

الله الرحمن الرحيم



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده فیزیک

گروه حالت جامد

پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی اثر افزودن اکسیدهای فلزی جهت بهبود ویژگی‌های حسگری گازی پلی آنیلین

محبوبه اشکو

اساتید راهنما:

دکتر محمد باقر رحمانی

دکتر فاطمه مصدر الامور

استاد مشاور:

دکتر سعید حسامی پيله رود

بهمن ۱۳۹۴

ب

تقدیم بہ:

سچ پدرم

سکوت مادرم

و مہربانی برادرانم

قدردانی و سپاس

سپاس خدایی را که در تمام محظرات زندگیم یاد و ذکرش به من انگیزه، امید و آرامش می‌دهد. اورا شکر می‌گویم که مثل همیشه مرا از الطاف بیکران خود بهره‌مند ساخت و یاریم کرد تا این مرحله از زندگیم را نیز با موفقیت پشت سر بگذارم. بدینوسیدہ مقام شیخ اساتید بزرگوارم جناب آقای دکتر محمد باقر رحانی، سرکار خانم دکتر فاطمہ مصدر الامور و جناب آقای دکتر سعید حسامی پیلہ رود کہ در این مدت از محضرشان کسب علم و معرفت کردم را ارج می‌نم و بہ خاطر تمام رہنمائی‌های ارزندہ و بی‌دینشان در مراحل مختلف این پایان نامہ کمال شکر و قدردانی را دارم.

از جناب آقای دکتر قاضی داور داخلی و جناب آقای دکتر خرنسند داور خارجی این پایان نامہ بہ بہت قبول زحمت بازخوانی و داوری این پایان نامہ و ہمچنین از جناب آقای دکتر عنایتانی نمایندہ تحصیلات تکمیلی سپاسگزارم.

از تمامی دوستان و بھکلاسی‌های گرامیم در آزمایشگاہ کہ بھخطاتی سرشار از صفا و صمیمیت را دکنار خود برایم بہ یادگار گذاشتند و ہمیشہ اینجانب را مورد لطف و محبت خود قرار دادہ و بہ من درس صداقت و مہرورزی آموختند بسیار سپاسگزار می‌باشم.

تعهد نامه

اینجانب محبوبه اشکو دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته فیزیک حالت جامد دانشکده فیزیک دانشگاه شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی اثر افزودن اکسیدهای فلزی جهت بهبود ویژگی‌های حسگری گازی پلی‌آنیلین تحت راهنمایی جناب آقای دکتر محمد باقر رحمانی و سرکار خانم دکتر فاطمه مصدر الامور متعهد می‌شوم.

- 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 می‌باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ: ۱۳۹۴/۱۱/۲۷

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

در این پایان نامه به مطالعه مورفولوژی سطح، خواص ساختاری، اپتیکی و خواص حسگری گازی لایه‌های نازک نانوالیاف پلی‌آنیلین، نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین/ یون نیکل و نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین/ اکسید نیکل رشد یافته به روش رونشانی چرخشی بر روی زیرلایه شیشه پرداخته شده است. نانو ذرات اکسید نیکل به روش هیدروترمال سنتز شدند. نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM)، آنالیز الگوی پراش پرتو ایکس (XRD)، طیف نگاری نوری (UV-Vis) و طیف نگاری تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR) مشخصه‌یابی شدند. نمونه‌های مورد مطالعه در این تحقیق با استفاده از پیش ماده آنیلین، کلرید نیکل و نیترات نیکل تهیه شدند، کامپوزیت پلی‌آنیلین/ یون نیکل و نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین/ اکسید نیکل به ترتیب از درصدهای مختلف کلرید نیکل و اکسید نیکل تهیه شدند. تصاویر FESEM حاکی از شکل‌گیری نانو الیاف با قطرهای متفاوت است. الگوی پراش پرتو ایکس نشانگر ساختار آمورف برای پلی‌آنیلین و نانو کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین/ یون نیکل و ساختار شش گوشه برای اکسید نیکل و نانو کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین/ اکسید نیکل می‌باشد. پاسخ نمونه‌های تهیه شده نسبت به گاز آمونیاک (NH_3)، 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 اما پاسخ آنها نسبت به دو گاز اتانول و استون قابل چشم پوشی بود. این امر بیان‌گر گزینندگی بالا نسبت به بخار NH_3 در مقایسه با دو گاز دیگر می‌باشد. حداکثر حساسیت در نمونه‌های پلی‌آنیلین، پلی‌آنیلین/ یون نیکل و پلی‌آنیلین/ اکسید نیکل نسبت به 100 ppm گاز آمونیاک به ترتیب 74.34% و 134% می‌باشد.

کلمات کلیدی: حسگر گازی، پلی‌آنیلین، نانو کامپوزیت، اکسید نیکل.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه:

۱- اشکو، محبوبه؛ رحمانی، محمد باقر؛ مصدر الامور، فاطمه؛ حسامی پيله رود، سعید، (۱۳۹۴)،
" بررسی حسگری گازی نانو کامپوزیت پلی آنیلین/ نیکل در دمای اتاق "، کنفرانس سالانه فیزیک ایران،
دانشگاه فردوسی مشهد، ص ۱۶۴۸-۱۶۵۲.

۲- اشکو ، محبوبه؛ رحمانی، محمد باقر؛ مصدر الامور، فاطمه؛ حسامی پيله رود، سعید، (۱۳۹۴)،
" سنتز نانو ذرات اکسید نیکل به روش هیدروترمال "، بیست و سومین همایش بلورشناسی و کانی
شناسی ایران، ۷ و ۸ بهمن ماه، دانشگاه دامغان.

فهرست مطالب

صفحه	عنوان	فصل اول: پلی آنیلین و مرور بر مقالات
۲	۱-۱ مقدمه	۲
۲	۲-۱ پلیمرهای رسانا	۲
۴	۳-۱ سازوکار رسانایی پلیمرها	۴
۶	۴-۱ کاربرد پلیمرهای رسانا	۶
۹	۵-۱ پلی آنیلین	۹
۱۱	۶-۱ حسگرهای شیمیایی گاز	۱۱
۱۲	۱-۶-۱ ساختار کلی حسگر شیمیایی گاز	۱۲
۱۴	۲-۶-۱ حسگرهای بر پایه اکسیدهای فلزی	۱۴
۱۶	۳-۶-۱ حسگرهای بر پایه پلیمرهای رسانا	۱۶
۱۶	۷-۱ مروری بر مقالات پلی آنیلین	۱۶
۱۶	۱-۷-۱ بررسی سنتز پلی آنیلین	۱۶
۱۹	۲-۷-۱ بررسی خواص حسگری پلی آنیلین	۱۹
۲۴	۸-۱ جمع بندی	۲۴

فصل دوم: کامپوزیت پلی آنیلین با اکسیدهای فلزی و مروری بر مطالعات انجام شده

۲۶ ۱-۲ مقدمه
۲۶ ۲-۲ کامپوزیت
۲۷ ۱-۲-۲ نانو کامپوزیت های پلیمری
۲۸ ۲-۲-۲ نانو کامپوزیت پلی آنیلین / اکسیدهای فلزی
۲۹ ۳-۲ مرور بر مقالات اکسیدهای فلزی و کامپوزیت پلی آنیلین / اکسیدهای فلزی
۲۹ ۱-۳-۲ بررسی سنتز اکسید نیکل
۳۳ ۲-۳-۲ سنتز و مشخصه یابی پلی آنیلین در حضور کلرید نیکل
۳۶ PANI/ SnO ₂ ۳-۳-۲
۴۱ PANI/ZnO ۴-۳-۲
۴۷ ۴-۲ جمع بندی

فصل سوم: معرفی سیستم های مشخصه یابی و دستگاه های مورد استفاده

۵۰ ۱-۳ مقدمه
۵۰ ۲-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی
۵۲ ۳-۳ مشخصه یابی ساختاری
۵۴ ۴-۳ مشخصه یابی اپتیکی
۵۵ ۱-۴-۳ ضریب جذب
۵۵ ۲-۴-۳ گاف نواری اپتیکی
۵۷ ۵-۳ طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ

۵۸ ۶-۳ دستگاه لایه نشانی چرخشی
۵۹ ۷-۳ دستگاه تبخیر حرارتی در خلأ
۶۰ ۸-۳ دستگاه حسگری گازی
۶۱ ۹-۳ راکتور
۶۳ ۱۰-۳ جمع بندی

فصل چهارم: ساخت نمونه‌ها و بررسی نتایج تشخیص‌یابی و حسگری آن‌ها

۶۶ ۱-۴ مقدمه
۶۶ ۲-۴ معرفی مواد شیمیایی، دستگاه‌ها و سیستم‌های مشخصه‌یابی
۶۷ ۳-۴ پلی‌آنیلین
۶۷ ۱-۳-۴ تقطیر آنیلین
۶۸ ۲-۳-۴ سنتز نانو الیاف پلی‌آنیلین
۶۹ ۳-۳-۴ خواص ساختاری
۷۰ ۴-۳-۴ مورفولوژی سطح
۷۱ ۵-۳-۴ طیف جذبی پلی‌آنیلین
۷۱ ۶-۳-۴ طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ
۷۲ ۷-۳-۴ کاربرد نانو الیاف پلی‌آنیلین به عنوان حسگر گاز آمونیاک
۷۶ ۸-۳-۴ بررسی خواص حسگری نانوالیاف پلی‌آنیلین
۷۸ ۹-۳-۴ میکروسکوپ نیروی اتمی

- ۷۹ ۴-۴ نانو کامپوزیت پلی آنیلین / یون نیکل
- ۷۹..... ۱-۴-۴ سنتز نانو کامپوزیت پلی آنیلین / یون نیکل
- ۸۰..... ۲-۴-۴ خواص ساختاری نانو کامپوزیت پلی آنیلین / نیکل
- ۸۰..... ۳-۴-۴ مورفولوژی سطح نانو کامپوزیت پلی آنیلین / یون نیکل
- ۸۳..... ۴-۴-۴ طیف جذبی نانو کامپوزیت پلی آنیلین / یون نیکل
- ۸۴..... ۵-۴-۴ طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)
- ۸۵..... ۶-۴-۴ بررسی خواص حسگری نانو کامپوزیت پلی آنیلین / نیکل
- ۹۰..... ۷-۴-۴ تصاویر AFM نانو کامپوزیت پلی آنیلین / نیکل
- ۹۲ ۵-۴-۵ اکسید نیکل
- ۹۲..... ۱-۵-۴ سنتز نانو ذرات اکسید نیکل
- ۹۳..... ۲-۵-۴ خواص ساختاری
- ۹۴..... ۳-۵-۴ مورفولوژی سطح
- ۹۶..... ۴-۵-۴ بررسی طیف FTIR
- ۹۶..... ۵-۵-۴ بررسی خواص اپتیکی
- ۹۸ ۶-۴-۶ نانو کامپوزیت پلی آنیلین / اکسید نیکل
- ۹۸..... ۱-۶-۴ سنتز نانو کامپوزیت پلی آنیلین / اکسید نیکل
- ۹۹..... ۲-۶-۴ خواص ساختاری
- ۱۰۰..... ۳-۶-۴ مورفولوژی سطح
- ۱۰۴..... ۴-۶-۴ بررسی خواص اپتیکی

- ۱۰۴.....FTIR طیف ۵-۶-۴ بررسی
- ۱۰۶..... بررسی خواص حسگری نانو کامپوزیت پلی آنیلین / اکسید نیکل ۶-۶-۴
- ۱۱۱..... مقایسه پاسخ حسگر PO4 نسبت به گازهای آمونیاک، اتانول و استون ۷-۶-۴
- ۱۱۲..... جمع بندی ۷-۴
- ۱۱۵..... پیشنهادات
- ۱۱۶..... مراجع

فهرست شکل‌ها

- شکل ۱-۱: ساختار برخی پلیمرهای رسانا [۴]..... ۴
- شکل ۲-۱: ساختار پلی‌آنیلین [۱۳]..... ۹
- شکل ۳-۱: حالت‌های متفاوت اکسایشی پلی‌آنیلین [۱۵]..... ۱۰
- شکل ۴-۱: سامانه آزمایشگاهی حسگر شیمیایی گاز [۲۰]..... ۱۳
- شکل ۵-۱: حسگر اکسید فلزی در حضور گاز [۲۱]..... ۱۵
- شکل ۶-۱: سنتز پلی‌آنیلین با اضافه کردن اکسیدانت الف) به آرامی ب) مخلوط سریع..... ۱۷
- شکل ۷-۱: تصاویر SEM پلی‌آنیلین در حالت الف) مخلوط سریع ب) مخلوط آهسته اکسیدانت [۲۶]..... ۱۸
- شکل ۸-۱: تصاویر SEM مربوط به الف) لایه نانو الیاف پلی‌آنیلین تهیه شده از آب، ب) لایه پلی‌آنیلین معمولی تهیه شده از HFIP [۲۷]..... ۱۹
- شکل ۹-۱: پاسخ لایه‌های پلی‌آنیلین به ppm ۱۰۰ گاز اسید هیدروکلریک. الف) پلی‌آنیلین معمولی با ضخامت‌های متفاوت، ب) نانو الیاف پلی‌آنیلین با ضخامت‌های متفاوت [۲۷]..... ۲۱
- شکل ۱۰-۱: پاسخ لایه‌های پلی‌آنیلین به ppm ۱۰۰ گاز آمونیاک. الف) پلی‌آنیلین معمولی، ب) نانو الیاف پلی‌آنیلین [۲۷]..... ۲۲
- شکل ۱۱-۱: پاسخ لایه نازک نانو الیاف پلی‌آنیلین و پلی‌آنیلین معمولی به هیدرازین [۲۷]..... ۲۳
- شکل ۱۲-۱: پاسخ لایه‌های نازک نانو الیاف و پلی‌آنیلین معمولی متانول [۲۷]..... ۲۴
- شکل ۱-۲: الگوی XRD: پیش ماده الف) و اکسید نیکل کلسینه شده در دماهای ۳۰۰ °C و ۵۰۰ °C (ج) [۲۹]..... ۳۰
- شکل ۲-۲: تصاویر SEM نمونه‌های: A و B) پیش ماده، C و D) کلسینه شده در دمای ۳۰۰ °C..... ۳۰

- ۳۱.....[۲۹] ۵۰۰ °C در دمای (F و E) کلسینه شده در دمای ۵۰۰ °C
- شکل ۳-۲: طیف IR: (الف) پیش ماده و اکسید نیکل کلسینه شده در دمای (ب) ۳۰۰ و (ج) ۵۰۰ °C
- ۳۲.....[۲۹]
- شکل ۴-۲: طیف جذبی: (الف) پلی آنیلین، (ب) پلی آنیلین/ نیکل، (ج) پلی آنیلین جامد [۳۰].....۳۴
- شکل ۵-۲: طیف FTIR: (الف) پلی آنیلین/ نیکل، (ب) پلی آنیلین خالص [۳۰].....۳۵
- شکل ۶-۲: الگوی XRD (الف) پلی آنیلین/ نیکل، (ب) پلی آنیلین، (ج) کلرید نیکل [۳۰].....۳۶
- شکل ۷-۲: طیف FTIR: (۱) ترکیب PANI/SnO₂ و (۲) PANI [۳۲].....۳۷
- شکل ۸-۲: الگوی XRD: (۱) SnO₂، (۲) ترکیب PANI/SnO₂، (۳) پلی آنیلین [۳۲].....۳۸
- شکل ۹-۲: تصویر SEM ترکیب PANI/SnO₂ [۳۲].....۳۸
- شکل ۱۰-۲: نمودار پاسخ- بازگشت PANI/SnO₂ به غلظت‌های مختلف اتانول در: (الف) ۶۰ °C و (ب) ۹۰ °C.....۴۰
- شکل ۱۱-۲: نمودار پاسخ- بازگشت PANI/SnO₂ به غلظت‌های مختلف استون در: (الف) ۶۰ °C و (ب) ۹۰ °C.....۴۰
- شکل ۱۲-۲: نمودار حساسیت PANI/SnO₂ بر حسب غلظت‌های مختلف: (الف) اتانول و (ب) استون در دمای ۹۰ °C [۳۲].....۴۰
- شکل ۱۳-۲: الگوی XRD نانو ذرات تجاری ZnO [۳۵].....۴۲
- شکل ۱۴-۲: الگوی XRD پلی آنیلین با افزودن (a) ۰٪، (b) ۱۰٪، (c) ۲۰٪، (d) ۳۰٪ و ۴۰٪ نانو ذرات ZnO [۳۵].....۴۲
- شکل ۱۵-۲: طیف جذبی اپتیکی مربوط به: (۱) ZnO، (۲) SO، (۳) S3 [۳۵].....۴۳
- شکل ۱۶-۲: طیف IR نمونه‌های: (الف) SO، (ب) S3 [۳۵].....۴۳
- شکل ۱۷-۲: تصاویر FESEM: (الف) نانو ذرات اکسید روی، (ب) پلی آنیلین بدون اکسید روی، (ج) PANI/ZnO ۱۰٪، (د) PANI/ZnO ۲۰٪، (و) PANI/ZnO ۳۰٪، (هـ) PANI/ZnO ۴۰٪

- [۳۵].....۴۴
- شکل ۲-۱۸: مقاومت حسگر نمونه S3 بر حسب زمان برای غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک در دمای ۲۷ °C [۳۵].....۴۵
- شکل ۲-۱۹: اثر طوبت بر روی پاسخ حسگر نمونه S3 نسبت به ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک در دمای ۲۷ °C [۳۵].....۴۶
- شکل ۲-۲۰: پاسخ حسگر نمونه S3 به ۱۰۰ ppm از گازهای مختلف [۳۵].....۴۶
- شکل ۳-۱: (الف) میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مدل Hitachi s.4160 در دانشگاه تهران و (ب) نمایی الگو وار از ساختار داخلی میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی [۳۷].....۵۱
- شکل ۳-۲: طرح شماتیکی پراش از یک شبکه بلوری برای نشان دادن قانون براگ [۴۰].....۵۳
- شکل ۳-۳: دستگاه پراش پرتو ایکس مدل (Advance Bruker D8) در دانشگاه دامغان.....۵۴
- شکل ۳-۴: دستگاه طیف سنج مدل (Shimadzu UV-Vis 1800) موجود در دانشگاه شاهرود.....۵۴
- شکل ۳-۵: (الف) دستگاه FT-IR (مدل Spectrum RX1 ساخت شرکت PerkinElmer) موجود در دانشگاه آزاد واحد شاهرود و (ب) دستگاه پرس برای ساختن قرص.....۵۸
- شکل ۳-۶: (الف) دستگاه لایه نشانی چرخشی (SPIN-COATER) مدل S.C.S.86 و (ب) پمپ روتاری دستگاه و (ج) محل قرارگیری نمونه.....۵۹
- شکل ۳-۷: دستگاه تبخیر حرارتی موجود در دانشگاه شاهرود.....۶۰
- شکل ۳-۸: (الف) سامانه حسگری دست ساز مورد استفاده جهت انجام آزمایش‌های حسگری و (ب) داخل محفظه حسگری.....۶۱
- شکل ۳-۹: راکتور استفاده شده جهت انجام فرآیند هیدروترمال.....۶۳
- شکل ۴-۱: دستگاه تقطیر آنیلین.....۶۸
- شکل ۴-۲: الگوی XRD نانو الیاف پلی آنیلین.....۶۹
- شکل ۴-۳: تصاویر FESEM از سطح نانو الیاف پلی آنیلین.....۷۰

- شکل ۴-۴: طیف جذبی پلی آنیلین ۷۱
- شکل ۵-۴: طیف FTIR نانو الیاف پلی آنیلین ۷۲
- شکل ۶-۴: پروتون زدایی پلی آنیلین توسط آمونیاک ۷۳
- شکل ۷-۴: پاسخ حسگر PANI نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک در دمای اتاق ۷۷
- شکل ۸-۴: نمودار تغییرات پاسخ حسگر PANI بر حسب غلظت گاز آمونیاک ۷۷
- شکل ۹-۴: تصاویر AFM از سطح لایه نازک پلی آنیلین ۷۸
- شکل ۱۰-۴: الگوی XRD کلرید نیکل ۸۱
- شکل ۱۱-۴: الگوی XRD مربوط به کامپوزیت پلی آنیلین/ یون نیکل ۸۱
- شکل ۱۲-۴: تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های الف (PN2، ب) PN4 ۸۲
- شکل ۱۳-۴: نمودار تغییرات جذب مربوط به نمونه‌های مورد بررسی ۸۳
- شکل ۱۴-۴: طیف FTIR نمونه PN2 ۸۴
- شکل ۱۵-۴: طیف FTIR نمونه PN4 ۸۵
- شکل ۱۶-۴: نمودارهای پاسخ بر حسب زمان برای نمونه‌های PN1، PN2 ۸۶
- شکل ۱۷-۴: نمودارهای پاسخ بر حسب زمان برای نمونه‌های PN3 و PN4 ۸۷
- شکل ۱۸-۴: پاسخ نانو کامپوزیت پلی آنیلین/ یون نیکل بر حسب غلظت گاز آمونیاک در دمای اتاق ۹۰
- شکل ۱۹-۴: تصاویر AFM مربوط به نمونه PN2 ۹۱
- شکل ۲۰-۴: تصاویر AFM مربوط به نمونه PN4 ۹۲
- شکل ۲۱-۴: الگوی XRD نمونه‌های T^{۳۰۰} و T^{۴۰۰} ۹۴
- شکل ۲۲-۴: تصاویر FESEM از سطح نمونه اکسید نیکل ۹۵
- شکل ۲۳-۴: طیف FTIR اکسید نیکل ۹۶
- شکل ۲۴-۴: طیف جذبی نانو ذرات اکسید نیکل ۹۷
- شکل ۲۵-۴: نمودار تغییرات $(ah\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) جهت تعیین گاف نواری ۹۷

- شکل ۴-۲۶: $(ah\nu)^{1/2}$ بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) جهت تعیین گاف نواری ۹۸
- شکل ۴-۲۷: الگوی XRD مربوط به نمونه‌های PO2، PO3 و PO4 ۱۰۰
- شکل ۴-۲۸: تصاویر FESEM مربوط به نمونه PO2 ۱۰۱
- شکل ۴-۲۹: تصاویر FESEM مربوط به نمونه PO3 ۱۰۲
- شکل ۴-۳۰: تصاویر FESEM مربوط به نمونه PO4 ۱۰۳
- شکل ۴-۳۱: نمودار تغییرات جذب مربوط به نمونه‌های مورد بررسی ۱۰۴
- شکل ۴-۳۲: طیف‌های FTIR نمونه‌های PO2 و PO3 ۱۰۵
- شکل ۴-۳۳: طیف FTIR نمونه PO4 ۱۰۶
- شکل ۴-۳۴: نمودارهای پاسخ بر حسب زمان نمونه‌های PO1 و PO2 در دمای اتاق ۱۰۷
- شکل ۴-۳۵: نمودارهای پاسخ بر حسب زمان نمونه‌های PO3 و PO4 در دمای اتاق ۱۰۸
- شکل ۴-۳۶: پاسخ نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین / اکسید نیکل با درصدهای مختلف اکسید نیکل بر حسب غلظت گاز آمونیاک در دمای اتاق ۱۱۱
- شکل ۴-۳۷: پاسخ حسگر PO4 به سه گاز استون، اتانول و آمونیاک برای غلظت ۱۰۰ ppm گاز ... ۱۱۱

فهرست جدول‌ها

- جدول ۴-۱: خواص فیزیکی و شیمیایی آمونیاک ۷۳
- جدول ۴-۲: زمان پاسخ و زمان بازبایی حسگر PANI نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک ... ۷۷
- جدول ۴-۳: نام گذاری نمونه‌های ترکیب نانو الیاف پلی‌آنیلین با یون نیکل ۷۹

- جدول ۴-۴: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PN1 ($\text{NiCl}_2:\text{An}-0.2:1$) نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک..... ۸۸
- جدول ۴-۵: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PN2 ($\text{NiCl}_2:\text{An}-0.5:1$) نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک..... ۸۸
- جدول ۴-۶: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PN3 ($\text{NiCl}_2:\text{An}-1:1$) نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک..... ۸۹
- جدول ۴-۷: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PN4 ($\text{NiCl}_2:\text{An}-1.5:1$) نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک..... ۸۹
- جدول ۴-۸: نتایج وابسته به تحلیل داده‌های XRD..... ۹۴
- جدول ۴-۹: نتایج وابسته به تحلیل داده‌های XRD..... ۱۰۰
- جدول ۴-۱۰: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PO1 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک... ۱۰۹
- جدول ۴-۱۱: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PO2 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک... ۱۰۹
- جدول ۴-۱۲: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PO3 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک... ۱۱۰
- جدول ۴-۱۳: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PO4 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک... ۱۱۰

فصل اول

پہلی آنیلین و مرور بر مقالات

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 مونومر تشکیل شده است. واکنشی که طی آن اتصال مونومرها به هم انجام می‌شود، واکنش پلیمر شدن نامیده می‌شود. وزن پلیمری یک پلیمر نقش مهمی در سنتز و کاربرد آن ایفا می‌کند. امروزه این مواد بخشی از زندگی ما شده‌اند و در ساخت اشیاء مختلف، از وسایل زندگی و مورد مصرف عمومی تا ابزار دقیق و پیچیده پزشکی و علمی به کار می‌روند. پلیمرها از لحاظ منبع به سه گروه تقسیم می‌شوند که عبارتند از: پلیمرهای طبیعی، پلیمرهای اصلاح شده و مصنوعی. منابع طبیعی پلیمرها رزین‌ها، حیوانات، گیاهان و مواد معدنی هستند. پلیمرهای مصنوعی را می‌توان از طریق واکنش‌های پلیمری شدن^۳ به دست آورد. از مواد پلیمری می‌توان در تهیه پلاستیک‌ها، چسب‌ها، رنگ‌ها، ظروف عایق و مواد پزشکی بهره گرفت [۱].

۲-۱ پلیمرهای رسانا

عایق بودن پلیمرها تا سال‌ها به عنوان یک اصل انکارناپذیر پذیرفته شده بود. آن‌چه در اولین نگاه، پلیمرها را از فلزات متمایز می‌کرد همین مسئله نارسانایی آن‌ها بود. هیچ‌کس تصور نمی‌کرد برخی از پلیمرها روزی به عنوان مواد رسانا جریان الکتریسیته به دنیا معرفی شوند و این روند تا سی سال گذشته معمول و متعارف بود. تاریخچه پلیمرهای رسانای ذاتی به سال ۱۹۷۴ برمی‌گردد، زمانی که یکی از دانشجویان گروه شیراکاوا^۴ سعی در تهیه پلی‌استیلن را داشت. پلی‌استیلن اولین بار به صورت پودر سیاهی در سال ۱۹۵۵ توسط سیستم کاتالیزوری زیگلر-ناتا^۵ ($\text{AlEt}_2\text{Ti}(\text{OBu})_4$) تهیه شده بود، اما وی

^۱ Poly

^۲ Meros

^۳ Polymerization

^۴ Shirakawa

^۵ Ziegler-Natta catalyst

با استفاده از همان سیستم به جای پودر سیاه، لایه نقره‌ای رنگی به دست آورد [۲]. بررسی دقیق نشان داد که وی به طور اشتباه هزار مرتبه بیش‌تر از کاتالیزور استفاده کرده است. در سال ۱۹۷۷ شیراکاوا، مک دیارمید^۱ و هیگر^۲ توانستند برای اولین بار پلیمرهایی سنتز کنند که رسانندگی الکتریکی آن تقریباً ۱۰^{۱۰} برابر حالت معمول پلیمر بود [۳].

برای رسانا کردن پلیمرها، تا سال‌ها آن‌ها را از طریق اختلاط با موادی از قبیل کربن سیاه و پودر فلزات رسانا می‌کردند. رسانایی به مقدار پلیمر بستگی نداشته و وابسته به مقدار ماده رسانای افزوده شده بود. از طرفی رسانایی از یک حدی فراتر نمی‌رفت مسئله محدودیت ساز دیگر این بود که افزایش بیش‌تر مقدار ماده افزودنی، باعث تخریب پلیمر و تغییرات بسیار زیاد در خواص فیزیکی و مکانیکی خود پلیمر می‌گردید. از این رو جهت رفع این گونه نقایص، خواص رسانش الکتریکی را توانستند به طور مستقیم در خود پلیمرهایی به وجود آورند که دارای سیستم مزدوج در ساختار خود بودند. برای آن‌ها که پلیمر رسانای الکتریسیته شود بایستی عوامل دوپه کننده به آن وارد نمود تا رسانندگی پلیمر چندین برابر افزایش یابد. پلیمرهای نیمرسانا اگرچه کاربردهای فراوانی دارند ولی کاربردهای تجاری آن‌ها به دلیل شرایط و محدودیت‌های سنتز و همچنین به دلیل فقر حلالیت در حلال‌های معمول و نداشتن نقطه ذوب با محدودیت روبه‌رو می‌باشد. کوشش‌های فراوانی برای اصلاح فرآیند پذیری پلیمرهای رسانا شامل اصلاح پلیمرها، انجام پلیمری شدن همزمان^۳ روی این پلیمرها، استفاده از روش‌های خود دوپه شدن و روش‌های متنوع دیگری به کار گرفته شده است.

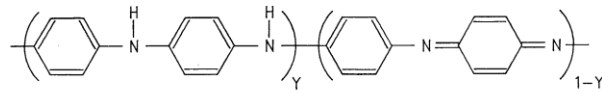
پلیمرهای رسانا به دلیل استفاده در کاربردهای متنوعی از جمله حسگرها [۴]، باتری‌ها، صنایع میکرو الکترونیک و دستگاه‌های نمایش الکترو نوری [۵] مورد توجه قرار گرفته‌اند. متداول‌ترین این پلیمرها، پلی استیلن، پلی آنیلین، پلی پیروول، پلی تیوفن، پلی پارا- فنیلن وینیلن می‌باشد. در شکل

^۱ Mac Diarmid

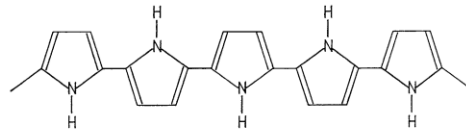
^۲ Heeger

^۳ Copolymerization

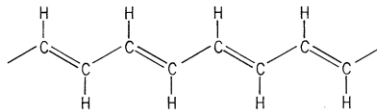
(۱-۱) تعدادی از پلیمرهای رسانای شناخته شده نشان داده شده است.



