



دانشکده فیزیک گرایش: **حالت جامد** عنوان: سنتز و مشخصهیابی حسگرهای گازی پلیمری بر پایه پلیآنیلین



اساتید راهنما: دکتر محمد باقر رحمانی دکتر فاطمه مصدر الامور استاد مشاور: دکتر سعید حسامی پیله رود

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

بهمن ۱۳۹۳

تقديم ما تام وجود

به مدر عونیز م: **

اوکه بی دیغ کوشید مادانش بویم

به مادر مهربانم:

که فروغ محبت شورانگیروامد بخش است

وبه دو تواهروبرادر کلم

که بادلکرمی ایشان مرایاری کردند.

ساس بی کران خداوند متعال که مرافر صت اندیشدن داد.

برخودلازم مىدانم ازاساتيد كرانقدرم جناب آقاى دكتر محد باقرر حانى وسركار خانم دكتر فاطمه مصدرالامور وجناب آقاى دكتر سعيد سمامى پيله رود که مراراههایی کردند کال تشکر و قدر دانی را داشته بشم.

از تامی دوستان و بحکلاسی پی کرامیم در آزمایشگاه که بخطاتی سربتار از صفا وصمیمیت را در کنار خود برایم به یادگار کذاشتند و همیشه اینجانب را مورد لطف و محبت خود قرار داده و به من درس صداقت و مهرورزی آ موختند بسیار سپاسکزار می باشم.

تعهد نامه

اینجانب **اعظم زشکی** دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه تحت عنوان سنتز و مشخصهیابی حسگرهای گازی پلیمری بر پایه پلیآنیلین تحت راهنمائی جناب آقای دکتر محمد باقر رحمانی و سرکار خانم دکتر فاطمه مصدر الامور 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 شاهرود » و یا
 « University of Shahrood » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایح 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.

تاريخ: ١٣٩٣/١١/٢٧

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 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.

سطح زندگی انسانها نسبت به دهههای گذشته به علت انقلاب صنعتی رشـد کـرده اسـت. ایـن صنعتی شدن جنبههای منفی نیز دارد و آن نشر گازهایی است که محیط زیست را آلوده میکنند و سلامتی عموم را به خطر می اندازند. برای اندازه گیری میزان این آلودگیها نیازمند حسگرهای گازی هستیم که برای گازهای مختلف از مواد حسگری مختلفی تهیه میشود. در ایـن تحقیـق ابتـدا حسـگر گازی بر پایه نانو الیافهای پلیآنیلین به روش پلیمریزاسیون شیمیایی و سپس ترکیب نانو الیاف پلے-آنیلین با اکسید روی به همان روش در حضور پودر اکسید روی ساخته شد. پس از خالص سازی پلی-آنیلین و ترکیب پلیآنیلین/ ZnO در آب حل شد و روی زیر لایههای شیشـهای کـه الکترودهـای طـلا روی آنها لایه نشانی شده بود، به روش اسپین لایه نشانی شد. خواص ساختاری، اپتیکی و ریخت شناسی با استفاده از اندازه گیریهای طیف سنجی UV-Vis، طیف سنجی مادون قرمز (FT-IR)، آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی اثر میدانی (FE-SEM) مـورد بررسـی قـرار گرفتند. تصاویر FE-SEM شکل گیری نانو الیاف پلی آنیلین را نشان دادند. پاسخ نمونههای تهیه شده نسبت به گاز آمونیاک، اتانول و استون در دمای اتاق به روش مقاومت سنجی مورد بررسی قرار گرفت. حسگرهای گازی ساخته شده حساسیت خوبی نسبت به گاز آمونیاک نشان دادند (در حدود ۱۵۰٪) اما پاسخ آنها نسبت به دو گاز اتانول و استون قابل چشم پوشی بود که بیانگر گزینندگی بـالا بـه NH₃ در مخلوط سه گاز فوق الذکر می باشد. به منظور افزایش حساسیت نمونهها، لایه ناز کی (در حدود nm ۱۰) از طلا (Au) و نیکل (Ni) به عنوان کاتالیزور به روش تبخیر حرارتی در خاد روی PANI و ترکیب PANI/ZnO لایه نشانی شد. مشاهده شد که حساسیت حسگرهایی که با طلا لایه نشانی شده است، برای پلیآنیلین تا حدود ۳ برابر و حسگر کامپوزیت پلیآنیلین با اکسید روی تـا حـدود ۲ برابـر افزايش يافت.

كلمات كليدى: حسكر گازى، پلىآنيلين، كامپوزيت نانو الياف پلىآنيلين با اكسيد روى، كاتاليزور.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه:

A. Zoshki, M.B. Rahmani, F.Masdarolomoor, S.Hessami Pilehrood, (2014) " Room Temperature Gas Sensing Properties of Polyaniline/ZnO Nanocomposite ", proceedings of 5th International congress on Nanoscience & Nanotechnology (ICNN5), 22-24 October, Tehran, Iran.

فهرست مطالب

صفحه

عنوان

فسل اول: پلی مرد و کاربرد آنها

٢	۱–۱ مقدمه
۲.	۲-۱ طبقه بندی پلیمرها
٣	۱-۳ واکنشهای پلیمر شدن
٣	۱-۳-۱ پلیمر شدن مرحلهای (تراکمی)
۴.	۱-۳-۲ پلیمر شدن زنجیرهای (افزایشی)
۴	۱-۴ خواص الکتریکی پلی مرها
۵	۱-۵ جذب کنندههای پلیمری و ساختار متخلخل پلیمرها
۷	۱-۶ پلی مرهای رسانا
٨	۱-۷ ویژگیهای ساختاری و مفهوم آلایش
۱	۰ –۸ پلی آنیلین
۱	۱–۹ کاربردهای پلی مر رسانا
١	۱-۹-۱ قطعات الكترونيكي۴
۱	۱–۹–۲ حسگرها ۵
١	٩-٩-٣ قطعات الكتروكروميك
۱;	١٠جمع بندى

فسل دوم: حسکر ہی کاری اکسید فلزی و پلی مری

۱۸	١-٢ مقدمه
۱۸	۲-۲ دسته بندی حسگرهای گازی
۱۹	۲-۲- ۱حسگرهای گازی حالت جامد
۲۱	۲-۲-۲ سیستمهای طیف سنجی
۲۱	۲-۳ ویژگیهای مهم حسگرهای گاز
٢٣	۲-۴ تفاوت حسگرهای گازی اکسید فلزی با حسگرهای گازی
74	۲-۵ حسگر گازی بر پایه ترکیب اکسیدهای فلزی با پلیآنیلین
٢۵	۲-۶ جمع بندی

فسل موم: مرور مقالات در زمینه کاربرد مسکری پلی آنیلین

۲۸	مقدمه	۳-۳
۲۸	کارهای انجام شده در زمینه پلیآنیلین	۲-۳
۳۵	مرور کلی بر کارهای انجام شده در زمینه کامپوزیت پلیآنیلین با اکسیدهای فلزی	۳-۳
٣٩	کارهای انجام شده در زمینه کامپوزیت پلیآنیلین با اکسید روی	۴-۳
49	جمع بندی	۵-۳

فصل چارم: معرفی سیتم بهی مشحضه یابی

۴۸	مقدمه	1-4
۴۸	دستگاه پراش پرتو ایکس	۲-۴
49	دستگاه جذب اتمی	۳-۴
۵۰	دستگاه تبخیر حرارتی در خلاء	4-4
۵۲	دستگاه حسگری گازی ساخته شده برای تست حسگری	۵-۴
۵٣	طيف سنجي مادون قرمز به روش FTIR	۶-۴
۵۳	ميكروسكوپ الكتروني روبشي گسيل ميداني	۴–۷

۵۵	۸-۴ طيف سنجي UV-Vis طيف سنجي
۵۶	۴-۹ دستگاه لایه نشانی چرخشی
٨۶	
ω/	، ۲۰۰۱ <i>جمع</i> بندی.

فس بنجم: ساخت نمونه اوبررسی نتایج مشحضه مایی و حسکری آن ا

۶٠	۵–۱ مقدمه
۶.	۵-۲ معرفی مواد شیمیایی، دستگاهها و سیستمهای مشخصه یابی
۶.	۵-۳ سنتز نانو ساختارهای پلیآنیلین
۶۲	۵-۴ سنتز كامپوزيت نانو الياف پلىآنيلين با اكسيد روى وى
٧٠	۵-۵ کاربرد نانو الیاف پلی آنیلین به عنوان حسگر گاز آمونیاک
۷١	۵-۶ بررسی پاسخ حسگر نانوالیاف پلیآنیلین به گاز آمونیاک
۷٣	۵-۷ مقایسه حساسیت حسگر PANI به گازهای آمونیاک، اتانول و استون
۷۴	۵-۸ کاربرد ترکیب نانو الیاف پلیآنیلین با اکسید روی به عنوان حسگر گاز آمونیاک
۲۹	۵-۹ لایه نشانی لایههای نازک طلا و نیکل بر روی نمونهها به عنوان کاتالیزور
۷٩	۵–۹–۱ بررسی خواص حسگری دو نمونه PZ2Au ،PAu نسبت به گاز آمونیاک
٧٩	۵-۹-۲ بررسی خواص حسگری دو نمونه PZ2Ni ،PNi نسبت به گاز آمونیاک
٨۵	۵-۱۰ خواص نوری نمونهها
۸۵ ۸۵	۵-۱۰ خواص نوری نمونهها
۸۵ ۸۵ ۸۶	۵-۱۰ خواص نوری نمونهها ۵-۱۰-۱ طیف جذبی پلیآنیلین ۵-۱۰-۱ طیف جذبی ترکیب نانو الیاف پلیآنیلین با اکسید روی
۸۵ ۸۵ ۸۶ ۸۷	۸-۱۰ خواص نوری نمونهها
۸۵ ۸۵ ۸۶ ۸۷	۵-۱۰ خواص نوری نمونهها
۸۵ ۸۵ ۸۶ ۸۷ ۸۸	۵-۱۰ خواص نوری نمونهها
۸۵ ۸۵ ۸۶ ۸۷ ۹۱	۵-۱۰ خواص نوری نمونهها

فهرست شل؛

عموان
شکل ۱-۱: ساختار مولکولی پلیمرهای رسانا [۴] ۹
شکل ۱-۲: شمایی از مناطق پلیمرهای رسانا [۵]
شكل ۱–۳: ساختار پلىآنيلين [۷]
شکل۱-۴: شمایی از ساختار شیمیایی حالتهای اکسایشی پلیآنیلین [۹]
شکل۲-۱: نمایی از یک دستگاه حسگر گازی همراه با فیلتر [۲۵]
شکل ۳-۱: تصاویر SEM نانو ساختارهای پلیآنیلین به دو روش: الف) پوشـش دهـی قطـرهای ب) -in situ [۲۶]
شکل۳-۲: حساسیت پلیآنیلین معمـولی و نـانو سـاختار پلـیآنیلـین انباشـت شـده بـا روش in-situ و پوشش دهی قطرهای در غلظتهای مختلف از آمونیاک [۲۶]
شــکل۳-۳: حساســیت نــانو ســاختارهـای PANI بــا ســه روش مختلــف پلیمریزاســیون و دو نسبت مولی اکسیدان به مونومر: (الف) ۱ = ۲ و (الف) ۲۵ = ۲۶]
شکل ۳-۴: حساسیت نانو ساختارهای پلیآنیلین (رسوب گذاری شده بـه روش in-situ) دوپـه شـده بـا HCl, CSA و I2 (روش پلیمریزاسیون OR و با نسبت I = 1) [۲۶]
شکل۳-۵: تصاویر SEM نانو ساختارهای PANI به روش in-situ با پلیمریزاسیون OD ،OR و OI بـ ه ترتیب: (الف، ب، ج) در ۱ = r و (د، و، ی) در ۵/ r = ۱[۲۶]
شکل۳-۶: طیف UV-Vis نانو ساختارهای پلیآنیلین (روش in-situ) تهیه شـده بـا روش پلیمریزاسـون OR با آلایشهای متفاوت [۲۶]
شکل۳-۷: مقاومت نانو الیاف پلی آنیلین به غلظتهای مختلف گاز NO2. الف) NO، ب) ۵۰ ppm، ج) ۱۰۰ ppm ، د) ۲۰۰ ppm [۲۷]

شکل ۳–۸: تغییر مقاومت حسگر بر پایه نـانو ترکیـب هیبریـد PANI-SnO ₂ بـه NH ₃ گـاز NH ₃ اعسا
۲۷] شکل۳–۹: نمودار پاسخ- بازگشت PANI/SnO ₂ بـه غلظـتهـای مختلـف اتـانول در: الـف) C° ۶۰ ب) ۹۰°C [۳۷]
شکل۳-۱۰: نمودار پاسخ - بازگشت PANI/SnO ₂ به غلظتهای مختلف استون در: الـف) ۴۰ [°] C و ب) ۹۰°C [۳۷]
شکل ۳–۱۱: تصویر SEM مواد ترکیبی PANI / SnO ₂ [۳۷] ۳۸
شکل ۳–۱۲: پاسخ دینامیکی ترکیب نانو الیاف پلیآنیلین با اکسید تنگستن بـر اسـاس XIO/64° YX LiNbO ₂ نسبت به H ₂ در دمای اتاق [۳۸]
شکل۳-۱۳: نمودار پاسخ و بازگشت ترکیب PANI/ZnO برای غلظتهای مختلف گاز اتـانول در دمـای ۹۰ °C [۳۹]
شکل۳-۱۴: پاسخ PANI/ZnO با درصدهای مختلـف PANI بـه ۰/۱ ٪ از گـازهـای اتـانول، متـانول و ستون در دمای C° ۹۰ [۳۹].
شکل۳–۱۵: (الف) نمودار پاسخ پلیآنیلین با اکسید روی ۳۰ درصد وزنـی از نـانودرات اکسـید روی بـه گازهای مختلف، (ب) نمودار پاسخ دینامیکی برای غلظتهای مختلف NH ₃ برای لایـه PANI/ZnO در دمای C° ۲۷ [۴۰].
شکل۳–۱۶: تصاویر FESEM: الـف) نـانو ذرات اکسـید روی، ب) پلـیآنیلـین بـدون اکسـید روی، ج) ۱۰ PANI/ZnO (٪، د) ۲۰ PANI/ZnO (٪، و) ۳۰ PANI/ZnO (٪ ، ه) ۴۳ ۴۰ ۴۰ ۴۰ [۴۰]
شـکل۳–۱۷: پاسـخ پلـیآنیلـین بـا اکسـید روی، الـف) بخـار آمونیـاک و ب) بخـار اسـید کلریـدریک [۴۱]
شــكل٣–١٨: مورفولــوژى ســطح نــانو اليــاف (الــف) پلــىآنيلــين و (ب) پلــىآنيلــين بــا اكســيد روى [۴۱].
شکل۴۹-۱: شمایی از پراش پرتوهای ایکس توسط یک بلور۴۹

شکل۴-۲: (الف) تصویری از XRD مدل Advance Bruker D8 در دانشگاه شاهرود، (ب) محـل قـرار
گرفتن نمونه
شکل۴-۳: نمایی از طیف سنجی جذب اتمی شـعلهای (AAS) (مـدل AAnalyst200 سـاخت شـرکت
PerkimEler) موجود در دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود
شکل۴-۴: دستگاه تبخیر حرارتی موجود در دانشگاه شاهرود۵۱
شکل۴–۵: (الف) سامانه حسگری دست ساز مورد استفاده جهت انجـام تسـتهـای حسـگری و (ب)
داخل محفظه حسگری
شکل۴-۶: (الف) شـمایی از دسـتگاه FTIR (مـدل Spectrum RX1 سـاخت شـرکت PerkinElmer)
موجــــود در دانشــــگاه آزاد واحــــد شــــاهرود و (ب) دســــتگاه پــــرس بـــــرای ســــاختن
قرص
شکل۴-۲: نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) به کـار رفتـه در بررسـی
مورفولوژی سطح نمونهها ۵۵
شــــکل ۴-۸: دســــتگاه طیـــف ســـنجی مـــدل (Shimadzu UV-Vis1800) در دانشـــگاه
شاهرود۵۶
شکل۴-۹: (الف) شمایی از دستگاه لایه نشانی چرخشـی (SPIN-COATER) مـدل S.C.S.86 و (ب)
پمپ روتاری دستگاه و (ج) محل قرار گیری نمونه ۵۷
شكل۵-۱: نمودار XRD مربوط به نانو الياف پلىآنيلين ۶۳
شكل۵-۲: تصاوير FE-SEM از نانو الياف پلىآنيلين ۶۳
شکل ۵-۳: نمودار XRD مربوط به ترکیب نانو الیاف پلیآنیلین با اکسید روی XRD مربوط به ترکیب نانو
شــكل۵-۴: تصــوير FE-SEM از ســطح نــانو اليــاف تركيــب پلــىآنيلــين بــا اكســيد روى نمونــه
۶۵PZ1
شــكل ۵-۵: تصـوير FE-SEM از سـطح نــانو اليــاف تركيــب پلــىآنيلــين بــا اكســيد روى نمونــه
۶۶PZ2

شــكل ۵-۶: تصـوير FE-SEM از سـطح نــانو اليــاف تركيــب پلــىآنيلــين بــا اكســيد روى نمونــه
۶۷PZ3
شکل۵-۷: پروتون زدایی پلیآنیلین توسط آمونیاک [۴۵]۷۱
شــکل ۵-۸: حساســیت حســگر PANI در دمــای اتــاق نســبت بــه غلظــتهــای مختلــف گــاز
آمونیاک
شکل ۵-۹: نمودار تغییر حساسیت حسگر PANI بر حسب غلظتهای مختلف گاز آمونیاک ۷۲
شکل۵-۱۰: حساسیت حسگر PANI به سه گاز استون، اتانول و آمونیاک بـرای غلظـت ۴۰۰ ppm
گاز ۷۳
شــكل۵-۱۱: حساسـيت حسـگر الـف) PZ1 (ZnO:An- 0.2:1) و ب) PZ2 (ZnO:An- 0.5:1) در
دمای اتاق نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک ۷۵
شـكل۵-۱۲: حساسـيت حسـگر الـف) PZ3 (ZnO:An-1:1 و ب) PZ4 (ZnO:An- 1.5:1) در
دمای اتاق نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک ۷۷
شکل۵-۱۳: حساسیت ترکیب نانو الیاف پلیآنیلین با درصدهای مختلف اکسید روی (۱: ۰/۲، ۱: ۵/۰،
۱:۱ و ۱: ۱/۵ بـه ترتيـب بـرای PZ3, PZ2, PZ1 و PZ4) برحسـب غلظـت گـاز آمونيـاک در دمـای
اتاق
شکل۵-۱۴: منحنی تغییرات حساسیت بـه صـورت تـابعی از غلظـتهـای مختلـف گـاز بـرای نمونـه
۸۱PAu
شکل۵-۱۵: منحنی تغییرات حساسیت به صورت تابعی از غلظتهای مختلف گاز برای نمونه
۸۱ PZ2Au
شکل۵–۱۶: منحنی تغییرات حساسیت به صورت تابعی از غلظتهای مختلف گاز برای الف) نمونیه
۸۲ PNi
شکا ۸ ۷۷. دید. انتخاب است میشد است از منابع از منطق است. از منطق است ا
سکل۵۲۰۰۱۱ منځنی تغییرات حساسیت به صورت تبنی از عست می مختنت تار برای موت. PZ2Ni

شکل۵–۱۸: حساسیت سـه نمونـه PANI ،PZ2Au ،PZ2 برحسـب غلظـت گـاز آمونیـاک در دمـای اتاق
شکل۵–۱۹: حساسیت سـه نمونـه PANI ،PZ2Ni ،PZ2 برحسـب غلظـت گـاز آمونیـاک در دمـای اتاق
شکل۵-۲۰: حساسیت سـه نمونـه PZ2Au ،PZ2Ni ،PZ2 برحسـب غلظـت گـاز آمونیـاک در دمـای اتاق
شکل۵-۲۱: الف) پلیآنیلین در حالت نمک امرالدین، ب) پلیآنیلین در حالت امرالدین بازی، ج) پلی- آنیلین بعد از بازگشت به حالت نمک امرالدین
شکل۵-۲۲: طیف جذبی لایه نازک پلی آنیلین و ترکیب آن با اکسید روی
شكل۵-۱۱: طيف جدبی ۲۰سيد روی ۸۷ شكل۵-۲۴: طيف مادون قرمز نانو الياف پلیآنيلين
شــكل ۵–۲۵: طيــف مــادون قرمــز نــانو اليــاف پلــىآنيلــين بــا اكســيد روى (نمونــه (-ZnO:An PZ2(0.5:1)

فهرست جدول

م م	عنوان
وش انباشت بر حساسیت (٪) و زمان پاسخ (دقیقه) پلیآنیلین برای ۹۲ ppm	جدول۳-۱: بررسی اثر ر
۳۰	از گاز NH ₃ [۲۶]
خ حسـگر نـانو اليـاف پلـىآنيلـين نسـبت بـه غلظـتهـاى مختلـف گـاز NO2	جدول ۳-۲: زمان پاسـِ
۳۴	[۲۷]
نمونههای ترکیب نانو الیاف پلیآنیلین با اکسید روی	جدول ۵-۱: نام گذاری

۷۱	جدول ۵-۲: خواص فیزیکی و شیمیایی آمونیاک
PANI نسـبت بــه غلظــتهـای مختلـف گـاز	جـدول۵-۳: زمـان پاسـخ و زمـان بازیـابی حسـگر
۳۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰۰	آمونیاک
ZnO:An- 0.2::) نسبت به غلظتهای مختلف	جدول۵-۴: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PZ1 (
۷۴	گاز آمونیاک
ZnO:An- 0.5:1) نسبت به غلظتهای مختلـف	جدول ۵–۵: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PZ2 (
۷۶	گاز آمونیاک
ZnO:An-1:1) نسبت به غلظتهای مختلف گـاز	جدول۵-۶: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PZ3 (
۷۶	آمونیاک
ZnO:An- 1.5:1) نسبت به غلظتهای مختلـف	جدول۵-۷: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PZ4 (
۷۸	گاز آمونیاک
سبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک ۸۰	جدول ۵-۸: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PAu ن
PZ2Au نسبت بـه غلظـتهـای مختلـف گـاز	جـدول۵-۹: زمـان پاسـخ و زمـان بازيـابی حسـگر
۸۰	آمونياک
سبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک ۸۲	جدول ۵-۱۰: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PNi ن
PZ2Ni نسبت بـه غلظـتهـای مختلـف گـاز	جـدول ۵–۱۱: زمـان پاسـخ و زمـان بازیـابی حسـگر
۸۲	آمونیاک

. فصل اول

يلى مرة وكاربرد آنها

۱-۱ مقدمه

واژه پلیمر، که از کلمات یونانی پلی^۱ به معنی بسیار و مر^۲ به معنی قسمت گرفته شده است، به موادی گفته میشود که از اتصال تعداد زیادی مولکول تشکیل شده است. واکنشی که طی آن اتصال این مولکولها به هم انجام میشود، واکنش پلیمر شدن نامیده میشود. وزن پلیمری یک پلیمر نقش مهمی در سنتز و کاربرد آن ایفا می کند. امروزه این مواد جزئی از زندگی ما شدهاند و در ساخت اشیاء مختلف، از وسایل زندگی و علمی به کار می مختلف، از وسایل زندگی و علمی به سه گروه تقسیم میشوند که عبارتنداز: پلیمرهای طبیعی، پلیمرهای روند. پلیمرها از لحاظ منبع به سه گروه تقسیم میشوند که عبارتنداز: پلیمرهای طبیعی، پلیمرهای اصلاح شده و مصنوعی. منابع طبیعی رزینها، حیوانات، گیاهان و مواد معدنی هستند. پلیمرهای طبیعی، پلیمرهای مصنوعی را میتوان از طریق واکنشهای پلیمریزاسیون بدست آورد. از مواد پلیمری میتوان در تهیه پلاستیکها، چسبها، رنگها، ظروف عایق و مواد پزشکی بهره گرفت [۱].

