent, High power electrochemical capacitors based on carbon nanotube electrodes, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 1480.
- [47] P. Teasdale, G. Wallace, Molecular recognition using conducting polymers: basis of an electrochemical sensing technology—Plenary lecture, *Analyst*, 118 (1993) 329.
- [48] J. Marty, D. Garcia, R. Rouillon, Trends, In situ characterization of conducting polymers by measuring dynamic contact angles with Wilhelmy's plate technique, *Anal. Chem.*, 14 (1995) 329.
- [49] J. S. Yu, S. Kang, S. B. Yoon, G. Chai, Fabrication of ordered uniform porous carbon networks and their application to a catalyst Supporter, *J. Am. Chem. Soc.*, 124 (2002) 9382.
- [50] M. E. G. Lyons, *Glucose oxidation at ruthenium dioxide based electrodes*, *Analyst*, 119 (1994) 805.

[51] J. F. Price, R. P. Balwin, Preconcentration and determination of ferrocenecarboxaldehyde at a chemically modified platinum electrode, *Anal. Chem.*, 52 (1980) 1940.

[52] I. Krull, D. Nikol elis, J. Brennan, R. Brown, M. Thompson, V. Ghaemmaghami, K. Kallury, Preconcentration and determination of lead (II) at crown ether and cryptand containing chemically modified electrodes, *Anal Proceed*, 26 (1991) 370.

[53] Downward, A. J.; Pletcher, D.; A quartz microbalance study of the electrosynthesis of polypyrrole, *J. Electroanal. Chem.* (1986), 206, 147.

[54] A. N. K. Lau, I. I. Miller, Electrochemical behavior of a dopamine polymer. Dopamine release as a primitive analog of a synapse, *J. Am. Chem. Soc.*, 105 (1983) 5271.

[55] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature* (1991);354:56e8.

[56] فتح اله کریم زاده، احسان قاسمعلی، سامان سالمی زاده (۱۳۶۳) "نانو مواد" چاپ اول، انتشارات جهاد دانشگاهی واحد صنعتی اصفهان

[57] Gou J, Minaie B, Wang B, Liang ZY, Zhang C. Mechanical and electrical properties of polycarbonate nanotube buckypaper composite sheets, *Comput Mater Sci* (2004); 31:225e36.

[58] Gou J, Liang ZY, Zhang C, Wang B. Compos B, Computational analysis of effect of single-walled carbon nanotube rope on molecular interaction and load transfer of nanocomposites, (2005);36:524e33.

[59] L.S. Schadler, S.C. Giannaris, P.M. Ajayan, Load transfer in carbon nanotube epoxy composites, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3842–3844.

[60] D. Qian, E.C. Dickey, R. Andrews, T. Rantell, Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2868–2870.

- [61] Bard. A. J. *Electrochemical Methods, Jhon Wiley & Sons Inc* (1980).
- [62] آر. گریف، آر پیتر، آل. ام. پتر و دی، "روش‌های دستگاهی در الکتروشیمی"، گروه الکتروشیمی دانشگاه ساوتمتن، موسوی. م. ف. گلابی. م، (۱۳۷۶) چاپ اول
- [63] I. Shain, R. S. Nicholson, Theory of stationary electrode polarography. Single scan and cyclic methods applied to reversible, irreversible, and kinetic systems, *Anal. Chem.* 36 (1964) 707.
- [64] G. A. Mabbott, An introduction to cyclic voltammetry, *J. Chem. Educe.* 60 (9183) 697.
- [65] R. H. Wopschall, I. Shain, Effects of adsorption of electroactive species in stationary electrode polarography, *Anal. Chem.* 39 (1967) 1514.
- [66] W.Jost, Angew. Fundamental aspects of diffusion processes, *Chem., Intl. Ed. Engl.*,3 (1964) 713.
- [67] A. J. Bard, *Electrochemical Methods, John Wily and Sons*, New York, chap.1 (1980).
- [68] Crawford, L. V., and P. H. Black, The nucleic acid of simian virus, *Virology*, 24, (1964) 388.
- [69] Ghuysen, J. M., D. J. Tipper, and J. L. Strominger, Abstracts, *Sixth International Congress of Biochemistry*, New York (1964), p. 508.
- [70] T. Ikaryama, W. R. Heinemann, *Anal. Chem.*, 58 (1986) 1803.
- [71] A. J. Bard, *Integrated Chemical Systems: A Chemical Approach to Nanotechnology, Integrated Chemical Systems*, Wiley, New York, (1994).
- [72] R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry*, Second ed., Ellis Horword limited, (1990), chap. 1.

[73] A. Sevick, Collection Czel. Two algorithms for computing the Randles-Sevcik function from electrochemistry, *Chem. Commun.* 13 (1948) 349.

[74] Rieger, P. H.; Electrochemistry Prentice-Hall, *Electrochemistry*, Prentice-Englewood Cliffs, NJ (1987).

[75] م. موسوی کوزه‌کنان. "روش‌های دستگاهی در الکتروشیمی" (۱۳۷۶)، انتشارات دانشگاه تربیت مدرس.