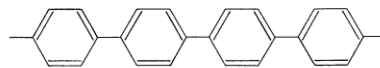
POLYANILINE



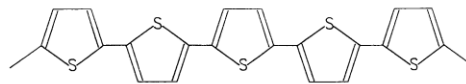
POLYPYRROLE



POLYACETYLENE



POLYPHENYLENE



POLYTHIOPHENE

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

۳-۱ سازوکار رسانایی پلیمرها

اصول ساختاری مورد نیاز برای اینکه یک پلیمر به صورت هدایت کننده الکتریسیته عمل کند عبارت

است از:

الف- عدم استقرار الکترون: معمولاً برای ایجاد رسانندگی الکتریکی، یک سیستم مزدوج گسترده برای

پیوندهای π ، مورد نیاز می‌باشد. در عین حال در اکثر موارد، بار می‌تواند از میان عرض زنجیرها منتقل

شوند.

ب- دوپه کننده: دوپه کننده‌ها ممکن است مانند هالوژن یا پنتا فلئوئورید آرسنیک، گیرنده الکترون و یا مانند فلزات قلیایی، دهنده الکترون باشند.

ج- مورفولوژی (ریخت شناسی) پلیمر: رسانندگی الکتریکی تحت تأثیر فاکتورهای پیکربندی و صورت بندی و میزان بلورینگی قرار می‌گیرد. برای مثال رسانندگی الکتریکی لایه پلی‌استیلن در جهت طولی به میزان زیادی توسط کشیدن افزایش می‌یابد.

جریان الکتریسیته از حرکت آزاد الکترون‌ها به وجود می‌آید. در جامدات که حاوی شبکه وسیعی از پیوندهای اتمی هستند، الکترون‌ها درون و بین حالت‌های مجزای انرژی که نوار انرژی نامیده می‌شود حرکت می‌کنند. هر نوار انرژی نباید کاملاً پر و یا خالی باشد. در فلزات نوارهای انرژی کاملاً پر نیستند به همین دلیل الکترون‌های موجود در آن‌ها قدرت تحریک و آزادی عمل لازم برای رسانایی الکتریکی دارد. بالاترین نوار اشغال شده توسط الکترون ظرفیت، نوار ظرفیت (VB) و پایین‌ترین نوار خالی که درست در بالای آن واقع شده است نوار رسانندگی (CB) نامیده می‌شود، نوار رسانندگی در اجسام عایق و نیمرسانا کاملاً خالی است. در اجسام عایق این دو نوار توسط شکاف بزرگ انرژی از هم جدا شده‌اند. ولی در نیمرساناها این شکاف به قدری کمتر است که الکترون‌ها با جذب انرژی از یک منبع حرارتی یا نوری می‌توانند از این شکاف عبور کنند.

وضعیت الکترونی پلیمرها، مانند عایق‌ها و نیمرساناهاست، به طوری که نوار ظرفیت آن پر و نوار رسانندگی آن خالی است و بین این دو شکاف بزرگی وجود دارد. در پلیمرهای رسانا در حالت دوپه نشده، دو نوار انرژی مربوط به الکترون‌های π وجود دارد. اوربیتال‌های مولکولی پیوندی π تشکیل نوار ظرفیت و اوربیتال‌های مولکولی ضد پیوندی π^* تشکیل نوار رسانندگی را می‌دهند. شکاف انرژی بین این دو نوار معمولاً ۱ eV بوده و گاهی اوقات به چندین الکترون ولت می‌رسد. این موضوع علت عدم رسانایی پلیمرهای رسانای خنثی علی‌رغم داشتن سیستم مزدوج بیان شده است. رسانایی الکتریکی در پلیمرهای رسانا ناشی از حامل‌های متحرکی است که در اثر فرآیند دوپینگ در سیستم الکترونی حاصل

می‌شوند. در اثر دوپه کردن (فرآیند دوپه شدن فرآیندی برگشت پذیر است در حالی که این فرآیند برای نیمرساناهای معدنی انجام پذیر نیست) [۶] یعنی برداشتن الکترون از نوار ظرفیت یا افزودن الکترون به نوار رسانندگی، بار الکتریکی به پیکره زنجیر پلیمر القا می‌شود، که تغییر جزئی در یکی از جزایر بار سولیتون^۱، پلارون^۲ و بی‌پلارون^۳ را موجب می‌شود. در سطح پایین دوپینگ این بارها ثابت هستند ولی در سطوح بالاتر دوپینگ این بارها اصطلاحاً به دریای غیر مستقر که مشابه رفتار فلزی است تبدیل می‌شوند. در این هنگام در اثر ادغام جزایر فوق، بارهای غیر مستقر به وجود آمده بر روی زنجیر پلیمر حرکت می‌کنند. به طوری که تعداد زیادی از اتم‌های کربن را تحت پوشش قرار می‌دهند. در نتیجه منطقه مرزی حاصل از این جزایر از نظر اختلاف انرژی گسترده‌تر می‌شوند. حتی در دوپه شدن خیلی زیاد این مناطق، سطوح انرژی حاصل از جزایر به قدری گسترده‌تر می‌شود که با نوارهای ظرفیت یا نوار رسانندگی همپوشانی می‌کنند. به طور خلاصه سولیتون، پلارون و بی‌پلارون مسئول رسانایی الکتریکی پلیمرهای رسانا هستند. از عوامل عمده دیگری که بر روی میزان رسانایی پلیمرهای رسانا تأثیر می‌گذارند، می‌توان از میزان دوپه شدن، جهت‌یابی و صف‌آرایی زنجیرهای پلیمری، طول زنجیرها و خواص پلیمر نام برد. وجود ناخالصی‌ها مانع از عبور الکترون‌ها در طول زنجیر شده و باعث کاهش رسانایی می‌شوند.

۴-۱ کاربرد پلیمرهای 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 سلول‌های

^۱ Soliton

^۲ Polaron

^۳ Bipolaron

خورشیدی)، مواد جاذب ماکروویو، باتری‌های قابل شارژ و خازن‌ها، دستگاه‌های الکتروکرومیک، حسگرها (شیمیایی و بیوشیمیایی)، رباتیک و ماهیچه‌های مصنوعی اشاره کرد. در زیر به توضیح برخی از این کاربردها پرداخته می‌شود.

ماهیچه‌های مصنوعی

مهندسان می‌خواهند ماهیچه‌های مصنوعی بسازند که به عنوان عمل‌کننده‌هایی در پاسخ به یک محرک، تغییر طول دهند، زیرا این عمل‌کننده‌ها حرکت نرم تر و انسان‌گونه‌تری نسبت به موتورهای الکتریکی لرزان یا تجهیزات بادی دارند. معتبرترین ماهیچه‌های مصنوعی امروزی، بر پایه پلیمرهای فعال در برابر جریان الکتریکی و یا به عبارتی پلیمرهای الکترواکتیو ساخته می‌شوند. اندازه این پلیمرها هنگام تحریک بر اثر عوامل الکتریکی یا شیمیایی تغییر می‌کند، اما فاقد قدرت مکانیکی هستند و در نتیجه بعد از چندین بار تحریک الکتریکی از کار می‌افتند [۷].

رباتیک

گزارش‌های بسیاری از ساخت انواع مختلفی از فعال‌کننده‌ها بر پایه پلیمرهای رسانا موجود است. لادسترم^۱ و همکاران گزارشی از ساخت فعال‌کننده‌ای از لایه پلی‌آنیلین - طلا ارائه نمودند. این فعال‌کننده با اتصال به یک صفحه سخت توسط یک لایه سیلیکون، به عنوان یک مفصل مورد استفاده قرار گرفت. موقعیت صفحه مذکور می‌تواند به صورت دقیق با کنترل میزان خمش مفصل کنترل شود. این تکنیک، می‌تواند برای ساخت میکرو ربات‌ها تعمیم یابد. این نوع فعال‌کننده قادر به اجرای یک سری از حرکات نظیر برداشتن، بلند کردن و جابه‌جایی اشیاء در اندازه میکرو متر است.

قطعات الکتروکرومیک

^۱ Ladstrom

اثر الکتروکرومیک عبارت است از تغییر رنگ برخی مواد که به وسیله واکنش‌های اکسایش و کاهش صورت می‌گیرد. به عبارت دیگر، گونه‌های الکترو-فعال با توجه به ولتاژ اعمال شده به دستگاه، رنگ‌های مختلفی را نشان می‌دهند. ساده‌ترین این دستگاه‌ها از مواد الکتروکرومیک ساندویچ شده بین الکتروود فلزی (مثل طلا) و الکتروود شفاف (مثل ITO) ساخته شده است. مواد مختلف الکتروکرومیک از جمله مواد معدنی اکسید فلزی (مثل WO_3) و مواد بلوری گزارش شده است. در میان این مواد WO_3 اولین ماده الکتروکرومیک است که به عنوان پنجره هوشمند به کار رفته است. یکی از ویژگی‌های پلیمرهای مزدوج، تغییرات برگشت پذیر رنگ توسط فرآیندهای آلیش و از دست دادن دوپنت شیمیایی یا الکتروشیمیایی است. مواد الکتروکرومیک بر پایه پلیمرهای رسانا، خصوصیتی از قبیل پاسخ سریع و نسبت کتراست بالا در محدوده مرئی، 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 بی‌رنگ به آبی مایل به سبز مشاهده می‌شود [۸].

حسگرهای گازی

با توجه به اینکه پلیمرهای رسانا نسبت به اکسایش و گازهای دوپه کننده حساس هستند، به کارگیری این پلیمرها به عنوان حسگرهای شیمیایی، طبیعی به نظر می‌رسد. به عنوان مثال پلی‌استیلن در تماس با اکسیژن به سهولت دوپه شده و برای مدت کوتاهی افزایش محسوسی در رسانایی آن مشاهده می‌شود [۹].

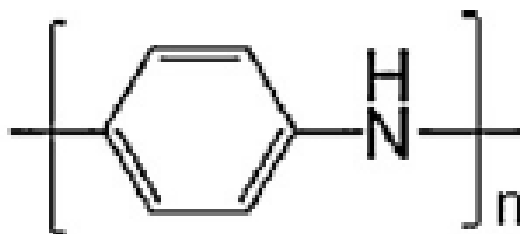
باطری‌ها و خازن‌ها

یکی از کاربردهای پلیمرهای رسانا استفاده از این پلیمرها به عنوان باطری‌های قابل شارژ [۱۰] و خازن‌ها می‌باشد. مک دیارمید و همکارانش بنیانگذار به کارگیری پلیمرهای رسانا به ویژه پلی‌استیلن

در ساخت باتری‌های قابل شارژ نظیر باتری سربی اسیدی، که به باتری نوع دوم موسوم است می‌باشند. برگشت پذیری شرطی اساسی برای الکتروود قابل شارژ در باتری‌ها و خازن‌ها است که به عنوان نمونه پلی‌پیرول از این ویژگی برخوردار است. کاربرد پلیمرهای رسانا در ساخت ابرخازن‌ها نیز مورد بررسی قرار گرفته است. به دلیل ماهیت عملکرد یکسان باتری‌ها و خازن‌ها، پلیمرهای رسانای به کار رفته در ساخت سوپر خازن‌ها باید تمام ویژگی‌های مورد نظر در ساخت باتری‌ها را داشته باشند. از پلیمرهای رسانا در ساخت نیمرساناها و دیودها استفاده می‌شود.

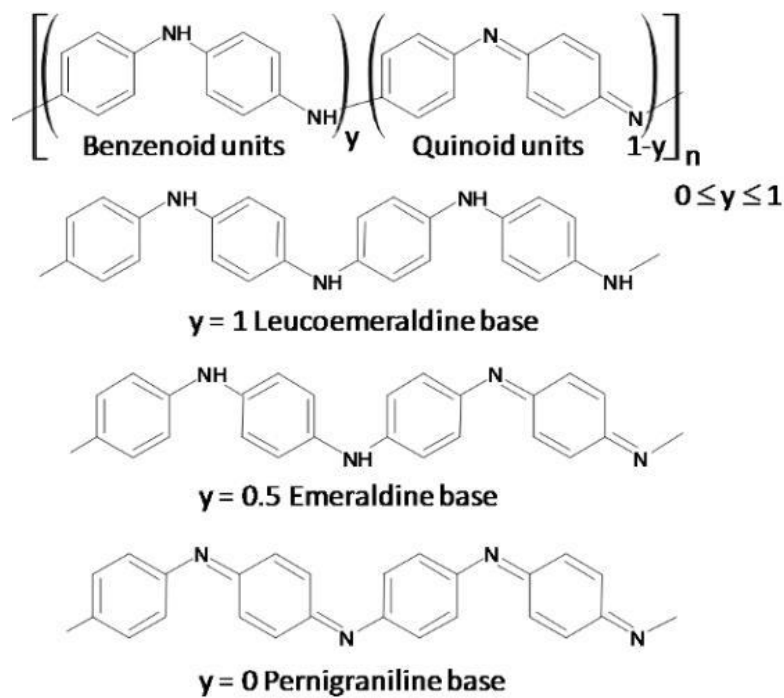
۵-۱ پلی‌آنیلین

از میان پلیمرهای رسانا، پلی‌آنیلین (شکل ۱-۲) به خاطر ویژگی‌های از قبیل سنتز راحت، کاربرد وسیع، راندمان بالای پلیمری شدن و ارزانی مونومر [۱۱] توجه ویژه‌ای را به خود جلب کرده است. از طرفی ویژگی‌های الکتریکی، الکترو شیمیایی و نوری پلی‌آنیلین آن را به ماده‌ای پرکاربرد در صنایع الکترونیک، پوشش‌های ضد الکتریسیته ساکن و ضد خوردگی تبدیل کرده است. این پلیمر از جمله پلیمرهای رسانای بی‌نظیری است که رسانایی الکتریکی آن با درجه اکسایش زنجیر اصلی و پروتون‌دار شدن قابل کنترل است [۱۲]. پلی‌آنیلین در حالت پروتونه شده دارای رسانش خوب بوده ولی دارای خواص مکانیکی ضعیف می‌باشد. با تولید کامپوزیت از پلی‌آنیلین می‌توان بر خواص مکانیکی آن افزود.



شکل ۱-۲: ساختار پلی‌آنیلین [۱۳].

یکی از مهم‌ترین ویژگی‌های پلی‌انیلین این است که سه حالت اکسایشی مختلف دارد. حالت‌های مختلف پلی‌انیلین در شکل (۳-۱) آمده است. حالت کاملاً احیاء شده پلی‌انیلین را که تنها دارای حلقه‌های بنزنی در ساختار خود است، لوکوامرالدین^۱ (LB) می‌نامند. در ساختار حالت نیمه اکسید شده پلی‌انیلین که امرالدین^۲ (EB) نامیده می‌شود. حلقه‌های بنزنی و کینوئیدی وجود دارد. اما در فرم کاملاً اکسید شده آن (پرنیگر آنیلین^۳ (PB)) تنها حلقه‌های کینوئیدی وجود دارند. همانطور که پیش‌تر گفته شد پلی‌انیلین در حالت پروتونه شده دارای رسانش خوبی است. در حقیقت رسانایی الکتریکی پلی‌انیلین وابسته به درجه اکسایش آن است [۱۴]. پلی‌انیلین در فرم امرالدین رسانایی الکتریکی بالایی دارد که در حالت مبنا از ایمین (=NH-) و آمین (-NH) برابر تشکیل شده است [۱۴].



شکل ۳-۱: حالت‌های متفاوت اکسایشی پلی‌انیلین [۱۵].

^۱ Leucoemeraldine Base

^۲ Emeraldine Base

^۳ Pernigraniline Base

پلی‌آنیلین به روش شیمیایی و الکتروشیمیایی در محیط اسیدی تهیه می‌شود که انتخاب روش به نوع کاربرد آن بستگی دارد. به منظور تولید انبوه پلی‌آنیلین از روش شیمیایی استفاده می‌شود در حالی که لایه‌های نازک پلی‌آنیلین با روش الکتروشیمیایی سنتز می‌شود [۱۶].

در روش شیمیایی مونومرهای آنیلین در یک محیط اسیدی در حضور اکسید کننده‌های قوی مانند آمونیوم پرسولفات (APS) پلیمریزه می‌شوند که این محیط اسیدی به انحلال مونومرها در تشکیل پلی‌آنیلین رسانای ES کمک می‌کند. در این روش مونومرهای آنیلین ابتدا به یون‌های آنیلینوم تبدیل می‌شود و سپس فرآیند پلیمری شدن با تشکیل فرم اکسید شده پلی‌آنیلین تکمیل می‌شود [۱۷].

در روش الکتروشیمیایی مونومرهای آنیلین در یک محیط اسیدی به وسیله جریان برق اکسید شده و طی واکنش پلیمری شدن به پلی‌آنیلین تبدیل می‌شوند. سپس زنجیره‌های پلی‌آنیلین تشکیل شده بر روی الکتروود کاتد ته‌نشین می‌شوند. به این منظور از یکی از روش‌های جریان ثابت، پتانسیل ثابت و یا ولتامتری چرخه‌ای استفاده می‌شود.

در روش الکتروشیمیایی از دو الکتروود کاتد و آند استفاده می‌شود. کاتد الکتروودی است که پلی-آنیلین بر روی آن ته‌نشین می‌شود و عموماً از جنس طلا، پلاتین، کربن شیشه‌ای و گرافیت و غیره است. الکتروود آند نیز می‌تواند از سیم پلاتین یا طلا ساخته شود و یا همجنس با الکتروود کاتد باشد [۱۸].

۶-۱ حسگرهای شیمیایی گاز

حسگر دستگاهی است که مقدار یک کمیت فیزیکی را اندازه‌گیری کرده و آن را به یک پیام^۱ قابل تشخیص توسط یک نمایشگر تبدیل می‌کند [۱۹]. حسگرهای شیمیایی و حسگرهای زیستی از جالب‌ترین شاخه‌های مورد علاقه دانشمندان هستند. این موضوع را می‌توان از روی حجم مطالعات انجام گرفته و همچنین تنوع روش‌های به کار گرفته شده در تشخیص‌های طبی، شناسایی گازهای حاصل از

^۱ Signal

تجزیه‌های محیطی، تجزیه مواد غذایی و نظارت بر تولید برخی فرآورده‌های نفتی نتیجه گرفت. به عنوان نمونه حسگرها می‌توانند در تشخیص داروهای غیر مجاز که حاوی مواد مضر هستند و یا مواد شیمیایی خطرناک استفاده شده در جنگ‌های شیمیایی مورد استفاده قرار گیرند.

قسمت اصلی یک حسگر شیمیایی عنصر حسگر (شناساگر) آن است که در حضور گاز مورد بررسی دچار تغییر خاصیت می‌شود. حسگرهای موجود در بازار برای شناسایی گازها غالباً مواد نیمرسانایی هستند که با توجه به میزان غلظت ماده حس شونده، مقاومت آن‌ها تغییر می‌کند. این حسگرها معمولاً اکسیدهای فلزی همچون دی اکسید قلع (SnO_2) و تری اکسید ایندیوم (In_2O_3) هستند که در زمره مواد عالی از نقطه نظر تشخیص گاز هستند.

به طور کلی یک حسگر ایده‌آل باید خصوصیات زیر را داشته باشد:

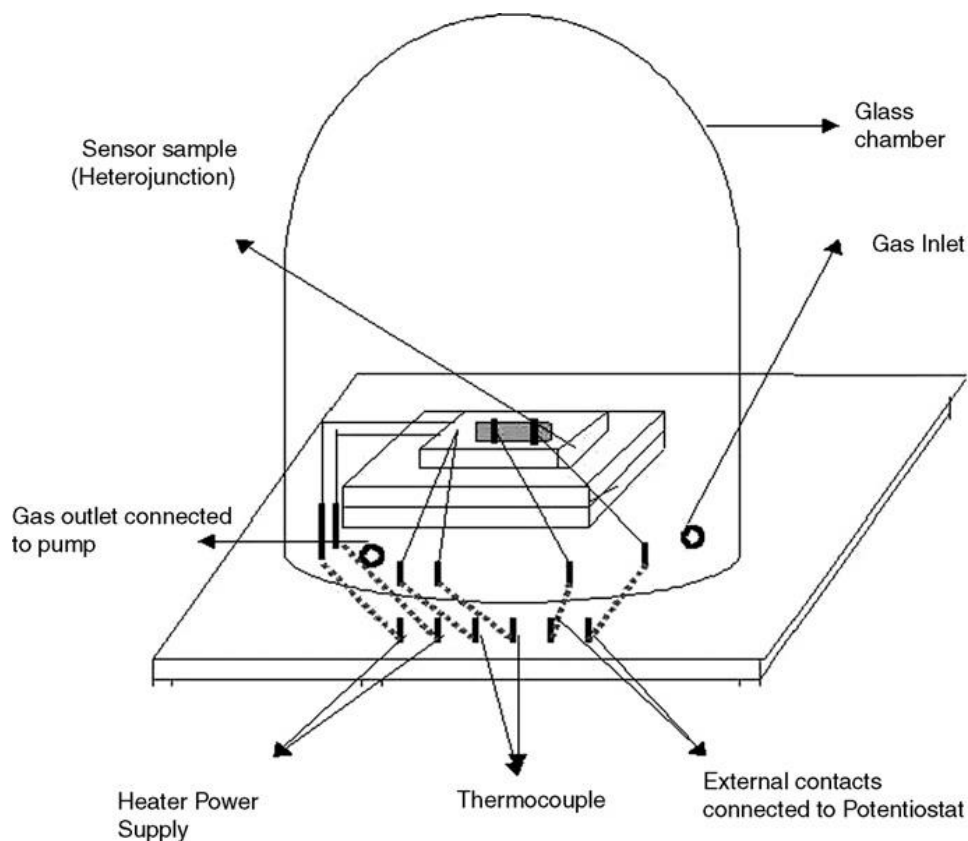
- ۱- پیام خروجی باید متناسب با نوع و میزان جزء شناسایی شونده مورد نظر باشد.
- ۲- نسبت به ماده مورد بررسی انتخاب پذیری داشته باشد.
- ۳- آستانه^۱ تشخیص مناسب داشته باشد.
- ۴- تکرارپذیری و صحت بالایی در اندازه‌گیری داشته باشد.
- ۵- سرعت پاسخ‌دهی و بازیابی سریعی داشته باشد.
- ۶- نسبت به عوامل مزاحم محیطی نظیر دما، محیط شیمیایی، pH و قدرت یونی محیط حساس نباشد.

۱-۶-۱ ساختار کلی حسگر شیمیایی گاز

الگویی ساده از یک سامانه آزمایشگاهی حسگر شیمیایی گاز را می‌توان در شکل (۱-۴) مشاهده

^۱ Threshold

کرد. همانطور که از شکل مشخص است عنصر حسگر به عنوان جزئی از یک مدار الکتریکی و در داخل یک محفظه بسته شفاف، شامل یک ورودی و خروجی برای گاز مورد بررسی قرار می‌گیرد. بسته بودن محیط به منظور حذف اثرات احتمالی ناشی از هوا، گازهای محیطی و رطوبت است. با توجه به احتمال اثرگذاری دما بر خاصیت حسگری عنصر حسگر، از گرمکن و ترموکوپل برای تثبیت دما در محفظه استفاده می‌شود، البته این گزینه در حسگرهای پلیمری حذف می‌شود زیرا این حسگرها عمدتاً در دمای اتاق مورد استفاده قرار می‌گیرند.



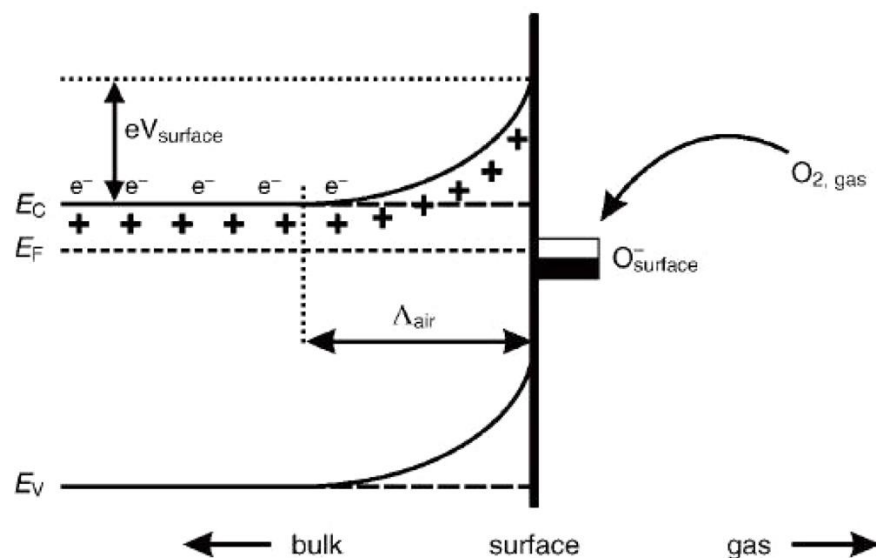
شکل ۱-۴: سامانه آزمایشگاهی حسگر شیمیایی گاز [۲۰].

با ورود گاز به محفظه و پخش مناسب آن در فضای محفظه، عنصر شناساگر در اثر برهم کنش با گاز، دچار تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی می‌شود. تغییرات شیمیایی انجام شده در اثر حضور گاز مورد بررسی غالباً باعث ایجاد تغییر در خواصی از جمله رنگ، اندازه و یا رسانش در عنصر حسگر می‌شود. در واقع حسگر یک وسیله الکتریکی است که تغییرات فیزیکی یا شیمیایی را اندازه‌گیری می‌کند و آن را به پیام الکتریکی تبدیل می‌نماید که از طریق یک صفحه نمایش به تصویر کشیده می‌شود.

۱-۶-۲ حسگرهای بر پایه اکسیدهای فلزی

پژوهشگران در اوایل سال‌های ۱۹۵۹ دریافتند که تغییر در ترکیب گازهای اطراف نیمرساناها می‌تواند در رسانندگی الکتریکی آن‌ها اثر بگذارد. در آن زمان این اثر را در مورد ژرمانیوم تک بلور بررسی کردند و آن را برای گازهای مختلف اندازه‌گیری کردند و دریافتند که ژرمانیوم حساسیت کمتری نسبت به گازهای محیط دارد. این بحث تحقیقات وسیعی را طلب می‌کرد و به دنبال آن نیمرساناهای مختلف برای حسگرها پیشنهاد شد. به دلیل مشکلات اندازه‌گیری حساسیت در حسگرهای ساخته شده با نیمرساناها، دانشمندان به این نتیجه رسیدند که دمای کار حسگر را بالا برده و در دمایی بالاتر از دمای اتاق شرایط کار را برای حسگر فراهم کنند. با بالا بردن دمای سطح حسگرهای گازی، حساسیت الکتریکی آن‌ها نسبت به گازها افزایش پیدا کرد و به دنبال آن مشکلات دیگری مانند اکسید شدن سطح نیمرسانا پدیدار شد. با بروز این مشکل نیمرساناهای دیگری از جمله نیمرساناهای اکسیدی شناسایی شدند. از جمله نیمرساناهای اکسیدی می‌توان SnO_2 ، V_2O_5 ، MgCr_2O_4 ، In_2O_3 ، WO_3 ، TiO_2 را نام برد، که برای حسگری گازهایی نظیر CO ، CO_2 ، O_2 ، H_2SO_2 ، H_2S و H_2SO_4 و آشکارسازی نشتی آمونیاک در یخچال و نشتی گاز خانگی به کار می‌روند. این حسگرها تغییرات در سطح مقاومت را اندازه‌گیری می‌کند. عملکرد یک حسگر اکسید فلزی مانند SnO_2 به این قرار است که اکسید فلزی در دمای بالا گرم می‌شود، اکسیژن روی سطح بلور، با یک بار منفی به صورت سطحی جذب می‌شود. سپس الکترون‌های دهنده در سطح بلور با اکسیژن جذب شده سطحی مبادله می‌شود، که منجر به از دست رفتن بارهای

مثبت در لایه بار فضایی می‌شود. بنابراین یک سد پتانسیل در خلاف شارش الکترون‌ها ایجاد می‌شود. در حسگر، در قسمت اتصال مرز دانه‌های میکرو بلوری SnO_2 ، یک جریان الکتریکی ایجاد می‌شود. در مرز دانه‌ها، اکسیژن جذب شده سطحی، یک سد پتانسیل برای جلوگیری از حرکت آزادانه حامل‌های بار به وجود می‌آورد. مقاومت الکتریکی حسگر نیز با سد نسبت دارد. در صورت وجود یک گاز کاهنده چگالی سطحی اکسیژن باردار شده با بار منفی کاهش می‌یابد که منجر به کاهش ارتفاع سد پتانسیل در مرز ذرات می‌شود. کاهش ارتفاع سد نیز مقاومت حسگر را کاهش می‌دهد. برای یک گاز اکساینده افزایش مقاومت حسگر با افزایش ارتفاع سد پتانسیل اتفاق خواهد افتاد (شکل ۵-۱) [۲۱].



شکل ۵-۱: حسگر اکسید فلزی در حضور گاز [۲۱].

این حسگرها ساخت ساده و در نتیجه قیمت بسیار پایینی دارند. از طرفی در این نوع حسگرها نیاز به گرم شدن سطح اکسید فلزی است و مشکل اساسی در توان بالای گرمکن این حسگرهاست، به طوری که به عنوان مثال برای تشخیص برخی گازها نیاز به تولید دمای بیش از 250°C توسط گرمکن است. در نتیجه در بهترین حالت طراحی و با حداقل هزینه، تلفات توان گرمکن بازهم بسیار قابل توجه خواهد بود [۲۱]. استفاده از حسگرهای پلیمری به علت فرآیند پذیری خوب برای اهداف حسگری،

قیمت مناسب، انتخاب پذیری خوب و توانایی استفاده در دمای محیط بسیار مورد استقبال قرار گرفته است [۲۲].