۲-۱ طبقه بندی پلیمرها

پلیمرها را براساس ساختارشان میتوان به پلیمرهای آلی، معدنی و آلی – فلزی (آلی نا همسان) تقسیم کرد، ولی به سختی میتوان این سه را به طور دقیق از هم جدا کرد چون ترکیبات زیادی وجود دارند که ساختمان آنها حد واسط بین این سه طبقه باشد. سادهترین پلیمر آلی پلیاتیلن است که از اتیلن (هیدروکربن سیر نشده) با استفاده از واکنشهای افزایشی به دست میآید. دو مولکول اتیلن با همدیگر ترکیب میشوند و تشکیل یک مولکول بوتن میدهند. ماده اولیه اتیلن را مونومر میگویند و بوتن بدست آمده یک دیمر است. اگر n مولکول مونومر با همدیگر ترکیب شوند تشکیل یک پلی مر میدهند. گروههای تکرار شونده را که هر یک از آنها باقیمانده یک مونومر هستند «واحدهای

¹Poly ² Meros

مونومری» می گویند. یک مولکول بزرگ مرکب از واحدهای تکراری را « ماکرومولکول » یا زنجیر پلی-مر میخوانند. تعداد واحدهای تکراری در زنجیر پلیمر را درجه پلیمر شدن مینامند، که ممکن است از چند واحد تا ۱۰۰۰۰– ۵۰۰۰ واحد یا بیشتر تغییر کند. پلیمرهایی را که درجه پلیمر شدن آنها بسیار زیاد است « پلیمرهای سنگین » و پلیمرهای با درجه پلیمر شدن پایین را « اولیگومر » می-گویند. ساختمان پلیمر معمولا به صورت یک واحد مونومر نشان داده می شود [۲].

۱-۳ واکنشهای پلیمر شدن

اولین تقسیم بندی واکنشهای پلیمری توسط کاروتز انجام شد وی این واکنشها را به دو دستهی پلیمر شدن افزایشی و پلیمر شدن تراکمی تقسیم کرد. مبنای این تقسیم بندی اساسا ترکیب و ساختار پلیمر بود. این تقسیم بندی براساس سازوکار واکنش پلیمر شدن اصلاح شده و به دو دستهی پلیمر شدن زنجیرهای و مرحلهای تقسیم شد [۱].

۱-۳-۱ پلیمر شدن مرحلهای (تراکمی)

در پلیمر شدن مرحلهای مونومرها با یکدیگر واکنش شیمیایی داده و پلیمرهای خطی را به وجود میآورند. پلیاسترها و پلی آمیدها از این دسته از پلیمرها میباشند. یک دسته از پلی آمیدها، آرامیدها (پلی آمیدهای آروماتیک) هستند. آرامیدها مانند نایلونها از یک دی کربوکسیلیک اسید و یک دی آمین تهیه میشوند، اما گروههای عاملی به حلقه بنزنی متصل است. همه ی واکنشهای تراکمی شامل، اتصال دو مولکول به یکدیگر و تشکیل یک پیوند جدید و بیشتر اوقات حذف یک

۱ - به جای پیوند دوگانه، مونومرها دارای گروه های عاملی(مانند الکل، آمین، یا گروه های کربوکسیلیک اسید) هستند. ۲- هر مونومر حداقل دارای دو جایگاه برای واکنش است، مونومرها معمولا دارای دو گروه عاملی برای تشکیل پلیمر خطی هستند.

۱-۳-۲ پلیمر شدن زنجیرهای (افزایشی)

در پلیمر شدن افزایشی، مونومرها به یکدیگر اضافه میشوند تا پلیمر تولید شود. در این نوع پلیمر شدن، ابتدا حد واسط فعال (رادیکال، کاتیون یا آنیون) با پیوند غیر اشباع مونومر وارد واکنش شده، سپس واکنش آغاز می گردد. سپس هر یک از این مراکز به واحدهای تکراری دیگر اضافه شده و رشد پلیمر ادامه مییابد. از نظر تئوری، درجه پلیمر شدن افزایشی میتواند نامحدود باشد، که در این صورت مولکلول زنجیرهای بسیار بلند از اتصال تعداد زیادی واحدهای تکراری به یگ دیگر شکل می-گیرد. هر چه تعداد مراکز فعال یا آغاز گرهای شکل گرفته بیشتر باشد، تعداد زنجیرها زیادتر و در نتیجه طول زنجیرهها کوچکتر میشود و به این دلیل است که خواص پلیمرها تغییر میکند[۱].

۱-۴ جذب کنندههای پلیمری و ساختار متخلخل پلیمرها

استفاده از پلیمرها به عنوان مواد جذب کننده در حال افزایش است، یعنی به عنوان موادی که یونها و مولکولهای اجسام مختلف را از محیط اطراف خود جذب مینمایند. فرآیندهای جذب نقش مهمی در برهم کنش بین انواع پلیمر با انواع معرفها و رنگها، در تراوایی گاز و بخار از مواد پلیمری و غیره دارند. بنابراین بررسی ویژگیهای پلیمرهای جذب کننده، شرایط تشکیل پلیمرهایی دارای ساختار متخلخل و روشهای تخمین آن، سازوکار جذب مایعات دارای وزن مولکولی پایین و بخارها به وسیله پلیمرها و رزینهای تبادل یونی ضروری است[۲].

جذب عبارت است از جذب عمقی (شیمیایی) جسمی به وسیله جسم دیگر، مانند جذب شدن مایع به وسیله مایع دیگر یا جذب گازها به وسیله مایعات. ولی در اکثر مواقع این واژه معمولا در مورد جذب عمقی مولکول های گازها، بخارها، مایعات، یا یون ها به وسیله جامدات به کار میرود، این فرآینـد ممکن است طبق دو سازوکار صورت گیرد:

۱ - یک جسم ممکن است مادهای را تنها به وسیله سطح داخلی یا خارجی خودش جذب نماید (سطح داخلی در جامدات متخلخل بسیار بزرگ است). یک چنین فرآیندی را جذب سطحی می گویند.
 جسم جذب کننده را جاذب سطحی^۱، در حالیکه جسم جذب شده را « جـذب سـطحی شـده»^۲ می گویند. این فرآیند به دو دسته تقسیم می شود: جذب سطحی فیزیکی که جسم جذب سطحی شده به وسیله نیروهای واندروالسی با جسم جاذب سطحی برهم کنش می نماید، و جذب شیمیایی که واکـنش های شیمیایی بین آنها صورت می گیرد.

۲- مولکولهای جسم جذب شونده به درون جسم جامد یا به درون حوزه نیرویی که بین اتمها، یونها یا مولکولهای موجود در تمامی جسم وجود دارد نفوذ می کند. در این حالت دو فرآیند ممکن است انجام گیرد: گاز یا بخار ممکن است در جسم جامد حل گردد یا، با آن تشکیل یک ترکیب شیمیایی بدهد.

مفاهیم « تخلخل و منافذ» هنگامی مطرح می شوند که جاذب های معدنی جامد و کاتالیزورها مورد بررسی قرار گیرند. طبق تعریف دابینین^۳، منافذ عبار تند از « فضاهای خالی در جامدات». تخلخل از خواص جامدات است و به ساختار آن ها مربوط می شود و به صورت فضاهای خالی بین لایه ها، بلورها و دیگر عناصر ساختار یک جسم جامد وجود دارد.

۵–۱ خواص الکتریکی پلیمرها

استفاده از پلیمرها به عنوان « دیالکتریک» در مهندسی دارای اهمیت زیادی است. انتخاب

¹ Adsorbent

² Adsorbate

³ Dubinin

یک پلیمر دیالکتریک در هر حالت به خواص دیالکتریک و دیگر خواص فیزیکی آن در گستره وسیعی از دما و فرکانس میدان الکتریکی بستگی دارد. به هر حال خواص دیالکتریکی پلیمرها تنها به منظور استفاده در مهندسی آزمایش نمیشوند بلکه بررسی خواص دیالکتریکی یکی از مناسبترین و حساسترین روشها برای مطالعه ساختار پلیمر است.

خواص الکتریکی اساسی دیالکتریکها عبارتند از: مقاومت ویژه حجمی، قدرت الکتریکی^۱، گذردهی و اتلاف دیالکتریک. مقاومت ویژه حجمی یا عکس آن، رسانندگی حجمی، به وجود بار الکتریکی آزاد (الکترونها یا یونها) و تحرکپذیری آنها بستگی دارد. یک دیالکتریک معمولاً دارای چندین بار الکتریکی آزاد است و بنابراین رسانندگی (رسانندگی دیالکتریک که به وسیله جریان الکتریکی در یک میدان الکتریکی ثابت تعیین میشود) آن پایین است (در حدود ^{1- ۱۰}۰۰ تا ^{۱۰}۰ ۱۰^{-۱۰}۰ تا ^{۱۰}۰۰

رسانندگی یک پلیمر به وجود یونهای آزاد که به طور شیمیایی با ماکرومولکولها ارتباط نداشته باشند بستگی دارد. زنجیر مولکولی در انتقال بار الکتریکی شرکت نمی کند. بنابراین رسانندگی پلیمرها به حضور ناخالصیها با وزن مولکولی اندک، که به عنوان منابع یونها عمل می کنند، بستگی زیادی دارد. تشکیل دهنده شیمیایی تنها اثر غیرمستقیمی بر تحرک پذیری یونها دارد.

دو نوع اتلاف دیالکتریکی برای تمام پلیمرها وجود دارد. اولین نوع اتلاف دیالکتریکی را اتلاف دو قطبی- قطعهای^۲ می گویند که همراه است با جهت گیری واحدهای قطبی ماکرومولکول در شرایطی که جنبش قطعهای^۳ ممکن باشد. دومین نوع اتلاف دیالکتریکی را اتلاف دوقطبی- گروهی^{¹ می گویند}

¹ Electric strength

² Dipole segmental

³ Segmental movement

⁴ Dipole- group

که به جهت گیری خود گروههای قطبی ارتباط دارد [۲].

۱-۶ پلیمرهای رسانا

با توجه به خواص الکتریکی، مواد را میتوان به چهار نوع تقسیم کرد: عایق، نیمرسانا، رسانا و ابر رسانا. به طور کلی مواد با رسانایی کمتر از S/cm ^{۷-}۱۰ به عنوان عایق، مواد با رسانایی بزرگتر از ۱۰^۳ S/cm به عنوان فلز محسوب میشوند و رسانایی یک نیمرسانا در محدوده ۱۰۰ S/cm بستگی به درجه دوپه شدن ^۱(آلایش یا ناخالصی) آن دارد.

پلیمرهای آلی معمولاً توسط باندهای σ و π توصیف میشوند. باندهای σ به دلیل تشکیل پیوندهای کووالانسی بین اتمهای کربن ثابت و بی حرکت هستند، از سوی دیگر، الکترونهای π در پلیمرهای مزدوج بر خلاف الکترونهای σ جایگزیده هستند. پلاستیکها پلیمرهای آلی معمولی می-باشند که مولکولهای آنها اشباع شده است و به عنوان عایق الکتریکی بسیار عالی استفاده میشوند.

در سال ۱۹۷۰– ۱۹۶۰ دانشمندان به موفقیت بزرگی یعنی پلیمرهای رسانا دست یافتند. الکترونها در پلی مر نیاز به حرکت آزادانه دارند و اینکه به اتم محدود نباشند. فرآیند اکسایش و کاهش اغلب با اضافه کردن یا خارج کردن الکترونها میباشد، که از طریق اکسایش، الکترون حذف و از طریق کاهش، الکترون به مواد وارد میشود. آلن.هیگر^۲ و همکارانش در سال ۱۹۷۷ به طور تصادفی کشف کردند که پلیمر π – مزدوج پلیاستیلن^۳ که به صورت عایق است را میتوان با آلایش توسط ید، رسانا کرد [۳]. این کشف باعث شد که مفهوم سنتی که پلیمرهای آلی را به عنوان عایق در نظر می گرفتند از بین رود، به طوری که پلیمرهای رسانا را نیز به عنوان فلزات مصنوعی در نظر می گیرند.

¹ Doping level

² Alan J. Heeger

³ polyacetylene

۲-۱ ویژگیهای ساختاری و مفهوم آلایش

از زمان کشف پلیاستیلن رسانا، پلیمرهای π – مزدوج مانند پلی پیرول ((PPy)، پلی آنیلین^۲(PANI)، پلی تیوفن^۳(PTh)، پلی (p- فنیلن)^۹ (PP) پلی (p- فنیلن وینیلن)^۵ (PPV) و پلی-فوران^۹ (PF) به عنوان پلیمرهای رسانا گزارش شدند. که ساختار مولکولی آنها در شکل(۱-۱) آمده است [۳].

گاف نواری پلیمرهای مزدوج به طور معمول در محدوده ۱ تا ۳ eV تخمین زده شده که این مشاهدات با خواص الکتریکی عایقها یا نیمرساناها سازگار است. آلایش استفاده شده در پلیمرهای رسانا به طور قابل توجهی متفاوت از نیمرساناهای معدنی است. تفاوت آلایش در نیمرساناهای معدنی و پلیمرهای رسانا به شرح زیر است [۲]:

۱ – آلایش ذاتی در پلیمرهای رسانا فرآیند اکسایش (آلایش نوع p) یا کاهش (آلای ش نوع n)
 ۱ – آلایش ذاتی در پلیمرهای رساناهای معدنی. برای مثال واکنش آلایش نوع p و n برای پلیمر
 پلیاستیلن به صورت زیر است:

$$\left[CH\right]_{n} + 3x/2I_{2} \rightarrow \left[CH\right]_{n}^{x+} + xI_{3}^{-} \tag{1-1}$$

$$\left[CH\right]_{n} + xNa \rightarrow \left[CH\right]_{n}^{x-} + xNa^{+} \tag{(7-1)}$$

⁶ Polyfuran

¹ polypyrrole

² polyaniline

³ polythiophenes

⁴(poly) p -phenylene

⁵ (Poly) p-phenylenevinylene

۲- در مورد اکسایش پلیاستیلن، مولکولهای ید با جذب یک الکترون به I_3^- تبدیل می شوند و با این عمل پلیاستیلن دارای بار مثبت می شود که رادیکال کاتیون نامیده می شود. بنابراین پلی مرهای رسانا نه تنها شامل زنجیره π - مزدوج می باشند بلکه حاوی یونهایی با بار مخالف ناشی از آلایش هم هستند که وظیفه خنثی کردن بار رادیکال کاتیون را دارند، در صورتی که این حالت در نیمرساناهای معدنی مشاهده نمی شود.

۳- پلیمرهای عایق π- مزدوج میتوانند توسط آلایش به پلیمرهای رسانا تبدیل شوند و دوباره
 از طریق از دست دادن دوپنت به حالت عایق برگردند. این نشان میدهد که در پلیمرهای رسانا
 فرآیند دوپه شدن فرآیندی برگشت پذیر است در حالی که این فرآیند برای نیمرساناهای معدنی انجام
 پذیر نیست. در نتیجه، رسانایی پلیمرهای رسانا در دمای اتاق با تغییر درجه آلایش از گستره عایق تا
 فلز قابل تغییر است (شکل ۱-۲).

۴- درجه آلایش در نیمرساناهای معدنی خیلی پایین است در حالیکه در پلیمرهای رسانا می-تواند بالا باشد. بنابراین تراکم الکترون در پلیمرهای رسانا بیشتر از نیمرساناهای معدنی است، با این حال تراکم حاملهای بار پلیمرها از نیمرساناهای معدنی کمتر است که به دلیل نقص یا ضعف بلوری آن می باشد.



شکل ۱-۱: ساختار مولکولی پلیمرهای رسانا [۴].



شکل ۱-۲: شمایی از مناطق پلیمرهای رسانا [۵].

۱–۸ پلیآنیلین

پلی آنیلین تقریباً از صد سال پیش شناخته شده است. اما، برای اولین بار در سال ۱۹۸۵ مک-دیارمید^۱ و همکارانش کشف کردند که پلی آنیلین دارای خاصیت رسانایی الکتریکی است [۶]. علاوه بر خواص رسانایی الکتریکی، پلی آنیلین پایداری خوبی در برابر عوامل محیطی نظیر اکسیژن و آب نشان می دهد. از لحاظ گرمایی نیز پلی آنیلین ماده ای پایدار است به طوریک ه شکل باز امرالدین آن تا C^o ۲۰۰ پایدار است. پلی آنیلین از جمله پلی مرهای رسانای بی نظیری است که رسانایی الکتریکی آن با درجه اکسایش زنجیره آلی و پروتون دار شدن قابل کنترل است. همچنین، تغییر رنگ متفاوتی را با توجه به درجه اکسایش و PH محیط نشان می دهد. مک دیارمید و همکارانش همچنین متوج ه شدند که مونومر آنیلین در یک محلول آبی اسیدی (۱ مولار ICH) می تواند توسط آمونیوم پر سولفات

¹ MacDiarmid

اولین نمونه از پلیمرهای رسانای آلایش یافته با پروتون بود که اخیراً آلایش پروتون نامیده میشود. آلایش پروتون بدین معناست که شکل امرالدین بازی با یک اسید پروتونه آلاییده میشود و به شکل نمک امرالدین در میآید. مانند دیگر پلیمرهای رسانا پلیآنیلین به هر دو روش شیمیایی و الکترو-شیمیایی سنتز میشود. طرحی از پلیمریزاسیون شیمیایی آنیلین را میتوان به شکل زیر نمایش داد[7]:

Aniline + Dopant $\xrightarrow{Oxidant(0-25^{\circ}C)} PANI(ES) \xrightarrow{NH_4OH,NH_3} PANI(EB)$

به طور کلی اسیدهای معدنی مثل HCl، H2SO4، H2SO4 و HF و اسیدهای آلی مثل دودسیل بنزن سولفونیک اسید^۱ ، پاراتولوئن سولفونیک اسید^۲ و کامفور سولفونیک اسید^۳ به عنوان ناخالصی[†] برای پلیآنیلین استفاده میشوند [۷]. آمونیوم پرسولفات^۵ ، تترا بوتیل آمونیوم پر سولفات² ، هیدروژن پراکسید (H2O2)، بنزئول پراکسید^۷ ، فریککلرید^۸ (FeCl₃) و کلروآریک اسید^۴ (HAuCl₄) از جمله اکسندههایی هستند که برای پلیمریزاسیون پلیآنیلین استفاده میشوند. دمای واکنش، زمان پلیمریزاسیون و سرعت مخلوط شدن محلول نیز بر روی ساختار و خواص فیزیکی محصول نهایی پلی-

باتوجه به ساختار پلیآنیلین (شکل ۱–۳) مقدار y میتواند از ۱ برای حالت به طور کامل کاهش یافته تا صفر برای حالت به طور اکسید شده تغییر کند. پلیآنیلین میتواند به عنوان نمک یا باز در سه حالت اکسایشی (۱) لکوامرالدین ۲۰ که حالت کاملاً کاهش یافته است، (۲) امرالدین ۲ حالت نیمه

¹ DBSA

² PTSA

³ Camphor Sulfonic Acid

⁴ Dopant

⁵ APS

 $\frac{6}{7}$ (TBAP) persulfate tetrabutylammonium

⁷ benzoyl peroxide

⁸ ferric chloride

⁹ chloroauric acid

¹⁰ Leucoemeraldine

اکسید شده و (۳) پرنیگرآنیلین^۲ حالت کاملاً اکسید شده وجود داشته باشد (شکل ۱-۴) [۸]. پلی-آنیلین در حالتهای متفاوت اکسایشی دارای ویژگیها و رساناییهای الکتریکی متفاوت است. در بین این سه شکل امرالدین باز شکل رسانای پلیآنیلین است و پرنیگرآنیلین باز و لکوامرالدین باز نارسانا هستند. این سه فرم پلیآنیلین در اثر واکنش اکسایش و کاهش به همدیگر قابل تبدیل هستند [۷].