[76] ج. ونگ، م. گلابی، م. مجیدی. (۱۳۸۰)، "الکتروشیمی تجزیه‌ای"، ویرایش دوم، انتشارات دانشگاه تبریز.

[77] P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Cyclic voltammetry, *J. Chem. Educ.* 60, 702, (1983).

[78] L. R. Faulkner in "*Physical Methods in Modern Chemical Analysis*," Vol. 3, T. Kuwana, Ed., Academic, New York, (1983), pp. 137-248.

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

[80] S. M. Park, J. S. Yoo, Schottky nanocontacts on ZnO nanorod arrays, *Anal. Chem.* 78 (2003) 455A.

[81] T. L. Floyd, Basic electrical and electronics engineering, *Principles of Electric Circuits*, Macmillan INC, (1989).

[82] W. J. Mc carter, Flavor decomposition of the polarized quark distributions in the nucleon from inclusive and semi-inclusive deep-inelastic scattering, *Technical Report 29*, (1999).

[83] H. Liu, F. Fan, C. Lin. A. J. Bard, J. Scanning electrochemical and tunneling ultramicroelectrode microscope for high-resolution examination of electrode surfaces in solution, *Am. Chem. Soc.* 108 (1986).

[84] R. Engstrom, C. Pharr, Scanning electrochemical microscopy, *Anal. Chem.* 61 (1989) 1099 A.

[85] M. Arca, A. J. Bard, B. Horrocks, T. Richards, B. Treichel, Advances in scanning electrochemical microscopy. Plenary lecture, *Analyst.* 119 (1994).

[86] F. Fan, J. Kwarck, A. J. Bard, Single molecule electrochemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 9669.

[87] ع. مرادی مقامی، (۱۳۸۹) رساله‌ی کارشناسی ارشد، الکتروپلیمریزاسیون فیلم‌های پلی (۳، ۴-اتیلین دی اکسی تیوفن) روی الکتروود کربن شیشه‌ای و مطالعه تأثیر انتقال یونها بر روی ویژگی‌های الکتروشیمیایی، مورفولوژی و ساختاری پلیمر در طی فرآیند ردوکس، دانشکده شیمی، دانشگاه مازندران.

[88] P. T. Kissinger in *laboratory techniques in Electroanalytical chemistry*, P. T. Kissinger, W. R. Heineman, Eds., Marcel Dekker (1984).

[89] C. Barbero, J.J. Silber, L. Sereno, Formation of a novel electroactive film by electropolymerization of *ortho*-aminophenol: Study of its chemical structure and formation mechanism, *J. Electroanal. Chem.* 263 (1989) 333.

[90] N. Pekmez, K. Pekmez, A. Yildiz, The electro-oxidation of *p*-aminodiphenylamine in acetonitrile, *J. Electroanal. Chem.* 348 (1993) 389.

[91] Y.C. Tsai, M.F. Suarez, R.G. Compton, S. Ito, N. Ono, *J. Electroanal. Chem.* 477 (1999) 25.

[92] A.R. Hillman, E.F. Mallen, Electrochemistry of Electronically Conducting Polymer Films, *J. Electroanal. Chem.* 220 (1987) 351.

[93] A.S. Kumar, S. Sornambikai, L. Deepika, J.-M. Zen, Highly selective immobilization of amoxicillin antibiotic on carbon nanotube modified

electrodes and its antibacterial activity, *J. Mater. Chem.* 20 (2010) 10152–
0158.

Abstract:

In the present work we studied the electropolymerization of 1-amino-9,10-anthraquinone (AAQ) in the presence and absence of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). Modified glassy carbon electrode (GCE) used as a working electrode. The experiments were carried out by cyclic voltammetry method, potentiostatic and galvanostatic methods. The electrochemical behaviours of the poly (1-amino-9,10-anthraquinone) films investigated by cyclic voltammetry (CV) technique in 0.1 M LiClO₄/Acetonitrile solution. The anodic peak currents for the polymer prepared by cyclic voltammetry method were shown a significantly increasing than the potentiostatic and galvanostatic methods. Besides, PAAQ/MWCNT film showed more anodic peak currents be due to more active sites on MWCNT and larger surface area of MWCNT. The cyclic voltammograms of PAAQ/MWCNT recorded at different scan rates revealed the anodic peak currents increase with increasing of scan rate and the redox process is surface controlled. The polymers were characterised by CV, scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The results obtained from CV and SEM revealed that the MWCNT diffused within the polymers structure. EIS results also confirm the CV results.

Keywords: Electropolymerization, 1-amino-9,10-anthraquinone, cyclic voltammetry, polymer film, multi-walled carbon nanotubes



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemistry

Electrochemical synthesis of poly(1-amino-9,10-anthraquinone)-MWCNT nanocomposite and investigation of their properties

Mahsa Meftah Niaki

Supervisors:

Dr. H. Nikoofard

Dr. A. Omrani

Advisor:

Dr. A. Rostami

September 2012