۱-۶-۳ حسگرهای بر پایه پلیمرهای رسانا

قطعات زیادی بر اساس اکسیدهای فلزی نیمرسانا و پلیمرهای رسانا برای تشخیص گونه‌های گاز توسعه یافته‌اند. حسگرهایی که بر پایه اکسیدهای فلزی وجود دارند معمولاً در دماهای بالا کار می‌کنند (در حدود ۲۰۰ تا ۴۰۰ °C) درحالی‌که پلیمرهای رسانا در دمای اتاق کارایی دارند. سازوکار سنجش گاز پلیمر رسانا بر اساس اثرات شیمیایی مانند اکسایش و کاهش و نیز اثرات فیزیکی مانند تورم، هم تراز، تبلور، از دست دادن پروتون یا پروتونه شدن^۱ پلیمر است [۲۳]. پلی‌پیرول اولین پلیمر رسانا بود که در زمینه‌های کاربردی به عنوان حسگر مورد استفاده قرار گرفت، ولی در آن زمان این پلیمر به علت حساسیت کم و زمان پاسخگویی بالا، مورد استقبال قرار نگرفت. در میان خانواده پلیمرهای رسانا پلی‌آنیلین یکی از موادی است که بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته است، به سبب اینکه به راحتی سنتز می‌شود، در محیط پایداری خوبی دارد و اینکه فرآیند دوپه شدن و برگشت پذیری آن توسط اسید و باز فرایندی ساده برای کنترل رسانایی می‌باشد [۲۴]. نانو ساختارهای پلی‌آنیلین، در شکل نانو الیاف، نانو سیم و نانو میله به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و عمق نفوذ زیاد برای مولکول‌های گاز می‌تواند سبب بهبود ترابرد حامل شود. علاوه بر این حساسیت حسگر بر اساس نانو الیاف پلی‌آنیلین مستقل از ضخامت لایه نازک است [۲۵].

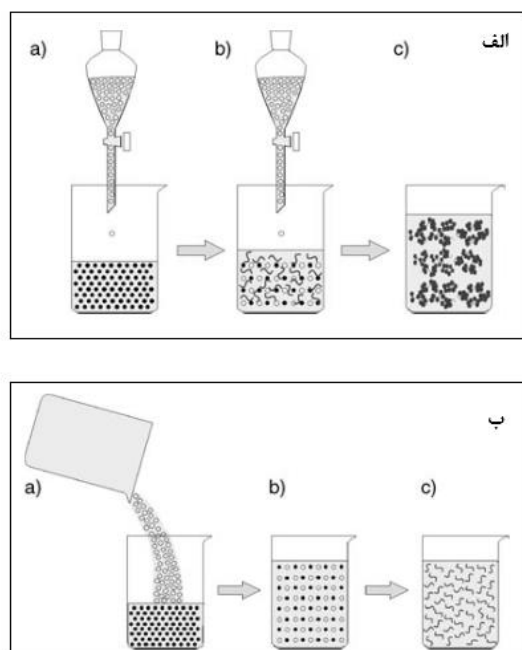
۱-۷-۷ مروری بر مقالات پلی‌آنیلین

۱-۷-۱ بررسی سنتز پلی‌آنیلین

کینر و همکارانش اثر روش سنتز را بر ریخت شناسی پلی‌آنیلین در شرایط مختلف مورد بررسی

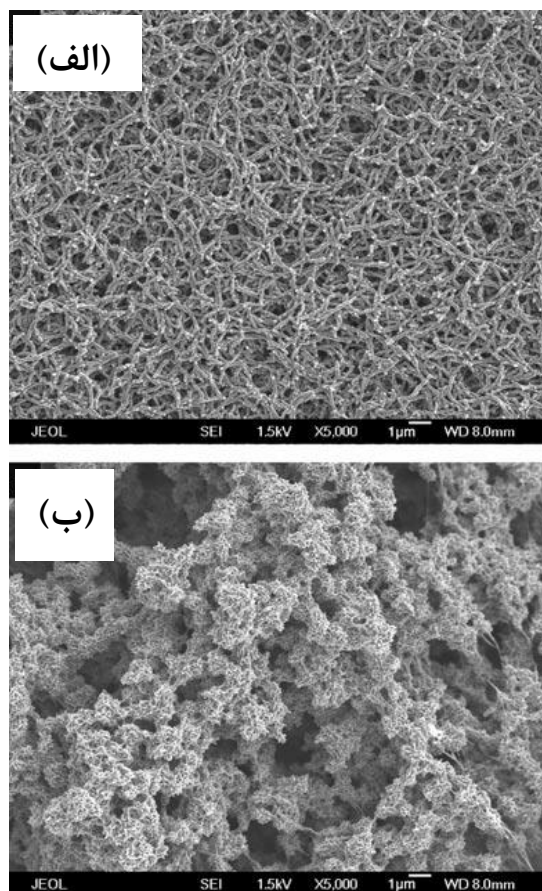
^۱ protonated

قرار داده‌اند [۲۶]. در روش اول که همان روش سنتی و معمول پلی‌آنیلین است محلول اکسیدانت (محلول آمونیوم پر سولفات در HCl) به آرامی و در روش دوم به سرعت به محلول آنیلین (محلول آبی آنیلین در HCl) در دمای صفر درجه سانتیگراد اضافه می‌گردد. شکل (۱-۶ الف) نشان دهنده تصویر الگووار تشکیل توده‌های پلی‌آنیلین در طی سنتز شیمیایی معمولی می‌باشد. (a) محلول دوپنت اکسیدانت به آرامی به محلول دوپنت آنیلین اضافه می‌شود و (b) به محض شروع پلیمری شدن، نانو الیاف تشکیل می‌شود. از آنجایی که نانو الیاف در معرض آنیلین و اکسیدانت قرار می‌گیرند، مورفولوژی آن‌ها تابع رشد ثانویه است. (c) توده‌ای از ذرات پلی‌آنیلین همراه با تعداد کمی از نانو الیاف به علت رشد ثانویه شدید تشکیل می‌شوند. شکل (۱-۶ ب) تصویر شماتیکی از سنتز نانو الیاف پلی‌آنیلین را در یک واکنش مخلوط سریع نشان می‌دهد. (a) محلول دوپنت اکسیدانت سریعاً به محلول دوپنت آنیلین اضافه می‌شود. (b) یک محلول همگن که در آن مولکول‌های آنیلین و اکسیدانت به طور مساوی توزیع می‌شود به دست می‌آید، بنابراین منجر به پلیمری شدن سریع در سراسر محلول می‌گردد. (c) چون همه واکنش دهنده‌ها در شکل‌گیری نانو الیاف مصرف می‌شوند رشد ثانویه متوقف می‌شود.



شکل ۱-۶: سنتز پلی‌آنیلین با اضافه کردن اکسیدانت (الف) به آرامی (ب) مخلوط سریع [۲۶].

شکل (۷-۱) نشان دهنده مورفولوژی سطح پلی‌آنیلین سنتز شده به صورت الف) سریع اضافه کردن و ب) آهسته اضافه کردن اکسیدانت می‌باشد. تصاویر SEM حاکی از این است که در مخلوط سریع نانو الیاف‌هایی با بهترین کیفیت به دست می‌آید، در صورتی که اگر محلول اکسیدانت به آرامی به محلول آنیلین اضافه شود توده‌هایی نامنظم تشکیل می‌شود. هنگامی که پلیمری شدن شروع می‌شود، مولکول‌های آغازگر با پلیمری شدن سریع مونومرهای آنیلین در مجاورشان باعث تشکیل نانو الیاف می‌شوند. بنابراین همه مولکول‌های آغازگر به شکل نانو الیاف پلی‌آنیلین مصرف می‌شوند، در نتیجه رشد ثانویه پلی‌آنیلین متوقف می‌شود. همان طور که مشاهده می‌کنید محصول نهایی واکنش مخلوط سریع، تقریباً نانو الیافی با اندازه یکنواخت می‌باشد. توده‌های نانو الیاف و ذرات نامنظم با استفاده از مخلوط آهسته معمولی تشکیل می‌شوند.

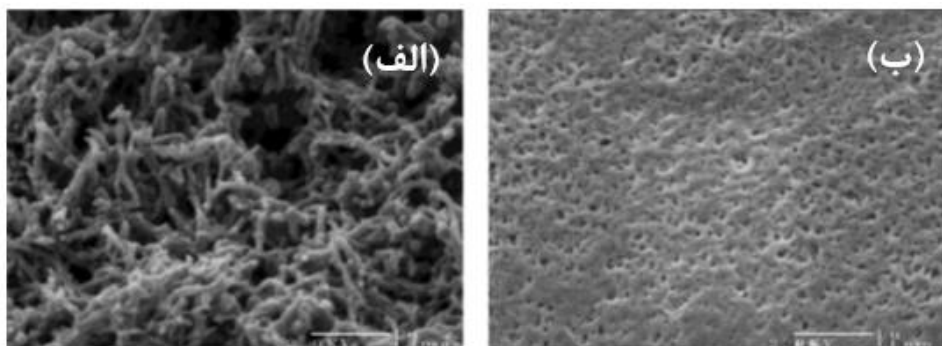


شکل ۷-۱: تصاویر SEM پلی‌آنیلین در حالت الف) مخلوط سریع ب) مخلوط آهسته اکسیدانت [۲۶].

۲-۷-۱ بررسی خواص حسگری پلی آنیلین

ویرجی و همکارانش با استفاده از پلیمری شدن سطحی نانو الیاف پلی آنیلین را سنتز کردند، و با تولید حسگرهای نانو الیاف آن‌ها را با حسگرهای پلی آنیلین معمولی مقایسه کردند [۲۷]. محلول پلی آنیلین معمولی با استفاده از حل شدن پلی آنیلین در هگزاfluوئور ایزوپروپانول (HFIP) یا نرمال متیل پیرولیدون به دست می‌آید. این محلول‌ها با استفاده از پلی تترا فلوئور اتیلن فیلتر شدند. سپس محلول‌های فیلتر شده با استفاده از میکروپیپت به شکل لایه روی زیر لایه مورد استفاده قرار می‌گیرند. لایه‌های تهیه شده با استفاده از HFIP و NMP به ترتیب در هوا و در دمای 60°C آون به مدت یک شب خشک شدند. HFIP برای همه لایه‌های پلی آنیلین به جز برای آزمایش‌های هیدرازین مورد استفاده قرار گرفت.

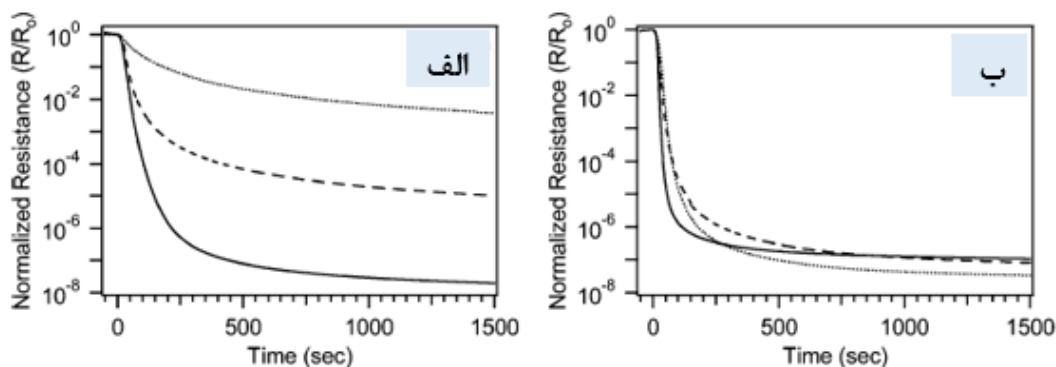
شکل (۱-۸) تصاویر SEM پلی آنیلین معمولی و نانوالیاف به عنوان لایه روی زیر لایه‌های حسگر را نشان می‌دهد. لایه پلی آنیلین تهیه شده از HFIP متراکم‌تر از لایه نانو الیاف تهیه شده از آب می‌باشد. با توجه به مورفولوژی متراکم لایه پلی آنیلین معمولی این انتظار که نفوذ گاز در لایه پلی آنیلین معمولی کندتر از نفوذ در لایه نانو الیاف باشد امری منطقی است. به علت اینکه الکترودهای حسگر ارتفاع 180 nm دارند و دوپنت باید تقریباً به طور کامل در لایه نفوذ کند، پاسخ مشاهده شده برای لایه‌های ضخیم‌تر آهسته‌تر انجام می‌شود.



شکل ۱-۸: تصاویر SEM مربوط به (الف) لایه نانو الیاف پلی آنیلین تهیه شده از آب، (ب) لایه پلی آنیلین معمولی تهیه شده از HFIP [۲۷].

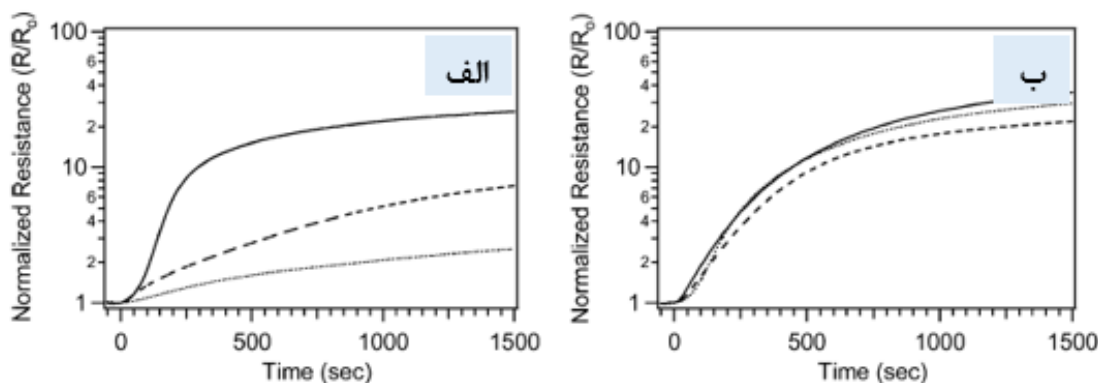
پاسخ نانو الیاف پلی آنیلین در معرض گازهایی مانند اسید هیدروکلریک، آمونیاک، هیدرازین و متانول به ترتیب دارای چهار سازوکار متفاوت دوپینگ اسیدی، دوپینگ بازی، احیاء و تغییر در صورت بندی زنجیره پلیمری می باشد. در همه موارد فوق لایه های نازک نانو الیاف پلی آنیلین نسبت به پلی آنیلین معمولی دارای عملکرد بهتری می باشد. نسبت سطح به حجم بالا، تخلخل و قطر کوچک باعث نفوذ بیشتر مولکول ها و دوپنت ها در نانو الیاف پلی آنیلین می شود.

شکل (۹-۱) نشان دهنده پاسخ پلی آنیلین معمولی و نانوالیاف پلی آنیلین با ضخامت های متفاوت نسبت به ۱۰۰ ppm گاز اسید هیدروکلریک (HCl) می باشد. محور y مقاومت نرمالیزه شده R/R_0 می باشد، که R_0 مقاومت ابتدایی لایه دوپه نشده در زمان $t=0$ یعنی قبل از قرار گرفتن در معرض گاز می باشد و R مقاومت وابسته به زمان لایه ای است که در معرض گاز قرار می گیرد. همان طور که از شکل (۹-۱) مشاهده می شود نانو الیاف پلی آنیلین و پلی آنیلین معمولی نسبت به گاز HCl با ۸ مرتبه کاهش R/R_0 پاسخ می دهند. وابستگی ضخامت دو فرم پلی آنیلین کاملاً متفاوت می باشد. برای لایه های معمولی با افزایش ضخامت، روند کاهش پاسخ به گاز HCl آهسته تر صورت می گیرد. با این حال برای ضخامت های مختلف لایه های نانو الیاف، تغییراتی در حساسیت و زمان پاسخ وجود ندارد. بزرگترین تفاوت در پاسخ، مربوط به مقایسه ضخیم ترین لایه های پلی آنیلین معمولی و نانو الیاف می باشد. مقایسه لایه های ضخیم در نمودار حاکی از این است که لایه نانو الیاف پلی آنیلین نسبت به لایه معمولی دارای پاسخ هایی سریع تر و تغییراتی بزرگ تر در مقاومت می باشد. وقتی که پلی آنیلین در معرض گاز HCl قرار می گیرد یک افت سریع در مقاومت در یک مدت زمان کوتاه مشاهده می شود. دلیل کاهش مقاومت، دوپه شدن نیتروژن های آمین توسط HCl می باشد. تغییر در رسانندگی حاکی از جابه جایی پلارون های تشکیل شده در طول زنجیره پلیمر می باشد.



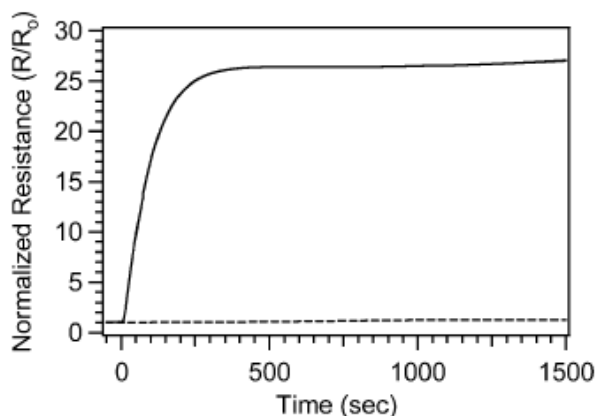
شکل ۹-۱: پاسخ لایه‌های پلی‌آنیلین به ۱۰۰ ppm گاز اسید هیدروکلریک. الف) پلی‌آنیلین معمولی با ضخامت‌های متفاوت: ۰/۳ μm (- - -)، ۰/۷ μm (- - -)، ۱/۰ μm (.....)؛ ب) نانو الیاف پلی‌آنیلین با ضخامت‌های متفاوت: ۰/۲ μm (- - -)، ۰/۴ μm (- - -)، ۲/۰ μm (.....) در نظر گرفته شده است [۲۷].

شکل (۱-۱۰) نشان دهنده پاسخ پلی‌آنیلین معمولی و نانوالیاف پلی‌آنیلین با ضخامت‌های متفاوت نسبت به ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک (NH_3) می‌باشد. این لایه‌ها قبلاً با قرار گرفتن در معرض گاز HCl دوپه شدند. همان طور که در پلی‌آنیلین معمولی و نانو الیاف پلی‌آنیلین ضخامت لایه پلی‌آنیلین افزایش می‌یابد، پاسخ به گاز آمونیاک از نظر سرعت و حساسیت کاهش می‌یابد. با قرار گرفتن در معرض اسید، افزایش ضخامت در پاسخ حسگر نانو الیاف پلی‌آنیلین از نظر حساسیت و سرعت تأثیری ندارد. سازوکار دوپه‌زدایی بازی پلی‌آنیلین متفاوت از دوپه‌شدن اسیدی می‌باشد و ممکن است دلیل این تفاوت، زمان پاسخ کند و تغییرات مقاومت پایین نسبت به گاز آمونیاک باشد. برای تبدیل پلی‌آنیلین کاملاً دوپه شده به حالت عایق مقدار زیادی باز لازم است و رسیدن به دوپه‌زدایی کامل به سختی امکان پذیر است. تعداد دوپنت‌های مورد نیاز جهت رسیدن به آستانه نفوذ رسانندگی نسبت به تعدادی که برای رسیدن به حالت عایق باید حذف کرد، کمتر می‌باشد. در نتیجه لایه در حضور فاز گازی بازی حساسیت کمتر و زمان پاسخ طولانی‌تری نسبت به فاز گازی اسیدی دارد.



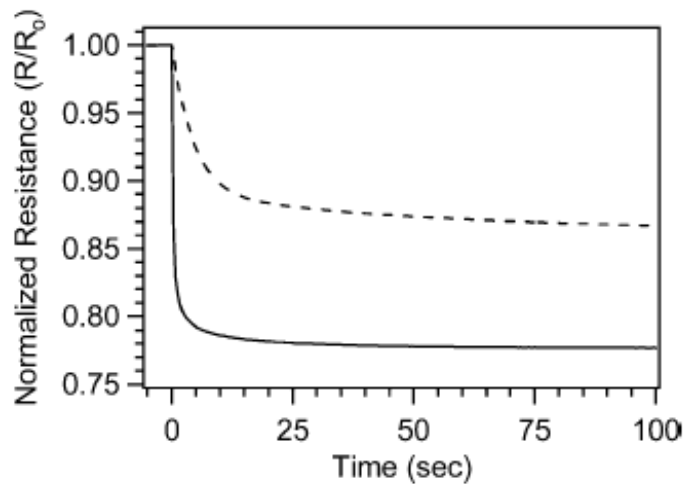
شکل ۱۰-۱: پاسخ لایه‌های پلی‌آنیلین به ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک. ضخامت‌های لایه برای الف) پلی‌آنیلین معمولی، ب) نانویاف پلی‌آنیلین، ۰/۷ μm (.....)، ۱ μm (- - -)، ۰/۳ μm (- - -)، ۰/۲ μm (- - -)، ۰/۴ μm (- - -) در نظر گرفته شده است [۲۷].

در این تحقیق همچنین پاسخ لایه نانویاف پلی‌آنیلین و پلی‌آنیلین معمولی نسبت به گاز هیدرازین بررسی شده است (شکل ۱۱-۱). در حضور هیدرازین به دلیل تبدیل شکل امرالدین پلی‌آنیلین به حالت احیایی لوکوامرالدین عایق مقاومت افزایش می‌یابد و رنگ لایه پلی‌آنیلین نیز از سبز به سفید تغییر می‌کند. این افزایش مقاومت برای لایه نانویاف پلی‌آنیلین قابل ملاحظه و سریع می‌باشد در حالیکه برای لایه پلی‌آنیلین معمولی افزایش مقاومت ناچیز است. بررسی طیف IR نشان می‌دهد که کاهش در شدت پیک جذبی واحدهای کینوئیدی در ۱۱۶۲ و 1599 cm^{-1} مربوط به فرم امرالدین پلی‌آنیلین و افزایش در شدت پیک جذبی واحدهای بنزنوئیدی در ۱۲۹۲ و 1506 cm^{-1} مربوط به لوکوامرالدین اتفاق می‌افتد. فقدان پاسخ قابل توجه و داده‌های طیف سنجی لایه‌های پلی‌آنیلین معمولی نشان می‌دهد که لایه‌های نانویاف پلی‌آنیلین مواد بهتری جهت تشخیص هیدرازین می‌باشند. لازم به ذکر است که لایه پلی‌آنیلین معمولی به دست آمده از محلول NMP بسیار متراکم و دارای تخلخل پایینی می‌باشد (شکل ۸-۱). واکنش‌پذیری بالای نانویاف پلی‌آنیلین، به دلیل مساحت سطح مؤثر زیاد آن می‌باشد. پلی‌آنیلین معمولی تاکنون به عنوان حسگر برای هیدرازین استفاده نشده است. از آنجایی که نانویاف به آسانی از امرالدین به لوکوامرالدین کاهش می‌یابد، توانایی پاسخدهی سریع به مقدارهای پایین هیدرازین را دارند.



شکل ۱-۱۱: پاسخ لایه نازک نانو الیاف پلی آنیلین (-) و پلی آنیلین معمولی (--) با ضخامت $0.3 \mu\text{m}$ به هیدرازین با غلظت ۳ ppm [۲۷].

شکل (۱-۱۲) زمان پاسخ لایه‌های پلی آنیلین معمولی و نانو الیاف پلی آنیلین در معرض گاز متانول را نشان می‌دهد. زمان پاسخ زمانی است که حسگر به ۹۰ درصد مقدار نهایی خود در زمان حضور گاز برسد. الکل‌های کوچکی مانند متانول نسبت به حلال‌های هالوژنی سازوکار پاسخ متفاوتی دارند. بر هم‌کنش این مولکول‌ها با اتم‌های نیتروژن پلی آنیلین منجر به پراکندگی خطی زنجیره به هم پیوسته پلیمری و کاهش مقاومت لایه می‌شود. در میان الکل‌هایی مانند اتانول، متانول و ایزوپروپانول، متانول به دلیل کوچک بودن اندازه دارای سریع‌ترین پاسخ می‌باشد، بنابراین پخش به راحتی روی لایه صورت می‌گیرد. همانطور که در شکل (۱-۱۲) مشاهده می‌شود نانو الیاف پلی آنیلین نسبت به پلی آنیلین معمولی پاسخ سریع‌تر و بزرگ‌تری دارد. زمان پاسخ به متانول برای لایه پلی آنیلین معمولی ۳۳ s و برای نانو الیاف پلی آنیلین حدوداً ۲ s می‌باشد. زمان پاسخ به متانول، به علت سرعت نفوذ بالا و بر هم‌کنش‌های زیاد متانول با پلی آنیلین، نسبتاً سریع می‌باشد. پاسخ برگشت پذیر است اما زمان بازیابی در دمای اتاق بسیار طولانی‌تر است ($> 10 \text{ min}$).



شکل ۱-۱۲: پاسخ $0.3 \mu\text{m}$ لایه‌های نازک نانو الیاف (-) و پلی‌آنیلین معمولی (- - -) به ۳ ppm متانول [۲۷].

۸-۱ جمع‌بندی

در این فصل به مطالعه پلیمرهای رسانا و کاربردهای آن‌ها پرداخته شد. در بین پلیمرهای رسانا پلی‌آنیلین از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. پلی‌آنیلین به دلیل ویژگی‌هایی مانند سنتز آسان، قیمت پایین، کاربرد وسیع و راندمان بالای پلیمری شدن مورد توجه بسیاری بوده است. همچنین در این فصل به بررسی تحقیقاتی در زمینه سنتز و کاربرد حسگری پلی‌آنیلین پرداخته شد. حسگری پلی‌آنیلین نسبت به گازهایی از جمله متانول، هیدرازین، HCl و آمونیاک بررسی شده است.

فصل دوم

کامپوزیت پلی آنیلین با اکسیدهای فلزی و مروری بر مطالعات

انجام شده

۱-۲ مقدمه

ظهور مواد نانو کامپوزیت در سال‌های اخیر، تحول اساسی در خواص مکانیکی و حرارتی مواد ایجاد کرده است. نانو کامپوزیت‌ها در تکنولوژی کاربردهای فراوانی دارند. در بین نانو کامپوزیت‌ها توجه زیادی به نانو کامپوزیت‌های پلیمرهای رسانا معطوف شده است و روند تحقیقات و صنعتی‌شدن این مواد در سطح جهانی قابل توجه می‌باشد.

همانطور که در فصل قبل اشاره گردید در میان پلیمرهای رسانا پلی‌آنیلین به دلیل رسانایی بالا، پایداری محیطی و حرارتی نسبتاً مناسب، ارزان بودن مونومر، محافظت از خوردگی فلزات [۲۸] و آسان بودن سنتز بسیار مورد توجه قرار گرفته و تحقیقات وسیعی بر روی آن انجام شده است. دو محدودیت عمده و مهم در پلی‌آنیلین رسانا وجود دارد که عبارت است از فرایند ناپذیری آن به روش‌های متداول و خواص مکانیکی ضعیف آن که این محدودیت‌ها می‌توانند با تهیه کامپوزیت‌ها و کوپلیمرهای آنیلین برطرف شوند.

۲-۲ کامپوزیت

کامپوزیت به صورت زیر تعریف می‌شود: ماده‌ای که از یک فاز زمینه و یک تقویت کننده تشکیل شده و از فاز دوم حداقل به اندازه ۵ درصد استفاده شده باشد. تقویت کننده موجب بهبود خواص مکانیکی ساختار می‌گردد.

دسته‌بندی کامپوزیت‌ها از لحاظ فاز زمینه :

- کامپوزیت‌های با زمینه سرامیکی^۱
- کامپوزیت‌های با زمینه پلیمری^۲
- کامپوزیت‌های با زمینه فلزی^۳

^۱Ceramic Matrix Composites (CMC)

^۲Polymer Matrix Composites (PMC)

^۳Metal Matrix Composites (MMC)

مهم‌ترین مزیت مواد کامپوزیتی آن است که با توجه به نیازها، می‌توان خواص آنها را کنترل کرد. از جمله مزایای مواد کامپوزیتی می‌توان به مقاومت مکانیکی بالا، مقاومت بالا در برابر خوردگی، استحکام بالا، نسبت حجم به وزن کم اشاره کرد.

۲-۲-۱ نانوکامپوزیت‌های پلیمری

نیاز اقتصادی و رو به افزایش سوخت در عرصه‌های مختلف، تقاضا برای استفاده از مواد جدید سبک وزن مانند پلیمرها را افزایش داده است. اما از طرفی با توجه به پایین‌تر بودن میزان استحکام پلیمرها در مقایسه با فلزات، تقویت آن‌ها ضروری به نظر می‌رسد. از این رو در تحقیقات اخیر از مقادیر کم نانو ذرات به عنوان تقویت‌کننده در پلیمرها استفاده می‌شود. فاز تقویت‌کننده که در نانو کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود شامل نانو ذرات، نانو صفحات، نانو الیاف و همچنین نانو لوله‌ها می‌باشد. نانوذرات بیش‌ترین کاربرد را به عنوان ماده تقویت‌کننده در نانو کامپوزیت‌ها دارند. به طور کلی سه روش برای تولید نانو کامپوزیت‌های پلیمری وجود دارد. این روش‌ها شامل اختلاط مستقیم، فرآوری محلول و پلیمری شدن درجا می‌باشد. در ادامه این روش‌ها شرح داده خواهد شد.

الف- اختلاط مستقیم

در این روش ابتدا نانو ذرات تهیه شده به صورت سوسپانسیون در یک حلال حل شده و سپس به محلول پلیمری اضافه می‌شود و مخلوط حاصل توسط یک پرس هیدرولیک در یک قالب اکستروود می‌شود و در نهایت صفحات نازک به دست می‌آیند. در این روش انتخاب بستر پلیمری، انتخاب نوع نانو ذرات و سازگاری این دو گونه با یکدیگر و نحوه توزیع ذرات از نکات حائز اهمیت است که بایستی بر آن فائق آمد. محدودیت این روش میزان فاز تقویت‌کننده یا همان مواد پرکننده است. به هم چسبیدن ذرات نیز از محدودیت‌های این روش می‌باشد.