پلی آنیلین به روش های مختلفی سنتز می شود. در روش قدیمی و معصولی سنتز پلی آنیلین، اکسیدان و دوپنت به آرامی و در حین پلیمریزاسیون و در دمای پایین به یکدیگر اضافه می شوند. در لحظات اولیه رشد هسته های اولیه پلی آنیلین تشکیل می شود بعد از گذشت مدت زمانی به دلیل اینکه شرایط سنتز طوری است که افزایش اکسیدان به محلول مونومر به صورت آهسته انجام می گیرد، رشد ثانویه پلی آنیلین از هسته های اولیه منجر به ایجاد ذرات تجمع یافته و توده های پلی آنیلین می شود. بنابراین نانو الیاف را می توان با متوقف کردن این رشد ثانویه بدست آورد. اگر رشد ثانویه را متوقف کنیم بازده تولید پلی آنیلین پایین می آید. زیرا در آن لحظه فقط تعداد کمی از نانو الیاف تشکیل شده-اند [۹]. برای تشکیل نانوساختارهای پلی آنیلین با بازده مناسب می توان از روش های مختلف مثل روش مخلوط کردن سریع اکسیدان به مونومر با یک نسبت مناسب، پلیمریزاسون در سطح مشترک دو فاز غیر قابل امتزاج و اضافه کردن ساختار مستقیم مولکول ها مانند سورفکتانتها و پلی الکترولیت ها به حمام پلیمریزاسیون شیمیایی استفاده کرد [۱۰]. روش مخلوط کردن سریع ساده ترین روش برای



شكل ۱-۳: ساختار پلىآنيلين [۷].

- ¹ Emeraldine
- ² Pernigraniline



شکل ۱-۴: شمایی از ساختار شیمیایی حالتهای اکسایشی پلیآنیلین [۹].

برای سنتز نانو الیاف پلی آنیلین است بدون نیاز به هر گونه قالب، سورفکتانت، دوپنتهای ویژه و یا حلال آلی. روش پلیمریزاسیون بین سطحی در سطح دو فاز غیر قابل امتزاج و بدون تکان دادن صورت می گیرد. در این روش فاز آلی شامل آنیلین حل شده در حلال آلی غیر قطبی مانند کلروفروم، تولوئن و کربن دی سولفید است. در حالیکه فاز آبی، محلول آبی اکسیدنت است. هنگام اضافه شدن این دو فاز به یکدیگر سطح مشترک دو فاز قابل مشاهده است. ریخت شناسی پلی آنیلین نانو ساختار حاصل به شرایط مورد استفاده در پلیمریزاسیون مانند دوپنتها، سورفکتانتهای مختلف، تکان خوردن، استفاده از اکسیدانهای مختلف، تغییر دما، غلظت آنیلین و نسبت صولی اکسیدان به مونومر بستگی دارد توجه زیادی را در موارد مختلف از جمله حسگرهای شیمیایی به خود جلب کردهاند با توجه به سطح زیاد و تخلخل در این ساختارها مولکولهای گاز سریعاً به ساختار آنها نفوذ کرده که باعث بهبود خواص حسگری آنها می گردد [11].

۹-۱ کاربردهای پلیمر رسانا

به دلیل خواص منحصر به فرد پلیمرهای رسانا، این مواد علاوه بر کاربردهای متعدد، توانستهاند موقعیت مهمی را در علم مواد کسب کنند. از جمله کاربردهای بالقوه آنها میتوان به دستگاههای الکترونیکی (مثل یکسو کننده شاتکی، ترانزیستور اثر میدانی، دیودهای نور گسیل (LED) و سلول خورشیدی)، محافظ تداخل الکترو مغناطیسی، مواد جاذب مایکروویو، باتریهای قابل شارژ، دستگاه-های الکتروکرومیک، حسگرها (شیمیایی و بیو شیمیایی) و ماهیچههای مصنوعی اشاره کرد [۳]. در زیر به توضیح برخی از این کاربردها پرداخته میشود.

۱–۹–۱ قطعات الكترونيكي

پلی مرهای رسانا در محدوده نیمرساناها را می توان برای ساخت وسایل الکترونیکی مانند LED، سلول های خورشیدی و یکسوکننده های شاتکی استفاده کرد. در میان این وسایل سلول های خورشیدی به عنوان منابع انرژی سبز و LED توجه زیادی را به خود جلب کردهاند.

سلولهای خورشیدی قادرند نور خورشید را به طور مستقیم به برق تبدیل کنند. سلولهای خورشیدی مبتنی بر نیمرساناهای معدنی به طور گسترده به عنوان سلولهای خورشیدی رایج استفاده میشود. اگر چه این سلولها بسیار سودمند هستند اما کاربرد آنها محدود بوده، روش ساخت پیچیده و هزینه بالایی دارند. مشابه LED ها، سلولهای خورشیدی قطعهای ساندویچ شده بین دو الکترود است، که در آن یک الکترود از جنس فلز است و الکترود دیگر اکسید ایندیم- قلع (ITO) که بر روی زیرلایه شیشهای لایه نشانی میشود و شفاف است. در اصل تبدیل نور خورشید به الکتریسیته با بازدهی حداکثری همان اثر فتوولتایی است که در این فرآیند تبدیل انرژی دو مرحلهای پذیری مکانیکی و تهیه آسان لایه نازک با روش پوشش دهی چرخشی جایگزین خوبی هستند. با ایس حال، بازده تبدیل انرژی در سلولهای فتولتایی با پلیمرهای مزدوج خالص ^۲-۱۰ تا ۲۰ درصد است که برای کاربردهای مورد نیاز خیلی کم است. بنابراین بهبود راندمان تبدیل انـرژی بـرای سـلولهـای خورشیدی مبتنی بر پلیمر π – مزدوج مساله مهمی برای کاربردهای تجاری میباشد.

۱–۹–۲ حسگرها

اغلب پلیمرهای رسانا مانند پلیآنیلین و پلیپیرول نیمرسانای نوع q هستند، و در حالت بدون آلایش ناپایدارند. در فرآیند آلایش، آلاینده اولیه (آنیونها) در طول پلیمریزاسیون شیمیایی و الکتروشیمیایی وارد میشود و به طور کلی باعث افزایش هدایت الکتریکی میشود. پلیمرهای رسانایی که به عنوان حسگر استفاده میشوند به طور کلی دو نوع هستند: نوع اول در دستگاههای الکترونیکی، اپتو الکترونیکی و الکتروشیمیایی و دیگری در حسگرهای شیمیایی براساس سازوکار انتقال الکترونیکی، نوری یا مکانیکی به کار میروند. یک حسگر شیمیایی ساده شامل یک جفت الکترود تماسی و لایهای از پلیمر روی یک زیرلایه عایق است. هنگامی که یک جریان ثابت اعمال میشود، تغییرات پتانسیل در الکترودها به عنوان پاسخ سیگنال تعریف میگردد. زمانیکه حسگر در معرض گاز قرار گیرد در صورتی که رسانایی پلیمر افزایش یابد به عنوان دهنده الکترون (نوع q) و در مقابل زمانیکه هدایت پلیمر کاهش یابد پلیمرها به عنوان پاسخ و پایداری چرخه مورد بررسی قرار دارد. وزمانیکه هدایت پلیمر کاهش یابد پلیمرها به عنوان پاسخ و پایداری چرخه مورد بررسی قرار دارد. افزایش سطح باعث افزایش حساسیت، زمان پاسخ و پایداری چرخه میورد برانو الی ان و در مقابل افزایش سطح باعث افزایش حساسیت میشود. انتظار میرود نانو ساختارهایی مثل نانو الیاف یا نانو افزایش میم داشی بایی بی می می این پر گارینه بسیار خوبی برای کاربرد حسگرهای مثل نانو الیاف یا نانو

۱–۹–۳ قطعات الكتروكروميك

اثر الکتروکرومیک عبارت است از تغییر رنگ برخی مواد که به وسیله واکنشهای اکسایش و کاهش صورت می گیرد. به عبارت دیگر، گونههای الکترو – فعال با توجه به ولتاژ اعمال شده به دستگاه، رنگهای مختلفی را نشان میدهند. سادهترین این دستگاهها از مواد الکتروکرومیک ساندویچ شده بین الکترود فلزی (مثل طلا) و الکترود شفاف (مثل ITO) ساخته شده است. مواد مختلف الکتروکرومیک از جمله مواد معدنی اکسید فلزی (مثل WO₃) و مواد بلوری گزارش شده است. در میان این مواد WO₃ WO₃ اولین ماده الکتروکرومیک است که به عنوان پنجره هوشمند به کار رفته است. یکی از ویژگی-WO₃ های پلیمرهای π – مزدوج، تغییرات برگشت پذیر رنگ توسط فرآیندهای آلایش و از دست دادن دوپنت شیمیایی یا الکتروشیمیایی است. مواد الکتروکرومیک بر پایه پلیمرهای رسانا، خصوصیاتی از قبیل پاسخ سریع و نسبت کنتراست بالا در محدوده مریی، ادغام ساده دستگاه و انعطاف پذیری مکانیکی را نشان میدهد. در میان پلیمرهای رسانا، پلیآنیلین جزو مواد الکتروکرومیک بسیار عالی است، زیرا رنگ آن با تغییر هر دو حالت اکسایشی و پروتونی تغییر میکند. با تغییر حالت اکسایشی پلیآنیلین از بی رنگ به آبی مایل به سبز مشاهده میشود [۳].

۱-۱۱ جمع بندی

در این فصل به مطالعه پلیمرها، پلیمرهای رسانا و طبقه بندی آنها پرداخته شد. در بین پلی-مرهای رسانا پلیآنیلین از اهمیت ویژهای برخوردار است. پلیآنیلین به دلیل خصوصیاتی مانند سنتز آسان، قیمت پایین، کاربرد وسیع و راندمان بالای پلیمریزه شدن نگاهها را به خود جلب کرده است.

فصل دوم

م حسکر **می کاری اکسید فلزی و پلی مری**

۲–۱مقدمه

طبق تعریفی که موسسه استاندارد ^۱ IEEE در سال ۲۰۰۳ منتشر کرده است "حسگر" به معنی "مبدلی است که پارامترهای فیزیکی، شیمیایی و بیولوژیکی را به یک سیگنال الکتریکی تبدیل میکند [۱۳].

با توجه به افزایش نگرانیها در مورد ایمنی صنعتی، کنترل شیمیایی و آلودگی محیط زیست، استانداردهای سختگیرانه تری نسبت به دستگاههای حسگر گازی در سراسر جهان در نظر گرفته شده است. تحقیقات متعددی برای ساخت حسگرهای جدید جهت نظارت و تشخیص گازهای سمی، اشتعال پذیر و مواد منفجره صورت گرفته است. حسگر گازی ایدهآل باید حساس، گزیننده و مقرون به صرفه باشد [۱۴].

اندازه گیری گاز نقش مهمی در بسیاری از کاربردها از جمله نظارت بر گازهای خروجی از اگزوز خودرو، کیفیت هوا [۱۵] و فعالیتهای صنعتی و خانگی [۱۶] دارد و به طور گسترده در چند دهه گذشته توسعه یافته است. چند نمونه از کاربردهای حسگرهای گازی را میتوان در طراحی و پیاده سازی یک شبکه حسگر بیسیم برای باغبانی علمی [۱۷]، اتومبیل (کنترل تهویه ماشین، تشخیص بخار سوخت)، ایمنی (تشخیص آتش، هشدار دهندههای فردی)، کنترل محیطی (ایستگاههای هوا شناسی)، صنایع غذایی (کنترل کیفیت غذا، کنترل کیفیت بسته بندی) و پزشکی (آنالیز تنفسی، تشخیص بیماری) نام برد [۱۶].

۲-۲ دسته بندی حسگرهای گازی

حسگرهای گازی متنوعی را که تا کنون توسعه یافتهاند میتوان بر اساس اصول عملکرد و نوع

¹ Institute of Electrica and Electronics Engineers standard.

تکنولوژی ساخت به کار رفته در آنها به حسگرهای گازی حالت جامد و سیستمهای طیف سنجی پیچیده (شامل طیف سنجی نوری) تقسیم بندی کرد [۱۸].

۲-۲-۱ حسگرهای گازی حالت جامد

چهار نوع اصلی حسگرهای گازی حالت جامد در مقیاس بزرگ استفاده می شوند، که شامل حسگرهای بر پایه الکترولیتهای جامد (حسگرهای الکتروشیمیایی)، حسگرهای بر پایه احتراق کاتالیزورها (حسگرهای پالیزور)، حسگرهای بر پایه مقاومت سنجی در اکسیدهای نیمرسانا (حسگرهای هدایت سنج) و حسگرهای گازی نوری می باشند [۱۹]. حسگرهای گازی حالت جامد، بهترین گزینه برای گسترش حسگرهای گازی تجاری به حساب می آیند. به خاطر مزایایی مثل اندازه کوچک، حساسیت بالا در تشخیص غلظتهای بسیار پایین محدوده وسیعی از ترکیبات شیمیایی گازی، کم هزینه بودن و تولید انبوه توجهات زیادی را به خود جلب کردهاند. یکی از ویژگیهای حسگر رسانندگی این مواد در معرض گاز، تشخیص واکنش این مواد با گاز مورد نظر را میتوان توسط اندازه-گری تغییر ظرفیت خازن، تابع کار، جرم، ویژگیهای نوری یا واکنش انرژی آزاد شده توسط بر هم کنش گاز و جامد بدست آورد. مواد آلی (مثل پلیمرهای رسانا، پورفیرینها و فتالوسیانینها) یا غیر آلی (مثل نیمرساناهای اکسید فلزی) که به صورت لایه نازک یا ضخیم لایه نشانی می شوند، به عنوان لایه فعال در این قطعات استفاده می شوند [۱۶].

در حسگرهای نیمرسانا مواد نیمه هادی به طور عمده مسئول عملکرد حسگر هستند. اکسیدهای فلزی زیادی، از قبیل اکسیدهای فلزی نوع – n مثل SnO₂, ZnO, In₂O₃, WO₃ و اکسیدهای فلزی نوع – p مانند PuO,Co₃O₄ برای حسگری گازهای مهمی استفاده شدهاند. وقتی اکسیدهای نوع – n در معرض گازهای کاهنده (غیر آلی مانند H₂S, NO،NH₃ ،H₂, CO و آلی مانند متان، پروپان و الکل) قرار گیرند مقاومت آنها کاهش مییابد در حالیکه در معرض گازهای اکساینده

(NO₂, N₂O و ازن) مقاومت آنها زیاد می شود [۲۰].

حسگرهای گازی نیمرسانای اکسید فلزی به خاطر خواص و کاربردهای منحصر بفرد توجه ویژه-ای را به خود جلب کردهاند. با توسعه علم نانو مواد از مواد نانو ساختار نیمرسانای با مورفولوژیهای مختلف مانند نانو میله، نانو سیم و نانو لوله برای ساخت حسگرهای گازی استفاده شده است و نتایج بسیار چشمگیری حاصل گردیده است. نانو ساختارها به دلیل داشتن سطح بزرگ، امکان کنترل در مورفولوژی و ترابری بار توجه زیادی را به خود جلب کردهاند. چگالی کم و نسبت سطح به حجم بالا سبب تسهیل انتشار گاز به نانو ساختارها میشود. علاوه بر این حد تشخیص پایینتری را به دلیل تغییر بزرگتر در خواص الکترونیکی در جذب سطحی میتوان بدست آورد [۲۱].

حسگرهای گازی نیمرسانا کم هزینه هستند، عمدتا حساسیت بالایی دارند و به سادگی در عمل استفاده میشوند. برهمکنش سطحی گاز با نیمرسانا در مرز دانه لایه اکسید فلزی بس بلوری، اساس ساز و کار سنجش گاز میباشد. به طور کلی این برهم کنشها شامل فرآیندهای اکسایش و کاهش نیمرساناها میباشند. گونههای شیمیایی به طور مستقیم روی نیمرساناها جذب سطحی میشوند ویا این که جذب سطحی توسط واکنش با حالتهای سطحی قبل از جذب اکسیژن صورت می گیرد.

در حسگرهای گازی الکتروشیمیایی در اثر برهم کنش گونه های شیمیایی در سطح مشترک رسانای الکترونیکی و یونی سیگنال الکتریکی ایجاد می کند. این نوع حسگر دارای یک سلول الکتروشیمیایی است که شامل مجموعهای از واکنش های (الکترولیت یا ژل) در تماس با محیط اطراف میباشد. این واکنش از طریق دو انتهای آند و کاتد از یک ترکیب یکسان صورت می گیرد. به طوریکه احتراق در آند و کاهش در کاتد اتفاق می افتد، یون های مثبت به سمت کاتد و یون های منفی به سمت آند جریان دارد. گازهایی مانند اکسیژن، اکسیدهای نیتروژن و کلر که جز گازهای کاهنده هستند در کاتد حس می شوند و گازهای اکساینده مانند مونوکسید کربن، دی اکسید نیتروژن و سولفید هیدروژن در آند تشخیص داده می شوند. دستگاه های الکتروشیمیایی حالت جامد بیشترین نوع استفاده شده
برای اندازه گیری اکسیژن در صنعت خودرو است، که در آن قوانینی وجود دارد که میزان انتشار مونوکسید کربن، هیدروکربنها و اکسیدهای نیتروژن را محدود کرده است [۱۶].

۲-۲-۲ سیستمهای طیف سنجی

سیستمهای طیف نگاری بر پایه تحلیل مستقیم جرم مولکولی یا طیف ارتعاشی گاز هدف قرار دارند. کروماتوگرافی جرمی و طیف سنجی جرمی جزء مهمترین سیستمهای حسگر گاز طیف نگاری هستند. حسگرهای اپتیکی طیف جذبی گازی که با نور تحریک شده است را اندازه گیری می کنند. این نوع از حسگرها به طور معمول نیازمند یک سیستم پیچیده شامل: یک منبع تولید نور تک رنگ و یک حسگر اپتیکی برای تحلیل طیف جذبی میباشند (حسگرهای اپتیکی فیبر نوری یا لایه نازک به دلیل اینکه اساس کار متفاوتی دارند در دسته حسگرهای حالت جامد طبقه بندی میشوند) [۲۲].

۲-۳ ویژگیهای حسگرهای گازی

از مهمترین ویژگیهای یک حسگر گازی میتوان به موارد زیر اشاره کرد [۲۳]:

حساسیت: حساسیت تغییر سیگنال اندازه گیری شده در واحد غلظت آنالیت میباشد. در این پایان نامه از رابطه (۲–۱) برای محاسبه حساسیت استفاده شده است. در این رابطه R_{air} مقاومت حسگر در هوا و R_{air} مقاومت حسگر در هوا و R_{aar} مقاومت حسگر در هوا و R_{gas}

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

گزینندگی: گزینندگی توانایی تمایز بین گازهای مختلف میباشد. برخی از روشها برای افزایش گزینندگی حسگرهای گازی عبارتند از [۲۵]:

■ انتخاب دمای کار مطلوب.