ب- فرآوری محلول

با استفاده از این روش می‌توان بر بعضی از محدودیت‌های روش مخلوط‌سازی مستقیم غلبه کرد، ضمن آن که می‌توان میزان به هم چسبیدن و کلوخه‌ای شدن نانو ذرات در ماده پلیمری را کاهش داد. در این روش به دو صورت می‌توان نانوکامپوزیت‌های پلیمری را تولید کرد. اگر ماده زمینه پلیمری و نانوذرات تقویت‌کننده آن در یکدیگر قابل حل شدن باشند، محلول حاصل را می‌توان در یک قالب ریخته و نانوکامپوزیت تولید نمود. در غیر این صورت مخلوط مواد نانوکامپوزیت در یک حلال حل شده و در نهایت با تبخیر حلال، نانوکامپوزیت مورد نظر به دست می‌آید.

ج- پلیمری شدن درجا

در این روش واکنش پلیمری شدن مونومر در حضور نانو ذرات انجام می‌شود و مونومر در حین رشد، ذرات پرکننده را در بر می‌گیرد. نکته کلیدی در این روش نحوه توزیع ذرات نانو در مونومر است. با کنترل پیوند بین ذرات نانو و ماده زمینه، می‌توان توزیع مورد نظر را به دست آورد. بسیاری از نانو کامپوزیت‌های پلیمری را می‌توان با این روش تولید کرد.

۲-۲-۲ نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین / اکسیدهای فلزی

دستگاه‌های حسگر گازی مبتنی بر مواد معدنی مانند اکسیدهای فلزی نیمرسانا، به علت بر همکنش با مولکول‌های گاز، با تغییر در مقاومت کار می‌کنند، اما این حسگرها عموماً دمای کار بالا و انتخاب پذیری کمی نسبت به بعضی گازها دارند، بنابراین مصرف انرژی افزایش و عمر حسگر کاهش می‌یابد و قابلیت حمل و نقل محدود می‌شود. چندین روش برای حل این موضوع وجود دارد که یکی از آنها استفاده از حسگرهای دمای اتاق می‌باشد و در این میان حسگرهای پلیمری مورد توجه هستند. در میان پلیمرهای رسانا، پلی‌آنیلین در دو دهه اخیر توجه زیادی در زمینه حسگری گازی به خود جلب کرده است. در سال‌های اخیر نانو کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین و اکسیدهای فلزی جهت تشخیص گازهای

مختلف ایجاد شده‌اند. این حسگرهای گازی نیمرسانا نسبت به نیمرساناهای اکسید فلزی دارای سازوکار متفاوتی می‌باشند و توانایی تشخیص مقادیر کمی از گازهای سمی موجود در هوا را دارند. ترکیب پلی‌آنیلین و اکسیدهای فلزی به تولید مواد حسگری گازی جدید منجر می‌شود، هم‌چنین خواص فیزیکی و شیمیایی مواد را بهبود می‌بخشد. نانو کامپوزیت‌های مبتنی بر نیمرساناهای آلی- غیر آلی به دلیل مقرون به صرفه بودن و سادگی تکنیک استفاده چشمگیری پیدا کرده‌اند. اولین مطالعات مربوط به نانو کامپوزیت‌های آلی-غیر آلی مربوط به پلی‌آنیلین و دی اکسید تیتانیوم و نیز پلی‌آنیلین و In_2O_3 می‌باشد. کامپوزیت‌های پلیمر-فلز، فعالیت الکتروکاتالیزوری تقویت شده، خواص حسگری و جلوگیری از خوردگی خوبی را از خود نشان می‌دهند. این مواد هم‌چنین به عنوان محیط ذخیره انرژی کاربردهای فراوانی دارند.

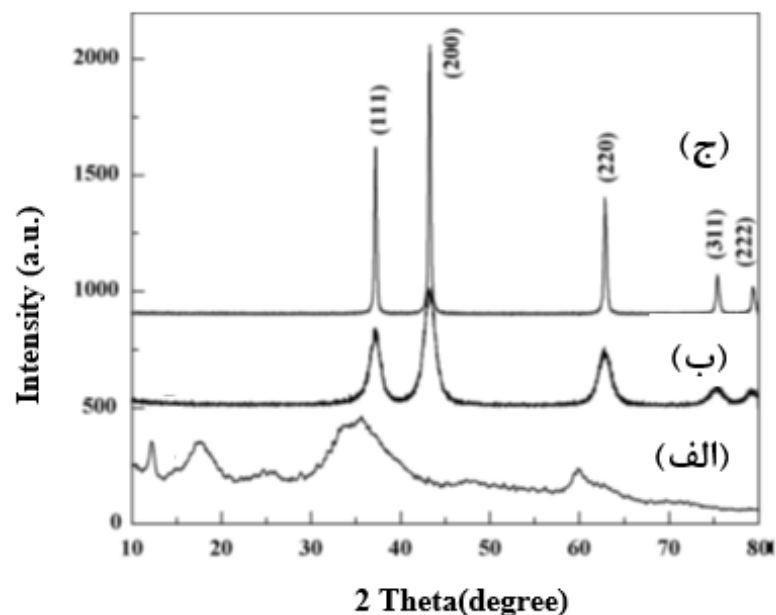
۳-۲ مرور بر مقالات اکسیدهای فلزی و کامپوزیت پلی‌آنیلین / اکسیدهای فلزی

۱-۳-۲ بررسی سنتز اکسید نیکل

لیو و همکارانش نانوساختار اکسید نیکل را به روش هیدروترمال سنتز کردند [۲۹]. در این روش 0.004 mol نیترات نیکل شش‌آبه ($(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$)، 0.016 mol اوره ($(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)$) و 0.4 gr پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) را در یک بشر حاوی 40 mL آب مقطر قرار داده، سپس با همزن مغناطیسی در دمای اتاق هم زدند تا زمانی که یک محلول شفاف به دست آید. آنگاه محلول به اتوکلاو منتقل شده و در دمای 100°C به مدت 24 h نگهداری نمودند. بعد از کامل شدن واکنش رسوب سبز روشن به دست آمده فیلتر و با آب مقطر و اتانول چندین بار شستشو داده شد (پیش ماده). سپس در دمای 80°C در خلأ خشک شد. رسوب سبز رنگ و خشک حاصل قبل از کلسینه شدن پیش ماده نامیده می‌شود. جهت به دست آوردن پودر اکسید نیکل با رنگی کاملاً تیره، رسوب به دست آمده به مدت 2 h در دمای 300°C و به مدت 2 h دیگر در دمای 500°C کلسینه شد.

الگوی پراش پرتو ایکس نمونه‌ها در شکل (۱-۲) نشان داده شده است. همان‌طور که از شکل

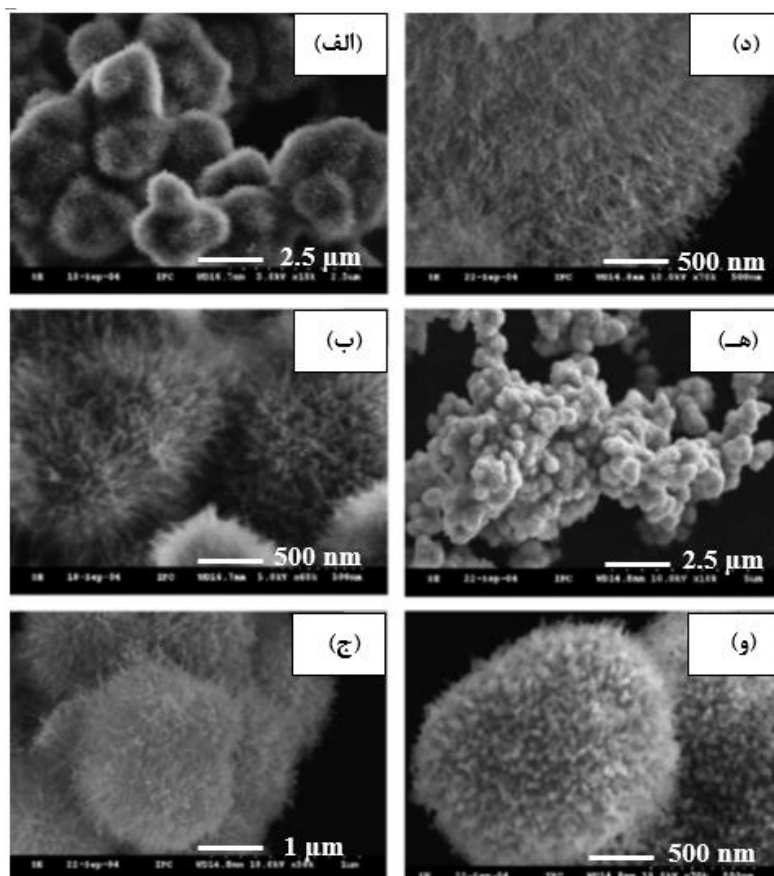
(۲-۱-الف) پیداست داده‌های الگوی پراش مربوط به پیش ماده $\text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ ، مطابقت خوبی با کارت استاندارد (JCPDS No.۳۵-۰۵۰۱) دارد. شکل (۲-۱ ب و ج) به ترتیب الگوی پراش نمونه‌های کلسینه شده در دماهای ۳۰۰ °C و ۵۰۰ °C را نشان می‌دهد. قله‌های پهن مشاهده شده در زاویه‌های $۳۷/۲$ ، $۴۳/۲$ ، $۶۲/۸$ ، $۷۵/۵$ و $۷۹/۴$ مربوط به فاز مکعبی اکسید نیکل خالص و به ترتیب متناظر با صفحات بلوری (۱۱۱)، (۲۰۰)، (۲۲۰)، (۳۱۱) و (۲۲۲) می‌باشند. با افزایش دمای کلسینه کردن تا ۵۰۰ °C، همه قله‌های مربوط به فاز مکعبی اکسید نیکل تیزتر و دارای شدت بیشتری می‌شوند. بنابراین بلورینگی اکسید نیکل در دماهای بالای کلسینه کردن بیشتر از دماهای پایین است. نتایج به دست آمده در توافق با کارت استاندارد (JCPDS No.۰۴-۰۸۳۵) می‌باشد.



شکل ۲-۱: الگوی XRD: پیش ماده (الف) و اکسید نیکل کلسینه شده در دماهای ۳۰۰ °C (ب) و ۵۰۰ °C (ج) [۲۹].

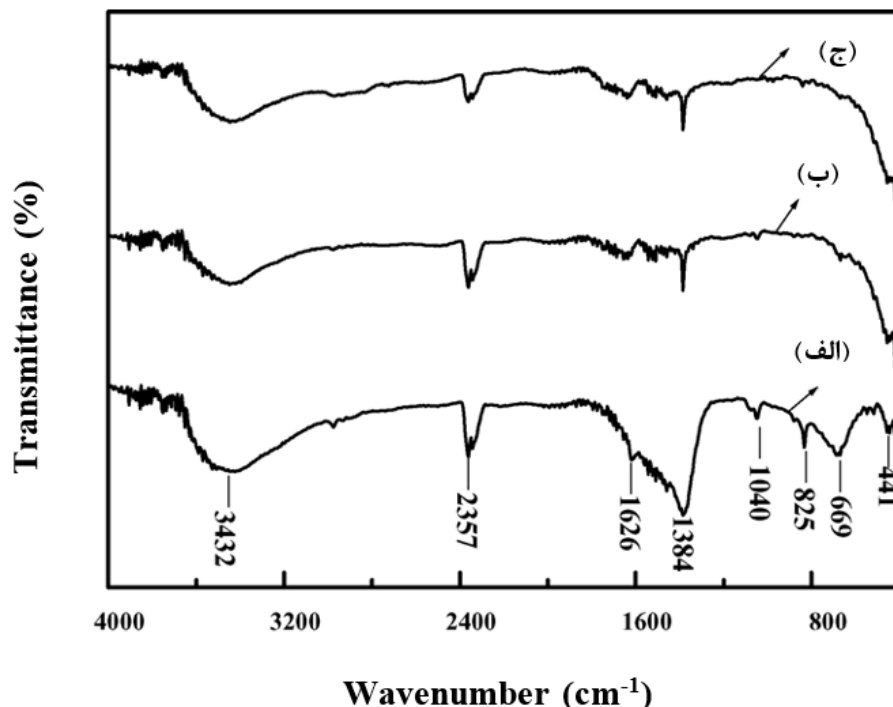
نمونه‌های اکسید نیکل تهیه شده (شکل ۲-۲-الف) دارای نانو ساختارهای شبه جوجه تیغی یکنواخت با قطر $۲-۵/۰ \mu\text{m}$ می‌باشند. مشاهده دقیق (شکل ۲-۲-ب) نشان می‌دهد که این نانو ساختارهای شبه جوجه تیغی شامل نانوسیم‌هایی یکنواخت با قطر $۲۰-۱ \text{ nm}$ و طول $۱ \mu\text{m}$ می‌باشد.

نانو ساختارهای اکسید نیکل شبه جوجه تیغی با عملیات حرارتی رسوب پیش ماده در دماهای مختلف به دست می‌آید. بعد از حرارت دادن پیش ماده در دمای 500°C به مدت ۲ h مورفولوژی شبه جوجه تیغی تقریباً تخریب می‌شود، در حالی که مورفولوژی پیش ماده کلسینه شده در دمای 300°C و زمان ۲ h شبه جوجه تیغی می‌باشد. موقعی که پیش ماده در دمای 300°C به مدت ۲ h کلسینه می‌شود، همانطور که در شکل (۲-۲-ج) و (۲-۲-د) مشاهده می‌شود نانو ساختارهای NiO به صورت نانوسیم‌هایی با قطر حدوداً 20 nm می‌باشند. شکل (۲-۲-ه) و (۲-۲-و) نشان دهنده پیش ماده کلسینه شده در دمای 500°C به مدت ۲ h می‌باشد. تصاویر نشان می‌دهند که پیش ماده به نانو ذراتی با قطر 50 nm یا بیشتر متلاشی می‌شود و وجود نانوسیم‌ها را می‌توان از آن تشخیص داد. این موضوع حاکی از آن است که تخریب نانوسیم‌ها در دمای 500°C آغاز می‌شود.



شکل ۲-۲: تصاویر SEM نمونه‌های: (A و B) پیش ماده، (C و D) کلسینه شده در دمای 300°C ، (E و F) کلسینه شده در دمای 500°C [۲۹].

شکل (۳-۲) طیف IR پیش ماده و اکسید نیکل کلسینه شده در دو دما را نشان می‌دهد. در این شکل جذب پهن در ۳۴۳۲ و ۱۶۲۶ cm^{-1} به وجود آب و جذب در ۲۳۵۷ cm^{-1} به حضور گاز CO_2 نسبت داده می‌شود، که این امر نشان می‌دهد نمونه‌های پودری آماده شده در هوا برای FTIR معمولاً جذب قوی نسبت به آب و CO_2 دارد. در شکل (الف ۳-۲) نوار پهن در ۱۳۸۴ cm^{-1} وجود CO_3^{2-} را نشان می‌دهد و این نوار بعد از کلسینه کردن تقریباً ناپدید می‌شود. طیف IR پیش ماده سنتز شده $\text{Ni}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$ با آنالیز XRD سازگار است. سه نوار ظاهر شده در ۱۰۴۰، ۸۲۵ و ۶۸۰ cm^{-1} حضور حالت‌های مختلف C-O را در پیش ماده تأیید می‌کند و همانطور که شکل (۳-۲ ب و ج) نشان می‌دهد این نوارهای جذبی بعد از کلسینه شدن پیش ماده مشاهده نمی‌شوند. نوار جذبی در ۴۴۰ cm^{-1} متناسب با ارتعاش کششی Ni-O، نشان می‌دهد که نانو بلورهای اکسید نیکل کلسینه شده در ۳۰۰ و ۵۰۰ °C گونه‌ای از اکسید نیکل معدنی خالص می‌باشد.



شکل ۳-۲: طیف IR: (الف) پیش ماده و اکسید نیکل کلسینه شده در دمای (ب) ۳۰۰ و (ج) ۵۰۰ °C [۲۹].

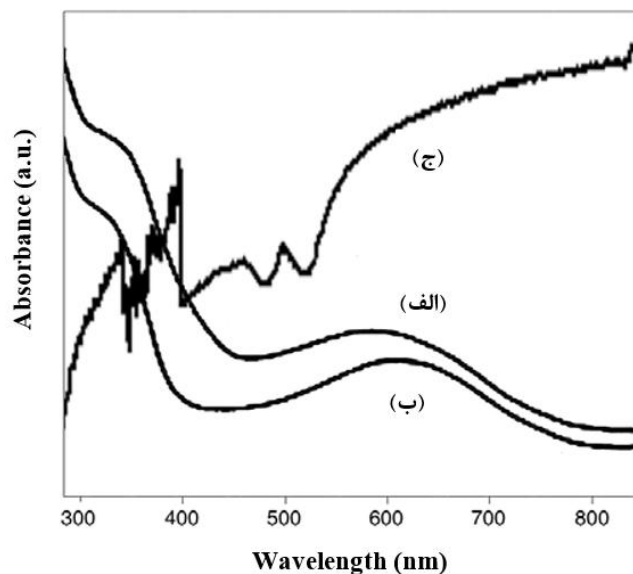
۲-۳-۲ سنتز و مشخصه یابی پلی آنیلین در حضور کلرید نیکل

تان و همکاران سنتز پلی آنیلین را در حضور کلرید نیکل بررسی کردند [۳۰]. پلی آنیلین در محلولی با حجم $0/1 \text{ dm}^3$ ، شامل $0/5 \text{ mol dm}^{-3}$ اسید هیدروکلریک، $0/1 \text{ mol dm}^{-3}$ آنیلین و $0/1 \text{ mol dm}^{-3}$ کلرید نیکل سنتز شد. آمونیوم پر سولفات به همان نسبت مولی آنیلین به محلول اضافه گردید. پلیمری شدن شیمیایی به مدت 24 h در دمای 30°C انجام شد و محلول در آلتراسونیک قرار داده شد. محصول به دست آمده با استفاده از کاغذ صافی فیلتر، سپس با آب دو بار تقطیر و اتانول شست و شو داده شد، و در نهایت به مدت 24 h در دمای 65°C خشک گردید.

شکل (۲-۴) طیف جذب اپتیکی پلی آنیلین (منحنی الف)، پلی آنیلین/ نیکل حل شده در DMF^1 (منحنی ب) و پلی آنیلین جامد (منحنی ج) را نشان می دهد. واضح است که در دو منحنی (الف) و (ب) دو نوار جذبی در طول موج های 350 nm و 600 nm وجود دارد. گزارش شده است که پلی آنیلین دو جذب قوی در $320 \sim 340 \text{ nm}$ و $600 \sim 660 \text{ nm}$ دارد. نوار اول به انتقالات $\pi-\pi^*$ و دیگری به انتقال حلقه های بنزنوئیدی در حلقه های کینوئیدی نسبت داده می شود. در پلی آنیلین پروتونه شده نوار جذبی مربوط به انتقال حلقه های بنزنوئیدی در حلقه های کینوئیدی باید در طول موج های بیشتر از 700 nm اتفاق بیفتد. عدم مشاهده نوار جذبی در این ناحیه از پیوند هیدروژنی گروه $\text{C}=\text{O}$ در DMF با گروه NH پلی آنیلین می باشد. از آنجایی که گروه $\text{C}=\text{O}$ توانایی بر هم کنش یا تشکیل پیوند هیدروژنی با دوپنت را دارد، می تواند مانع از دوپه شدن اسیدی پلی آنیلین شود. این موضوع در طیف جذبی پلی آنیلین جامد (منحنی ج)، توسط نوار جذبی پهن در طول موج های بیشتر از 700 nm تأیید می شود. مقایسه منحنی (الف) و (ب) حاکی از آن است که وقتی Ni^{2+} به سیستم واکنش اضافه می گردد، قله مربوط به انتقال حلقه کینوئیدی، از 585 nm به 621 nm جابه جا می شود. این امر ممکن است به این دلیل باشد که حلقه به هم پیوسته زنجیره پلی آنیلین باعث باریک تر شدن گاف انرژی مربوط به انتقال حلقه کینوئیدی

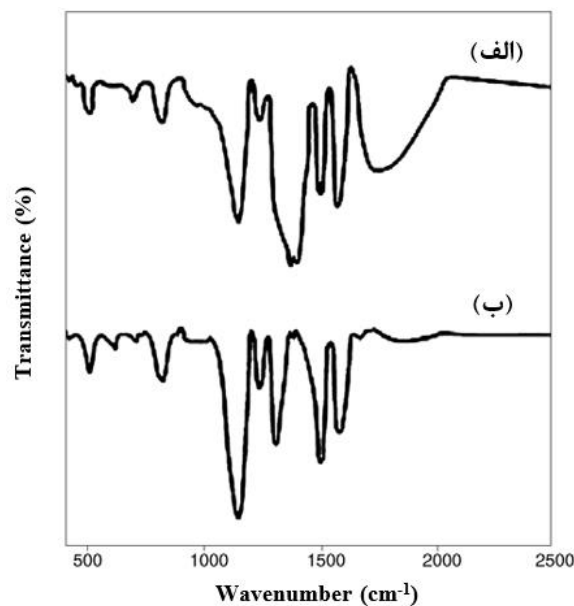
¹ dimethylformamide

می‌شود، بنابراین انتقال الکترون راحت‌تر انجام می‌شود. قله مربوط به انتقال $\pi-\pi^*$ در پلی‌آنیلین، به ندرت جابه‌جا می‌شود.



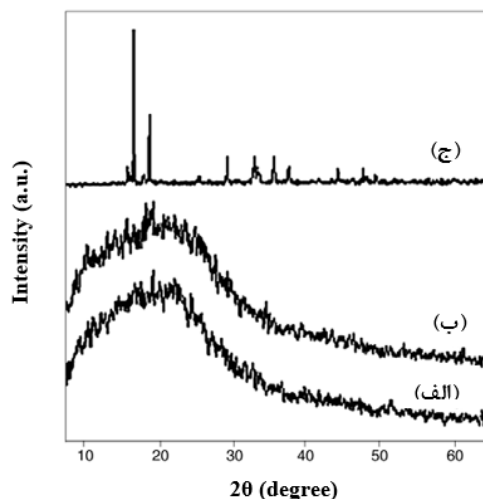
شکل ۲-۴: طیف جذبی: (الف) پلی‌آنیلین، (ب) پلی‌آنیلین/نیکل در حلال DMF، (ج) پلی‌آنیلین جامد [۳۰].

شکل (۲-۵) طیف FTIR (الف) پلی‌آنیلین/نیکل و (ب) پلی‌آنیلین را نشان می‌دهد. مقادیر ۱۵۷۰ و 1490 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش‌های کششی حلقه $N=Q=N$ و $N-B-N$ می‌باشد (B به حلقه های بنزنی و Q به حلقه های کینوئیدی در پلی‌آنیلین ارجاع داده می‌شود). قله موجود در 1300 cm^{-1} متناسب با ارتعاش کششی C-N می‌باشد. قله‌های موجود در 1109 و 800 cm^{-1} را به ترتیب می‌توان به مشخصات نوارهای B-NH-Q یا B-NH-B و ارتعاشات خمشی خارج از صفحه حلقه بنزنی C-H نسبت داد. همانطور که در شکل (۲-۵) ملاحظه می‌شود وقتی که Ni^{2+} به سیستم واکنشی پلی‌آنیلین اضافه می‌گردد، قله مربوط به حالت خمشی N-H در 1400 cm^{-1} ، به 1303 cm^{-1} جابه‌جا می‌شود. این امر نشان دهنده برهم‌کنش Ni^{2+} با اتم‌های نیتروژن زنجیره پلی‌آنیلین می‌باشد.



شکل ۲-۵: طیف FTIR: (الف) پلی آنیلین / نیکل، (ب) پلی آنیلین خالص [۳۰].

شکل (۲-۶) الگوی پراش اشعه X پلی آنیلین / نیکل (منحنی الف)، پلی آنیلین (منحنی ب) و کلرید نیکل (منحنی ج) را نشان می‌دهد. XRD کلرید نیکل، حاکی از وجود قله‌های پراش مشخصی در زوایای $16/5$ ، $18/6$ ، $29/2$ ، $32/8$ ، $35/5$ ، $37/5$ می‌باشد، با این حال این قله‌های پراش در XRD پلی آنیلین / نیکل ظاهر نمی‌شوند. این موضوع به علت مقدار ناچیز کلرید نیکل در پلی آنیلین / نیکل می‌باشد. پلی آنیلین و پلی آنیلین / نیکل یک قله پهن در زاویه $2\theta = 20^\circ$ دارند که نشان می‌دهد پلی آنیلین / نیکل یک پلیمر آمورف می‌باشد. این نتایج در توافق با مقالات گزارش شده است [۳۱].



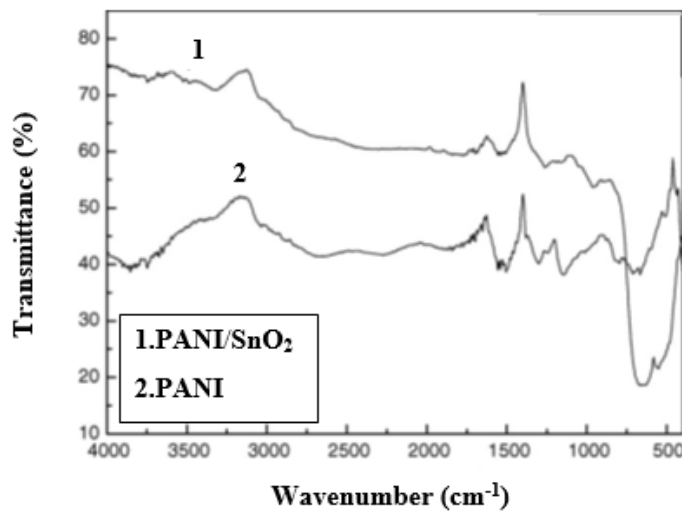
شکل ۲-۶: الگوی XRD (الف) پلی‌آنیلین/ نیکل، (ب) پلی‌آنیلین، (ج) کلرید نیکل [۳۰].

PANI/ SnO₂ ۳-۳-۲

در کاری که توسط گنگ و همکاران انجام شد، ترکیب پلی‌آنیلین با اکسید قلع به روش هیدروترمال تهیه شد [۳۲]. برای آماده سازی PANI/ SnO₂ ابتدا چند قطره آنیلین به ۵۰ ml آب که در آن اسید هیدروکلریک ۱ مولار وجود داشت اضافه شد. سپس جرم مشخصی از اکسید قلع (نسبت جرم آنیلین به اکسید قلع، ۳:۹۷) به آن اضافه شد (نسبت آمونیوم پرسولفات به آنیلین ۱:۱ می‌باشد). محلول حاصل در یک اتوکلاو تفلون ریخته شد و در دمای ۱۴۰ °C به مدت ۴ h نگهداری شد، سپس محلول در دمای اتاق سرد و فیلتر شد. رسوب به دست آمده با آب مقطر، اتانول و استون شستشو داده شد و سپس در دمای ۶۰ °C در آون خشک گردید. پلی‌آنیلین خالص نیز توسط اکسایش شیمیایی در یک محلول آبی در دمای اتاق تهیه می‌شود.

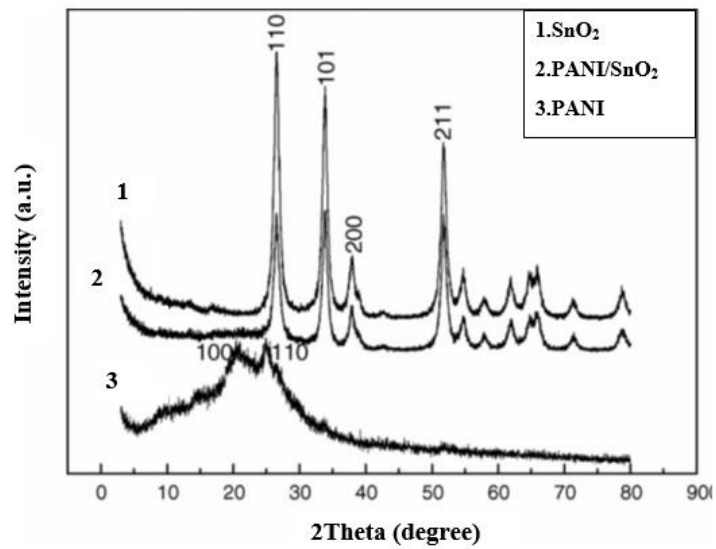
شکل (۷-۲) طیف FTIR ترکیب PANI/ SnO₂ را در محدوده ۴۰۰-۴۰۰۰ cm⁻¹ در مقایسه با پلی‌آنیلین خالص نشان می‌دهد. میزان اسیدیته حلال HCl، ۱ مولار تنظیم شد. پلی‌آنیلین نوارهای مشخصی در ۱۵۰۴، ۱۳۰۰، ۱۱۴۳ و ۷۹۶ cm⁻¹ دارد که به ترتیب مربوط به نوار کششی C=C در حلقه‌های بنزنی، حالت کششی C-N در Ar-N، حالت ارتعاشی آنیون دوپنت (HCl-PANI) و

ارتعاش‌های خمشی C-H خارج از صفحه حلقه‌های بنزنی می‌باشد. این قله‌های مشخص به جز 796 cm^{-1} که توسط نوار کششی Sn-O در 660 cm^{-1} همپوشانی دارد، در ترکیب PANI/SnO₂ نیز مشاهده می‌شوند.



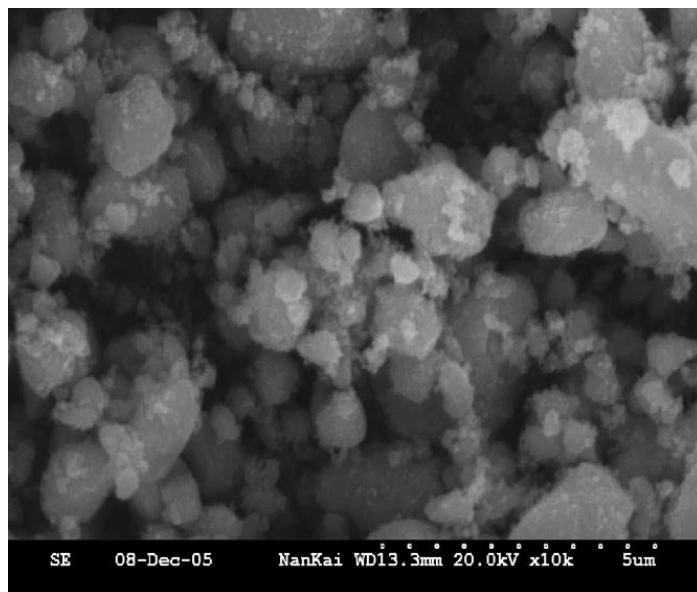
شکل ۷-۲: طیف FTIR: (۱) ترکیب PANI/SnO₂ و (۲) PANI [۳۲].