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

- تغییر طراحی حسگر، که میتواند شامل طراحی الکترودها، ضخامت لایه حساس، اندازه و شکل حسگر باشد.
 - قرار دادن فیلتر فیزیکی یا شیمیایی مناسب روی عنصر حسگری.

استفاده از کاتالیزورهای فلزی : کاتالیزور مادهای است که آهنگ واکنش شیمیایی را افزایش میدهد بدون اینکه خودش تغییری کند. کاتالیزور انرژی آزاد واکنش را تغییر نمیدهد ولی انرژی فعال سازی را کاهش میدهد. ترکیبات مختلف کاتالیزورها میتواند گزینندگی را به طور قابل توجهی تغییر دهد. اما انتخاب کاتالیزور مفید بسیار مشکل است. دلیل این امر این است که در کاتالیزاسیون معمولی همیشه هدف گزینندگی در گاز محصول میباشد، در حالی که برای حسگرها، گزینندگی برای گاز عامل (واکنش گر) مورد نظر میباشد. یعنی در کاتالیزاسیون معمولی شارش خالصی از عاملها را داریم که از کاتالیزور عبور میکنند و ما میخواهیم که واکنش محصول خاصی بدهد (کاتالیزور باید گزینندگی محصول را نشان بدهد). اما در کاتالیزاسیون حسگری، ترکیب مجهولی از گازها به داخل کاتالیزور جریان مییابند و ما میخواهیم کاتالیزور یکی از آنها را به صورت انتخابی اکسید کند [۸۸].

پایداری: توانایی حسگر برای ارائه نتایج قابل تکرار برای دوره معینی از زمان است که این شامل حساسیت، گزینندگی، زمان پاسخ و زمان بازگشت نیز میشود.

زمان پاسخ: زمان مورد نیاز حسگر برای پاسخ به تغییر غلظت از صفر به مقدار مشخصی از غلظت است به عبارت دیگر زمان مورد نیاز برای یک حسگر که به ۹۰ درصد تغییرات خود در زمان حضور گاز برسد [۲۶].

زمان بازیابی: مدت زمانی است که طول می کشد تا حسگر به مقدار اولیه خود بر گردد یا اینکه



شکل۲-۱: نمایی از یک دستگاه حسگر گازی همراه با فیلتر [۲۵].

زمان مورد نیاز برای حسگر که به ۹۰ درصد تغییرات خود در حضور هوا دست یابد [۲۷]. دمای کار: دمایی که معمولاً به بیشترین حساسیت مربوط می شود.

۲-۴ تفاوت حسگرهای گازی اکسید فلزی با حسگرهای گازی پلیمری

با افزایش تقاضا برای کوچک سازی، پایداری و صرفه جویی در انرژی نیازمند بهبود علمکرد حسگرهای معمولی میباشیم که مقرون به صرفه، بسیار حساس و دارای گزینندگی بالا، زمان پاسخ و زمان بازیابی کم باشند. دستگاههای زیادی بر اساس اکسیدهای فلزی نیمرسانا و پلیمرهای رسانا برای تشخیص گونههای گاز توسعه یافتهاند [۳۰–۲۸]. حسگرهایی که بر پایه اکسیدهای فلزی وجود دارند معمولاً در دماهای بالا کار میکنند (۲۰ ۲۰۰ تا ۲[°] ۴۰۰) در حالیکه پلیمرهای رسانا در دمای اتاق کارایی دارند.

سازوکار سنجش نیز برای این دو نوع حسگر اکسید فلزی و پلیمری متفاوت است. به طور مثال در حسگر لایه نازک اکسید فلزی، سازوکار سنجش شامل جـذب شـیمیایی گونـههـای گـاز در سـطح اکسید است که توسط ترابری بار در طول واکنش با مولکولهای گاز هدف صورت مـیگیـرد. سـازوکار سنجش گاز پلیمر رسانا بر اساس اثرات شیمیایی مانند اکسایش و کاهش است و اثرات فیزیکی ماننـد تورم، هم ترازی، تبلور، رهایی یا پروتونه شدن ⁽ پلیمر است [۳۱].

پیشرفتهای اخیر در توسعه نانو ساختارهای اکسید فلزی و پلیمرها در اشکال نانوذرات، نانو سیم، نانو میله و نانو تسمه برای افزایش عملکرد حسگرها فرصت مناسبی را فراهم کرده است. عملکرد حسگر به طور مستقیم به دانه دانه بودن، تخلخل و نسبت سطح به حجم در عنصر حسگری مربوط میشود. به درستی معلوم است که حساسیت حسگر گازی با کاهش اندازه دانه افزایش مییابد [۳۲،۳۱].

در میان خانواده پلیمرهای رسانا پلیآنیلین یکی از موادی است که بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته است، به سبب اینکه به راحتی سنتز می شود، در محیط پایداری خوبی دارد و اینکه فرآیند دوپه شدن و دوپه نشدن آن توسط اسید و باز ساده است که این کار برای کنترل رسانایی می باشد [۳۳]. نانو ساختارهای پلیآنیلین، در شکل نانو الیاف، نانو سیم و نانو میله به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و عمق نفوذ زیاد برای مولکول های گاز می تواند سبب بهبود ترابرد حامل شود. علاوه بر ایس حساسیت حسگر بر اساس نانو الیاف پلیآنیلین مستقل از ضخامت لایه نازک است [۳۴].

۲-۵ حسگر گازی بر پایه کامپوزیت اکسیدهای فلزی با پلیآنیلین

اضافه کردن نانو ذرات اکسید فلزی به ماتریس نانو الیاف پلی آنیلین با افزایش سطح برهم کنش با گاز مورد نظر این توانایی را دارد که حساسیت و گزینندگی را در دمای اتاق افزایش دهد. علاوه بر این، حساسیت، گزینندگی و پایداری دراز مدت حسگر را می توان با کنترل نسبت حجم نانو الیاف پلی-آنیلین به نانو ذرات اکسید فلزی بهینه کرد [۳۱]. با این حال برخی از معایب از جمله پایداری شیمیایی و مقاومت مکانیکی کم وجود دارد که برای کاربردهای مربوط به پلیمر رسانا نامطلوب است [۳۵].

¹ protonated

۲-۶ جمع بندی

در این فصل به مطالعه حسگرها و دسته بندی آنها پرداخته شد. در بین حسگرهای گازی مختلف مورد استفاده حسگرهای پلیمری از اهمیت ویژهای برخوردار هستند. سادگی استفاده، دمای کار پایین و کم هزینه بودن از جمله مزایای این حسگرها است. کامپوزیت حسگرهای گازی پلیمری با اکسیدهای فلزی نانو ساختار منجر به حساسیت بالا، پایداری و گزینندگی بهتر می شود.

فصل سوم

مرور مقالات در زمینه کاربرد سکری پلی آنیکین

۳-۱ مقدمه

به دلیل حجم بالای مقالات درباره تکنیکهای جدید حسگری، تنها تکنولوژی حسگرهای گازی پلیآنیلین و کامپوزیت پلیآنیلین با اکسیدهای فلزی در اینجا آورده شده است. از جمله این اکسیدها می توان به SnO₂ ، ZnO ، SnO₂ و Al₂O اشاره نمود. کامپوزیت پلیآنیلین با اکسیدهای فلزی به گازهای مختلفی حساس هستند. در این فصل به مرور کلی بر روی مطالعات صورت پذیرفته پرداخته می شود.

۳-۲ کارهای انجام شده در زمینه پلیآنیلین

دیبارنوت ^۱ و همکارانش [۲۶] به بررسی رابطه بین خواص حسگری آمونیاک نانو ساختارهای پلی آنیلین و روش های سنتز و رسوب گذاری آن ها پرداختند. این نانو ساختارها از طریق پلیمریزاسیون در سطح مشترک دو فاز (OI)^۲ یا مخلوط کردن سریع مولکول های مونومر و اکسیدان (OR)^۳ یا قطره قطره (OD)¹ با نسبت مولی (r) اکسیدان به مونومر ۵/۰ یا ۱ سنتز شدند. دوپنتهایی که در ایس کار مورد استفاده قرار گرفتند شامل CSA، HCl و 12 است. انباشت با دو روش تهیه لایه نازک در ظرف پلیمریزاسیون (in-situ) و پوشش دهی قطرهای روی زیر لایه شیشه صورت گرفته است. منظور از روش in-situ تشکیل لایه ناز کی از پلیمر روی زیرلایه شیشه موجود در ظرف پلیمریزاسیون هنگام انجام پلیمریزاسیون شیمیایی است. شکل ۳–۱ تصاویر SEM نانو ساختارهای رسوب گذاری شده با روش uisin قرار گرفتند ماه مای روی زیرلایه شیشه موجود در ظرف پلیمریزاسیون هنگام روش uisin و پوشش دهی قطرهای را نشان می دهد (پلیمریزاسیون سریع و نسبت مولی اکسیدان به مونومر ۱ است). این تصاویر نشان می دهد که نانو ساختارهای پلی آنیلین صرفنظ ر از روش سنتز وابسته به روش انباشت است، روش uisi می دهد که نانو ساختارهای پلی آنیلین صرف را ز روش سنتز

¹ D. Debarnot

² Oxidations Interfacial

³ Oxidations Rapid

⁴ Oxidations Dropwise



شکل ۳-۱: تصاویر SEM نانو ساختارهای پلیآنیلین به دو روش: الف) پوشش دهی قطرمای ب) insitu [۲۶].

۳۰۰ و ضخامت حدود ۲۰۳ می شود در حالی که روش پوشش دهی قطره ای منجـر بـه نـانو الیـاف شبکه ای با قطر ۲۰۰ ۹۳ - ۹ طول ۲۰۰ شده است. شـکل ۲۳ - ۲ و جـدول ۳ - ۱ حساسـیت بـالا و زمان پاسخ کم به گاز آمونیاک برای نانو ساختارهای پلـی آنیلـین را نشـان مـیدهـد. حساسـیت نـانو ساختارهای پلی آنیلیین را نشان مـیدهـد. حساسـیت نـانو ماختارهای تهیه شده توسط سه روش پلیمریزاسیون و دو نسبت مولی اکسیدان بـه مونـومر در شـکل ۳-۳ نسان داده شده است با توجه به تصاویر SEM (شکل ۳–۵) لایههای تهیه شده بـا پلیمریزاسـیون قطره قطره قطره و سریع به روش است با توجه به تصاویر SEM (شکل ۳–۵) لایههای تهیه شده بـا پلیمریزاسـیون تهیه شده با روش پلیمریزاسیون بین سطحی برای نسبت مـولی اکسیدان بـه مونـومر ۸/۰ نـانو ذرات تهیه شده با روش پلیمریزاسیون بین سطحی برای نسبت مـولی اکسـیدان بـه مونـومر ۸/۰ نـانو ذرات دارای قطری حدود ۲۰۰ ۲۰۰۰ است. در حالیکه لایـههـای تهیه شده با روش پلیمریزاسیون بین سطحی برای نسبت مـولی اکسـیدان بـه مونـومر ۸/۰ نـانو ذرات معهم شده با روش پلیمریزاسیون بین سطحی برای نسبت مـولی اکسـیدان بـه مونـومر ۸/۰ نـانو ذرات تهیه شده با روش پلیمریزاسیون بین سطحی برای نسبت مـولی اکسـیدان بـه مونـومر ۸/۰ نـانو ذرات تهارای قطری حدود ۲۰۰ ۲۰۰۰ است. بـا توجـه بـه شـکل ۳–۴ نـانو دارای قطری حدود ۲۰۰ کاری در کاری در کاری دارای دارای میده با دویه شده با دی در کاری نسبت ۱۰ حـدود ۲۰۰ ۲۰۰۰ است. بـا توجـه بـه شـکل ۳–۴ نـانو ساختارهای دویه شده با دی دارای نسبت به دارای محمد در دانو در دانست. بـا توجـه بـه شـکل ۲۰۰۰ دارای محمد در دانو در دانو در دانو در دانو در دانو در دارای دارای دویه شده با دی دارای در دانو درو دانو دانو در دانو در دانو در دانو در دانو در دانو دانو در د

شکل ۳–۶ طیف جذبی نانو ساختارهای پلیآنیلین را نشان میدهد. پلیآنیلین دوپه نشده (حالت امرالدین بازی) دو پیک جذبی را بترتیب در ۳۲۰ nm و ۳۲۰ nm میدهد که به ترتیب $\pi - \pi$ در حلقه بنزن و انتقال بار در حلقه کوئینوئید است.



شکل۳-۲: حساسیت پلیآنیلین معمولی و نانو ساختار پلیآنیلین انباشت شده با روش in-situ و پوشش دهی قطرهای در غلظتهای مختلف از آمونیاک [۲۶].

جدول۳-۱: بررسی اثر روش انباشت بر حساسیت (٪) و زمان پاسخ (دقیقه) پلیآنیلین برای ۹۲ ppm از گاز NH₃ [۲۶].

زمان پاسخ	حساسيت(٪)	روش انباشت
(دقيقه)		
۱۳/۹	٧/١٠	پلیآنیلین نانو ساختار به روش -in situ
14/8	۲/۰۳	پلیآنیلین معمولی به روش in-situ
١٣/٨	۴/۳۷	پلیآنیلین نانو ساختار به روش پوشش دهی قطرهای
Y 1/V	١/۴٧	پلیآنیلین معمولی به روش پوشش دهی قطرهای



شکل۳–۳: حساسیت نانو ساختارهای پلیآنیلین با سه روش مختلف پلیمریزاسیون و دو نسبت مولی اکسیدان به مونومر: (الف) ۲ = ۰/۵ و (ب) r = 1 [۲۶].



۳-۴: حساسیت نانو ساختارهای پلیآنیلین (رسوب گذاری شده به روش in-situ) دوپه شده با HCl, CSA و I2 (روش پلیمریزاسیون OR و با نسبت I = 1) [۲۶].



شکل۳-۵: تصاویر SEM نانو ساختارهای PANI به روش in-situ با پلیمریزاسیون OD ،OR و OD و IT به ترتیب: (الف، ب، ج) در ۲ = ۱ و (د، و، ی) در ۵/۰ = r [۲۶].

برای پلیآنیلین دوپه شده با HCI و CSA انتقالات $\pi - \pi$ به پیک جذبی ۳۶۰ nm انتقال مییابد، پیک جذبی ۲۶۰ nm و CSA و CSA ییک جذبی در ۳۳۰ ۹۲۰ و ۲۷۵ nm برای LSA و پیک جذبی در ۸۵۰ nm پیک جذبی در ۸۵۰ nm پیکی در ۸۵۰ nm پیکی در ۸۵۰ nm برای HCl ظاهر می شود. دوپه کردن منجر به ایجاد پلارون ها یا رادیکال – کاتیون ها

میشود که محلهای جذبی گاز را تشکیل میدهد.



شکل۳-۶: طیف UV-Vis نانو ساختارهای پلیآنیلین (روش in-situ) تهیه شده با روش پلیمریزاسون OR با دوپنتهای متفاوت [۲۶].

یان^۱ و همکارانش [۲۷] خواص حسگری پلیآنیلین را نسبت به گاز نیتروژن دی اکسید بررسی کردند. آشکارسازی گاز NO₂ به دلیل بی رنگ، قابل اشتعال و خطرناک بودن آن حتی در غلظتهای بسیار کم مهم است. در نانو ساختارهای پلیآنیلین با توجه به داشتن نسبت سطح به حجم بالا و قطر کوچک، مولکولهای گاز سریع به ساختارهای آن نفوذ می کند. در این کار PANI با روش ساده پلیمریزاسیون در سطح مشترک دو فاز آماده شده است. با توجه به شکل ۳-۷ با وارد شدن گاز NO مقاومت حسگر بعد از گذشت ۱۰۰ ثانیه شروع به زیاد شدن می کند. و NO به عنوان گاز اکسید کننده به خوبی شناخته شده است. هنگامی که پلیآنیلین در معرض این گاز قرار می گیرد، 2N

¹Y. Yang

درجه اکسیداسیون پلی آنیلین را افزایش و رسانایی آن را کاهش میدهد. این حسگر در معرض چهار غلظت ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm از گاز NO₂ قرار می گیرد. در جدول ۳-۲ زمان پاسخ حسگر در غلظتهای مختلف گاز NO₂ نیز بررسی شده است.

در این کار نانو الیاف پلیآنیلین به روش پلیمریزاسیون سطحی ساده سنتز شد. با توجه به اکسیداسیون توسط گاز اکسید کننده NO₂، پلیآنیلین نیمه اکسیداسیون تشکیل شده در حالت نمک امرالدین را میتوان به حالت اکسیداسیون بالاتر پلیآنیلین تبدیل کرد، در نتیجه رسانایی آن کاهش مییابد. نسبت سطح به حجم بالا و متخلخل بودن این نانو الیاف سبب عملکرد بهتر حساسیت و زمان پاسخ لایه نازک پلیآنیلین میشود. بر اساس مزایای پلیمریزاسون سطحی آبی- آلی نانو الیاف پلی-آنیلین و خواص الکتریکی ویژه آن، معتقدیم که این نوع نانو مواد دارای پتانسیل خوبی برای دیگر کاربردهای حسگر شیمیایی میباشد.

NO ₂ گاز ppm	زمان پاسخ (ثانیه)
۱.	٩٠٨
۵۰	۱۷۳
۱۰۰	١٨٢
۲۰۰	1.4

جدول ۳-۲: زمان پاسخ حسگر نانو الیاف پلی آنیلین نسبت به غلظتهای مختلف گاز NO₂ [۲۷].



شکل۳-۷: مقاومت نانو الیاف پلی آنیلین به غلظتهای مختلف گاز NO2. الف) ۱۰ ppm ، ب) ۵۰ ppm ، ج) ۱۰۰ ppm ، د) ۲۰۰ ppm [۲۷].

۳–۳ مرور کلی بر کارهای انجام شده در زمینه کامپوزیت پلی آنیلین با اکسیدهای فلزی در سال ۲۰۱۳ پاتیل^۱ و همکارانش [۳۶] نانو هیبرید پلی آنیلین با اکسید قلع (SnO₂) را برای آشکارسازی گاز آمونیاک به کار بردند. در این کار پلی آنیلین با پلیمریزاسیون آنیلین در حضور اسید کلریدریک به عنوان کاتالیزور و آمونیوم پرسولفات به عنوان اکسنده با روش پلیمریزاسیون اکسایش شیمیایی سنتز شد. نانو ساختار اکسید قلع به روش سل ژل تهیه شد. نانو کامپوزیت پلی آنیلین با اکسید قلع با درصدهای وزنی مختلف نانو ذرات اکسید قلع در ماتریس پلی آنیلین بدست آمد. محلول



شكل ۳–۸: تغيير مقاومت حسگر بر پايه نانو كامپوزيت PANI-SnO₂ به NH₃ گاز NH₃.

حاصل با روش رونشانی چرخشی بر روی زیرلایه شیشه با دور ۳۰۰۰ دور بر ثانیه و به مدت ۴۰ ثانیه لایه نشانی شد. این نانوهیبرید با ۵۰–۱۰ درصد کمفور سولفونیک اسید^۱ آلایش یافت. بررسیها نشان داد که نمونه با آلایش ۳۰ درصد از کمفور سولفونیک اسید برای ۱۰۰ ppm گاز NH₃ حساسیت ۹۱٪ و زمان پاسخ ۳۶ ثانیه را نشان میدهد (شکل ۳–۸).

در کاری که توسط شیهوآو-وو^۲ و همکاران [۳۷] انجام شد، هیبرید پلیآنیلین با اکسید قلع به روش هیدروترمال تهیه شد. برای آماده سازی PANI-SnO₂ ابتدا چند قطره آنیلین به ۵۰ ml آب که در آن اسید کلریدریک ۱ مولار وجود داشت اضافه شد. سپس جرمهای مختلفی از اکسید قلع (نسبت جرم آنیلین به اکسید قلع، ۳:۹۷) به آن اضافه شد. محلول مخلوط در یک اتوکلاو تفلون ریخته شد و در

¹ Camphor sulfonic acid

² ShihuaWu

دمای $^{\circ}$ ۲۰ به مدت ۴ ساعت نگهداری شد، بعد از این مدت در دمای اتاق سرد و مخلوط را فیلتر کردند. رسوبهای بدست آمده را با آب مقطر، اتانول و استون چندین بار شستشو داده شد و سپس در دمای $^{\circ}$ ۶۰ در آون خشک شد. این حسگر برای دو گاز اتانول و استون در دمای کار $^{\circ}$ ۳۰، ۶۰ و ۹۰ مورد مطالعه قرار گرفت، که تنها در دمای ۶۰ و $^{\circ}$ ۹۰ نسبت به این دو گاز حساسیت نشان داد. دو شکل ۳–۹ و ۳–۱۰ منحنی تغییرات پاسخ و بازیابی حسگر پلیآنیلین با اکسید قلع را به غلظتهای مختلف دو گاز اتانول و استون در دو دمای ۶۰ و $^{\circ}$ ۹۰ نشان میدهد.



شکل۳−۹: نمودار پاسخ- بازگشت PANI/SnO₂ به غلظتهای مختلف اتانول در: الف) C° ۶۰ و ب) ۹۰°C [۳۷].



شکل۳-۱۰: نمودار پاسخ- بازگشت PANI/SnO₂ به غلظتهای مختلف استون در: الف) °۶۰° و ب) °۹۰° [۳۷].

تصویر SEM ذرات بی شکل و کروی را نشان میدهد که به طور یکنواخت پراکنده شدهاند، ذرات بیشکل پلیآنیلین و ذرات کروی اکسید قلع و هیبرید PANI / SnO₂ هستند (شکل ۳–۱۱).

در این بررسی ترکیب SnO₂ / SnO₂ زمانیکه در معرض دو گاز اتانول و استون قرار میگیرد برگشت پذیری خوبی را از خود نشان میدهد و در دمای کار ⁰°۹۰ نسبت به دمای ⁰°۶۰ زمان پاسخ سریعتری را مشاهده می کنیم. زمان پاسخ برای دو گاز اتانول و استون به ترتیب ۲۳ تا ۲۵ و ۱۶ تا ۶ ۰۲ ، زمان بازگشت به ترتیب ۱۶ تا ۲۵ کا و ۳۵ تا ۲۵ ۸۶ برای دمای ⁰۹۰۰ بدست آمده است.

سادک^۱ و همکارانش [۳۸] نانو کامپوزیت پلیآنیلین با اکسید تنگستن (WO₃) را به روش پلیمریزاسیون شیمیایی سنتز و روی زیرلایه ZnO/64^o YX LiNbO₃ لایه نشانی کردند. حسگر در معرض پالس گاز هیدروژن با غلظتهای مختلف قرار گرفت (۰/۰۶ ٪، ۱/۱۰ ٪، ۲/۱۰ ٪، ۱/۵۰ ٪، ۱ .). هیدروژن یک عامل کاهنده برای نانوذرات WO₃ نوع n است ،که در تعامل با آن باعث افزایش رسانایی میشود.



شكل ۳-۱۱: تصوير SEM مواد تركيبي PANI / SnO₂ [۳۷].

¹ A.Z. Sadek



ZnO/64 · YX LiNbO₃ شکل ۳–۱۲: پاسخ دینامیکی کامپوزیت نانو الیاف پلیآنیلین با اکسید تنگستن بر اساس دینامیکی کامپوزیت نانو الیاف بلیآنیلین با اکسید تنگستن بر اساس ۲۵/۵۹ · ۲۵ (۲۸). نسبت به H₂ در دمای اتاق (۳۸].

برهم کنش آنالیت با سطح WO₃ باعث آزاد شدن الکترونها میشود. ایـن الکتـرون هـای آزاد منطقـه فرسایشی سطح را کاهش می دهد، در نتیجه باعث افزایش رسانایی سطح میشود. با این حـال، سـاز و کاری برای بر هم کنشهای پلیآنیلین و H2 هنوز مشخص نیست. نتایج تجربی قبلی ما نشان می دهد که رسانایی پلیآنیلین با در معرض قرار گرفتن H2 افزایش مییابد (شکل ۳–۱۲). در این کار بررسیها نشان داد زمانیکه حسگر نانو الیاف PANI/WO3 در معرض گاز H2 قرار می گیرد رسانایی آن افزایش و فرکانس رزونانس کاهش مییابد. پاسخ حسگر در حـدود ۷ کیلـوهرتز نسبت بـه ۱ درصـد گـاز H2 انداز گیری شد. زمان پاسخ S ۶۰ و زمان بازگشت ۲۰۱۶ با تکرار پذیری خوب در دمای اتـاق مشـاهده شد.

۳-۴ کارهای انجام شده در زمینه کامپوزیت پلیآنیلین با اکسید روی

وانگ و همکاران [۳۹] پلی آنیلین را به روش پلیمریزاسیون شیمیایی تهیه کردند. بـه طوریکـه

¹ShurongWang

۰/۴ مولار محلول آنیلین به اسید کلریدریک ۱ مولار اضافه و سپس آمونیوم پرسولفات به صورت قطره قطره به ان اضافه شد (نسبت مولى آنيلين به آمونيوم پرسولفات، ١:١). اين واكنش به مدت ۴ ساعت نگهداری و مخلوط بدست آمده فیلتر شد. رسوب تولید شده با اسید کلریدریک، استون و آب مقطر شسته شد و به مدت ۱۲ ساعت در دمای $^\circ \mathrm{C}$ خشک شد. اکسید روی با اندازه ذرات ۲۸ nm توسط روشهای حلال غیر آبی با پیش ماده زینک استات دو آبه بدست آم.د. هیبرید پلی آنیلین - اکسید روی با جرمهای مختلف ۱، ۵، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد وزنی را به روش مخلوط کردن مکانیکی تهیه کردند. به طوریکه مقدار مناسبی از پودرهای PANI و اکسید روی در یک ظرف عقیق آسیاب شد و یک مخلوط همگن بدست آمد. مقدار مناسبی از این پودر با چند قطره ترپینئول ٔ مخلوط و روی زیـر-لایه آلومینا پوشش داده شد. در این کار از طلا برای الکترود گذاری نیـز اسـتفاده شـده اسـت. خـواص حسگری نمونهها نسبت به گازهای اتانول، متانول و استون در دمای $^{\circ}$ ۹۰ مورد بررسی قرار گرفت. ZnO نیمرسانای نوع n و PANI نیمرسانای نوع P است بنابراین این دو نیمرسانا دو سازوکار رقابتی را در کامپوزیت PANI/ZnO از خود نشان میدهد. این کامپوزیت دارای خواص پیوندگاهی p-n است. افزایش پاسخ حسگر ممکن است به پیوندگاه p-n تشکیل شده از PANI و نانوذرات ZnO مربوط شود. زمانیکه حسگر تحت گازهای اتانول، متانول و استون قرار می گیرد، خواص نیمرسانای نوع n را از خود نشان میدهد یعنی با قرار گرفتن در معرض گازهای کاهنده مقاومت نیمرسانای نوع n کاهش مییاب.د. این امر نشان میدهد که در کامپوزیت PANI/ZnO، اکسید روی بر سازوکار سنجش حاکم شده است که ممکن است ناشی از مقدار زیاد ZnO در این ترکیب باشد. در پیوندگاه p-n الکترون ها از ZnO به PANI انتقال می یابند و باعث کاهش انرژی فعال و آنتالپی می شود. نمودار ولتاژ بر حسب زمان برای گاز اتانول در غلظتهای مختلف در شکل ۳-۱۳ نشان داده شده است. پاسخ PANI/ZnO با افزایش یلی آنیلین از ۱ تا ۲۰ درصد وزنی افزایش یافته است به طوریکه برای ۲۰ درصد وزنی بالاترین پاسخ را نشان می دهد و مشاهده شد که هیبرید PANI/ZnO بهترین پاسخ را نسبت به اتانول دارد، منحنی

¹ terpineol

تغییرات لایه PANI/ZnO در حضور سه گاز اتانول، متانول و استون در شکل ۳-۱۴ آورده شده است.



شکل۳-۱۳: نمودار پاسخ و بازگشت کامپوزیت PANI/ZnO برای غلظتهای مختلف گاز اتانول در دمای °C ۹۰ [۳۹].



شکل۳-۱۴: پاسخ PANI/ZnO با درصدهای مختلف PANI به ۰/۱ ٪ از گازهای اتانول، متانول و استون در دمای C° ۹۰ [۳۹].

در کاری که توسط راوی و همکارانش [۴۰] انجام شد پلیآنیلین با آنیلین و آمونیوم پرسولفات (نسبت مولی ۱/۲۵ : ۱) در حضور محلول آبی اسیدی سنتز شد. به طوریکه آنیلین و آمونیوم پرسولفات به طور جداگانه در اسید کلریدریک ۱ مولار حل شدند. ایـن واکـنش در دمـای ۰ تـا $^{
m o}$ ۵ $_{
m c}$ صورت گرفت. نمک پلیمریزه شده برای چندین بار توسط اسید کلریدریک و آب مقطر شسته و سـپس فیلتر شد. در نهایت نمک امرالدین پلیآنیلین در دمای [°] ۶۰ خشک شد. برای تهیه نانو الیاف پلے-آنیلین همان روش آماده سازی قبلی است با این تفاوت که درصدهای مختلفی از نانو ذرات اکسید روی (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد وزنے) در طول پلیمریزاسیون به آنیلین اضافه می شود. خواص حسگری نمونهها نسبت به گازهای مختلف از جمله آمونیاک، استون، اتانول و متانول بررسی شد. بالاترین یاسخ نسبت به گاز آمونیاک مشاهده شد (شکل ۳-۱۵(الف)). نمودار پاسخ دینامیکی لایه PANI/ZnO برای غلظتهای مختلف گاز آمونیاک در شکل ۳–۱۵(ب) نشان داده شده است. در این مقاله نانو ذرات اکسید روی با درصدهای وزنی ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ در حین پلیمریزاسیون به محلول آنیلین اضافه شد. تصاویر FESEM (شکل ۳-۱۶) نمونه پلیآنیلین، تشکیل نانو الیاف را با اضافه کردن پودر اکسید روی در طول پلیمریزاسیون نشان داده است. نمونه PANI/ZnO با ۳۰ درصد وزنی اکسید روی بهترین نتیجه را نشان داد.



شکل۳-۱۵: (الف) نمودار پاسخ پلیآنیلین با اکسید روی ۳۰ درصد وزنی از نانودرات اکسید روی به گازهای مختلف، (ب) نمودار پاسخ دینامیکی برای غلظتهای مختلف NH₃ برای لایه PANI/ZnO در دمای °C ۲۶[۰۰].





شکل۳–۱۶: تصاویر FESEM: الف) نانو ذرات اکسید روی، ب) پلیآنیلین بدون اکسید روی، ج) PANI/ZnO ۱۰ ٪، د) ۲۰ PANI/ZnO ۲۰٪، و) ۲۰ PANI/ZnO ۴۰٪ ، ه) ۴۰ PANI/ZnO ۴۰٪ [۴۰].

200 nm

کاندوار ٔ و همکارانش [۴۱] توانستند خواص حسگری نانو کامپوزیت پلیآنیلین و اکسـید روی را که به روش الکترو اسپین تهیه کردند، نسبت به دو گاز آمونیاک و اسپد کلریدریک در دمای اتاق بررسی کنند. در این کار آنیلین و نانو ذرات اکسید روی در ۵۰ ml محلول ۱ مولار اسید کلریدریک حل می شوند و به مدت نیم ساعت در التراسونیک قرار می گیرند. محلول آبی آمونیوم پرسولفات قطره قطره به محلول فوق اضافه می شود و واکنش به طور مداوم به مدت ۲ ساعت صورت می گیرد و به مدت یک شبانه روز باقی میماند. سپس رسوبهای بدست آمده فیلتر میشود. پودر نمک امرالـدین PANI/ZnO در دمای [°]C ۸۰ خشک می شود. برخی از فعل و انفعالات مانند پیوند شیمیایی، پیوند هیدروژنی و نیروی واندرووالسی ممکن است بین پلی آنیلین و مولکولهای بخار جذب شده وجود داشته باشد. به طور کلی حسگرهای رسانای ساخته شده از پلیآنیلین در واکنش برگشت پذیر اسید و باز پایدار هستند. هنگامی که PANI در معرض اسید قـرار مـی گیـرد رسـانایی آن افـزایش و مقاومـت کاهش می یابد، و زمانی که در معرض گاز با خاصیت بازی قـرار گیـرد مقاومـت آن کـاهش و رسـانایی افزایش می یابد. زمان پاسخ نمونه هنگامی که در معرض گاز NH₃ باشد از محدوده ۱ تا ۷ دقیقه است، در حالی که زمان بازیابی حدود ۱۴ دقیقه بود. مقاومت ترکیب پلی آنیلین با اکسید روی به دلیل کاهش حاملهای بار توسط جذب آمونیاک بر روی سطح مواد افزایش می یابد (شکل ۳-۱۷(الف)).

در مورد HCl مقاومت کاهش مییابد که به دلیل پروتونه شدن پلیآنیلین و آلایش آن توسط جذب HCl است (شکل ۳–۱۷(ب)). پلیآنیلین با اکسید روی حساسیت بالایی را برای هر دو گاز نسبت به پلیآنیلین نشان میدهد، که این تفاوت ممکن است به دلیل ترکیب شدن نانو ذرات ZnO در ماتریس PANI باشد، که نقش مهمی در افزایش تخلخل و فعالیتهای سطح پلیآنیلین با اکسید روی نسبت به پلیآنیلین دارد. شکل ۳–۱۸ نیز مورفولوژی سطح نانو الیاف را نشان میدهد.

¹ B. Kondawar



شکل ۳-۱۷: پاسخ پلی آنیلین با اکسید روی، الف) بخار آمونیاک و ب) بخار اسید کلریدریک [۴۱].



شکل۳-۱۸: مورفولوژی سطح نانو الیاف (الف) پلیآنیلین و (ب) پلیآنیلین با اکسید روی [۴۱].

۳-۵ جمع بندی

در این فصل به بررسی مرور مقالات در زمینه کاربرد حسگری پلیآنیلین پرداخته شد. کارهای انجام شده در زمینه پلیآنیلین برای گازهای متنوعی از جمله اتانول، متانول، استون، NO₂ و آمونیاک بررسی شده است. کامپوزیت پلیآنیلین با اکسیدهای فلزی مختلفی تهیه شده است، مانند ZnO بررسی SnO₂, WO₃ و غیره که پاسخهای متفاوتی به گازهای مختلف دارند.

. فصل جہارم چ

معرفى سيتم يمى مشحصه ما بى

۴-۱ مقدمه

در نانو فناوری مهمترین مرحله پس از رشد نمونهها، مشخصهیابی آنها میباشد. نمونههای بدست آمده باید از نظر مورفولوژی سطح، مشخصهیابیهای ساختاری، اپتیکی و غیره مورد بررسی قرار گیرند تا تشکیل نانو ساختارها مورد تایید قرار گرفته و خواص فیزیکی آنها مشخص شود. در ادامه به معرفی برخی از این روشها میپردازیم.

۲-۴ دستگاه پراش پرتو ایکس

روش پراش پرتو ایکس (شکل ۴–۱) برای تعیین نوع فازهای بلوری، ثابتهای شبکهای، جهت-گیری صفحات بلوری و همچنین شناسایی مواد مختلف به کار میرود. انجمن آمریکایی آزمایش مواد^۱ کارتهای کلیدی و آی بی ام به بازار عرضه کرده است که در آنها فاصلههای b و شدتهای نسبی خطوط برای ترکیبات خالص را در دسترس میگذارند. دادهها برای بیشتر از ۲۵۰۰۰ ماده بلوری جمع آوری شده است. در دستگاه نمونهها در محل معینی قرار گرفته و پرتوی با خط تابش برابر با ۸ ۱/۵۴ به آنها تابیده میشود [۲۲].

فاصله صفحات بلورى را مىتوان طبق قانون براگ بدست آورد:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin(\theta_{hkl}) \tag{1}$$

که در آن d فاصله بین صفحات مجاور در راستای θ ، hkl زاویه برخورد تابشی با صفحات، n مرتبه λ وراش و λ طول موج پرتو ایکس است. مشخصه یابی ساختاری نمونه های سنتز شده در این پایان نامه پراش و λ طول موج پرتو ایکس است. مشخصه یابی ساختاری نمونه های سنتز شده در این λ وراش و λ طول موج پرتو ایکس است. مشخصه یابی ساختاری نمونه های سنتز شده در این پایان نامه پراش و λ طول موج پرتو ایکس مدل Advance Bruker D8 با تابش پرتو ایکس (۱۵۴۰۵ nm

¹ American Society for Testing Materials



شکل۴-۱: شمایی از پراش پرتوهای ایکس توسط یک بلور.

–Cu-Kα (λ در محدوده زاویه ۲۰^۰– ۷۰ = ۲θ انجام شـد. شـکل ۴–۲ شـمایی از دسـتگاه پـراش پرتـو ایکس را نشان میدهد.

۴–۳ دستگاه جذب اتمی

اساس جذب اتمی بر روی تابش و جذب اتم های خنثی در درجه حرارتی پایین تر از طیف تابشی یعنی C^o ۲۰۰۰ می باشد. برای سنجش در این روش نمونه ها باید بصورت محلول باشد. در اولین قدم آزمایش محلول حاوی عنصر بوسیله یک شعله که با هوا و استلین میسوزد در C^o ۲۰۰۰ بخار می شود. در اثر بخار شدن قسمت اعظم عناصر موجود در محلول به حالت خنثی در می آید این درست بر عکس طیف سنج تابشی است که فقط ۵ درصد عناصر بصورت یونی در می آید.

بعد از بخار شدن ، اتم های خنثی شده توسط لامپ کاتدی (لامپ مخصوص برای هر عنصر) جذب می شود. در این حالت شدت اشعه تابش اولیه کمتر می شود. تفاوت شدت دو شعاع برابر با عیار عناصر موجود در محلول است. طیف سنجی جذب اتمی (AAS) شامل ۲ نوع تک پرتوی و دو پرتوی میباشد. اجزاء AAS به طور خلاصه شامل منابع تابش آن که برای طیف نورسنجهای جذب اتمی



شکل۴-۲: (الف) تصویری از XRD مدل Advance Bruker D8 در دانشگاه شاهرود، (ب) محل قرار گرفتن نمونه.

معمولا لامپ های کاتدی توخالی و لوله های تخلیه ای گاز می باشد . تکفام سازها، صافی ها، آشکارسازها و شناساگرها از اجزاء این دستگاه هستند [۴۳].

۴-۴ دستگاه تبخیر حرارتی در خلاء

یکی از سادهترین روش ها برای تبخیر مواد استفاده از روش تبخیر مقاومتی است. در ایـن روش با عبور جریان برق از قایقک و داغ شدن ماده مورد نظر به عنـوان مـاده منبـع و تبخیـر آن در محیط خلاء، به دلیل اختلاف فشاری که بین محل بوته و محل زیرلایه وجود دارد، یک لایه بسـیار نـازک بـر روی زیرلایه قرار میگیرد. این دستگاه دارای پمپ خلاء مکانیکی (چرخشی روغنی) و یک پمپ جـت بخار (پمپ پخشی) است این مجموعه قادر به ایجاد خلاء تا حـدود mbar ^۶- ۱۰ میباشد. شـکل ۴-۴ دستگاه موجود در آزمایشگاه نانو دانشگاه شاهرود را نشان میدهد که در این پایان نامه از آن اسـتفاده شده است. این سیستم علاوه بر کاربرد در فرایند سنتز نانو ساختارها، در تکمیل قطعـات نـانو سـاختار نیز مورد استفاده قرار میگیرد به عنوان مثال برای الکترود گذاری نیاز به سیستم تبخیر حرارتی می-



شکل۴-۳: نمایی از طیف سنجی جذب اتمی شعلهای (AAS) (مدل AAnalyst200 ساخت شرکت PerkimEler) موجود در دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود.



شکل۴-۴: دستگاه تبخیر حرارتی موجود در دانشگاه شاهرود.

۴-۵ دستگاه حسگری گازی ساخته شده برای تست حسگری

سیستم حسگری استفاده شده در این پایان نامه به صورت دست ساز تهیـه شـد. ایـن سیسـتم شامل قسمتهای مختلفی میباشد، که به طور خلاصه به آنها اشاره میکنیم(شکل۴–۵):

- ۱- اتصالات برای برقراری تماس اهمی: این اتصالات از طریق روزنه هایی به خارج از محفظه
 ۱۰ انتقال یافته اند و در داخل محفظه نمونه با الکترودهای فلزی متصل می شوند که امکان
 خواندن مقاومت الکتریکی نمونه ها را در زمان ورود و خروج گاز فراهم می کند.
- ۲- روزنه ورود گاز هدف: این روزنه کوچک توسط یک قطعه درپوش سیلیکونی مسدود شده
 ۱ست.
 - ۳- محفظه اصلى: محفظه از جنس استيل و حجم حدود ۱۵۰۸ cm³ مىباشد.
- ۳- اهم متر: برای ثبت دادهها از یک مولتی متر دیجیتال، مدل MS8240D MASTECH استفاده شد.
 - ۵- سرنگ: سرنگ با حجم ۱ mL برای ورود گاز هدف به داخل محفظه به کار رفته است.



شکل۴-۵: (الف) سامانه حسگری دست ساز مورد استفاده جهت انجام تستهای حسگری و (ب) داخل محفظه

حسگری.