الگوی پراش اشعه X پلی‌انیلین، SnO₂ و PANI/SnO₂ در شکل (۲-۸) نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود نمودار ترکیب PANI/SnO₂ شبیه به نمودار SnO₂ می‌باشد و این امر گویای آن است که ساختار بلوری SnO₂ توسط پلی‌انیلین تغییر نکرده است. همچنین پلی‌انیلین قله‌هایی در زوایای $20/44^\circ$ و $25/10^\circ$ متناظر با صفحات (۱۰۰) و (۱۱۰) دارد که در XRD مربوط به PANI/SnO₂ مشاهده نشده است و این امر نشان می‌دهد نانو ذرات دی‌اکسید قلع مانع از تبلور پلی‌انیلین می‌شوند. این نتایج مطابق با گزارش‌های شیا و هی می‌باشد [۳۳, ۳۴].



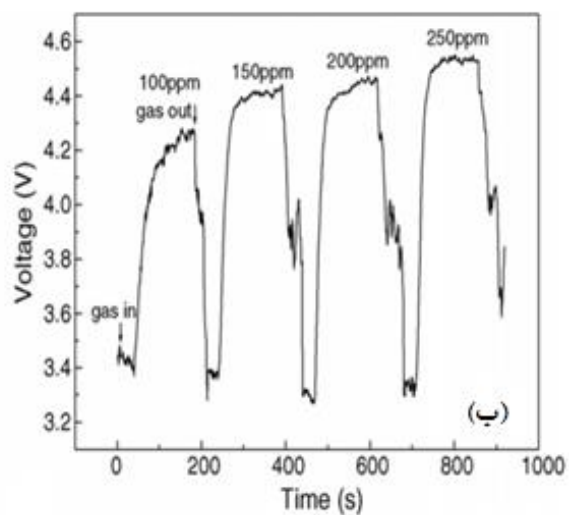
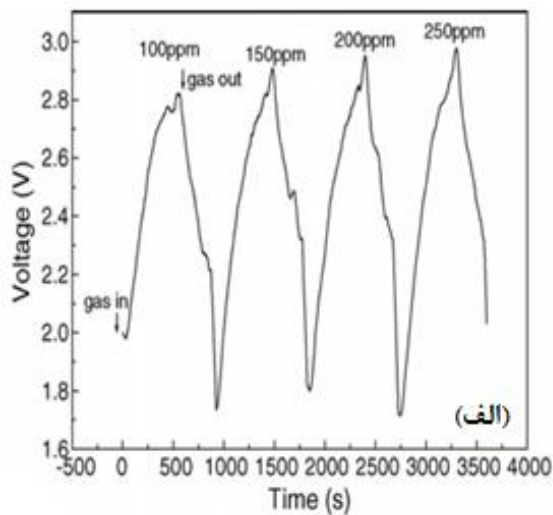
شکل ۲-۸: الگوی XRD: (۱) SnO_2 ، (۲) ترکیب PANI/SnO_2 ، (۳) پلی آنیلین [۳۲].

شکل (۲-۹) تصویر SEM مربوط به ترکیب PANI/SnO_2 را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود ذرات کروی و بی‌شکل به طور یکنواخت پراکنده شده‌اند، ذرات بی‌شکل پلی آنیلین و ذرات کروی دی‌اکسید قلع و ترکیب PANI/SnO_2 می‌باشند. ذرات خیلی نامنظم پلی آنیلین را می‌توان توسط آلتراسونیک و همزن مغناطیسی کاهش داد.

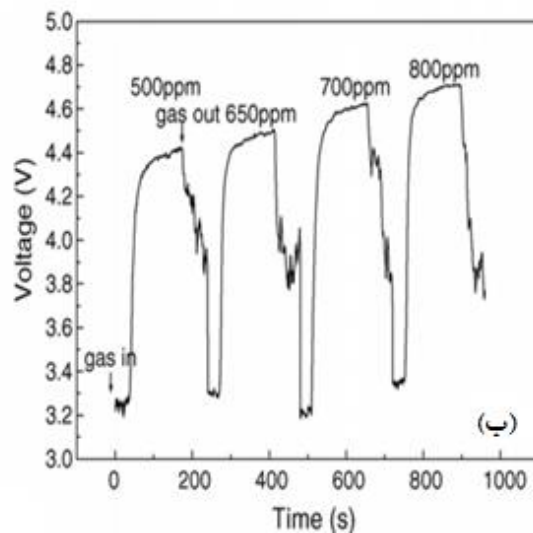
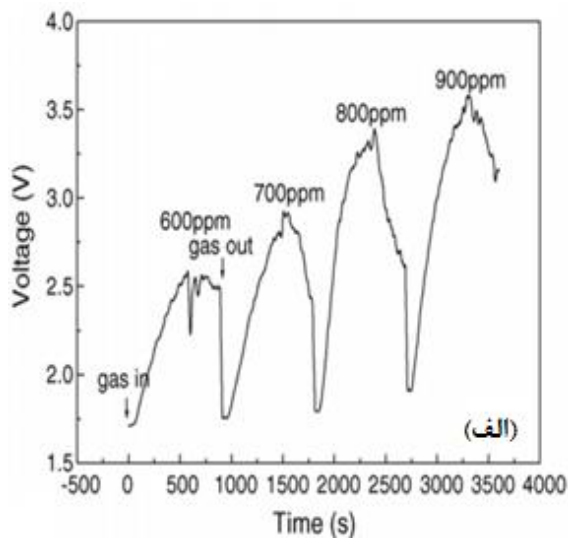


شکل ۲-۹: تصویر SEM ترکیب PANI/SnO_2 [۳۲].

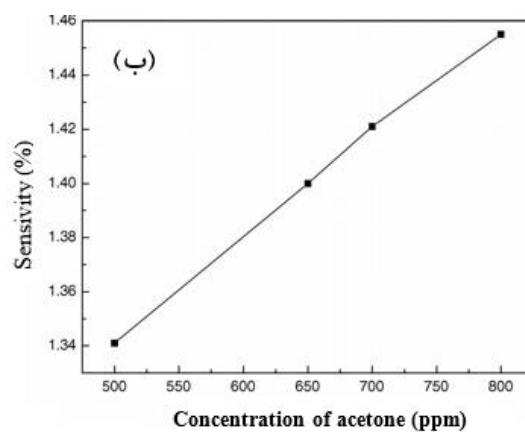
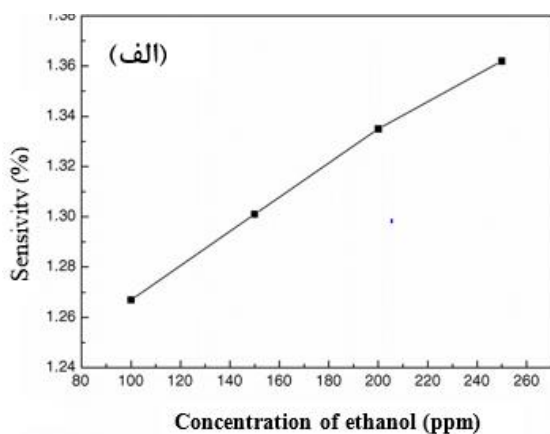
با توجه به بررسی‌ها مشخص شد ترکیب PANI/SnO₂ در دمای ۳۰ °C هیچ حساسیتی نسبت به گاز اتانول یا استون نشان نمی‌دهد. اما در دمای ۶۰ °C یا ۹۰ °C نسبت به غلظت‌های پایین اتانول یا استون حساسیت نشان می‌دهد. شکل‌های (۲-۱۰) و (۲-۱۱) منحنی‌های پاسخ و بازگشت ترکیب PANI/SnO₂ را نسبت به غلظت‌های مختلف اتانول و استون نشان می‌دهند. با توجه به نمودارهای (۲-۱۰) و (۲-۱۱) مشاهده می‌شود هنگامی که ترکیب PANI/SnO₂ در معرض اتانول یا استون قرار می‌گیرد از برگشت پذیری خوبی برخوردار است، و در دمای ۹۰ °C زمان پاسخ سریع‌تری نسبت به دمای ۶۰ °C دارد. در دمای ۹۰ °C، زمان پاسخ به اتانول و استون به ترتیب ۲۳-۴۳ s و ۱۶-۲۰ s و زمان بازگشت به ترتیب ۱۶-۲۸ s و ۳۵-۴۸ s می‌باشد. شکل (۲-۱۲) ارتباط بین پاسخ ترکیب PANI/SnO₂ به اتانول و استون و غلظت بخارها را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش غلظت، پاسخ PANI/SnO₂ به اتانول و استون به صورت خطی افزایش می‌یابد. پلی‌آنیلین یک نیم‌رسانای نوع p و SnO₂ یک نیم‌رسانای نوع n می‌باشد، به طوری که دو سازوکار رقابتی در خواص الکترونیکی ترکیب PANI/SnO₂ وجود دارد. وقتی که PANI/SnO₂ در معرض اتانول یا استون قرار می‌گیرد خواص نیم‌رساناهای نوع n را نشان می‌دهد، به این دلیل که مقاومت نیم‌رساناهای نوع n در معرض گازهای کاهنده کاهش می‌یابد. این امر حاکی از آن است که سازوکار حسگری PANI/SnO₂ تابع SnO₂ می‌باشد. این موضوع ممکن است به علت مقدار زیاد SnO₂ در ترکیب PANI/SnO₂ اتفاق بیفتد. ترکیب PANI/SnO₂ در دمای کار ۶۰ °C و ۹۰ °C از حساسیت نسبت به گاز برخوردار است، در صورتی که SnO₂ در دماهای بالاتر (۲۵۰-۴۵۰ °C) دارای حساسیت می‌باشد.



شکل ۱۰-۲: نمودار پاسخ- بازگشت PANI/ SnO₂ به غلظت‌های مختلف اتانول در: الف) ۶۰ °C و ب) ۹۰ °C [۳۲].



شکل ۱۱-۲: نمودار پاسخ- بازگشت PANI/ SnO₂ به غلظت‌های مختلف استون در: الف) ۶۰ °C و ب) ۹۰ °C [۳۲].

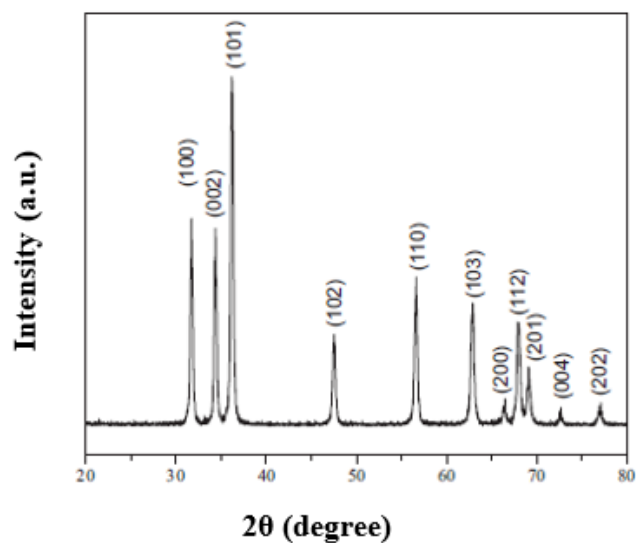


شکل ۱۲-۲: نمودار حساسیت PANI/ SnO₂ برحسب غلظت‌های مختلف: الف) اتانول و ب) استون در دمای ۹۰ °C [۳۲].

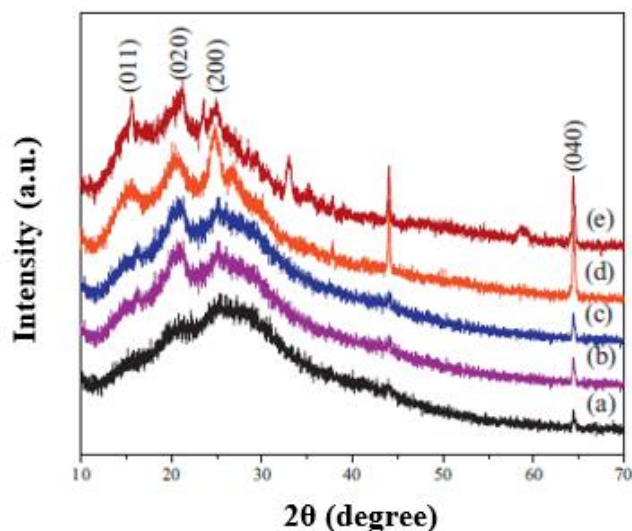
PANI/ ZnO ۴-۳-۲

ویوک و همکاران پلی‌آنیلین را به وسیله پلیمریزاسیون آنیلین به کمک آمونیوم پرسولفات (نسبت مولی ۱/۲۵ : ۱) در محلول آبی اسیدی سنتز کردند [۳۵]. ابتدا آنیلین و آمونیوم پرسولفات به طور جداگانه در اسید هیدروکلریک ۱ مولار حل شدند. سپس آمونیوم پرسولفات به روش قطره‌ای به محلول آنیلین هیدروکلریک اضافه گردید و به مدت ۴ h در دمای ۰ تا ۵ °C هم زده شد. محلول حاصل چندین بار توسط اسید هیدروکلریک و آب مقطر شسته و سپس فیلتر شد. در نهایت نمک امرالدین پلی‌آنیلین در دمای ۶۰ °C خشک شد. برای تهیه نانو الیاف پلی‌آنیلین/ اکسید روی از همان روش آماده سازی قبلی استفاده شده است با این تفاوت که درصدهای مختلفی از نانو ذرات اکسید روی (۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد وزنی) در طول پلیمری شدن به آنیلین اضافه می‌شود. محصولات حاصل با S0 تا S4 نامگذاری شده است.

شکل (۲-۱۳) الگوی پراش پرتو ایکس اکسید روی تجاری را نشان می‌دهد. با مقایسه اطلاعات به دست آمده از XRD مربوط به ZnO با داده‌های استاندارد، خالص بودن اکسید روی تأیید می‌شود. شکل (۲-۱۴) الگوی پراش پرتو ایکس پلی‌آنیلین و نمونه‌های S0, S1, S2, S3, S4 را نشان می‌دهد. قله‌های مشخصه پلی‌آنیلین در ۱۵/۳، ۲۰/۴ و ۲۶/۲۸ ° مربوط به صفحات بلوری (۰۱۱)، (۰۲۰) و (۲۰۰) پلی‌آنیلین، در همه نمونه‌ها دیده شده است. نمونه S0، قله‌های کوچکی در ۴۴ و ۶۴/۴ ° دارد که با افزایش درصد ZnO در نمونه‌ها شدت این قله‌ها بیشتر می‌شود. با توجه به نمودارهای XRD نمونه‌های مورد بررسی، می‌توان به این نکته پی برد که با افزایش نانو ذرات ZnO در طول پلیمری شدن، ماهیت بلوری کامپوزیت حاصل به طور قابل توجهی افزایش می‌یابد. نتایج به دست آمده گویای آن است که در این تحقیق، S3 نمونه بهینه می‌باشد.

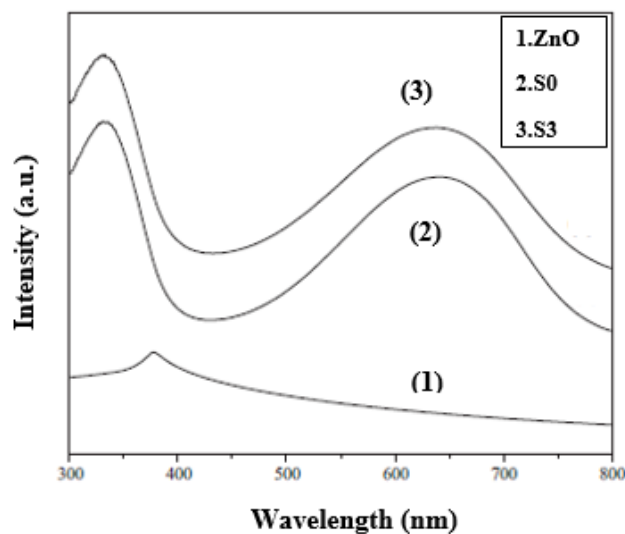


شکل ۲-۱۳: الگوی XRD نانو ذرات تجاری ZnO [۳۵].



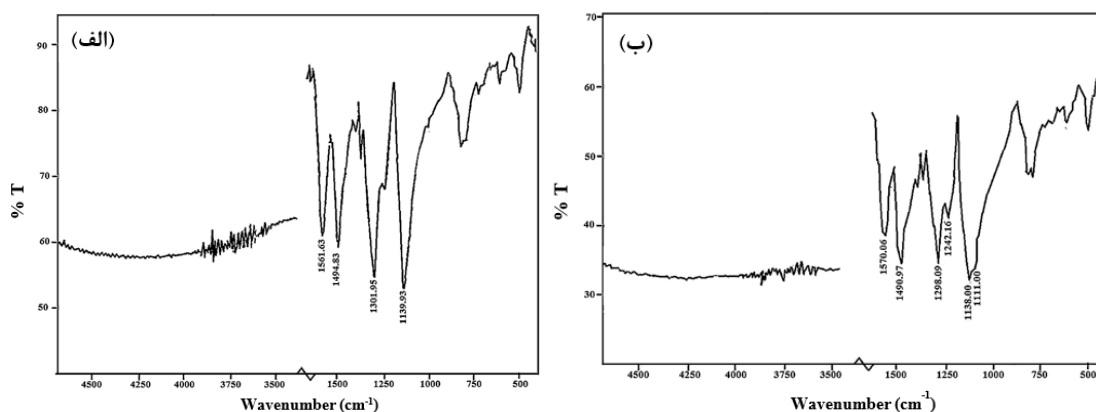
شکل ۲-۱۴: الگوی XRD پلی آنیلین با افزودن ZnO (a) ۰٪، (b) ۱۰٪، (c) ۲۰٪، (d) ۳۰٪ و ۴۰٪ نانو ذرات ZnO [۳۵].

شکل (۲-۱۵) طیف جذب مربوط به پودر ZnO خالص، پلی آنیلین و نمونه S3 را نشان می‌دهد. پلی آنیلین دو نوار جذبی مشخص در طول موج‌های ۳۳۰ و ۶۳۶ nm دارد. نوار جذبی در ناحیه فرابنفش منسوب به حلقه آروماتیک و مربوط به انتقال $\pi-\pi^*$ می‌باشد، نوار جذبی مشاهده شده در ناحیه مرئی به برهم‌کنش بین حلقه بنزنوئیدی و ساختار دی ایمین کینوئیدی نسبت داده می‌شود. هیچ قله مشخصه ZnO در نمونه‌های S0 و S3 مشاهده نمی‌شود.



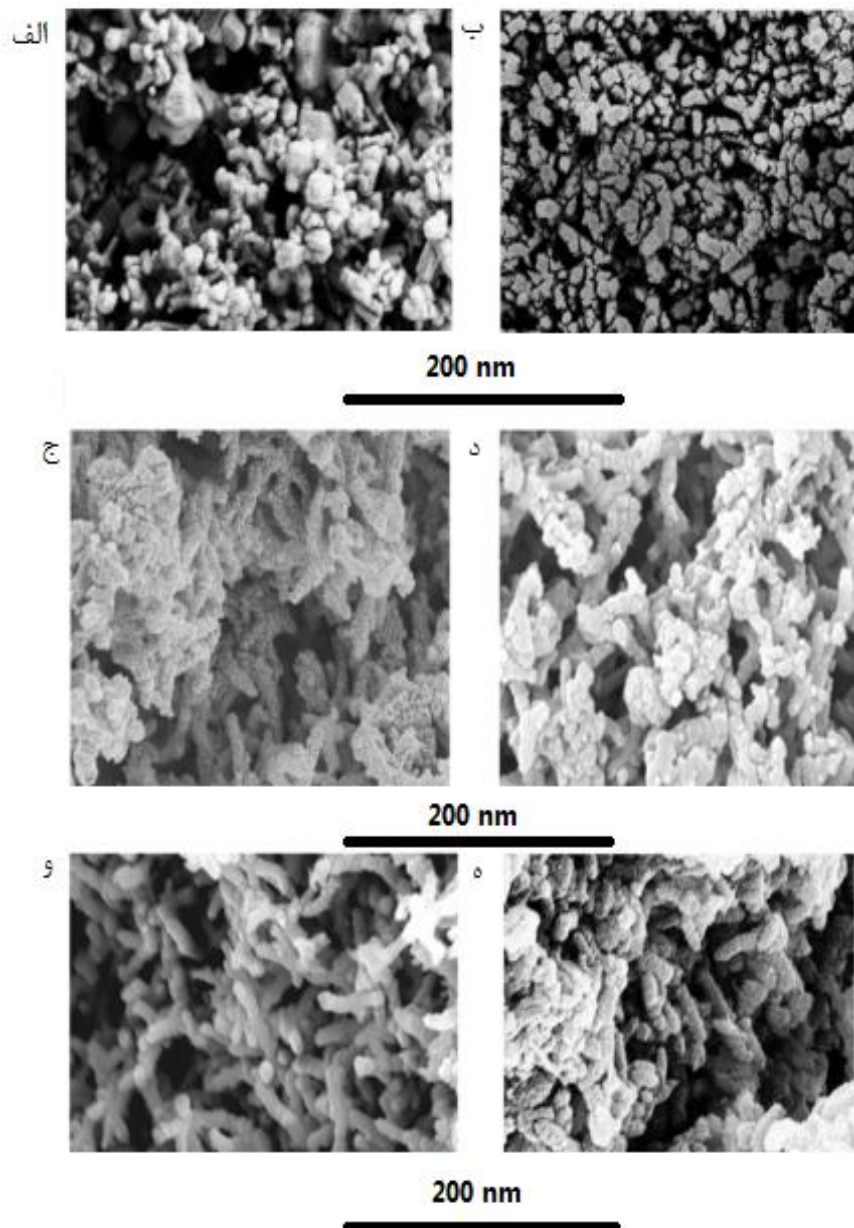
شکل ۲-۱۵: طیف جذبی اپتیکی مربوط به: ZnO (۱)، S0 (۲)، S3 (۳) [۳۵].

شکل (۲-۱۶) طیف IR مربوط به نمونه‌های S0 و S3 را نشان می‌دهد. نمونه S0 تهیه شده توسط پلیمری شدن درجا شامل همه قله‌های مشخصه پلی‌آنیلین می‌باشد. این طیف نشان دهنده حالت کششی $N=Q=N$ ($1139/93 \text{ cm}^{-1}$)، $C-N$ ($1301/95 \text{ cm}^{-1}$)، حلقه‌های بنزنوئیدی ($1494/83 \text{ cm}^{-1}$)، پیوند $C=C$ حلقه‌های کینوئیدی ($1581/63 \text{ cm}^{-1}$) و ارتعاش کششی $N-H$ (3750 cm^{-1}) می‌باشد.



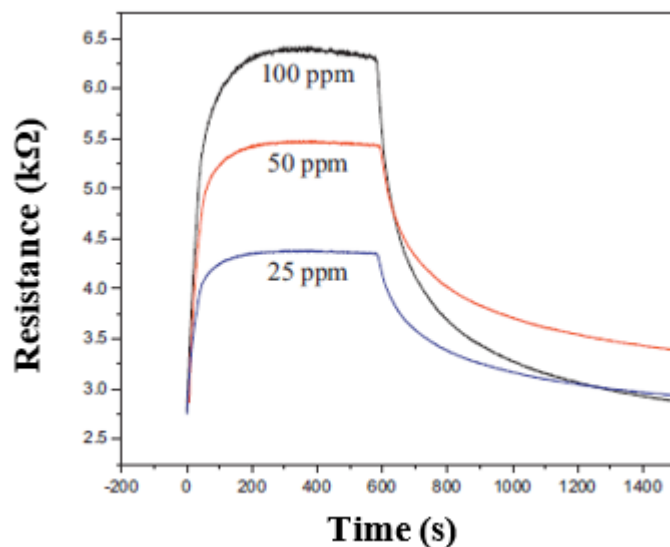
شکل ۲-۱۶: طیف IR نمونه‌های: S0 (الف)، S3 (ب) [۳۵].

شکل (۲-۱۷) تصاویر FESEM مربوط به پودر ZnO، پودر پلی آنیلین و پلی آنیلین سنتز شده با ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰٪ وزنی از نانو ذرات ZnO را نشان می‌دهد. با توجه به تصویر (a) می‌توان وجود نانو ذرات ZnO را در پودر تجاری اکسید روی مشاهده کرد. نمونه S0 پلی آنیلین، نانوساختارهای متراکم و به هم چسبیده پلی آنیلین را نشان می‌دهد که بعد از اضافه کردن نانو ذرات ZnO به صورت نانو الیاف پلی آنیلین رشد می‌یابد.



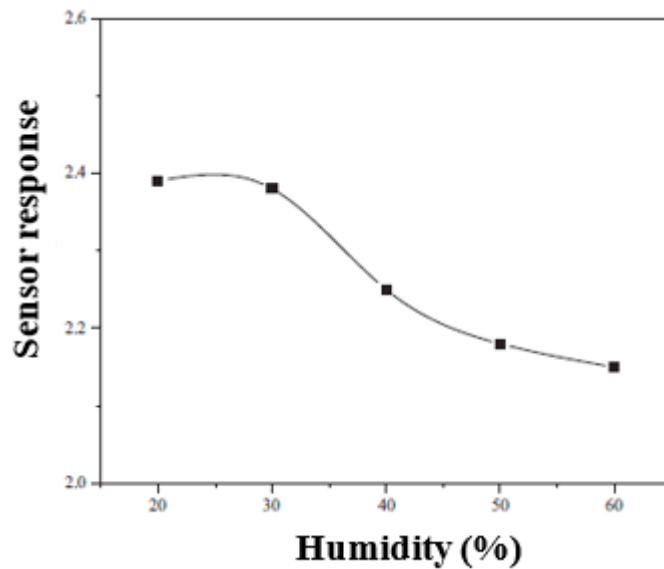
شکل ۲-۱۷: تصاویر FESEM: (الف) نانو ذرات اکسید روی، (ب) پلی آنیلین بدون اکسید روی، (ج) PANI/ZnO ۱۰٪، (د) PANI/ZnO ۲۰٪، (ه) PANI/ZnO ۳۰٪، (و) PANI/ZnO ۴۰٪ [۳۵].

در این تحقیق نمونه‌های تهیه شده به عنوان حسگر گاز آمونیاک مورد بررسی قرار گرفته‌اند. شکل (۲-۱۸) نشان دهنده تغییر در مقاومت حسگر نمونه S3 به ازای غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک می‌باشد. به وضوح دیده می‌شود که با افزایش غلظت آمونیاک در محدوده ۱۰۰-۲۵ ppm، پاسخ حسگر نیز افزایش می‌یابد. پلیمرها به شدت تحت تأثیر رطوبت قرار می‌گیرند، بنابراین اثر رطوبت بر حسگری گاز آمونیاک نیز مورد بررسی قرار گرفت.



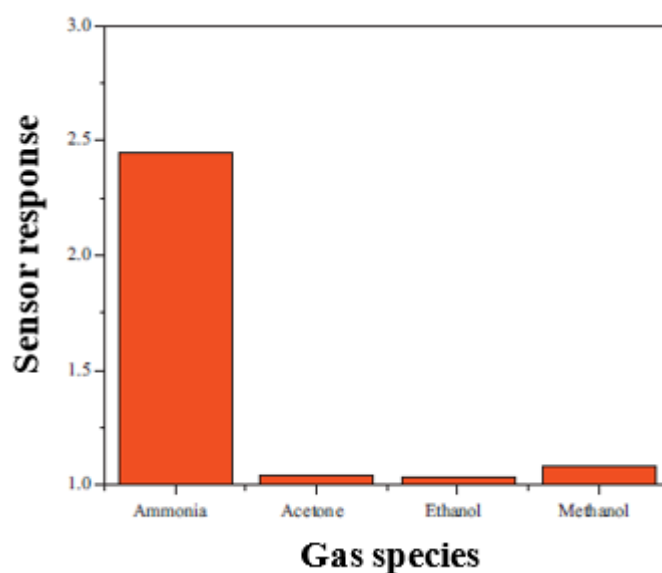
شکل ۲-۱۸: مقاومت حسگر نمونه S3 بر حسب زمان برای غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک در دمای ۲۷ °C [۳۵].

شکل (۲-۱۹) تغییر در پاسخ حسگر نمونه S3، هنگامی که در معرض ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک قرار می‌گیرد را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که پاسخ حسگر تا میزان رطوبت ۳۰٪، یکنواخت باقی می‌ماند، در حالی که برای مقادیر زیاد رطوبت محیط، پاسخ حسگر به میزان ۱۰٪ کاهش می‌یابد. به منظور ارزیابی بیشتر گزینندگی حسگر، پاسخ حسگری نمونه S3 به بخارهای اتانول، استون و متانول مورد بررسی قرار گرفته است.



شکل ۲-۱۹: اثر طوبت بر روی پاسخ حسگر نمونه S3 نسبت به ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک در دمای ۲۷ °C [۳۵].

شکل (۲-۲۰) پاسخ حسگر نانو الیاف نمونه S3 نسبت به ۱۰۰ ppm از گازهای آمونیاک، اتانول، استون و متانول را نشان می‌دهد. پاسخ حسگر به اتانول، استون و متانول در مقایسه با آمونیاک خیلی کمتر بوده است، بنابراین این حسگر گازی گزینندگی قابل توجهی نسبت به گاز آمونیاک دارد.



شکل ۲-۲۰: پاسخ حسگر نمونه S3 به ۱۰۰ ppm از گازهای مختلف [۳۵].