FTIR طيف سنجی مادون قرمز به روش

طيف نورسنجی مادون قرمز (FTIR) (شکل ۴-۶) عمدتا به طور وسيعی برای شناسایی ترکیبات آلی به کار میرود، زیرا طیفهای این ترکیبات معمولا پیچیده هستند و تعداد زیادی بیشـینه و کمینه در طیف دارند که می توانند برای اهداف مقایسهای به کار گرفته شوند. اکثر کاربردهای اندازه-گیریهای جذبی مادون قرمز به نواحی از حدود ^۲-۴۰۰ cm تا ۴۰۰۰ cm محدود می شوند. دادههای مادون قرمز معمولا با درصد عبور به جای جذب در محور عرضها و طول موج با واحد عکس سانتیمتر (rm⁻¹) در محور طولها ترسیم میشوند. فرکانس تشعشع الکترومغناطیس در ناحیه مادون قرمز (IR) مطابق با فرکانس ارتعاش طبیعی اتم های یک پیوند است و پس از جذب امواج مادون قرمز در یک مولکول، باعث ایجاد یک سری حرکات ارتعاشی در آن می شود که اساس و مبنای طیف سنجی مادون قرمز را تشکیل می دهد. ساده ترین نوع حرکات ارتعاشی در یک مولکول، حرکات خمشی و کششی است. مشابه دیگر انواع جذب انرژی، هنگامی که مولکولها اشعه مادون قرمز را جـذب مـی کننـد، بـه حالت انرژی بالاتر برانگیخته می شود، که فقط فرکانس های خاصی از تابش مادون قرمز توسط مولکول جذب و باعث ارتعاش کششی و خمشی پیوندهای کوالانسی می شود. توجه به این نکته مهم است که تمام پیوندهای مولکول قادر به جذب انرژی مادون قرمز نیستند، حتی اگر فرکانس اشعه با فرکانس حرکت تطبیق کند، فقط پیوندهایی که دارای گشتاور دو قطبی هستند قادر به جذب اشعه مادون قرمز می باشند. مثلاً، پیوند موجود در N2 ،O2 یا Cl2 اشعه مادون قرمز را جـذب نمـی کننـد. طیفهای ترکیبات جامد به صورت قرصهای KBr گرفته شده است **[۴۳]**.

۴-۷ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی

به کمک تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) می توان ریخت شناسی سطح، شامل اندازه و حالت دانهها، وجود ترکیبات، شکل گیری بافت سطحی و غیره را بدست آورد (شکل۴-



شکل۴-۶: (الف) شمایی از دستگاه FT-IR (مدل Spectrum RX1 ساخت شرکت PerkinElmer) موجود در دانشگاه آزاد واحد شاهرود و (ب) دستگاه پرس برای ساختن قرص.

۷). در این نوع میکروسکوپ یک پرتو الکترونی به نمونه میتابد. در میکروسکوپهای SEM، تفنگ-های الکترونی جهت تولید پرتوی الکترونی استفاده می شوند. این تفنگ ها بر مبنای نشر ترمویونیک یا نشر میدانی عمل می کنند و از جنس تنگستن یا هگزا براید لانتانم ($Llpha B_6$) میباشند. الکترون هـا بـا دریافت انرژی بین KeV ۳۰ KeV شـتاب مـی گیرنـد. سـپس دو یا سـه عدسـی الکترومغناطیسـی پرتـو الکترونی را کانونی می کنند تا حدی که در زمان برخورد با نمونه، قطر آن حدود nm ۲-۱۰ است. پرتو الکترونی سطح نمونه را به صورت موازی میروبد و پدیدههای فیزیکی گوناگونی ایجاد میشود که می-توان به پدید آمدن الکترونهای ثانویه، الکترونهای برگشتی و پرتو ایکس ناشی از برهم کنش الکترونها و اتمهای نمونه اشاره کرد. با جمع آوری هر دسته از این الکترونها و یا پرتـو ایکـس تابیـده شده به کمک آشکارسازهای مناسب میتوان تصویر مناسب از سطحدایجاد نمود. پرتو الکترون های ثانویه که از نزدیکی سطح گسیل می شوند، حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند، در صورتی که پرتو الکترون های پس پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده میباشند. در اماده سازی نمونه برای مواد نارسانا، معمولا سطح نمونـه بـا لایـه نـاز کی از کربن، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می شود. دلیل این کار ایجاد اتصال الکتریکی بین نمونه و پایه بـرای جلوگیری از تجمع الکترونها روی سطح و بدست آوردن تصویری شفاف و واضح است. نمایی از



شکل۴-۷: نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Hitachi s.4160 به کار رفته در بررسی مورفولوژی سطح نمونهها در دانشگاه تهران.

میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) مدل Hitachi s.4160 به همراه طرح الگو وار از آن در زیر نشان داده شده است.

۲-۸ طیف سنجی UV-Vis

برای بررسی خواص اپتیکی از طیف سنج نوری مدل (شکل ۴–۸) (Shimadzu UV-Vis) (شکل ۴–۸) (۱۹۰۵ این به کمک (1800) دو پرتوی قدرت تفکیک بالا در محدوده طول موج ۱۹۰ تا ۱۱۰۰ نانومتر استفاده شد. به کمک طیف عبور اپتیکی لایههای نازک و روابط فیزیکی وابسته به برخی از ویژگیهای ماده از جمله ضریب شکست، ضریب خاموشی، ضریب جذب، گاف نواری، دنباله نواری و همچنین ضخامت نمونه می توان پی برد. این کار توسط دستگاه طیف سنجی نوری انجام می گیرد. این دستگاه شامل یک مسیر برای قرار گیری نمونه مورد نظر و مسیر برای قرار گیری نمونه مورد نظر و مسیر دیگر برای نمونه شاهد است. پس از پردازش دادهها دستگاه ضریب عبوری نمونه شاهد است. می ده بر می از پردازش دادهها دستگاه ضریب عبوری نمونه شاهد است. می می از پردازش دادهها دستگاه ضریب عبوری نمونه شاهد بدست می دهد.



شکل ۴-۸: دستگاه طیف سنجی مدل (Shimadzu UV-Vis 1800) در دانشگاه شاهرود.

۴-۹ دستگاه لایه نشانی چرخشی

برای تهیه لایههای نازک آلی، پلیمر و نانو ساختارها به روش سل-ژل چرخشی میتوان از دستگاه لایه نشانی چرخشی استفاده کرد (شکل ۴–۹). محفظه اصلی آن از جنس استیل ضد زنگ میباشد و قابلیت نگهداری نمونه تحت خلاء تا قطر ۱۰۰ ml را دارد. همچنین دارای پمپ خلاء روتاری تا bar ^{۲-}۰۱، گیج نمایشگر برای نمایش زمان که بیشینه زمان آن ۳۰ ثانیه و کنترل سرعت چرخش تا ۷۰۰۰ rev/min میباشد.

از این سیستم لایهنشانی نیز در بسیاری از تحقیقات نانو تکنولوژی برای تهیه نانو ساختارها استفاده می شود. به طور مثال ساخت فیلترهای اپتیکی، سلولهای خور شیدی، حسگرها، آشکارسازها، تهیه لایه های سخت و پوشش های مغناطیسی، تهیه لایه نازک دی الکتریک و میکرولیتو گرافی با فتورزیست برای تهیه ماسکهای اپتیکی از جمله کاربردهای این دستگاه می باشد.

۴-۱۰ جمع بندی

روشهای رشد از جمله عوامل کلیدی و موثر بر خواص و کیفیت لایههای نازک و نانو ساختارها
بوده به طوری که ریخت شناسی، ویژگیهای حسگری، خواص ساختاری و اپتیکی لایهها را تحت تاثیر قرار میدهد. در این فصل به معرفی سیستمهای مشخصهیابی از جمله دستگاه پراش پرتو ایکس، دستگاه جذب اتمی، طیف سنجی مادون قرمز به روش FTIR، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، اسپکتروسکوپی UV-Vis، دستگاه لایه نشانی چرخشی و دستگاه تبخیر حرارتی در خلا پرداختیم.



شکل۴-۹: (الف) شمایی از دستگاه لایه نشانی چرخشی (SPIN-COATER) مدل S.C.S.86 و (ب) پمپ روتاری دستگاه و (ج) محل قرار گیری نمونه.



ماخت نمونه او بررسی نتائج مشخصه مایی و حسکری آن ا

۵–۱ مقدمه

در این فصل به شرح کارهای تجربی انجام شده در این پایان نامه پرداخته میشود. ابتدا شرایط سنتز پلیآنیلین و کامپوزیت پلیآنیلین با اکسید روی توضیح داده میشود. بطوریکه پلیآنیلین به روش پلیمریزاسیون شیمیایی و مخلوط کردن سریع اکسیدان به مونومر با نسبت مولی مناسب سنتز میشود، سپس درصدهای مختلفی از پودر اکسید روی در حین پلیمریزاسیون به پلیآنیلین اضافه میشود. در گام بعد خواص حسگری این دو نسبت به گاز آمونیاک، اتانول و استون مورد بررسی قرار میگیرد. در انتها نیز جمع بندی کارهای انجام شده بیان خواهد شد.

۵-۲ معرفی مواد شیمیایی، دستگاهها و سیستمهای مشخصهیابی

در این پروژه برای تهیه لایه نازک از پلیآنیلین نانو ساختار و ترکیب آن با اکسید روی از دستگاه لایه نشانی چرخشی استفاده شد. آنالیز ساختاری و ریخت شناسی سطح نمونههای رشد یافت.ه بوسیله طیف سنجی مادون قرمز (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ روبشی الکترونی گسیل میدانی (FESEM) انجام شد. برای خالص سازی پلیآنیلین تهیه شده از دستگاه سانتریفیوژ با دور ۳۰۰۰ rev/min استفاده گردید. همچنین برای مشخص شدن مقدار Zn در نمونهها از طیف جذب اتمی استفاده شد. جهت انجام آزمایشهای حسگری نیز یک سامانه حسگری دست ساز مورد استفاده قرار گرفت. مواد مورد استفاده در این تحقیق مونومر آنیلین (C₆H₅NH₂) تقطیر شده، اسید کلریدریک (HCl) ۳۷ ٪، آمونیاک مایع (NH₃) ۲۵ ٪، پتاسیم پر سولفات (R2S₂O₈)، پودر اکسید روی (ZnO) ۹۹ ٪، پودر نیکل (NH) ۹۹ ٪ که تمام مواد ساخت شرکت مرک آلمان هستند و طلا

۵-۳ سنتز نانو ساختارهای پلی آنیلین

برای سنتز نانوالیاف پلی آنیلین از پلیمریزاسیون شیمیایی مونومر آنیلین در حضور اکسیدنت

مطابق روش کینر و همکارانش [۴۴] استفاده گردید. به این منظور، از محلول آبی ۰/۱۵ مولار مونومر آنیلین (C₆H₅NH₂) در اسید کلریدریک (HCl) ۱ مولار و محلول ۰/۰۴ مولار پتاسیم پرسولفات (K₂S₂O₈) به عنوان اکسید کننده در دمای اتاق به شرح زیر استفاده گردید.

۸ ml محلول ۱۰/۱۵ مولار آنیلین در اسید کلریدریک ۱ مولار تهیه و به مدت ۱۰ min با هم زن مغناطیسی هم زده شد. سپس به این محلول ۲ میلی لیتر محلول ۲۰/۰۴ مولار پتاسیم پر سولفات به سرعت اضافه گردید و هم زده شد. این محلول بلافاصله با شروع پلیمریزاسیون به رنگ سبز تیره درآمد. سپس برای کامل شدن سنتز پلیآنیلین محلول حاصل به مدت ۲۴ ساعت در دمای اتاق قرار گرفت. برای خالص کردن پلیآنیلین حاصل از روش سانتریفیوژ به شرح زیر استفاده گردید.

 نانوالیاف پلی آنیلین پراکنده پس از سنتز با دور ۳۰۰۰ rev/min به مدت ۱۰ دقیقه ته نشین شد. محلول رویی که حاوی الیگومرها، مونومر و اکسیدانت اضافی است دور ریخته شد. و قسمت انتهایی مجدداً توسط آب مقطر تعلیق شد و عمل سانتریفیوژ تکرار گردید این عمل سه بار تکرار شد و نانوالیاف ته نشین شده نهایی تا حجم تقریبی ۳ میلی لیتر رقیق و هم زده شد و برای لایه نشانی در مراحل بعدی استفاده گردید.

در طی فرآیند لایه نشانی تمیز کردن زیرلایه ها از هر نوع ناخالصی امری ضروری میباشد. به همین دلیل زیر لایه های شیشه ابتدا با آب مقطر شسته شد و سپس درون محلول اتانول و آب مقطر به مدت ۲۰ دقیقه در دستگاه آلتراسونیک قرار گرفت و نهایتاً خشک شدند. تعلیق آبی نانو الیاف پلی-آنیلین به روش رونشانی چرخشی روی زیرلایه شیشه نشانده شد. تعداد لایه ها، ۴ لایه و سرعت ml آنیلین به روش و زمان هر لایه نشانی ۲۰ انتخاب شد. برای تشکیل هر لایه از قطره ای به حجم ml ۰/۰۵ از تعلیق آبی پلیآنیلین استفاده گردید.

خواص ساختاری نانو الیاف پلیآنیلین به وسیله آنالیز XRD در شکل ۵–۱ مشاهده می شود. دادههای XRD نشان دهنده ساختاری آمورف برای نمونه پلیآنیلین (PANI) می باشد. همچنین از سطح نمونه ها با استفاده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی تصاویر EE-SEM تهیه شد. این تصاویر ریخت شناسی پلیآنیلین حاصل نانو الیاف را نشان میدهد. تصویر SEM سطح نمونه پلی-آنیلین در مقیاس ۱۳ (شکل ۵–۲ الف) تشکیل نانو الیاف با قطر حدود nn ۹۰ را نشان میدهد که با کار دیگران همخوانی دارد [۴۰]. در شکل ۵–۲ (ب) تصویر مقطعی نمونه مشاهده می شود که ضخامت تقریبی nn ۶۰۰ لایه نازک پلیآنیلین روی شیشه را نشان میدهد. در تصویر ۵–۲ (ج) تصویر SEM نانو الیاف پلیآنیلین در مقیاس nm ۵۰۰ با بزرگنمایی ۶۰۰۰۰ آورده شده است.

۵-۴ سنتز کامپوزیت نانو الیاف پلیآنیلین با اکسید روی

برای سنتز کامپوزیت پلیآنیلین با اکسید روی از پودر اکسید روی با خلوص ۹۹٪ و زیرلایه شیشه استفاده گردید. کامپوزیت پلیآنیلین با اکسید روی همانند روش سنتز پلیآنیلین تهیه شد، با این تفاوت که به محلول حاوی مونومر درصدهای مختلفی از اکسید روی نیز اضافه گردید که در جدول ۵-۱ نامگذاری نمونهها و سایر شرایط ذکر شده است.



شكل۵-۱: نمودار XRD مربوط به نانو الياف پلىآنيلين.



شكل۵-۲: تصاوير FE-SEM از نانو الياف پلىآنيلين.

نسبت وزنی (-ZnO	مقدار مونومر	مقدار اکسید روی	نام نمونه
(An	آنیلین (گرم)	(گرم)	
• /٢ - ١	•/14	• / • ۲٨	PZ1
• /۵– ۱	•/14	• / • ¥	PZ2
1-1	•/14	•/14	PZ3
۱/۵–۱	•/14	• / ٣ ١	PZ4

جدول ۵-۱: نام گذاری نمونههای ترکیب نانو الیاف پلیآنیلین با اکسید روی.



شکل ۵-۳: نمودار XRD مربوط به ترکیب نانو الیاف پلی آنیلین با اکسید روی.



شكل۵-۴: تصوير FE-SEM از سطح نانو الياف تركيب پلى آنيلين با اكسيد روى نمونه PZ1.







شكل ۵-۵: تصوير FE-SEM از سطح نانو الياف تركيب پلى آنيلين با اكسيد روى نمونه PZ2.



شكل ۵-۶: تصوير FE-SEM از سطح نانو الياف تركيب پلى آنيلين با اكسيد روى نمونه PZ3.

به منظور بررسی خواص حسگری نمونههای سنتز شده مراحل زیر صورت گرفت:

طبق قانون آووگادرو حجم یک گاز در دما و فشار ثابت متناسب با تعداد مولهای گاز است:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \tag{1-\Delta}$$

و از آنجایی که یک مول برابر با تعداد ^{۲۳} ۱۰× ۶/۰۲۲ ذره از هر گاز است، رابطه (۵–۱) را به صورت زیـر میتوان نوشت:

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

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

ppm×10⁶ =غلظت گاز مورد نظر بر حسب
$$= \frac{V_{gas}}{V_{gas} + V_{air}} \times 10^6 \approx \frac{V_{gas}}{V_{air}} \times 10^6$$
 (۳-۵)

که در آن V_{gas} حجم گاز مورد نظر و V_{air} حجم هوای موجود در محفظه مورد نظر است. بعد از محاسبه mpm اولیه با استفاده از تناسبی ساده ppm مورد نظر را می توان بدست آورد. در صورتی که گاز در فاز مایع باشد برای تعیین تراکم فاز گازی این نوع گازها پس از تبخیر از رابطه گازهای ایده آل استفاده می شود:

$$PV = nRT \tag{(f-\Delta)}$$

با انجام محاسبات می توان حجم متناظر با اشغال گاز V_g در شرایط متعارف را یافت. میزان تراکم گاز همان طور که قبلا ذکر شد از رابطه (۵–۳) قابل محاسبه است. حجم محفظه حسگری ۱۵۰۸/۹۵ cm³

$$V_g = 2000 \times 1508.95 \times 10^{-6} = 3.0179 cm^3$$

است آمده در این رابطه همان V در رابطه (۵–۴) است که با داشتن حجم میتوانیم تعداد مول ها V_g را بدست آوریم:

$$n = 1.20966 \times 10^{-4} \text{ mol}$$

m

۲- الكترود گذارى

داشتن یک تماس اهمی و همچنین فاصله بین الکترودهای فلزی از عوامل مهم تاثیر گذار بر عملکرد یک قطعه حسگری میباشد. مقاومت حسگر تابعی از فاصله بین الکترودها میباشد (بین ۱۰ تا mm (بین دو ۲۰۰۰). با استفاده از فرمول زیر که در آن، R مقاومت، م مقاومت لایه مستطیلی شکل همگن (بین دو الکترود)، I طول، t ضخامت و w عرض است، میتوان مقاومت سطحی را محاسبه کرد:

$$R = \rho \frac{l}{tw} \tag{(\Delta-\Delta)}$$

نقش الکتریکی که اتصالات بین ماده حساس و الکترودها بازی می کنند غیر قابل چشم پوشی است. در این کار الکترود گذاری با طلا توسط دستگاه تبخیر حرارتی صورت پذیرفت که فاصله بین الکترودها

نمونه تهیه شده با کمک چسب نقره و سیم مسی به اتصال مربوط به اهم متر متصل شد و درون

محفظه قرار گرفت. سپس محفظه کاملا هوابندی شد. بعد از هوابندی کامل محفظه، گاز با غلظت مشخص با سرنگ به داخل محفظه تزریق می شود و مقاومت حسگر در بازه های زمانی ۱ و ۵ ثانیه توسط اهم متر متصل به کامپیوتر ثبت گردید. بعد از اندازه گیری مقاومت در هر غلظت مشخص گاز، برای برگشتن به حالت اولیه ی حسگر، روزنه ورود هوا باز گردید تا حسگر در معرض هوا قرار گرفته، مقاومت آن به حالت اولیه بر گردد.

۵-۵ کاربرد نانو الیاف پلی آنیلین به عنوان حسگر گاز آمونیاک

با استفاده از حسکر گازی دست ساز تهیه شده، خواص حسکری نمونه PANI (بدون ناخالصی) نسبت به گاز آمونیاک مورد بررسی قرار گرفت. گاز آمونیاک با فرمول شیمیایی NH₃ از گازهای بی رنگ، با طعم حاد و زننده که اشک آور و خفه کننده است. به دلیل درجه بالای سمی بـودن گاز آمونیاک، تشخیص این گاز در هوا برای نظارت محیطی و فرآیند کنترل از اهمیت زیادی برخوردار است. غلظتهای بالای آمونیاک برای سلامتی بشر تهدید بزرگی است. گاز آمونیاک با غلظت کمتر از ۵۰۰ ppm موجب سوزش شدید بینی و گلو می شود. غلظتهای بالای آمونیاک در حدود ۱۰۰۰ ppm یا بیشتر میتواند سبب ورم ریوی مانند انباشتگی مایع در ریه شود. بنابراین اندازگیری آمونیاک در بسیاری از صنایع مربوطه امری حیاتی است. مشخصات فیزیکی و شـیمیایی آمونیاک در جـدول ۵-۲ نشان داده شده است. حساسیت نسبت به آمونیاک را می توان بر اساس فعل و انفعالات مختلف بین لایه های نازک حساس و گاز جذب شده توضیح داد. خواص فیزیکی پلی آنیلین به شدت به سطح آلایش بستگی دارد. میزان آلایش را میتوان با انتقال الکترونها به آنالیتها تغییر داد. انتقال الکتـرون می تواند سبب تغییرات مقاومت و تابع کار مواد حساس شود. هنگامی که پلی آنیلین در معرض آمونیاک قرار گیرد، توسط پروتون زدایی دی داپد میشود (آلایش زدایی). پروتون گروههای -NH در پلیآنیلین به مولکولهای NH₃ منتقل میشوند و جهت تشکیل یونهای آمونیوم تشکیل مـیشـود. در این فرآیند در اثر پروتون زدایی پلیآنیلین به حالت بازی خود تبدیل می شود (شکل۵–۷). رسانایی لایه نازک پلی آنیلین کاهش و در نتیجه مقاومت آن افزایش می یابد. این فرآیند برگشت پذیر است، در واقع زمانی که آمونیاک حذف شود، یون آمونیوم را می توان به گاز آمونیاک و پروتون تجزیه شده و پروتون دوباره جذب پلی آنیلین می شود [۴۵].

۳۲/۵	خاصیت اسـیدی	-VV/V٣	نقطه ذوب (C°):	- TT/TF	نقطه جوش(C°):
	:(pk _a)				
۲ ۴ ۷٪	حلالیـــــــــــــــــــــــــــــــــــ	۱/۰۱۳	چگالی (kg/m ³):	17/•21	جــــرم
(ω/v)	آب(gr/l):				مولكولى(gr/mol):
۴/۷۵	خاصــيت بــازى	%XX-10	محدوده غلظتى	۶۵۱	نقطه اشتعال(C°):
	:(pk _b)		انفجار:		

جدول۵-۲: خواص فیزیکی و شیمیایی آمونیاک.



شکل۵-۲: پروتون زدایی پلیآنیلین توسط آمونیاک [۴۵].

۵-۶ بررسی پاسخ حسگر نانوالیاف پلی آنیلین به گاز آمونیاک

حساسیت حسگر در غلظتهای ۱۰۰ تا ۱۱۰۰ در دمای اتاق (⁰ ۲۹) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تغییرات حساسیت بر حسب زمان در شکل ۵–۸ نشان داده شده است. این شکل روند افزایش حساسیت نامنظمی را با افزایش غلظت آمونیاک نشان میدهد. زمان پاسخ و زمان بازیابی نمونه در جدول ۵–۳ نشان داده شده است. به طور کلی در مورد تمام غلظتها پاسخ سریع اما زمان بازیابی بسیار کند میباشد. نتایج حاصل از تغییرات حساسیت بر حسب غلظت در شکل ۵–۹ نشان داده شده است. حسگر PANI در دمای اتاق نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک بررسی شد. نتایج، بیشترین حساسیت نسبت به ۱۵۰۰ ppm گاز آمونیاک یعنی ۳۱۰٪ ، با زمان پاسخ ۵ ۷۵ و زمان بازیابی ۱۶ دقیقه را نشان میدهد.



شکل ۵-۸: حساسیت حسگر PANI در دمای اتاق نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.



شکل ۵-۹: نمودار تغییر حساسیت حسگر PANI بر حسب غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

10	11	٨٠٠	٧٠٠	۶۰۰	۵۰۰	۴	۳۰۰	۲۰۰	1	غلظت (ppm)
۳۱۰	718	١٨٢	۱۷۰	۱۵۹	711	101	149	141	1.1	حساسيت (٪)
۷۵	۴	74	٨	٣	٧	١٧	۴۸	۵	۱۵	زمان پاسخ (ثانیه)
۹۵۶	۶۳۰	۳۴۵	۵۲۸	478	۳۸۶	٩٩٢	544	۸۱۰	۵۸۸	زمان بازیابی (ثانیه)

جدول۵-۳: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PANI نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

۵-۷ مقایسه حساسیت حسگر PANI به گازهای آمونیاک، اتانول و استون

شکل ۵–۱۰ حساسیت حسگر PANI را به گازهای استون، اتانول و آمونیاک با غلظت ppm ۴۰۰ نشان میدهد. میزان حساسیت حسگر برای گاز استون ۰۲/۰٪ ، گاز اتانول ۱/۳ ٪ و گاز آمونیاک ۱۵۱٪ بدست آمد. پاسخ حسگر به استون و اتانول در مقایسه با گاز آمونیاک بسیار کمتر است، بنابراین حسگر گازی بر اساس نانو الیاف پلیآنیلین گزینش پذیری قابل توجهی نسبت به گاز آمونیاک دارد.



شکل۵-۱۰: حساسیت حسگر PANI به سه گاز استون، اتانول و آمونیاک برای غلظت ۴۰۰ ppm گاز.

۵-۸ کاربرد کامپوزیت نانو الیاف پلیآنیلین با اکسید روی به عنوان حسگر گاز آمونیاک

لایههای نازک تهیه شده با ترکیب نانو الیاف پلی آنیلین با اکسید روی با درصدهای مختلف وزنی ۱: ۲/۰، ۱: ۵/۰، ۱: ۱ و ۱: ۱/۱ به ترتیب با نامهای PZ3، PZ2، PZ3 و PZ4 نام گذاری شدند (جدول ۵–۱). حساسیت این نمونهها با گاز آمونیاک مورد بررسی قرار گرفت. حسگرهای PZ2، PZ3، PZ3 و PZ4 و A-۱). حساسیت این نمونهها با گاز آمونیاک مورد بررسی قرار گرفت. حسگرهای PZ3، PZ3، PZ3 تمونههای PZ4 در دمای اتاق تحت غلظتهای ۱۰۰ تا ۲۰۰ تا ۲۰۰ گاز آمونیاک قرار گرفت. برای نمونههای PZ4 و PZ3 و PZ4 با افزایش غلظت گاز آمونیاک حساسیت حسگر نیز افزایش مییابد، اما افزایش حساسیت نمونه PZ1 و PZ4 با افزایش غلظت گاز روند خطی ندارد. شکل ۵–۱۱ حساسیت حسگر افزایش حساسیت نمونه PZ1 با افزایش غلظت گاز روند خطی ندارد. شکل ۵–۱۱ حساسیت حسگر و PZ3 به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک را نشان میدهد. زمان پاسخ و زمان بازگشت این دو نمونه نیز به ترتیب در جدول ۵–۴ و ۵–۵ بدست آمده است. همچنین شکل ۵–۱۱ حساسیت حسگر نمونه نیز به ترتیب در جدول ۵–۴ و ۵–۵ بدست آمده است. همچنین شکل ۵–۱۲ حساسیت دسگر نمونه نیز به ترتیب در جدول ۵–۴ و ۵–۷ بدست آمده است. همچنین شکل ۵–۱۱ حساسیت دسگر نمونه نیز به ترتیب در جدول ۵–۴ و ۵–۷ بدست آمده است. همچنین شکل ۵–۱۲ حساسیت دسگر نمونه نیز به ترتیب در جدول ۵–۴ و ۵–۷ بدست آمده است. همچنین شکل ۵–۱۲ حساسیت دسگر نمونه نیز به ترتیب در جدول ۵–۶ و ۵–۷ بدست آمده است. همچنین شکل ۵–۱۲ حساسیت دسگر نمونه نیز به ترتیب در جدول ۵–۶ و ۵–۷ بدست آمده است. نمودار حساسیت برحسب غلظت برای نمونههای PZ3, PZ2, PZ1 و PZ4 در شکل ۵–۱۲ رسم شده است. پاسخ حسگرها نسبت به گاز آمونیاک در دمای اتاق در غلظتهای متفاوت آمونیاک برای همه حسگرها بررسی شد و تمام حسگرها پاسخ خوبی به این گاز داشت. نمونه PZ4 بالاترین پاسخ را به میزان ۱۵۰۶۶٪ داشت.

10	۱۰۰۰	٩٠٠	٨٠٠	γ	۶	۵۰۰	۴	۳	۲۰۰	۱۰۰	غلظت
											(ppm)
۵۱۷	4.5	۳۲۲	799	210	۲۱۰	18.	١٨۵	178	118	१۶	حساسيت (/)
۳۱	k	۵	k	٣٧	۶	۴	۵	٧	١١	١٨	زمان پاسخ (ثانیه)
۶	۵۵۵	۳۷۳	۳۷۲	470	۵۲۵	۳۷۹	۵۲۳	۷۸۵	7.8	۴	زمان بازیابی (ثانیه)

جدول۵-۴: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PZ1 (ZnO:An- 0.2:1) نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.



شکل۵–۱۱: حساسیت حسگر الف) PZ1 (ZnO:An- 0.5:1) PZ2 (ZnO:An- 0.5:1) در دمای اتاق نسبت به

غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

۱۵۰۰	۱۰۰۰	٩٠٠	٨٠٠	٧٠٠	۶۰۰	۵۰۰	4	٣٠٠	۲	١٠٠	غلظت
											(ppm)
١٢٧٨	۵۰۶	49.	341	784	219	١٨٧	188	141	182	۱۰۵	حساسيت
											(/.)
188	34.	۳۹۰	۱۵	٩٢	۱۳۵	٩٨	١٢٢	۳۶	١٧	۱۳	زمان
											پاسخ
											(ثانيه)
7479	4774	٩۶۵	٩ <i>۶</i> ٨	۶۹۹	۷۱۷	۷۲۶	547	180	۲۰۲	۲۷۰	زمان
											بازيابى
											(ثانيه)

جدول ۵-۵: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PZ2 (ZnO:An- 0.5:1) نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

جدول۵-۶: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PZ3 (ZnO:An-1:1) نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

10	٩٠٠	٨	٧٠٠	۶	۵	4	۳	۲	1	غلظت
										(ppm)
11184	8481	714.	3.41	۶۰۷	56.	۳۸۶	۳۵۸	٣٢٢	۲۸۸	حساسيت (/)
٧	۸۵	٣	٣	١٠۵	٣٠	۴.	۲۳	۵۵	۴.	زمان پاسخ (ثانیه)
٧	۵۰۰	4.0	<u>۸</u> ۶۰	810	۸۱۰	800	۶۹۵	۳۰۵	7 9.	زمان بازیابی (ثانیه)



شکل۵-۱۲: حساسیت حسگر الف) PZ3 (ZnO:An-1:1) و ب) PZ4 (ZnO:An- 1.5:1) در دمای اتاق نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

آمونياك.	گاز	مختلف	غلظتهای	نسبت به	(ZnO:An-	1.5:1) PZ4	حسگر	و زمان بازیابی	زمان پاسخ	دول۵-۷:	جا
----------	-----	-------	---------	---------	----------	-------------	------	----------------	-----------	---------	----

10	۱۰۰۰	۶	۵۰۰	4	۳	۲	۱۰۰	غلظت
								(ppm)
104.2	7177	2061	10	1474	1847	11.7	۶۷۷	حساسيت (/.)
٧٧	۳۸۶	774	١٣٩	١٢۵	١٣٣	٧.	779	زمان پاسخ (ثانیه)
٩٧۶٠	۵۶۹۵	9818	٧٢١٩	0945	0104	5971	5854	زمان بازیابی (ثانیه)



شکل۵-۱۳: حساسیت ترکیب نانو الیاف پلیآنیلین با درصدهای مختلف اکسید روی (۱: ۰۰/۲ ۱: ۵،۰۰، ۱: ۱ و ۱: ۱/۵ به ترتیب برای PZ3, PZ2, PZ1و PZ4) برحسب غلظت گاز آمونیاک در دمای اتاق.

۵-۹ لایه نشانی لایههای نازک طلا و نیکل بر روی نمونهها به عنوان کاتالیزور

به منظور بهبود حسگری نمونهها، لایه نشانی طلا و نیکل بر روی حسگرهای PANI و PZ2 با ضخامت ۱۰nm به روش تبخیر حرارتی انجام شد. PZ2 نسبت به نمونههای دیگر پایداری بهتری را زمانیکه در معرض گاز آمونیاک قرار می گیرد از خود نشان میدهد (با توجه به شکل ۵–۱۱ (ب)). نمونههای لایه نشانی شده به ترتیب PZ2Au، PAu و PZ2Ni، PZ2Ni نام گذاری شدند و حسگری آنها نسبت به گاز آمونیاک مورد بررسی قرار گرفت که در ادامه به آنها پرداخته می شود.

۵-۹-۱ بررسی خواص حسگری دو نمونه PZ2Au ،PAu نسبت به گاز آمونیاک

طلا با استفاده از دستگاه تبخیر حرارتی در خلاء و به ضخامت ۱۰ سر روی لایه یلی مری لایه نشانی گردید. اندازه گیری پاسخ حسگری نمونه ها در دمای اتاق انجام پذیرفت. ذرات طلا بر روی ذرات اکسید روی عملکرد حسگر گازی را بهبود می بخشد و جذب مولکول های اکسیژن را نیز افـزایش می دهد. سازو کار شیمیایی ذرات طلا الکترون های بیشتری را به دام می انـدازد. زمانیکـه Au/ZnO در معرض گازهای کاهنده قرار می گیرد الکترون های بیشتری به نوار رسانش انتقـال می یابنـد. در طـول معرض گازهای کاهنده قرار می گیرد الکترون های بیشتری به نوار رسانش انتقـال می یابنـد. در طـول منجش گاز طلا نقش کاتالیزور را ایفا می کند که روند واکنش سطحی را افزایش می دهد که ایـن امـر منجر به بهبود حساسیت و زمان پاسخ و بازگشت حسگر می شود [۲۷]. حساسیت نمونه هـا نسـبت بـه نمونه های بدون لایه نشانی طلا افزایش قابل توجهی نشـان داد، کـه ایـن افـزایش تاکیـدی بـر نقـش کاتالیزوری طلا دارد. نمودار حساسیت به صـورت تـابعی از زمـان در شـکل ۵–۱۴ و ۵–۱۵ و ۵–۱ شده است. زمان پاسخ و زمان بازگشت دو نمونه PAu و PAI و ۵–۱۵ و ۵–۱۵ و ۵–۹ و ۵–۹ بدست آمده است.

۵-۹-۲ بررسی خواص حسگری دو نمونه PZ2Ni ،PNi نسبت به گاز آمونیاک

حسگری این نمونه ها نیز در دمای اتاق صورت گرفت. حساسیت نمونه PNi نسبت به نمونه بونه برون این نمونه بدون لایه نیکل کاهش یافت، در حالیکه PZ2Ni نسبت به نمونه بدون لایه نیکل کاهش یافت، در حالیکه

نشان داد. با توجه به نتایج، لایه نشانی نیکل تاثیری روی بهبود خواص حسگری گاز آمونیاک نداشته است. اما زمان پاسخ و بازیابی در حضور Ni بهبود چشمگیری نشان میدهد. نمودار حساسیت به صورت تابعی از زمان در شکل ۵-۱۶ و ۵-۱۷ نشان داده شده است. زمان پاسخ و زمان بازگشت این دو نمونه PNI و PZ2Ni نیز به ترتیب در جدول ۵-۱۰ و ۵-۱۱ بدست آمده است.

برای مقایسه حساسیت نمونههای PZ2Au ، PZ2، PANI و PZ2Au نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک نمودار حساسیت بر حسب غلظت رسم شده است. شکل ۵–۱۸ مربوط به سه نمونه PANI ، PZ2Au ، PZ2، مربوط به سه نمونه PANI ، PZ2Ni ، PZ2 و شکل ۵–۲۰ مربوط به سه نمونه PZ2Au ، PZ2Au و شکل ۵–۹۱ مربوط به سه نمونه مونه مونه محال مربوط به سه نمونه PZ2Au ، PZ2Au و شکل ۵–۶۱ مربوط به سه نمونه PZ2Ni ، PZ2Ni و شکل ۵–۲۰ مربوط به سه نمونه PZ2Au ، PZ2Au و شکل ۵–۶۱ مربوط به سه نمونه PZ2Ni ، PZ2Ni ، PZ2Au و شکل ۵–۲۰ مربوط به سه نمونه PZ2Au ، PZ2Au ، PZ2Au و شکل ۵–۶۱ میباشد. با توجه به این سه نمودار حساسیت نمونه مربوط به سه نمونه PZ2Au ، PZ2Ni ، PZ2Au ، PZ2Au ، PZ2Au ، PZ2Au ، PZ2Au

10	۵۰۰	۳۰۰	1	غلظت (ppm)
٨٣١	۳۸۴	١٣٩	117	حساسيت (٪)
18	٨٤	74	۵۳	زمان پاسخ (ثانیه)
۳۳۶۹	7771	۳۰۸۶	١٨٨٢	زمان بازگشت (ثانیه)

جدول۵-۸: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PAu نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

جدول۵-۹: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PZ2Au نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

10	۵۰۰	۳۰۰	١	غلظت (ppm)
१४٣٩	۴۳۴	١٩٧	144	حساسيت (٪)
١٨	41	٣	۴	زمان پاسخ (ثانیه)
3681	788.	١١٢٨	١١٣٣	زمان بازگشت (ثانیه)



شکل۵-۱۴: منحنی تغییرات حساسیت به صورت تابعی از غلظتهای مختلف گاز برای نمونه PAu.



شکل۵-۱۵: منحنی تغییرات حساسیت به صورت تابعی از غلظتهای مختلف گاز برای نمونه PZ2Au.

جدول ۵-۱۰: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PNi نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

10	۵۰۰	۳۰۰	۱۰۰	غلظت (ppm)
١٧	٨	۵	٣	حساسیت (٪)
75	۲۳	75	۵	زمان پاسخ (ثانیه)
٨۶٣٢	١٣٠٩	١٢٨٧	۳۸۳۷	زمان بازگشت (ثانیه)

جدول ۵-۱۱: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PZ2Ni نسبت به غلظتهای مختلف گاز آمونیاک.

10	۵۰۰	۳۰۰	1	غلظت (ppm)
۷۱۸	221	222	۱۴۸	حساسيت (./)
٣	۱۵	۶.	٩	زمان پاسخ (ثانیه)
۵۸۵	4977	180.	2202	زمان بازگشت (ثانیه)



شکل۵-۱۶: منحنی تغییرات حساسیت به صورت تابعی از غلظتهای مختلف گاز برای الف) نمونه PNi.



شکل۵-۱۷: منحنی تغییرات حساسیت به صورت تابعی از غلظتهای مختلف گاز برای نمونه PZ2Ni .



شکل۵-۱۸: حساسیت سه نمونه PANI ،PZ2Au ،PZ2 برحسب غلظت گاز آمونیاک در دمای اتاق.



شکل۵-۱۹: حساسیت سه نمونه PANI ،PZ2Ni ،PZ2 برحسب غلظت گاز آمونیاک در دمای اتاق.



شكل۵-۲۰: حساسيت سه نمونه PZ2Au ،PZ2Ni ،PZ2 برحسب غلظت گاز آمونياک در دمای اتاق.

۵-۱۰ خواص نوری نمونهها

۵-۱۰-۱ طیف جذبی پلیآنیلین

به منظور بررسی خصوصیات طیفی لایه نازک پلیآنیلین در ناحیه ماوراء بـنفش – مرئـی، طیف جذبی لایه بعد از تهیه و نیز بعد از اینکه در معرض گاز آمونیاک قرار داده شد بدست آمـد (شـکل ۵ـ ۲۱). طیف جذبی لایه نازک پلیآنیلین (منحنی الف) دو پیـک در طـول مـوجهـای حـدود ۴۶۰ و nm ۲۰۸ نشان میدهد که مربوط به انتقالات π - پلارون در حالت نمک امرالدین است. هنگامی کـه فـیلم در معرض گاز آمونیاک قرار می گیرد به حالت امرالدین بازی تبدیل میشود کـه پیـک مشخصهای در حدود nm ۶۴۰ دارد که مربوط به انتقالات π - پلارون در حالت نمک امرالدین است. هنگامی کـه فـیلم مراحون گاز آمونیاک قرار می گیرد به حالت امرالدین بازی تبدیل میشود کـه پیـک مشخصهای در معرور است. قرار گرفتن فیلم به مدت ۳۰ دقیقه در معرض گاز آمونیاک خصوصیات طیفی فـیلم پلی-آنیلین را به حالت امرالدین بازی تغییر می دهد (منحنی ب). در صورتی که فیلم در معرض گـاز اسـید کاریدریک قرار گیرد، نمک امرالدین پلیآنیلین در حالت دوپه شده با پیک جـذبی مشخصـه در حدود ۲۰۸ نانومتر ایجاد می گردد (منحنی ج).



شکل۵-۲۱: الف) پلیآنیلین در حالت نمک امرالدین، ب) پلیآنیلین در حالت امرالدین بازی، ج) پلیآنیلین بعد از بازگشت به حالت نمک امرالدین.