۴-۲ جمع بندی

در این فصل به تعریف، دسته بندی، دلایل استفاده از کامپوزیت ها و کاربردهای آنها پرداخته شد. حسگرهای گازی بر پایه کامپوزیت پلی آنیلین با اکسیدهای فلزی نانو ساختار دارای حساسیت بالا، دارای پایداری و گزینندگی بهتری نسبت به حسگرهای گازی بر پایه پلی آنیلین هستند. کامپوزیت پلی آنیلین با اکسیدهای فلزی مختلفی تهیه شده است، مانند ZnO ، SnO_2 و غیره که پاسخ آنها نسبت به گازهای مختلف متفاوت است.

فصل سوم

معرفی سیستم‌های مشخصه‌یابی و دستگاه‌های مورد استفاده

۱-۳ مقدمه

در فناوری نانو، پس از مرحله ساخت نانو ساختارها و رشد لایه‌های نازک، مهم ترین مرحله، مشخصه‌یابی آن‌هاست. نمونه‌های به دست آمده باید از نظر مورفولوژی سطح، مشخصه‌یابی‌های ساختاری، اپتیکی، الکتریکی به منظور به کارگیری آن‌ها در قطعات گوناگون همچون حسگرهای گازی، حسگرهای نوری، سلول‌های خورشیدی و غیره مورد بررسی قرار گیرند. در ادامه به معرفی هر یک از این مشخصه‌یابی‌ها و دستگاه‌های به کار گرفته شده در این پایان نامه اشاره شده است.

۲-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۱

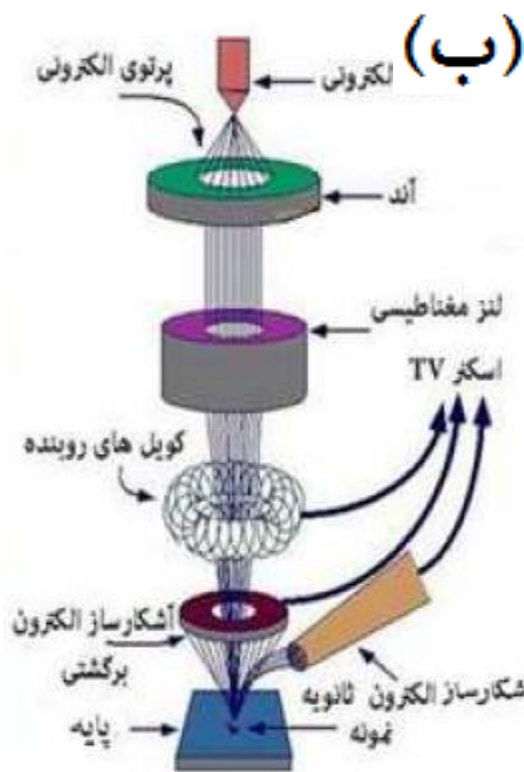
تصویر برداری به وسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) روشی است که برای آنالیز سطحی نمونه‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. مورفولوژی سطح، شامل اندازه و حالت دانه‌ها، وجود ترکیبات، شکل‌گیری بافت سطحی و غیره، اطلاعاتی هستند که می‌توان به کمک تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی (SEM) به دست آورد [۳۶]. شکل (۱-۳) نمایی از این میکروسکوپ را نشان می‌دهد.

منبع الکترونی (تفنگ الکترونی) در نوع معمولی این میکروسکوپ‌ها از نوع انتشار گسیل گرمایی فیلامان یا رشته تنگستنی است. اما در نوع گسیل میدانی این میکروسکوپ‌ها از اعمال یک میدان الکتریکی برای تولید پرتو الکترونی استفاده می‌شود که مبتنی بر پدیده تونل زنی می‌باشد. الکترون‌ها بین ۱-۳۰ keV شتاب داده می‌شوند. محفظه‌ای که در آن پرتوهای الکترونی، تولید شده و گسیل می‌شوند، باید دارای خلأ نسبتاً بالایی باشد تا فلز نوک تیزی که به عنوان تفنگ الکترونی در آن وجود دارد اکسید نشود. الکترون‌های خارج شده را می‌توان به کمک میدان‌های مغناطیسی (موسوم به لنز مغناطیسی) کانونی کرد و باریکه الکترونی مناسبی تولید کرد. وقتی که باریکه الکترونی با نمونه برخورد می‌کند، الکترون‌ها توسط فرآیندهای پراکندگی و جذب، انرژی خود را از دست می‌دهند. الکترون‌های

^۱Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)

ثانویه حاوی اطلاعاتی از مشخصات سطحی یا توپوگرافی سطح نمونه هستند. در حالی که الکترون‌های پس پراکنده حاوی اطلاعاتی در رابطه با ترکیب شیمیایی ماده می‌باشد.

در آماده سازی نمونه مواد نارسانا، معمولاً سطح نمونه با لایه نازکی از کرین، طلا یا آلیاژ طلا پوشش داده می‌شوند. دلیل این کار ایجاد اتصال الکتریکی بین نمونه و پایه است. نمایی از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM Hitachi S.4160) به همراه طرح آن در شکل (۳-۱ الف) نشان داده شده است.



شکل ۳-۱: (الف) میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی مدل Hitachi s.4160 در دانشگاه تهران و (ب) نمایی الگو وار از ساختار داخلی میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی.

۳-۳ مشخصه‌یابی ساختاری

ناحیه پرتو X در طیف الکترومغناطیس در محدوده بین پرتو γ و پرتو فرابنفش قرار دارد. روش پراش پرتو ایکس (XRD^1) روشی غیر مستقیم و غیر مخرب برای تعیین نوع فازهای بلوری، جهت گیری صفحات بلوری، ثابت‌های شبکه‌ای و اندازه بلورک‌ها (در نمونه‌های بس بلوری) است.

خواص الکتریکی و اپتیکی لایه‌ها ممکن است تحت تأثیر طبیعت بلوری آنها باشند. یک قانون پایه که روش پراش آنالیز ساختاری را شامل می‌شود، قانون براگ است. شبکه بلوری، یک مجموعه‌ای از صفحات موازی را تشکیل می‌دهد. هنگامی که امواج پرتو ایکس تکفام بر روی اتم‌های شبکه بلوری فرود می‌آیند، هر اتم به عنوان یک منبع پراکننده عمل می‌کند. در صورتی که مسیر متفاوت بین دو موج بازتاب شده از دو صفحه متفاوت مضرب درستی از λ باشد، شدت پرتو بازتابیده در زوایای خاصی بیشینه می‌شود (شکل ۳-۲). این شرط به قانون براگ مرسوم بوده و توسط رابطه (۳-۱) تعریف می‌شود [۳۷]:

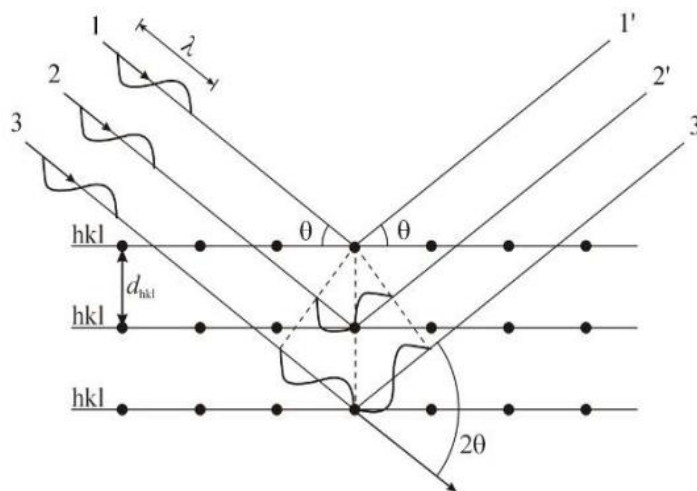
$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (۳-۱)$$

در این رابطه، d فاصله بین صفحات موازی متوالی، hkl اندیس‌های میلر (شکل ۳-۲)، λ طول موج پرتو ایکس، n مرتبه پراش و θ زاویه براگ است. اکنون با معلوم شدن d و با استفاده از رابطه (۳-۱)، که برای ساختارهای مکعبی و شش‌گوشی تعریف می‌شود، می‌توان ثابت شبکه بلوری (a) را بدست آورد [۳۸]:

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (۳-۲)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2} \quad (۳-۳)$$

¹ X-Ray Diffraction



شکل ۳-۲: طرح شماتیکی پراش از یک شبکه بلوری برای نشان دادن قانون براگ [۳۹].

شکل (۳-۳) پراش سنج^۱ (XRD; Bruker AXS) که جهت مشخصه‌یابی ساختارهای نمونه‌های مورد مطالعه استفاده کرده‌ایم را نشان می‌دهد. لایه‌های مورد بررسی در محل مورد نظر قرار گرفته و پرتویی با خط تابش $\text{Cu:K}\alpha$ (برابر با طول موج $1/54.06 \text{ \AA}$) به سطح نمونه فرود می‌آید. از آنجا که نگهدارنده لایه قابل چرخش است، پرتوی فرودی می‌تواند در محدوده زاویه‌ای ($2\theta = 10^\circ - 70^\circ$) سطح لایه نازک را جاروب کند. با داشتن زاویه پراش تمام پهنا در نیمه بیشینه (β) یا $(\text{FWHM})^2$ می‌توان اندازه بلورک‌ها (D) [۴۰]، چگالی دررفتگی‌ها (δ) [۴۱] و میکروکرنش‌های بلوری (ε) را از طریق روابط ذیل محاسبه کرد:

$$D = (0.94\lambda)/(\beta \cos\theta) \quad (4-3)$$

$$\delta = 1/D^2 \quad (5-3)$$

$$\varepsilon = (\lambda/D \sin\theta) - (\beta/\tan\theta) \quad (6-3)$$

^۱ Diffractomete

^۲ Full Width at Half Maximum



شکل ۳-۳: دستگاه پراش پرتو ایکس مدل (Advance Bruker D8) در دانشگاه دامغان

۴-۳ مشخصه‌یابی اپتیکی

روش طیف‌سنجی نوری (اسپکتروفتومتری) یکی از روش‌های طیف‌سنجی می‌باشد. این روش جهت تعیین میزان عبور، بازتاب و جذب نور از یک ماده در طول موج‌های مختلف می‌باشد. شکل (۴-۳) تصویری از دستگاه طیف‌سنج مدل 1800 (Shimadzu UV-Vis) را که در بازه طول موج ۱۱۰۰-۳۰۰ nm جهت مشخصه‌یابی در لایه‌های نازک مورد مطالعه، استفاده شده است را نشان می‌دهد.



شکل ۴-۳: دستگاه طیف‌سنج مدل (Shimadzu UV-Vis 1800) موجود در دانشگاه شاهرود

با استفاده از اطلاعات حاصل از این دستگاه می‌توان به محاسبه برخی پارامترهای اپتیکی نظیر ضریب جذب، گاف نواری اپتیکی و غیره پرداخت.

۳-۴-۱ ضریب جذب

میزان جذب یک لایه نازک توسط ضریب جذب (α) تعیین می‌شود که معمولاً با یکای cm^{-1} بیان می‌گردد. این کمیت را می‌توان به کمک قانون بیر از طریق معادله

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln\left(\frac{1-R}{T}\right) \quad (۷-۳)$$

محاسبه نمود، که در آن d ضخامت نمونه، R بازتاب و T ضریب عبور لایه مورد نظر می‌باشد.

۳-۴-۲ گاف نواری اپتیکی

لبه جذب اپتیکی در ناحیه‌ی نور مرئی و فرابنفش توسط گاف نواری اپتیکی (E_g) نیمرسانا کنترل می‌شود که توسط رابطه زیر به ضریب جذب (α) و انرژی فوتون فرودی (E) وابسته است [۴۲]:

$$\alpha h\nu = A(E - E_g)^m \quad (۸-۳)$$

که در آن A مقداری ثابت وابسته به نوع ماده و m تابع نوع گذار اپتیکی غالب می‌باشد. بسته به اینکه گذار مستقیم یا غیر مستقیم باشد m به ترتیب 0.5 و 2 را اختیار می‌کند. در مواد با گذار اپتیکی مجاز می‌توان نمودار $(\alpha h\nu)^2$ را برحسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) ترسیم کرد و از عرض از مبدأ نمودار به ازای $\alpha=0$ ، گاف نواری اپتیکی را تعیین نمود.

عوامل گوناگونی می‌تواند بر گاف نواری ماده نیمرسانا تاثیر بگذارند از آن جمله می‌توان به پدیده‌های محدودیت کوانتومی و دنباله نواری ناشی از ناخالصی‌ها و ناراستی‌های بلوری اشاره کرد. در ادامه به اختصار به معرفی این پدیده‌ها پرداخته می‌شود.

الف- محدودیت کوانتومی

اثر محدودیت کوانتومی در مواد هنگامی قابل مشاهده است که ابعاد ذرات تشکیل دهنده لایه با اندازه طول موج دوبروی وابسته به الکترون‌ها قابل مقایسه باشد. هنگامی که مواد در این ابعاد کوچک هستند، خواص اپتیکی و الکتریکی آن‌ها تفاوت اساسی نسبت به مواد کپه‌ای دارند. با کاهش ابعاد، نوعاً در مقیاس کوچک‌تر از ۵۰ نانومتر، طیف انرژی پیوسته تبدیل به ترازهای گسسته انرژی شده و در نتیجه گاف نواری که وابسته به ابعاد ذره در این حالت می‌باشد نسبت به گاف نواری ماده کپه‌ای افزایش می‌یابد. بدین ترتیب کاهش ابعاد ذرات منجر به تغییر طول موج جذبی (و یا گسیلی) به سوی طول‌موج‌های کوتاه‌تر (انتقال به سوی آبی) می‌گردد.

ب- ترازهای دهنده و گیرنده تشکیل دهنده لبه‌های نواری

در یک بلور واقعی ناکاملی‌های وجود دارد که ممکن است به صورت ناکاملی‌های ذاتی (تهی جاه‌ها، ناکاملی‌های خارج جایگاهی و غیره) بوده و یا ناکاملی‌های غیر ذاتی (آلایش شیمیایی) در ساختار بلوری وارد شوند. وجود آلایش‌ها و ناکاملی‌ها سبب ایجاد ترازهای انرژی در گاف نواری ماده می‌گردد. این ترازها می‌توانند نقش ترازهای دهنده یا گیرنده الکترونی را به عهده داشته باشند. ترازهای انرژی E_a (انرژی یونش پذیرنده) از لبه نوار ظرفیت (E_v) و تراز انرژی E_d ، انرژی یونش دهنده، از لبه نوار E_c اندازه‌گیری می‌شود. وجود چنین ترازهایی در حد تراکم‌های بالا می‌تواند منجر به شکل‌گیری دنباله نواری و در نتیجه کاهش گاف نواری در نیمرسانا شود [۴۳].

ج- دنباله نواری^۱ در نیمرساناهای آمورف

برای یک شبکه کاملاً متناوب توابع موج الکترونی در سراسر ماده پیوسته‌اند و انرژی‌های مجاز آن‌ها در نوارهای انرژی معینی که با گاف‌های انرژی ممنوع از یکدیگر جدا می‌شوند، قرار دارند. اگر

¹ Band tail

پتانسیل با تناوب کاتوره‌ای، مانند مواد آمورف، برقرار باشد تصویر نواری هنوز به قوت خود باقی می‌ماند، زیرا تأثیر عمده بر الکترون از نظم کوتاه برد حاصل می‌شود و این نظم در مواد آمورف همچنان وجود دارد. این تناوب موضعی باز هم نوارهای انرژی مجاز و ممنوع ایجاد می‌کند. ولی غیبت نظم بلند برد، این اثر را دارد که لبه‌های نوارها را پهن می‌کند و به صورت دنباله در می‌آورد.

۳-۵ طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ

طیف نورسنجی مادون قرمز (FTIR)^۱ (شکل ۳-۵) به طور وسیعی برای شناسایی ترکیبات آلی به کار می‌رود، زیرا طیف‌های این ترکیبات معمولاً پیچیده هستند و تعداد زیادی بیشینه و کمینه در طیف دارند که می‌توانند برای اهداف مقایسه‌ای به کار گرفته شوند. اکثر کاربردهای اندازه‌گیری‌های جذبی فروسرخ به نواحی از حدود ۴۰۰ تا 4000 cm^{-1} محدود می‌شوند. داده‌های فرو سرخ معمولاً با درصد عبور به جای جذب در محور عرض‌ها و طول موج با واحد عکس سانتیمتر (cm^{-1}) در محور طول‌ها ترسیم می‌شوند. بسامد تشعشع الکترومغناطیس در ناحیه فرو سرخ (IR) مطابق با بسامد ارتعاش طبیعی اتم‌های یک پیوند است و پس از جذب امواج فرو سرخ در یک مولکول، باعث ایجاد یک سری حرکات ارتعاشی در آن می‌شود که اساس و مبنای طیف سنجی فرو سرخ را تشکیل می‌دهد. ساده‌ترین نوع حرکات ارتعاشی در یک مولکول، حرکات خمشی و کششی است. مشابه دیگر انواع جذب انرژی، هنگامی که مولکول‌ها پرتو فرو سرخ را جذب می‌کنند، به حالت با انرژی بالاتر برانگیخته می‌شوند، که فقط بسامدهای خاصی از تابش فرو سرخ توسط مولکول جذب و باعث ارتعاش کششی و خمشی پیوندهای کووالانسی می‌شود. توجه به این نکته مهم است که تمام پیوندهای مولکول قادر به جذب انرژی فرو سرخ نیستند، حتی اگر بسامد پرتو با بسامد حرکت تطبیق کند، فقط پیوندهایی که دارای گشتاور دو قطبی هستند قادر به جذب اشعه فرو سرخ می‌باشند. مثلاً، پیوند موجود در O_2 ، N_2 یا Cl_2 پرتو

^۱ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

فرو سرخ را جذب نمی‌کند. طیف‌های ترکیبات جامد به صورت قرص‌های KBr گرفته شده است [۴۴].



شکل ۳-۵: (الف) دستگاه FT-IR (مدل Spectrum RX1 ساخت شرکت PerkinElmer) موجود در دانشگاه آزاد واحد شاهرود و (ب) دستگاه پرس برای ساختن قرص

۳-۶ دستگاه لایه نشانی چرخشی^۱

برای تهیه لایه‌های نازک آلی، پلیمر و نانو ساختارها به روش سل-ژل می‌توان از دستگاه لایه-نشانی چرخشی استفاده کرد (شکل ۳-۶). محفظه اصلی آن از جنس استیل ضد زنگ می‌باشد و قابلیت نگهداری نمونه تحت خلأ تا قطر ۱۰۰ ml را دارد. همچنین دارای پمپ خلأ روتاری تا 10^{-2} bar، گیج نمایشگر برای نمایش زمان که بیشینه زمان آن ۳۰ s 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 می‌شود. به طور مثال ساخت فیلترهای اپتیکی، سلول‌های خورشیدی، حسگرها، آشکار سازها، تهیه لایه‌های سخت و پوشش‌های مغناطیسی، تهیه لایه نازک دی‌الکتریک و میکرو لیتوگرافی با نور مقاوم برای تهیه ماسک‌های اپتیکی از جمله کاربردهای این دستگاه می‌باشد.

^۱ Spin coating



شکل ۳-۶: (الف) دستگاه لایه نشانی چرخشی (SPIN-COATER) مدل S.C.S.86 و (ب) پمپ روتاری دستگاه و (ج) محل قرارگیری نمونه

۷-۳ دستگاه تبخیر حرارتی در خلأ

یکی از ساده‌ترین روش‌ها برای تبخیر مواد استفاده از روش تبخیر مقاومتی است. در این روش با عبور جریان برق از قایقک و داغ شدن ماده مورد نظر به عنوان ماده منبع و تبخیر آن در محیط خلأ، به دلیل اختلاف فشاری که بین محل بوته و محل زیر لایه وجود دارد، یک لایه بسیار نازک بر روی زیر لایه قرار می‌گیرد. این دستگاه دارای پمپ خلأ مکانیکی (چرخشی روغنی) و یک پمپ جت بخار (پمپ پخشی) است این مجموعه قادر به ایجاد خلأ تا حدود 10^{-6} mbar می‌باشد. شکل (۷-۳) دستگاه موجود در آزمایشگاه نانو دانشگاه شاهرود را نشان می‌دهد که در این پایان نامه از آن استفاده شده است. این سیستم علاوه بر کاربرد در فرایند سنتز نانو ساختارها، در تکمیل قطعات نانو ساختار نیز مورد استفاده قرار می‌گیرد به عنوان مثال برای الکتروود گذاری نیاز به سیستم تبخیر حرارتی می‌باشد.



شکل ۳-۷: دستگاه تبخیر حرارتی موجود در دانشگاه شاهرود

۳-۸ دستگاه حسگری گازی

سیستم حسگری استفاده شده در این پایان نامه به صورت دست ساز تهیه شد. این سیستم شامل قسمت‌های مختلفی می‌باشد، که به طور خلاصه به آن‌ها اشاره می‌کنیم (شکل ۳-۸):

- اتصالات برای برقراری تماس اهمی: این اتصالات از طریق روزنه‌هایی به خارج از محفظه انتقال یافته‌اند و در داخل محفظه نمونه با الکترودهای فلزی متصل می‌شوند که امکان خواندن مقاومت الکتریکی نمونه‌ها را در زمان ورود و خروج گاز فراهم می‌کند.

- روزنه ورود گاز هدف: این روزنه کوچک توسط یک قطعه درپوش سیلیکونی مسدود شده است.
- محفظه اصلی: محفظه از جنس استیل و حجم حدود 1508 cm^3 می باشد.
- اهم متر: برای ثبت داده‌ها از یک مولتی متر دیجیتالی، مدل MS8240D MASTECH استفاده شد.
- سرنگ: سرنگ با حجم 1 mL برای ورود گاز هدف به داخل محفظه به کار رفته است.



شکل ۳-۸: (الف) سامانه حسگری دست ساز مورد استفاده جهت انجام آزمایش‌های حسگری و (ب) داخل محفظه حسگری

۹-۳ راکتور

کلمه هیدروترمال عمدتاً به هر نوع واکنش ناهمگن در حضور حلال آبی در دماهایی بالاتر از دمای بحرانی و در نتیجه در فشارهای بالا اطلاق می‌شود. به صورت عمومی واژه هیدروترمال از دو بخش هیدرو و ترمال تشکیل شده است که پیشوند هیدرو نوع محلول را نشان می‌دهد. بر اساس آنچه که در بالا اشاره شد، بطور کلی در علم شیمی به سنتز در هر محلول غیر آبی که بتواند در دماهای فوق بحرانی

و در نتیجه در فشارهای بالا برای سنتز بکار رود به اصطلاح سالووترمال^۱ می‌گویند.

متغیرهای این فرایند عبارتند از:

(۱) نوع آب: این مورد شامل آب مقطر، آب دیونیزه و بررسی سختی آب در مقیاس صنعتی است.

(۲) زمان: تغییرات زمان بر میزان رشد و در نتیجه اندازه نهایی ذرات تاثیر می‌گذارد.

(۳) سورفکتانت

(۴) دما: دمای بالا باعث تغییر در سرعت رشد ماده می‌شود.

(۵) pH محلول: بر اساس نوع اسیدی یا بازی بودن عمدتاً بر روی روند آزمایش اثر می‌گذارد.

هیدروترمال ناپیوسته همانند روش‌های سنتی سنتز هیدروترمال، واکنش در یک راکتور از نوع اتوکلاو انجام می‌گیرد. مزیت اصلی سنتز در یک راکتور ناپیوسته در مقایسه با سیستم از نوع جریان پیوسته این است که امکان کنترل حالت‌های اکسیداسیون عناصر وجود دارد و می‌توان سیستمی را مهیا کرد تا بتوان از نسبت مطلوب فازهای یک عنصر با حالت‌های اکسیداسیون مختلف برخوردار شد.

این راکتورها باید دارای یک لایه بیرونی از جنس فلزی باشند که چند ویژگی مهم داشته باشد که عبارت‌اند از: مقاوم‌بودن به مواد شیمیایی، اسیدها، بازها، اکسیژن و آب، عدم خاصیت مغناطیسی برای برخی از واکنش‌های خاص، قابلیت تحمل فشار بالا، قابلیت تحمل دماهای بالا، ضریب انبساط پایین و هم‌چنین دارای یک لایه درونی از جنس تفلون یا پلیمری خاص باشند که علاوه بر عدم واکنش باید تحمل دماها و فشارهای بالا را داشته باشد.

^۱ Solvothermal



شکل ۳-۹: راکتور استفاده شده جهت انجام فرآیند هیدروترومال

۱۰-۳ جمع‌بندی

روش‌های رشد از جمله عوامل کلیدی و مؤثر بر خواص و کیفیت لایه‌های نازک و نانو ساختارها بوده به طوری که ریخت‌شناسی، ویژگی‌های حسگری، خواص ساختاری و اپتیکی لایه‌ها را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در این فصل به معرفی سیستم‌های مشخصه‌یابی و دستگاه‌هایی از جمله دستگاه پراش پرتو ایکس، دستگاه سانتریفیوژ، طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی، طیف سنجی UV-Vis، دستگاه لایه نشانی چرخشی، راکتور، دستگاه حسگری و دستگاه تبخیر حرارتی در خلأ پرداختیم.

فصل چهارم

ساخت نمونه‌ها و بررسی نتایج مشخصه‌یابی و مسکری آن‌ها

۱-۴ مقدمه

در این فصل به شرح کارهای تجربی انجام شده در این پایان نامه پرداخته می‌شود. ابتدا شرایط سنتز پلی‌آنیلین و کامپوزیت پلی‌آنیلین با یون نیکل توضیح داده می‌شود. به طوری که پلی‌آنیلین به روش پلیمری شدن شیمیایی و مخلوط کردن سریع اکسیدان به مونومر با نسبت مولی مناسب سنتز می‌شود، سپس درصدهای مختلفی از پودر کلرید نیکل در حین پلیمری شدن به پلی‌آنیلین اضافه می‌شود. در مرحله بعد خواص حسگری این دو نسبت به گاز آمونیاک مورد بررسی قرار می‌گیرد. در بخش دوم کار سنتز کامپوزیت پلی‌آنیلین با اکسید نیکل توضیح داده می‌شود. در این بخش ابتدا نانو ذرات اکسید نیکل به روش هیدروترمال تهیه می‌شود، سپس کامپوزیت به روش مخلوط مستقیم سنتز می‌شود. در مرحله بعد خواص حسگری این کامپوزیت نسبت به گاز آمونیاک، اتانول و استون مورد بررسی قرار می‌گیرد. در انتها نیز جمع بندی کارهای انجام شده بیان خواهد شد.

۲-۴ معرفی مواد شیمیایی، دستگاه‌ها و سیستم‌های مشخصه‌یابی

در این پروژه برای تهیه لایه نازک از پلی‌آنیلین نانو ساختار و ترکیب آن با اکسید نیکل و یون نیکل از دستگاه لایه نشانی چرخشی استفاده شد. آنالیز ساختاری و ریخت شناسی سطح نمونه‌های رشد یافته بوسیله طیف فروسرخ (FTIR)، پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ روبشی الکترونی گسیل میدانی (FESEM) انجام شد. برای خالص سازی پلی‌آنیلین تهیه شده از دستگاه سانتریفیوژ با 3000 rev/min استفاده گردید. برای انجام فرایند هیدروترمال از کوره آترا استفاده شد. جهت انجام آزمایش‌های حسگری نیز یک سامانه حسگری دست ساز مورد استفاده قرار گرفت. مواد مورد استفاده در این تحقیق طلا (Au) ۲۴ عیار، مونومر آنیلین ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$) تقطیر شده، اسید هیدروکلریک (HCl) ۳۷٪، آمونیاک مایع (NH_3) ۲۵٪، پتاسیم پر سولفات ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$)، پودر کلرید نیکل ($\text{NiCl}_2(6 \text{H}_2\text{O})$) ۹۹٪، نترات نیکل شش آبه ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ۹۹٪، اوره ($\text{Co}(\text{NH}_2)_2$) ۹۹٪ و پلی‌اتیلن گلیکول ($\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$) که تمام مواد ساخت شرکت مرک آلمان هستند می‌باشند.

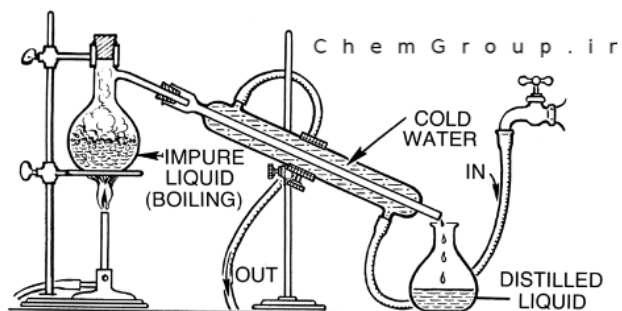
۳-۴ پلی آنیلین

۱-۳-۴ تقطیر آنیلین

تقطیر معمول ترین روشی است که برای تخلیص مایعات به کار می‌رود. در این عمل مایع را به کمک حرارت تبخیر می‌کنند و بخار مربوطه را در ظرف جداگانه‌ای متراکم می‌کنند و محصول تقطیر را به دست می‌آورند.

تجهیزات آزمایشگاهی مورد نیاز: بالن تقطیر، مبرد، رابط، دماسنج، بالن دریافت کننده، منتل یا حمام روغن، سنگ جوش (شکل ۴-۱).

روش انجام تقطیر: قبل از تقطیر محل ارتباط و تماس رابط‌های شیشه‌ای با مبرد را با گریس یا وازلین چرب می‌کنیم. ابتدا مقداری آنیلین را در بالن تقطیر می‌ریزیم، حجم مایع تقطیر شدنی از $\frac{2}{3}$ حجم بالن نباید بیشتر باشد، سپس به منظور توزیع یکنواخت گرما و جلوگیری از پرش مایع به دیواره بالن چهار یا پنج عدد سنگ جوش در آن قرار می‌دهیم. بالن را درون منتل گذاشته و رابط شیشه‌ای را روی بالن قرار می‌دهیم، آن‌گاه مبرد یا خنک کننده را به رابط شیشه‌ای متصل می‌کنیم. مبرد را با گیره ثابت نگه می‌داریم، رابط شیشه‌ای دیگر را جهت جمع آوری قطره‌ها به سمت راست مبرد وصل می‌کنیم و سپس این رابط شیشه‌ای را روی بالن دریافت کننده قرار می‌دهیم. اتصال لوله ورود و خروج آب به مبرد به طور صحیح باید انجام گیرد. وقتی جریان‌های ورودی و خروجی آب را برقرار کردیم منتل را روشن می‌کنیم و بعد از جوش آمدن آنیلین منتظر می‌مانیم تا $\frac{2}{3}$ مایع درون بالن تبخیر شود.