۵-۱۰-۲ طيف جذبي تركيب نانو الياف پلي آنيلين با اكسيد روي

طیف جذبی ماوراء بنغش- مرئی ترکیب پلیآنیلین با اکسید روی با طیف جذبی پلیآنیلین نشان می-مقایسه گردید. شکل ۵-۲۲ طیف جذبی دو نمونه PZ4 و PZ4 را در مقایسه با پلیآنیلین نشان می-دهد. پیکهای جذبی پلیآنیلین موجود در طول موجهای ۲۰۰ و ۳۸ ۸۴۰ با جابجایی به سـمت طـول موجهای بلندتر به ترتیب در ۴۱۵ و ۳۸ ۸۶۰ برای نمونه PZ2 و در ۴۱۹ و ۳۸ ۸۸۰ برای نمونـه PZ4 مشاهده میشود. این جابجایی به سمت طول موجهای بلندتر میتواند به دلیل برهمکنش بین زنجیره-های پلیآنیلین و اکسید روی و انتقال بار آسان از پلیآنیلین به اکسید روی از طریق پیونـد هیـدروژنی باشد [۴1]. همانطور که در شکل ۵-۳۲ مشاهده میشود طیف جذبی لایه نازک اکسید روی یک پیک جذبی در حدود ۳۸ ۴۰۰ نشان میدهد که میزان جذبی بـه مراتـب کمتـر از نمونـههای پلیآنیلین



شکل۵-۲۲: طیف جذبی لایه نازک پلی آنیلین و ترکیب آن با اکسید روی.



شكل۵-۲۳: طيف جذبي اكسيد روي.

۵-۱۱ بررسی طیف جذبی مادون قرمز (FT-IR)

طیفهای FT-IR نانو الیاف پلیآنیلین و ترکیب آن با اکسید روی در شکل ۵-۲۴ و ۵-۲۵ نشان داده شده است. برای گرفتن طیف FTIR ابتدا محلولهای تهیه شده زیر هود به مدت چند روز خشک شدند سپس مقدار کمی از حاصل با مقداری پتاسیم بروماید (KBr) به خوبی مخلوط و با استفاده از دستگاه پرس قرص نازکی از آن تهیه گردید. طیف FTIR نمونهها با دستگاه FTIR موجود در دانشگاه آزاد واحد شاهرود ثبت گردید.

با توجه به شکلهای ۵-۲۴ و ۵-۲۵ قله مربوط به پیوند N-H در ترکیب نانو الیاف پلی آنیلین با اکسید روی نسبت به پلی آنیلین به سمت عدد موجی کوتاهتر انتقال یافته است. که این جابجایی ممکن است به دلیل اثر پیوند هیدروژنی بین گروههای هیدروکسیل بر روی سطح نانو ذرات اکسید روی و گروههای آمین در زنجیرهای مولکولی پلی آنیلین باشد. پیک جذبی در ¹⁻۱۵۷۴/۲۱ به ارتعاشات کششی حلقه کینوییدی (C=C)، پیک موجود در ¹⁻۱۴۹۰/۱ به ارتعاشات کششی حلقه بنزنوئید (C-C) پیک موجود در ¹⁻ ۱۳۱۰/۰۷ Cm مربوط به حالت کششی C-N، پیک جذبی در ¹⁻ Cm بنزنوئید (C-C) پیک موجود (C-C) پیک موجود (C-C) به حالت کششی N=Q=N که Q نشان دهنده حلقه کوئینوئیدی است [۴۰]، پیک موجود (Cm⁻¹ به حالت کششی Cm⁻¹)، پیک موجود (Cm⁻¹ به حالت کششی Cm⁻¹). در ¹⁻ Cm⁻¹ به کشش ارتعاشی N-H مربوط میباشد [۳۹].

۵–۱۲ بررسی جذب اتمی

برای مشخص شدن مقدار روی در ترکیب نانو الیاف پلی آنیلین با اکسید روی لایه نازک نمونه PZ2 را با اسپکترومتری جذب اتمی مدل AAnalyst200 موجود در دانشگاه آزاد واحد شاهرود بررسی گردید. برای آماده سازی نمونه جهت اندازه گیری جذب اتمی از انحلال اسیدی نمونه در نیتریک اسید استفاده گردید. مقدار Zn در نمونه PZ2، w/w /۴/۵۸ /۰۰ به دست آمد.







.(PZ2(ZnO:An-0.5:1)

شكل ۵-۵٪: طيف مادون قرمز نانو الياف پلىآنيلين با اكسيد روى (نمونه

جمع بندی

در این تحقیق نانو الیاف پلیآنیلین به روش پلیمریزاسیون شیمیایی سنتز شد. سپس لایههای پلیآنیلین با روش رونشانی چرخشی تهیه شدند. ترکیب پلیآنیلین با اکسید روی همانند روش سنتز پلیآنیلین تهیه شد، با این تفاوت که به محلول حاوی مونومر درصدهای مختلفی از اکسید روی اضافه گردید. خواص ساختاری نمونهها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. پلیآنیلین و ترکیب آن با اکسید روی دارای ساختار آمورف هستند.

مطالعه تصاویر FE-SEM نشان داد که اضافه کردن درصدهای مختلف اکسید روی باعث تغییر مورفولوژی سطح نمونهها می شود. این مورفولوژی که سطح موثر (نسبت سطح به حجم) بالایی را در اختیار قرار می دهد برای فرآیندهایی شامل برهمکنش های سطحی، بسیار مطلوب است.

بررسی خواص حسگری نمونه ها نسبت به گازهای آمونیاک، استون و اتانول با استفاده از سامانه حسگری دست ساز انجام شد. پارامترهای مهم در حسگری مانند حساسیت، زمان پاسخ، زمان بازیابی و گزینندگی اندازگیری شد. حسگری تمام نمونه ها در دمای اتاق صورت گرفت. حساسیت حسگر PANI را به گازهای استون، اتانول و آمونیاک با غلظت pm ۴۰۰ را بررسی کردیم. میزان حساسیت حسگر برای گاز استون ۲۰/۰٪، برای گاز اتانول ۲۰/۱ ٪ و برای گاز آمونیاک ۱۵۱٪ بدست آمد. پاسخ حسگر برای گاز استون و اتانول در مقایسه با گاز آمونیاک بسیار کمتر است، بنابراین حسگر گازی بر اساس نانو الیاف پلیآنیلین گزینش پذیری قابل توجهی نسبت به گاز آمونیاک دارد. تغییرات حساسیت نانو الیاف پلیآنیلین گزینش پذیری قابل توجهی نسبت به گاز آمونیاک دارد. تغییرات حساسیت و بیشترین حساسیت حسگرهای بر پایه ترکیب پلیآنیلین با اکسید روی به ترتیب برای نمونههای و بیشترین حساسیت مختلف آمونیاک بررسی شد، بیشترین حساسیت حسگر بر پایه پلیآنیلین ۲۰۰٪ برایر ۲۰۱۷٪ مونیاک بررسی شد، بیشترین حساسیت حسگر بر پایه پلیآنیلین ۲۰۰٪ برایر ۲۰۱۷٪ استی در مقایسه با گاز آمونیاک بسیار کمتر است، بنابراین حسگر گازی بر اساس نشانی شدند نسبت به فلز نیکل به میزان قابل توجهی افزایش یافت. همه حسگرها زمان پاسخ کمتری نسبت به حسگر پلیآنیلین خالص داشتند که این نشان دهنده نقش کاتالیزوری طلا و نیکل بر روی لایهها میباشد. حسگرهای بر پایه پلیآنیلین با کاتالیزوری طلا و نیکل نسبت به گاز آمونیاک به ترتیب حساسیت ۸۳۱٪ و ۱۷٪ نشان دادند و حسگرهای بر پایه ترکیب پلیآنیلین با اکسید روی (PZ2) به ترتیب حساسیت ۹۰۱٪ و ۱۷۹٪ پاسخ داشتند.

پیشنهادات

پیشنهادات جهت تکمیل فعالیتهای این پایان نامه به شرح ذیل ارائه می گردد.

۱ – استفاده از اسیدهای غیر آلی مثل H₂SO₄، H₂SO₄ و HF و اسیدهای آلی مثل کمفور سولفونیک اسید و دو دسیل بنزن سولفونیک اسید به عنوان ناخالصی برای پلیآنیلین.

۲- استفاده از اکسیدنتهای دیگر مثل آمونیوم پرسولفات، هیـدروژن پراکسـید و کلریـد فریـک برای پلیمریزاسون شیمیایی.

۳- تحقیق بر روی خاصیت الکتروکرومیکی لایههای نازک پلیآنیلین.

۴- استفاده از روشهای دیگر لایه نشانی از جمله الکتروریسی، پوشش دهی قطرهای.

۵- استفاده از ترکیبات و نمکهای دیگر Zn در پلیمریزاسیون برای تهیه ترکیب نانوالیاف پلی-آنیلین با روی.

۶- استفاده از دیگر اکسیدهای فلزی برای بهبود خواص حسگری مثل اکسید قلع، اکسید تنگستن و اکسید مولیبدن.
منابع

[1]. (a) kafory. M, (**1980**), *Acta crystall.*, sect. B 36,597, (b) kafory.M, (**1983**), *J. Am. Chem.* Soc., 105,3832, Agmon. I, Nelsen. S.F, Black Stock. S. C, (**1986**), *J. Am.Chem.* Soc.,108, 4477.

[۲]. اِ. تاگر، (۱۳۷۱)، "شیمی فیزیک پلیمرها"، مترجم: موسی قاسمی و عباسعلی رستمی، ناشر: دانشگاه مازندران.

[\mathfrak{r}]. Meixiang Wan, (**2008**), "Conducting Polymers with Micro or Nanometer Structure", *Springer*.

[**f**]. Xiaofeng Lu, Wanjin Zhang, Ce Wang, Ten-Chin Wen, Yen Wei, (**2011**), "Onedimensional conducting polymer nanocomposites: Synthesis, properties and applications", *Progress in Polymer Science*, 36, 671–712.

[Δ]. R.K. Willardson, (**2007**), "Conducting Organic Materials and Devices", Volume. 81, University Of California, USA, pp.4.

[9]. Bodalia R., Stern R., Batich C. and Duran R., (**1993**), Synthesis and Polymerization of 2-Alkylanilines, *J. Polym. Sci., Polym.* Chem. Ed., 31, 2123-2127.

[V]. Moon, H.S; Park, J. K; (**1998**), Synthesis and Spectroscopic Characteacterization of the Copolymers of Aniline and Aniline Derivatrivatives with Poly (ethylene oxide) Chains at the 3-Position tion ; *Macromolecules*; 31, 6461-6468.

[A]. Abdelaziz Rahy, Duck Joo Yang, (**2008**), "Synthesis of highly conductive polyaniline nanofiber", *Materials Letters*, 62, 4311–4314.

[9]. Dan LI, Jiaxing Huang, Richard B. Kaner, (2009), "Polyaniline Nanofibers: A Unique Polymer Nanostructure for Versatile Applications", *Accounts of chemical research*,42.

[1.].Cheng-Ho Chen, Yu-Feng Dai, (**2011**), "Effect of chitosan on interfacial polymerization of aniline", *Carbohydrate Polymers*, 84, 840–843.

[11]. Aleksandra A. Rakic, Snezana Trifunovic, Gordana Ciri-Marjanovic, (**2014**), Dopant-free interfacial oxidative polymerization of aniline, *Synthetic Metals*, 192,56–65.

[17]. Shabnam Virji, Jiaxing Huang, Richard B. Kaner, and Bruce H. Weiller, (**2004**), "Polyaniline Nanofiber Gas Sensors: Examination of Response Mechanisms", *Nano Letters*, 491-496.

[17]. R.Taymanov, K.Sapozhnikova, D.I.Mendeleyev, (**2014**), "What makes sensor devices and microsystems 'intelligent' or 'smart'?", Institute for Metrology, Russia.

[14].Yue Hou, Ahalapitiya H. Jayatissa, (2014), "Low resistive gallium doped nanocrystalline zinc oxide for gas sensor application via sol-gel process", *Sensors and Actuators B*, 204, 310–318.

[1Δ]. F.RETTIG and R. MOOS, (**2013**), "Semiconducting direct thermoelectric gas sensors", University of Bayreuth, Germany.

[19]. S.Capone, A.Forleo, L.Francioso, R.Rella, P.Siciliano, J. Spadavecchia, D.S. Presicce, A. M. Taurino, (**2003**), "Solid State Gas Sensors: State Of The Art And Future Activities", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 5, No. 5,1335 – 1348.

[1Y].Nikos Komninos(Ed.), (**2009**), "Sensor Applications, Experimentation, and Logistics", *Springer*.

[۱۸] . رحمانی م، (۱۳۸۳)، پایان نامه ارشد:"ساخت حسگرهای گازی اکسید- فلز و بررسی اثر ناخالصیها در افزایش حساسیت آنها به گاز هیدروژن" ، دانشکده فیزیک، دانشگاه فردوسی مشهد.

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

[7.]. N.Yamazoe and K.Shimanoe, (**2013**), "Fundamentals of semiconductor gas sensors", Kyushu University, Japan.

[71]. Zhen Wen, Liping Zhu Ziyue Zhang, Zhizhen Ye, (**2015**), "Fabrication of gas sensor based on mesoporous rhombus-shaped ZnO rod arrays", *Sensors and Actuators*, 208, 112–121.

[77]. V. E. Bochenkov, G. B. SergeeV, (**2010**), "Sensitivity, Selectivity, and Stability of Gas-Sensitive Metal-Oxide Nanostructures", M. V. Lomonosov Moscow State University, Moscow 119991, Russia.

[Y[†]]. A.Z. Sadek, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh, C. Baker, R.B. Kaner, (**2007**), "Doped and dedoped polyaniline nanofiber based conductometric hydrogen gas sensors", *sensors and Actuators A*, 139,53–57.

[YΔ]. C.O. Park, S.A. Akbar, J. Hwang, (**2002**), "Selective gas detection with catalytic filter", *Materials Chemistry and Physics*, 75,56–60.

[79]. H. Kebichea, D. Debarnot, A. Merzouki, F. Poncin-Epaillard, N. Haddaoui, (2012), "Relationship between ammonia sensing properties of polyaniline nanostructures and their deposition and synthesis methods", *Analytica Chimica Acta*, 737, 64–71.

[ΥY]. X.B. Yan, Z.J. Han, Y. Yang, B.K. Tay, (**2007**), "NO₂ gas sensing with polyaniline nanofibers synthesized by a facile aqueous/organic interfacial polymerization", *Sensors and Actuators B*,123,107–113.

[Yλ]. Oomman K. Varghese, Dawei Gong, Maggie Paulose, Keat G. Ong, Craig A. Grimes, (**2003**), "Hydrogen sensing using titania nanotubes", *Sensors and Actuators B*, 93, 338–344.

[79]. D.Kohl, (**1989**), "Surface Processes In The Detection Of Reducine Gases With SnO Based Devices", *Sensors and Actuators*, 18, 71 - 113.

[\mathfrak{r} •]. Dominique Nicolas-Debarnot, Fabienne Poncin-Epaillard, (**2003**), "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors", *Analytica Chimica Acta* 475, 1–15.

[71]. Abu Z. Sadek, Wojtek Wlodarski, Koo Shin, Richard B. Kaner, and Kourosh Kalantar-zadeh, (**2006**), "A Room Temperature Polyaniline/SnO2 Nanofiber Composite Based Layered ZnO/64° YX LiNbO3 SAW Hydrogen Gas Sensor", *Microelectronic Materials and Devices conference, IEEE, Piscataway, N.J*, pp. 208-211.

[TT]. L.F. Dong, Z.L. Cui, Z.K. Zhang, (1997), "Gas Sensing Properties Of Nano-ZnO Prepared By Arc Plasma Method", *NmoSbru& Makrials*, Vol. 8, No. 7, pp. 815-823.

[٣٣]. Abu Z. Sadek, O. Baker, David A. Powell, B. Kaner, and Kourosh Kalantar-zadeh,
(2007), "Polyaniline Nanofiber Based Surface Acoustic Wave Gas Sensors-Effect of Nanofiber Diameter on H₂ Response", *IEEE Sensors Journal*, Vol.7, NO.2.

[٣۴]. A. Z. Sadek, A. Trinchi, W. Wlodarski, K. Kalantar-zadeh, K. Galatsis, C. Baker and R.B. Kaner, (2005), "A Room Temperature Polyaniline Nanofiber Hydrogen Gas Sensor".

 $[\Upsilon \Delta]$. G.D. Khuspe, M.A. Chougule, S.T. Navale, S.A. Pawar, V.B. Patil, (**2014**), "Camphor sulfonic acid doped polyaniline-tin oxide hybrid nanocomposites: Synthesis, structural, morphological, optical and electrical transport properties", *Ceramics International*, 40, 4267 – 4276.

[79]. G.D. Khuspe, S.T. Navale, M.A. Chougule, V.B. Patil, (**2013**), "Ammonia gas sensing properties of CSA doped PANi-SnO₂ nanohybrid thin film", *Synthetic Metals*, 185–186, 1–8.

 $[\Upsilon Y]$. Lina Geng, Yingqiang Zhao, Xueliang Huang, ShurongWang, Shoumin Zhang, ShihuaWu, (**2007**), "Characterization and gas sensitivity study of polyaniline/SnO₂ hybrid material prepared by hydrothermal route", *Sensors and Actuators B*, 120, 568–572.

 $[\Upsilon A]$. A.Z. Sadek, W. Wlodarski, K. Shin, R.B. Kaner, K. Kalantar-zadeh, (**2008**), "A polyaniline/WO₃ nanofiber composite-based ZnO/64° YX LiNbO₃ SAWhydrogen gas sensor", *Synthetic Metals*, 158, 29–32.

[٣٩]. Jing Huang, Taili Yang, Yanfei Kang,YaoWang, ShurongWang, (2011), "Gas sensing performance of polyaniline/ZnO organic-inorganic hybrids for detecting VOCs at low temperature", *Journal of Natural Gas Chemistry* 20, 515–519.

[\mathbf{f} •]. Vivek Talwar, Onkar Singh, Ravi Chand Singh, (**2014**), "ZnO assisted polyaniline nanofibers and its application as ammonia gas sensor", *Sensors and Actuators B*, 191, 276–282.

[**^e**1]. Subhash B. Kondawar, Pallavi T. Patil, Shikha P. Agrawal, (**2014**), "Chemical vapour sensing properties of electrospun nanofibers of polyaniline/ ZnO nanocomposites", *Adv. Mat. Lett*, 5(7), 389-395.

[۴۳]. داگلاس. ا. اسکوگ، دونالد م. وست، (۱۳۷۴)، "اصول تجزیه دستگاهی" ،جلد اول، ترجمـه ژیـلا آزاد، عبدالرضا سلاجقه، مجتبی شمسی پور، کاظم کارگشا، مرکز نشر دانشگاهی، تهران.

[**ff**]. Jiaxing Huang and Richard B. Kaner, (**2004**), "Nanofiber Formation in the Chemical Polymerization of Aniline: A Mechanistic Study", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 43, 5817–5821.

[α].G.D. Khuspe, D.K. Bandgar, Shashwati Sen, V.B. Patil, (**2012**), "Fussy nanofibrous network of polyaniline (PANi) for NH₃ detection", *Synthetic Metals*, 162, 1822–1827.

[\$?]. Manish Mittal, Manoj Sharma, O.P. Pandey, (**2014**), "UV–Visible light induced photocatalytic studies of Cu doped ZnO nanoparticles prepared by co-precipitation method", *Solar Energy*, 110, 386–397.

[Υ]. Jing Guo, Jun Zhang, Min Zhu, Dianxing Ju, Hongyan Xu, Bingqiang Cao, (2014), "High-performance gas sensor based on ZnO nanowires functionalized by Au nanoparticles", *Sensors and Actuators B*. 199, 339–345.

Abstract

The life of human being has been grown over the past decades due to the industrial revolution. The negative aspect of this industrialization is the production of gas species that pollutes the environment and threats public health. Gas sensors are used to measure the levels of these contaminants which have been fabricated from different sensing materials for variety of different gases. In this research, polyaniline was first synthesized by oxidative chemical polymerization route and then polyaniline/zinc oxide composite was synthesized with the same route in the presence of zinc oxide powder. After purification, the polyaniline and polyaniline/ZnO composite was disolved in water and deposited on top of pre gold coated, as electrodes, glass substrates using spin coating system for fabricating the gas sensor. Structural, optical and morphological properties of synthesized samples was carried out using X-ray diffraction, UV-Vis spectroscopy, FTIR spectroscopy and FE-SEM techniques. FE-SEM images shows the formation of polyaniline nanofibers. The response of the prepared samples toward ammonia (NH₃), ethanol and acetone gases was investigated by resistivity measurements of the samples at room temperature. Fabricated gas sensors have been showed a very good response toward NH_3 (about 100%) but their response toward aceton and ethanol was negligible, which indicates high selectivity toward NH₃ among these three gas mixture. In order to increase the sensitivity of samples, a thin layer (about 10 nm) of gold (Au) and nickel (Ni), as catalyst, was coated using vacuum thermal evaporation on top of PANi and PANI/ZnO composite. It was observed that the sensitivity of the sensors coated with gold was increased about three times for PANI and about two times for PANI/ZnO composite.

Key word: Gas sensor, polyaniline, polyaniline nanofibers with zinc oxide, catalyst.



University of Shahrood Faculty of Physics Master of Science Thesis

Synthesis and Characterization of Polyaniline Based Polymer Gas Sensors

Azam Zoshki

Supervisors:

Dr. Mohammad Bagher Rahmani

Dr. Fatemeh Masdarolomoor

Advisor:

Dr. Saeid Hessami Pilehrood

2015