شکل ۴-۱: دستگاه تقطیر آنیلین

۴-۳-۲ سنتز نانو الیاف پلی آنیلین

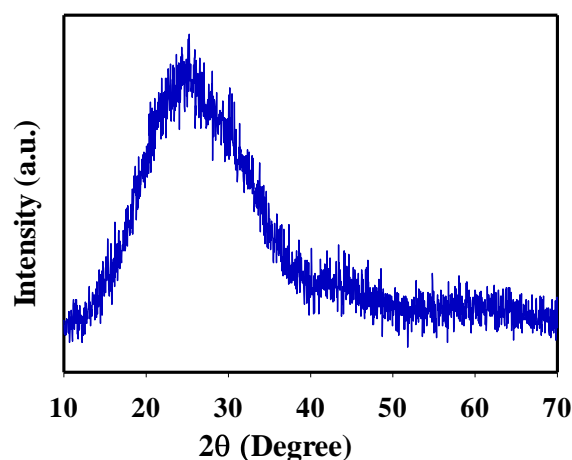
برای سنتز نانو الیاف پلی آنیلین از پلیمری شدن شیمیایی مونومر آنیلین در حضور اکسیدانت مطابق روش کینر و همکارانش استفاده گردید که در فصل اول به آن اشاره شد. به این منظور، از محلول آبی ۰/۱۵ مولار مونومر آنیلین ($C_6H_5NH_2$) در اسید هیدروکلریک (HCl) ۱ مولار و محلول ۰/۰۴ مولار پتاسیم پرتاسولفات ($K_2S_2O_8$) به عنوان اکسید کننده در دمای اتاق به شرح زیر استفاده گردید.

۸ ml محلول ۰/۱۵ مولار آنیلین در اسید هیدروکلریک ۱ مولار تهیه و به مدت ۱۰ min با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس به این محلول ۲ ml محلول ۰/۰۴ مولار پتاسیم پرتاسولفات به سرعت اضافه گردید و هم زده شد. این محلول بلافاصله با شروع پلیمری شدن به رنگ سبز تیره درآمد. سپس برای کامل شدن سنتز پلی آنیلین محلول حاصل به مدت ۲۴ h در دمای اتاق قرار داده شد. برای خالص سازی محلول حاصل از سانتریفیوژ با ۳۰۰۰ rev/min استفاده گردید، پس از هر بار سانتریفیوژ محلول رویی که حاوی الیگومرها، مونومر و اکسیدانت اضافی است دور ریخته شد و قسمت انتهایی مجدداً توسط آب مقطر تعلیق و عمل سانتریفیوژ تکرار گردید، این عمل سه بار در مدت زمان های ۵، ۱۰ و ۱۵ min تکرار شد و نانو الیاف ته نشین شده نهایی تا حجم تقریبی ۳ ml با آب مقطر رقیق و هم زده شد و برای لایه نشانی در مراحل بعدی استفاده گردید.

در طی فرآیند لایه نشانی تمیز کردن زیر لایه‌ها از هر نوع آلودگی امری ضروری می‌باشد. به همین دلیل زیر لایه‌های شیشه ابتدا با آب مقطر شسته شد و سپس درون محلول اتانول و آب مقطر به مدت ۲۰ min در دستگاه آلتراسونیک قرار گرفته و سپس خشک شدند. تعلیق آبی نانو الیاف پلی‌انیلین به روش رونشانی چرخشی روی زیر لایه شیشه نشانده شد. تعداد لایه‌ها، ۵ لایه و سرعت ۶۰۰۰ rev/min و زمان هر لایه نشانی ۳۰ s انتخاب شد. برای تشکیل هر لایه از قطره‌ای به حجم ۰/۰۵ ml از تعلیق آبی پلی‌انیلین استفاده گردید.

۳-۳-۴ خواص ساختاری

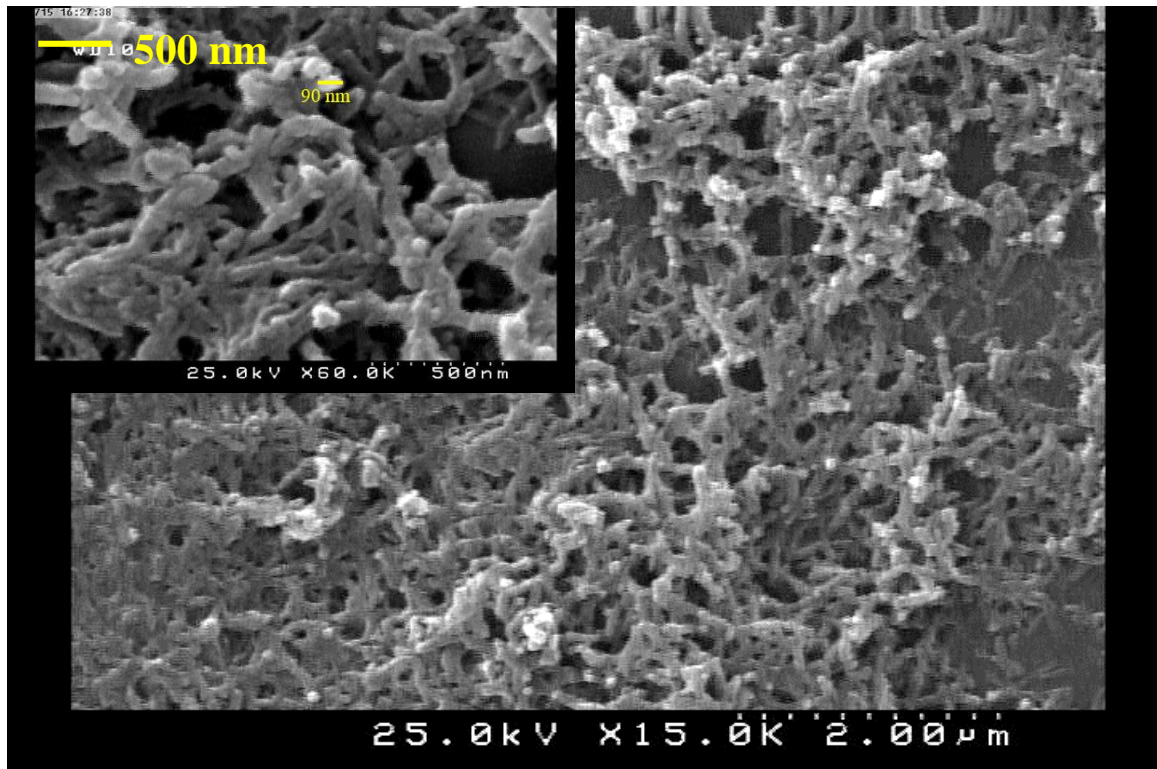
خواص ساختاری نانو الیاف پلی‌انیلین به وسیله آنالیز XRD در شکل (۴-۱) مشاهده می‌شود. داده‌های XRD نشان دهنده ساختاری آمورف برای نمونه پلی‌انیلین (PANI) می‌باشد. برخی گزارش‌ها نشان می‌دهد که پلی‌انیلین دارای ساختارهای نیمه بلوری می‌باشد که ساختار بلوری آن ناشی از زنجیرهای پلیمری می‌باشد که به طور تناوبی موازی و عمود قرار گرفته‌اند، نواحی بلوری نیز توسط نواحی آمورف احاطه شده‌اند [۴۵]. شیشه در زاویه 25° درجه دارای قله‌ای با پهنای زیاد و پلی‌انیلین در این زاویه دارای قله‌ای با پهنای کم می‌باشد، بنابراین قله پلی‌انیلین توسط قله شیشه پوشش داده می‌شود.



شکل ۴-۲: الگوی XRD نانو الیاف پلی‌انیلین

۴-۳-۴ مورفولوژی سطح

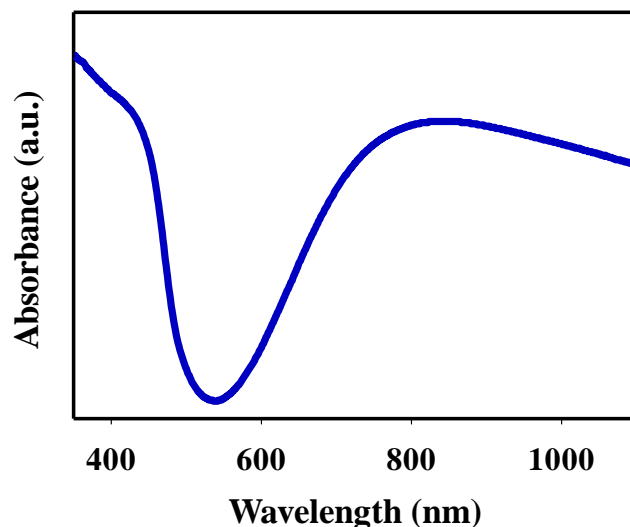
شکل (۳-۴) تصاویر FESEM مربوط به پلی‌آنیلین را در مقیاس‌های ۵۰۰ nm و ۲ میکرون نشان می‌دهد. این تصاویر نشان می‌دهد ریخت‌شناسی پلی‌آنیلین نانو الیاف است. تصویر FESEM سطح نمونه پلی‌آنیلین در مقیاس ۵۰۰ nm (شکل ۳-۴) تشکیل نانو الیاف با قطر حدود ۹۰ nm را نشان می‌دهد که با کار دیگران همخوانی دارد [۲۶]. این تصاویر حاکی از تشکیل سطحی متخلخل همراه با رشته‌هایی در هم تنیده می‌باشد.



شکل ۳-۴: تصاویر FESEM از سطح نانو الیاف پلی‌آنیلین

۴-۳-۵ طیف جذبی پلی آنیلین

به منظور بررسی خصوصیات طیفی لایه نازک پلی آنیلین در ناحیه ماوراء بنفش- مرئی، طیف جذبی لایه بعد از تهیه به دست آمد (شکل ۴-۴). طیف جذبی لایه نازک پلی آنیلین دوپه شده دارای سه نوار جذبی مشخصه در طول موج‌های ۳۶۰-۳۲۰، ۴۲۰-۴۰۰ و ۷۴۰-۸۰۰ nm می‌باشد. اولین نوار جذبی ناشی از انتقال الکترون $\pi-\pi^*$ در حلقه بنزنی می‌باشد. دومین و سومین نوار به ترتیب به سطح دوپینگ و تشکیل پلارون مربوط می‌شود. نتایج به دست آمده حاکی از این است که دو نوار ابتدایی به صورت یک قله پهن در طول موج‌های ۳۶۰-۴۲۰ nm ترکیب می‌شوند [۴۶].

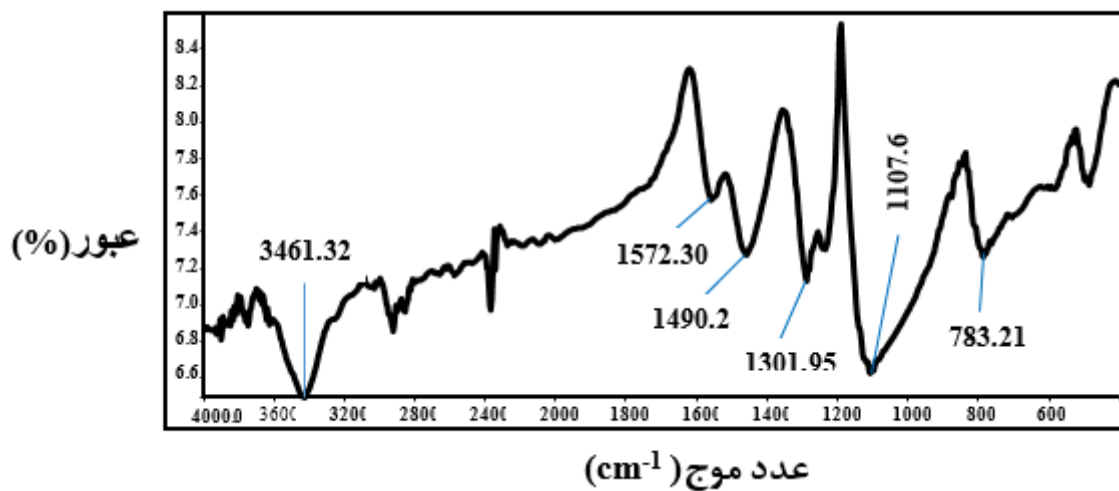


شکل ۴-۴: طیف جذبی پلی آنیلین

۴-۳-۶ طیف سنجی تبدیل فوریه فرو سرخ

طیف FT-IR نانو الیاف پلی آنیلین در شکل (۴-۵) نشان داده شده است. برای گرفتن طیف FTIR ابتدا محلول‌های تهیه شده زیر هود به مدت چند روز خشک شدند سپس مقدار کمی از پودر حاصل با مقداری پتاسیم بروماید (KBr) به خوبی مخلوط و با استفاده از دستگاه پرس قرص نازکی از آن تهیه گردید. با توجه به شکل (۴-۵) قله جذبی در $3461/32 \text{ cm}^{-1}$ به ارتعاش کششی پیوند N-H مربوط

می‌باشد. نوار جذبی در $1572/30 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کینوئیدی، نوار جذبی در $1490/2 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاشات کششی بنزنوئیدی، جذب در $1301/95 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به حالت کششی $N=Q=N$ (Q نشان دهنده حلقه کینوئیدی آروماتیک، نوار جذبی در $1107/6 \text{ cm}^{-1}$ به حالت کششی $N=Q=N$ است) و جذب در $783/21 \text{ cm}^{-1}$ مربوط به ارتعاش‌های خمشی C-H خارج از صفحه حلقه بنزنوئیدی می‌باشد [۴۷].

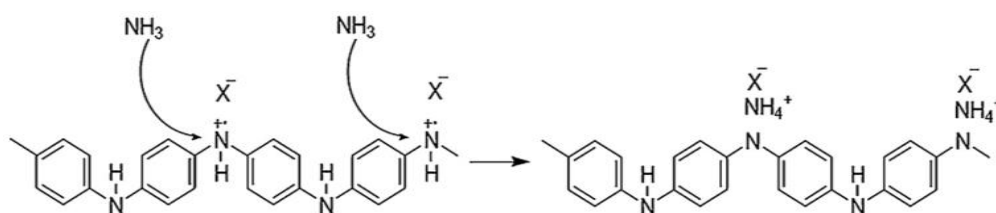


شکل ۴-۵: طیف FTIR نانو الیاف پلی آنیلین

۷-۳-۴ کاربرد نانو الیاف پلی آنیلین به عنوان حسگر گاز آمونیاک

با استفاده از سیستم حسگر گازی دست ساز تهیه شده، خواص حسگری نمونه PANI خالص نسبت به گاز آمونیاک مورد بررسی قرار گرفت. گاز آمونیاک با فرمول شیمیایی NH_3 از گازهای بی‌رنگ، با بوی تند و زننده می‌باشد که اشک‌آور و خفه‌کننده است. به دلیل درجه بالای سمی بودن 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 500 ppm موجب سوزش شدید بینی و گلو می‌شود. غلظت‌های بالای آمونیاک در حدود 1000 ppm یا بیشتر می‌تواند سبب ورم ریوی مانند انباشتگی مایع در ریه شود. بنابراین اندازه‌گیری آمونیاک در بسیاری از صنایع

مربوطه امری حیاتی است. مشخصات فیزیکی و شیمیایی آمونیاک در جدول (۴-۱) نشان داده شده است. حساسیت نسبت به آمونیاک را می‌توان بر اساس فعل و انفعالات مختلف بین لایه‌های نازک حساس و گاز جذب شده توضیح داد. خواص فیزیکی پلی‌آنیلین به شدت به سطح دوپه کردن بستگی دارد. با تغییر میزان آلایش می‌توان میزان انتقال الکترون‌ها به آنالیت‌ها را تغییر داد. انتقال الکترون می‌تواند سبب تغییرات مقاومت و تابع کار مواد حساس شود. هنگامی که پلی‌آنیلین در معرض آمونیاک قرار گیرد، پروتون‌زدایی می‌شود. پروتون گروه‌های -NH- در پلی‌آنیلین به مولکول‌های NH_3 منتقل می‌شوند و یون‌های آمونیوم تشکیل می‌شود. در این فرآیند در اثر پروتون‌زدایی پلی‌آنیلین به حالت بازی خود تبدیل می‌شود (شکل ۴-۶). رسانایی لایه نازک پلی‌آنیلین کاهش و در نتیجه مقاومت آن افزایش می‌یابد. این فرآیند برگشت پذیر است، در واقع زمانی که آمونیاک حذف شود، یون آمونیوم می‌تواند به گاز آمونیاک و پروتون تجزیه شده و پروتون دوباره جذب پلی‌آنیلین می‌شود.



شکل ۴-۶: پروتون‌زدایی پلی‌آنیلین توسط آمونیاک

جدول ۴-۱: خواص فیزیکی و شیمیایی آمونیاک

۳۲/۵	خاصیت اسیدی :(pK_a)	-۷۷/۷	نقطه ذوب ($^{\circ}\text{C}$):	-۳۳/۳	نقطه جوش ($^{\circ}\text{C}$):
٪۴۷ (w/v)	حلالیت در آب :(gr/l)	۱/۰۱۳	چگالی (kg/m^3):	۱۷/۰۳	جرم مولکولی :(gr/mol)
۴/۷۵	خاصیت بازی :(pK_b)	۱۵-٪۲۸	محدوده غلظتی انفجار:	۶۵۱	نقطه اشتعال ($^{\circ}\text{C}$):

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

۱- اندازه‌گیری غلظت گاز

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

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad (1-4)$$

و از آنجایی که یک مول برابر با تعداد 6.022×10^{23} ذره از هر گاز است، رابطه (۱-۴) را به صورت زیر

می‌توان نوشت:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{N_1}{N_2} \quad (2-4)$$

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:

$$10^6 \times \text{ppm} = \frac{V_{\text{gas}}}{V_{\text{gas}} + V_{\text{air}}} \times 10^6 \approx \frac{V_{\text{gas}}}{V_{\text{air}}} \times 10^6 \quad (3-4)$$

که در آن V_{gas} حجم گاز مورد نظر و V_{air} حجم هوای موجود در محفظه مورد نظر است. بعد از محاسبه

ppm اولیه با استفاده از تناسبی ساده ppm مورد نظر را می‌توان به دست آورد. در صورتی که گاز در فاز

مایع باشد برای تعیین تراکم فاز گازی این نوع گازها پس از تبخیر از رابطه گازهای ایده‌آل استفاده

می‌شود:

$$PV = nRT \quad (4-4)$$

با انجام محاسبات می‌توان حجم متناظر با اشغال گاز V_g در شرایط متعارف را یافت. میزان تراکم گاز

همان‌طور که قبلاً ذکر شد از رابطه (۳-۴) قابل محاسبه است. حجم محفظه حسگری

$V_{\text{air}} = 1508.95 \text{ cm}^3$ می باشد. برای مثال در مورد گاز آمونیاک به مقدار ۲۰۰۰ ppm محاسبات به صورت زیر انجام شد:

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

V_g به دست آمده در این رابطه همان V در رابطه (۴-۴) است که با داشتن حجم می توانیم تعداد مول ها را به دست آوریم:

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

و سپس از رابطه $n=m/M$ می توانیم مقدار گرم آمونیاک را محاسبه نماییم:

$$m = 1.20966 \times 10^{-4} \times 17.031 = 20.60682 \times 10^{-4} \text{ gr}$$

۲- الکتروگذاری

داشتن یک تماس اهمی و همچنین فاصله بین الکترودهای فلزی از عوامل مهم تأثیرگذار بر عملکرد یک قطعه حسگری می باشد. مقاومت حسگر تابعی از فاصله بین الکترودها می باشد (بین ۱۰ تا ۲۰۰۰ μm). در این کار الکترو گذاری با طلا توسط دستگاه تبخیر حرارتی صورت پذیرفت که فاصله بین الکترودها در حدود ۵ mm بود. با استفاده از فرمول زیر که در آن، R مقاومت، ρ مقاومت لایه مستطیلی شکل همگن (بین دو الکترو)، l طول، t ضخامت و w عرض است، می توان مقاومت را محاسبه کرد:

$$R = \rho \frac{l}{tw} \quad (۴-۵)$$

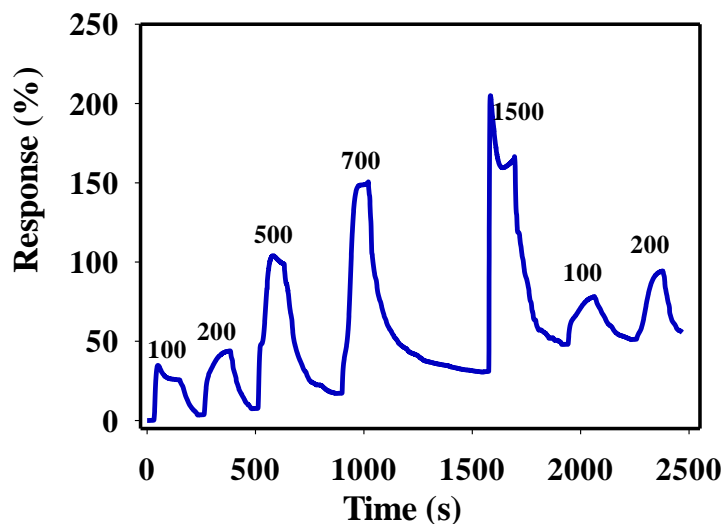
۳- آماده سازی حسگر گازی

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 کاملاً هوابندی شد. بعد از هوابندی کامل محفظه، گاز با غلظت

مشخص با سرنگ به داخل محفظه تزریق می‌شود و مقاومت حسگر در بازه‌های زمانی ۱ s توسط اهم متر متصل به کامپیوتر ثبت گردید. بعد از اندازه‌گیری مقاومت در هر غلظت مشخص گاز، برای برگشتن به حالت اولیه حسگر، روزنه ورود هوا باز گردید تا حسگر در معرض هوا قرار گرفته، مقاومت آن به حالت اولیه برگردد.

۸-۳-۴ بررسی خواص حسگری نانوالیاف پلی‌آنیلین

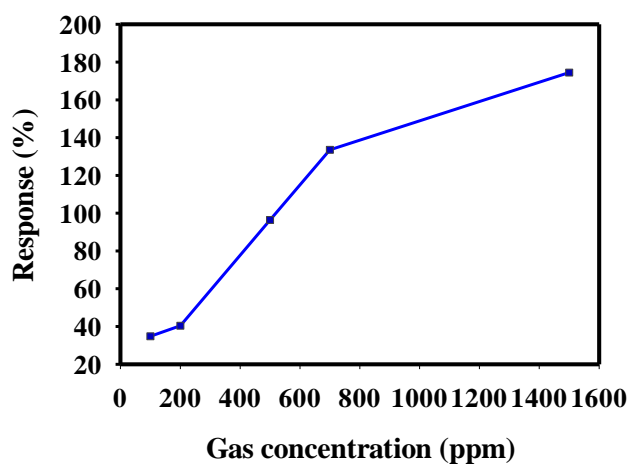
حساسیت حسگر در غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۵۰۰ ppm در دمای اتاق (۲۴ °C) مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تغییرات پاسخ بر حسب زمان در شکل (۴-۷) نشان داده شده است. این شکل روند افزایش حساسیت را با افزایش غلظت آمونیاک نشان می‌دهد. زمان پاسخ و زمان بازیابی نمونه در جدول (۴-۲) نشان داده شده است. به طور کلی در مورد تمام غلظت‌ها پاسخ سریع اما زمان بازیابی کند می‌باشد. تغییرات مشاهده شده در مقاومت حسگر با ورود مولکول‌های گاز، به دلیل جذب سطحی فیزیکی گاز روی سطح لایه پلی‌آنیلین بود. همانطور که در بخش FESEM اشاره شد، مورفولوژی سنتز شده به صورت نانو الیاف پلی‌آنیلین می‌باشد که به دلیل نسبت سطح به حجم بالا و عمق نفوذ زیاد برای مولکول‌های گاز می‌تواند سبب بهبود ترابرد حامل شود. نتایج حاصل از تغییرات پاسخ بر حسب غلظت در شکل (۴-۸) نشان داده شده است. هنگامی که پلی‌آنیلین در معرض آمونیاک قرار گیرد، پروتون زدایی می‌شود. پروتون گروه‌های -NH- در پلی‌آنیلین به مولکول‌های NH_3 منتقل می‌شوند و یون‌های آمونیوم تشکیل می‌شود. در این فرآیند در اثر پروتون زدایی، پلی‌آنیلین از حالت نمک امرالدین به حالت بازی خود تبدیل می‌شود. رسانایی لایه نازک پلی‌آنیلین کاهش و در نتیجه مقاومت و حساسیت آن افزایش می‌یابد. حسگر PANI در دمای اتاق نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک بررسی شد. بیشترین حساسیت پلی‌آنیلین نسبت به ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک ۳۴٪، زمان پاسخ و زمان بازیابی متناسب با آن به ترتیب ۱۹ و ۱۸۳ s می‌باشد.



شکل ۴-۷: پاسخ حسگر PANI نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک در دمای اتاق

جدول ۴-۲: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PANI نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک

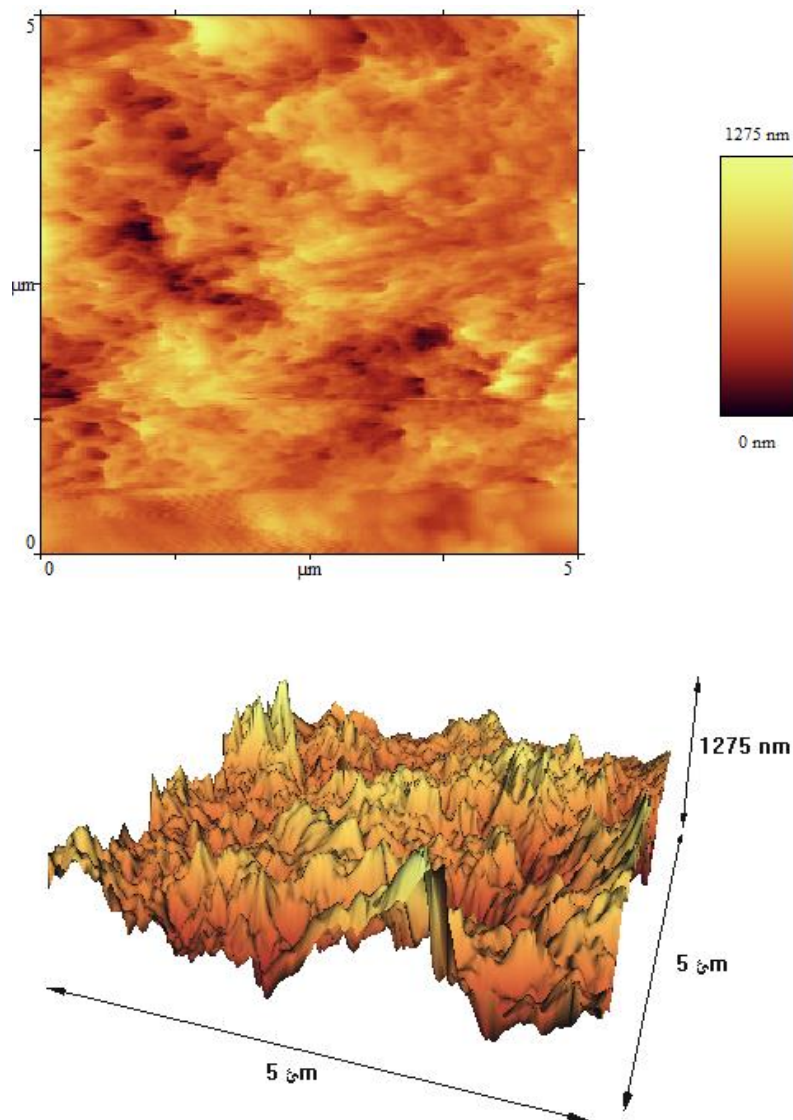
غلظت (ppm)	۱۰۰	۲۰۰	۵۰۰	۷۰۰	۱۵۰۰	۱۰۰	۲۰۰
پاسخ (%)	۳۴	۴۰	۹۶	۱۳۳	۱۷۴	۳۰	۴۳
زمان پاسخ (ثانیه)	۱۹	۶۹	۵۳	۶۱	۲۷	۱۲۶	۱۳۱
زمان بازیابی (ثانیه)	۱۸۳	۹۸	۲۸۹	۵۲۴	۳۲۸	۱۶۸	۸۹



شکل ۴-۸: نمودار تغییرات پاسخ حسگر PANI بر حسب غلظت گاز آمونیاک

۹-۳-۴ میکروسکوپ نیروی اتمی

شکل (۹-۴) تصاویر دو بعدی و سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از سطح لایه پلی آنیلین که به روش رونشانی چرخشی روی زیر لایه شیشه لایه نشانی شده را نشان می‌دهد. مقدار زبری سطح پلی آنیلین ۱۵۸ nm می‌باشد. تصویر سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی برجستگی‌ها و ناهمواری‌های سطح را نشان می‌دهد.



شکل ۹-۴: تصاویر AFM از سطح لایه نازک پلی آنیلین

۴-۴ نانو کامپوزیت پلی آنیلین / یون نیکل

۱-۴-۴ سنتز نانو کامپوزیت پلی آنیلین / یون نیکل

۸ ml محلول ۰/۱۵ مولار آنیلین و درصدهای مختلفی از کلرید نیکل در اسید هیدروکلریک ۱ مولار تهیه و به مدت ۱۰ min با همزن مغناطیسی هم زده شد. سپس به این محلول ۲ ml محلول ۰/۰۴ مولار پتاسیم پر سولفات به سرعت اضافه گردید و هم زده شد. این محلول بلافاصله با شروع پلیمری شدن به رنگ سبز تیره درآمد. سپس برای کامل شدن سنتز پلی آنیلین محلول حاصل به مدت ۲۴ h ساعت در دمای اتاق قرار داده شد. برای خالص سازی محلول حاصل از سانتریفیوژ با ۳۰۰۰ rev/min استفاده گردید، این عمل سه بار در مدت زمانهای ۵، ۱۰ و ۱۵ min تکرار شد و رسوب ته نشین شده نهایی تا حجم تقریبی ۳ ml با آب مقطر رقیق و هم زده شد و برای لایه نشانی در مراحل بعدی استفاده گردید. محصولات به دست آمده توسط روش رونشانی چرخشی روی زیر لایه شیشه لایه نشانی شدند. تعداد لایه‌ها، ۵ لایه و سرعت ۶۰۰۰ دور بر ثانیه و زمان هر لایه نشانی ۳۰ s در نظر گرفته شد. نام گذاری نمونه‌های ترکیب نانو الیاف پلی آنیلین با یون نیکل در جدول (۳-۴) نشان داده شده است.

جدول ۳-۴: نام گذاری نمونه‌های ترکیب نانو الیاف پلی آنیلین با یون نیکل

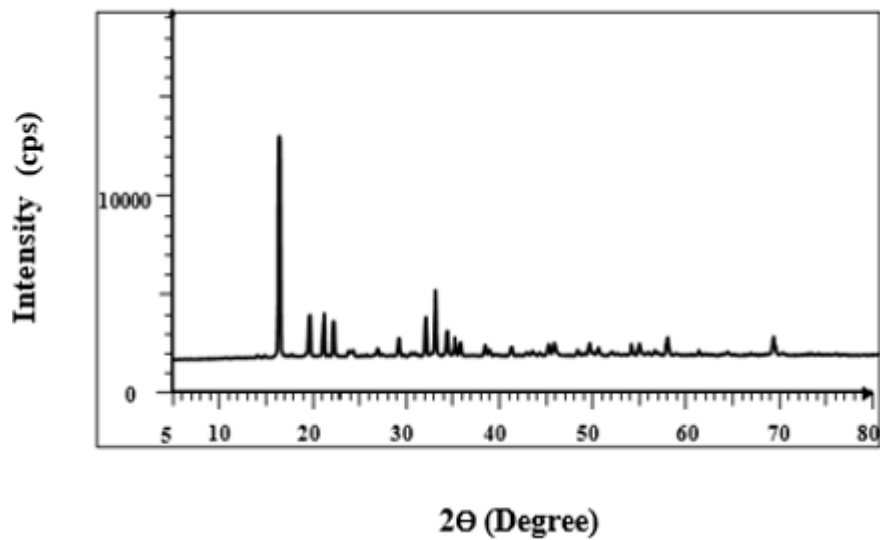
نسبت وزنی (NiCl ₂ -An)	مقدار مونومر آنیلین (گرم)	مقدار کلرید نیکل (گرم)	نام نمونه
۰/۲ : ۱	۰/۱۴	۰/۰۲۸	PN1
۰/۵ : ۱	۰/۱۴	۰/۰۷	PN2
۱ : ۱	۰/۱۴	۰/۱۴	PN3
۱/۵ : ۱	۰/۱۴	۰/۲۱	PN4

۲-۴-۴ خواص ساختاری

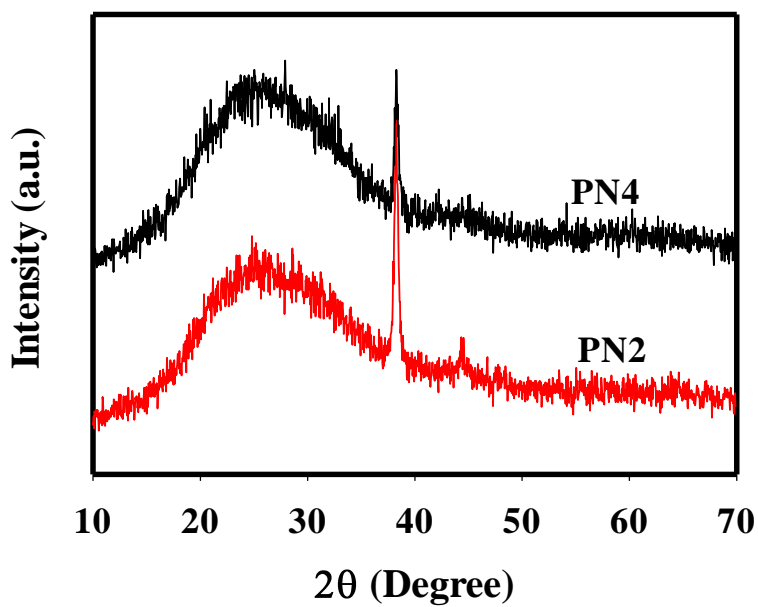
برای بررسی ویژگی‌های ساختاری نمونه‌ها از الگوی پراش پرتو ایکس استفاده شده است. شکل‌های (۱۰-۴) و (۱۱-۴) به ترتیب طیف‌های XRD مربوط به کلرید نیکل و نمونه‌های رشد یافته PN2 و PN4 را نشان می‌دهند. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که کلرید نیکل قله‌هایی در $2\theta = 16/5, 19/5, 29/2, 32/8, 35/5$ و $37/5^\circ$ پلی‌آنیلین/ نیکل ظاهر نمی‌شوند. کامپوزیت پلی‌آنیلین/ نیکل یک قله پهن در $2\theta = 25^\circ$ دارد که نشان می‌دهد این کامپوزیت یک پلیمر آمورف است (قله‌های تیز مشاهده شده در XRD این نمونه‌ها مربوط به پوشش طلا روی زیر لایه می‌باشد). علت این اتفاق حاکی از آن است که Ni^{+2} به سختی روی تبلور پلی‌آنیلین/ نیکل اثر می‌گذارد [۳۰].

۳-۴-۴ مورفولوژی سطح

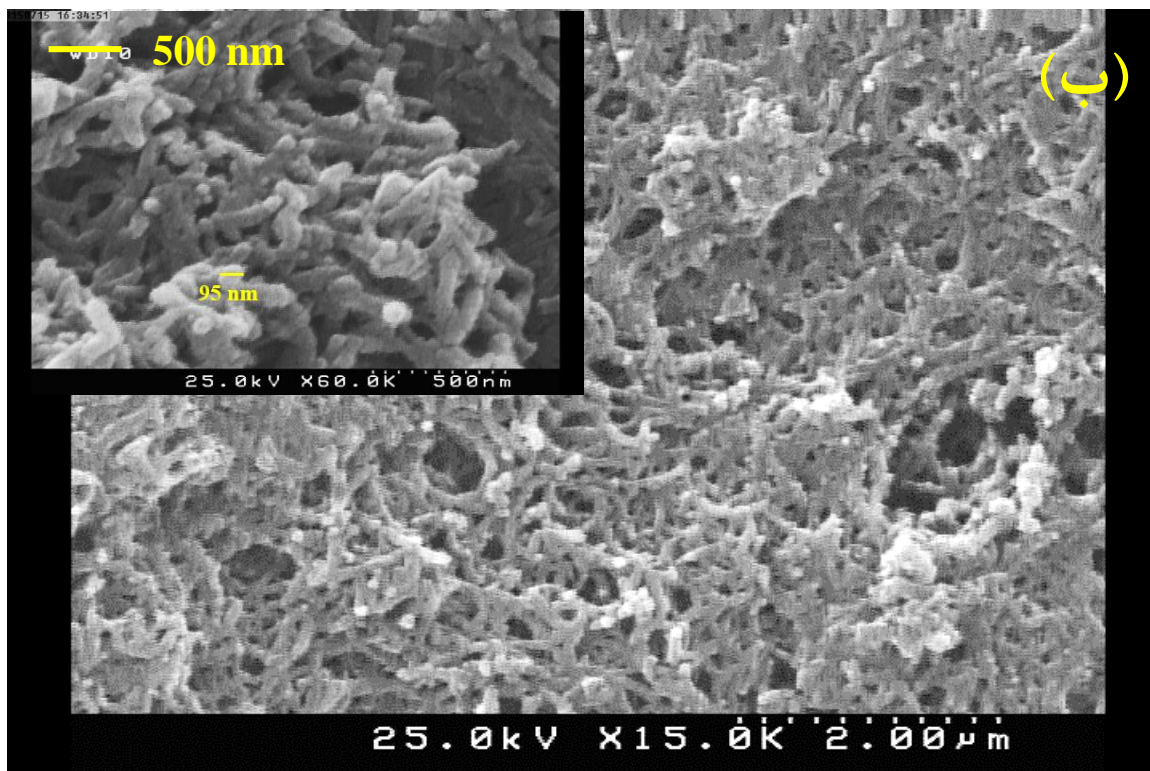
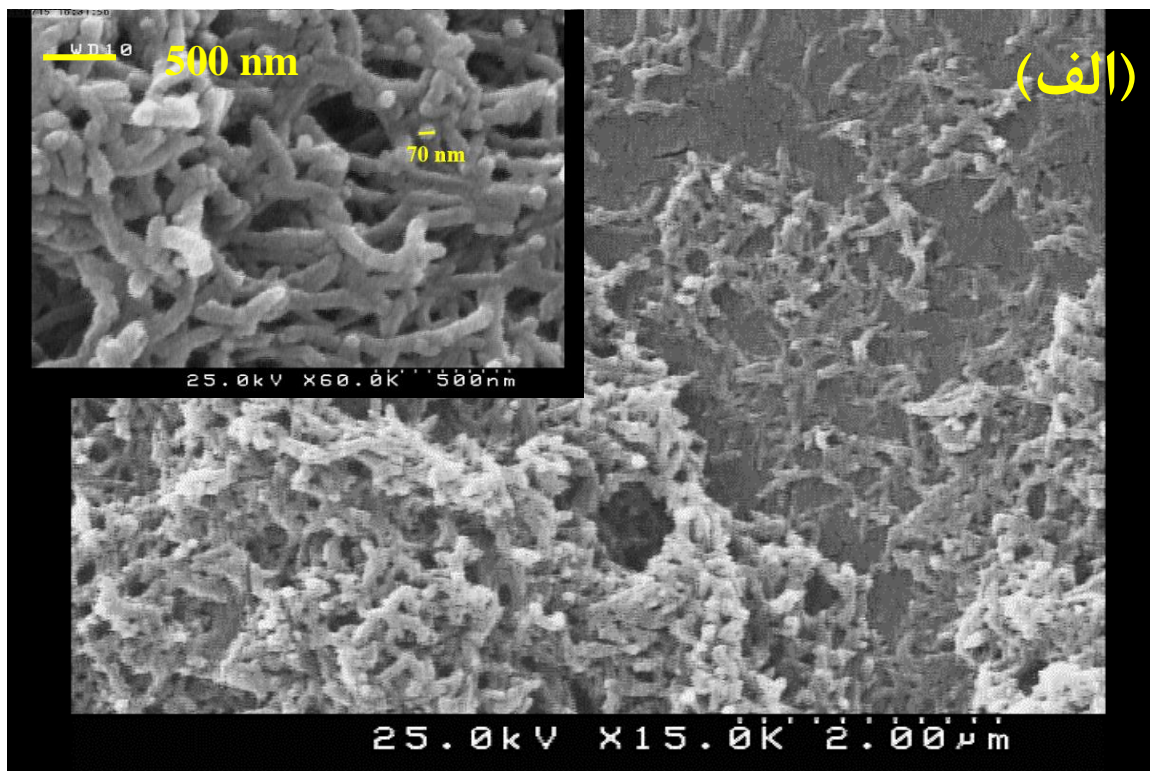
شکل (۱۲-۴) تصاویر FESEM نمونه‌های PN2 و PN4 را در مقیاس‌های ۲ میکرون و ۵۰۰ nm نشان می‌دهد. این تصاویر حاکی از آن است که هر دو نمونه دارای سطحی متخلخل و غیر هموار و همچنین از نسبت سطح به حجم بالایی برخوردار هستند. نمونه‌های PN2 و PN4 با رشته‌هایی در هم تنیده و الیاف مانند به ترتیب دارای قطرهای تقریبی ۷۰ و ۹۵ nm می‌باشند. همانطور که از تصاویر پیداست نمونه PN2 در مقایسه با نمونه PN4 دارای رشته‌های در هم تنیده بیشتری می‌باشد.



شکل ۴-۱۰: الگوی XRD کلرید نیکل



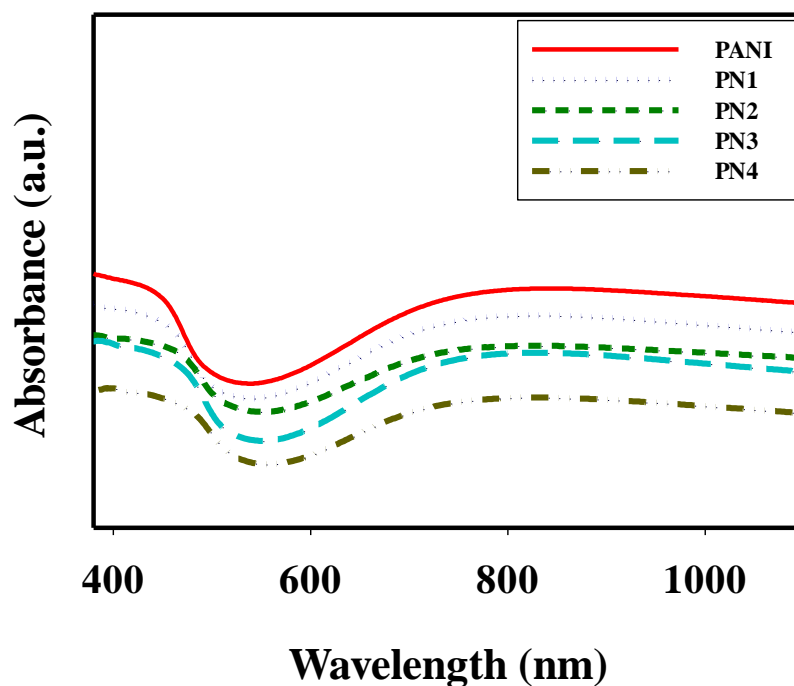
شکل ۴-۱۱: الگوی XRD مربوط به کامپوزیت پلی آنیلین / یون نیکل



شکل ۴-۱۲: تصاویر FESEM مربوط به نمونه‌های الف (PN2، ب) PN4

۴-۴-۴ طیف جذبی

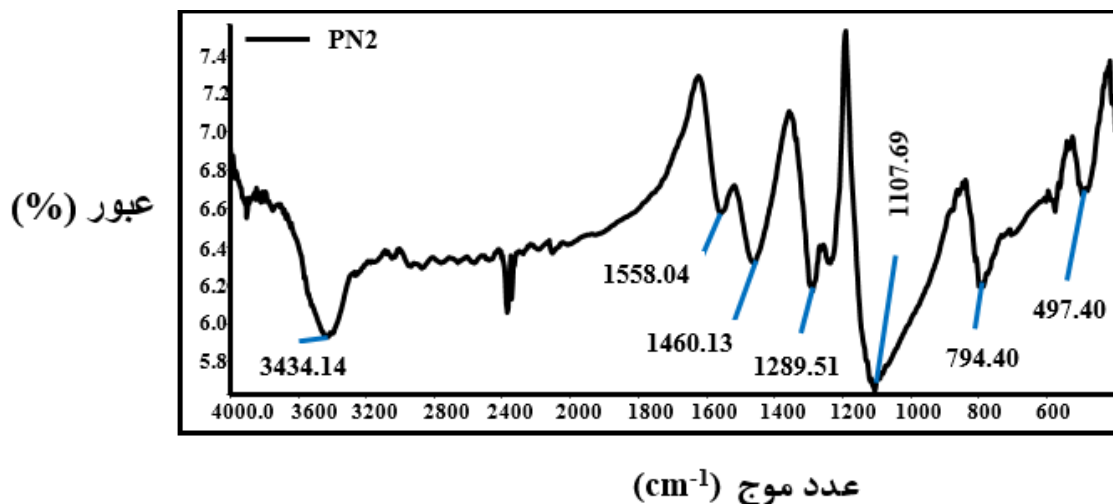
شکل (۴-۱۳) طیف جذبی نمونه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. با توجه به مقایسه پلی‌آنیلین خالص و پلی‌آنیلین در حضور کلرید نیکل ملاحظه می‌شود که قله‌های جذبی پلی‌آنیلین به سمت طول موج‌های بلندتر به ترتیب در ۴۱۰ و ۸۴۰ nm برای نمونه PN1، ۴۱۵ و ۸۴۷ nm برای نمونه PN2، ۴۲۱ و ۸۵۳ nm برای نمونه PN3 و ۴۲۷ و ۸۶۰ nm برای PN4 جابجا می‌شود. جابجایی به سمت طول موج‌های بلندتر می‌تواند به دلیل برهم‌کنش بین زنجیره‌های پلی‌آنیلین و Ni^{+2} باشد. ما از این نتایج استنباط می‌کنیم که Ni^{+2} با اتم‌های نیتروژن روی حلقه کینوئیدی برهم‌کنش می‌کند [۳۰]. جا به جایی به سمت طول موج‌های بلندتر متناسب با افزایش رسانندگی است. بنابراین با افزایش مقدار کلرید نیکل در نانو کامپوزیت، رسانندگی افزایش می‌یابد.



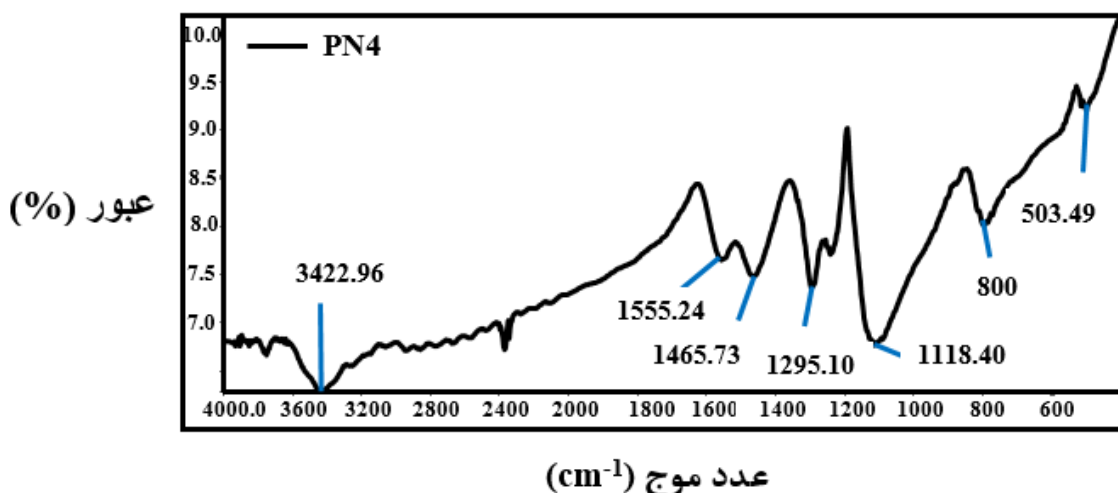
شکل ۴-۱۳: نمودار تغییرات جذب مربوط به نمونه‌های مورد بررسی

۴-۵- طیف سنجی تبدیل فوریه فروسرخ (FTIR)

طیف‌های FT-IR نمونه‌های PN2 و PN4 به ترتیب در شکل‌های (۴-۱۴) و (۴-۱۵) نشان داده شده است. نوارهای جذبی در $1558/04$ و $1555/24$ cm^{-1} به ارتعاشات کششی حلقه کینویدی (C=C) ، جذب در $1460/13$ و $1465/73$ cm^{-1} به ارتعاشات کششی حلقه بنزنوئید (C-C)، نوارهای جذبی در $1289/51$ و $1295/10$ cm^{-1} مربوط به حالت کششی C-N، جذب در $1107/69$ و $1118/40$ cm^{-1} به حالت کششی N=Q=N که Q نشان‌دهنده حلقه کینوئیدی است، نوارهای جذبی در $794/40$ و 800 cm^{-1} به ارتعاشات خمشی خارج از صفحه C-H و جذب در $3434/14$ و $3422/96$ cm^{-1} به ارتعاش کششی N-H مربوط می‌باشند. مقایسه‌ی شکل‌های (۴-۵) با (۴-۱۴) و (۴-۱۵) حاکی از آن است که قله مربوط به پیوند N-H در ترکیب پلی‌آنیلین با نیکل نسبت به پلی‌آنیلین، به سمت عدد موجی کوتاه‌تر انتقال یافته است. این جابجایی ممکن است به دلیل اضافه شدن Ni^{+2} به سیستم واکنش‌پذیر پلی‌آنیلین و برهم‌کنش آن با اتم‌های نیتروژن زنجیرهای پلی‌آنیلین باشد [۳۰].



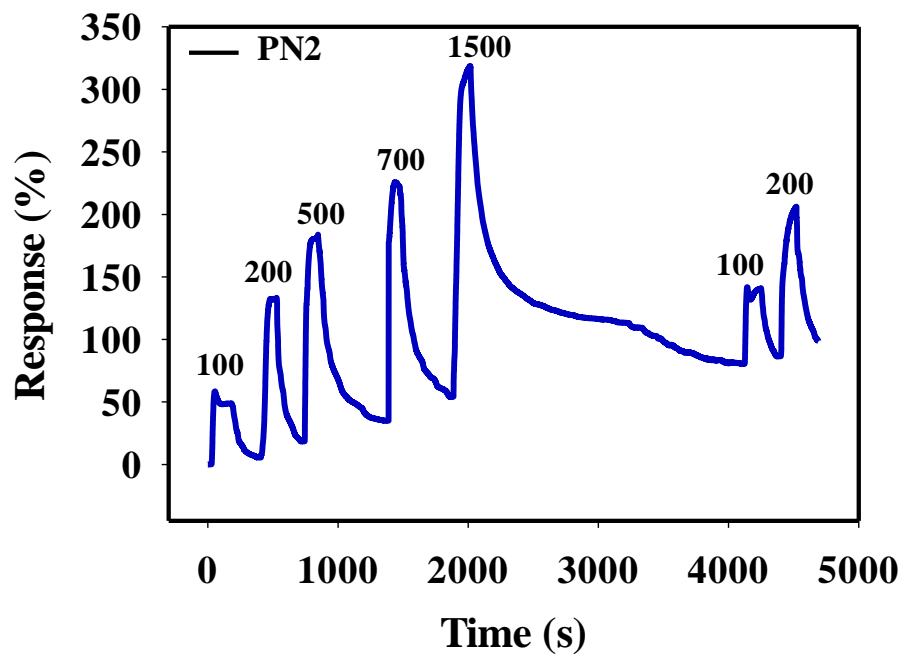
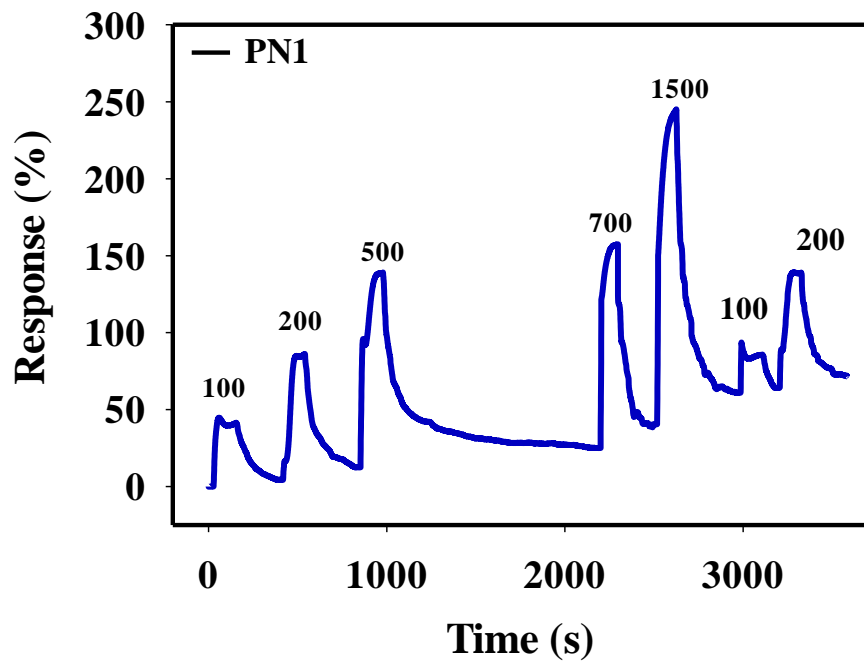
شکل ۴-۱۴: طیف FTIR نمونه PN2



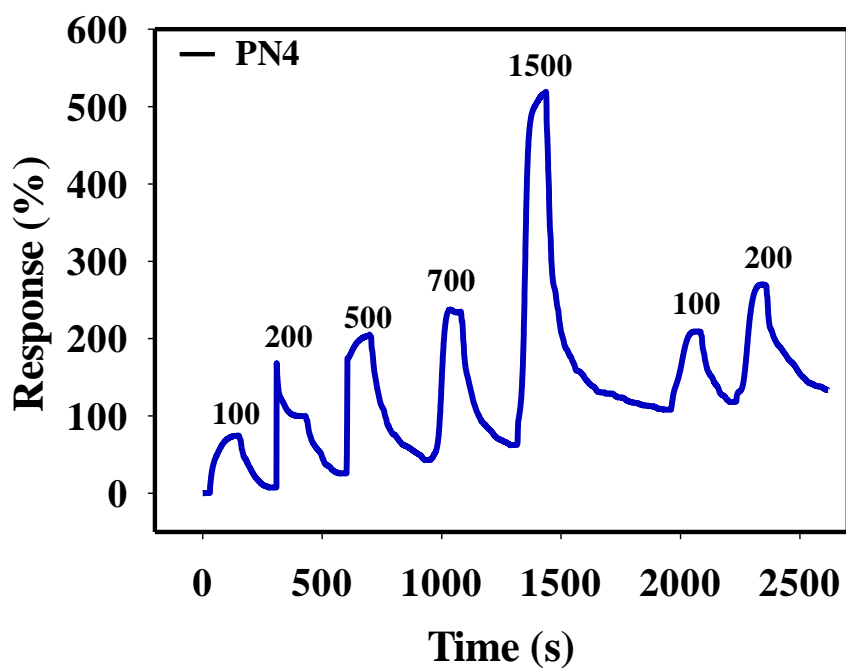
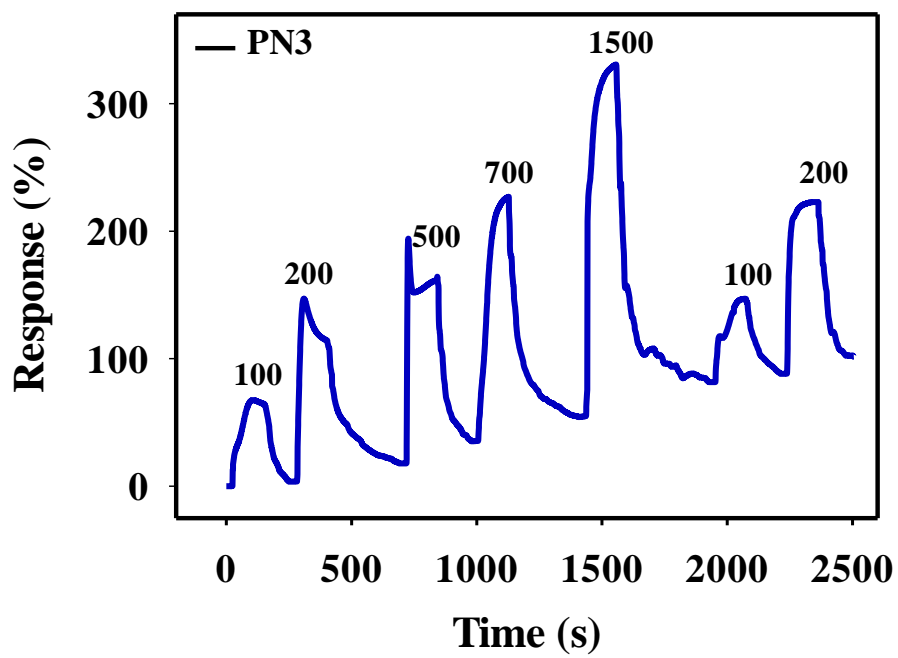
شکل ۴-۱۵: طیف FTIR نمونه PN4

۴-۴-۶ بررسی خواص حسگری

در این تحقیق خواص حسگری نمونه‌های PN1، PN2، PN3 و PN4 را نسبت به گاز آمونیاک مورد بررسی قرار دادیم. حساسیت این حسگرها در غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۵۰۰ ppm در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تغییرات پاسخ بر حسب زمان نمونه‌ها در شکل (۴-۱۶) و (۴-۱۷) نشان داده شده است. این شکل‌ها روند افزایش پاسخ را با افزایش غلظت آمونیاک نشان می‌دهند. زمان پاسخ و زمان بازیابی نمونه‌ها در جدول‌های (۴-۴) تا (۴-۷) نشان داده شده است. برای نمونه‌های PN1، PN2، PN3 و PN4 با افزایش غلظت گاز آمونیاک پاسخ حسگر نیز افزایش می‌یابد. نمودار پاسخ بر حسب غلظت برای نمونه‌های PN1، PN2، PN3 و PN4 در شکل (۴-۱۸) 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 داشتند. نمونه PN4 دارای بالاترین پاسخ در حضور ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک به میزان ۱۰۱٪ و PN3 نمونه بهینه می‌باشد.



شکل ۴-۱۶: نمودارهای پاسخ بر حسب زمان برای نمونه های PN1، PN2



شکل ۴-۱۷: نمودارهای پاسخ بر حسب زمان برای نمونه های PN3 و PN4

جدول ۴-۴: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PN1 (NiCl₂: An- 0.2:1) نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک

غلظت (ppm)	۱۰۰	۲۰۰	۵۰۰	۷۰۰	۱۵۰۰	۱۰۰	۲۰۰
پاسخ (%)	۴۴	۸۱	۱۲۶	۱۳۲	۲۰۴	۳۲	۷۵
زمان پاسخ (ثانیه)	۶۷	۶۱	۶۶	۳۵	۵۱	۱۴	۵۵
زمان بازیابی (ثانیه)	۳۳۰	۲۸۳	۱۱۹۲	۱۹۵	۳۳۱	۱۸۶	۳۰۰

جدول ۴-۵: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PN2 (NiCl₂: An- 0.5:1) نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک

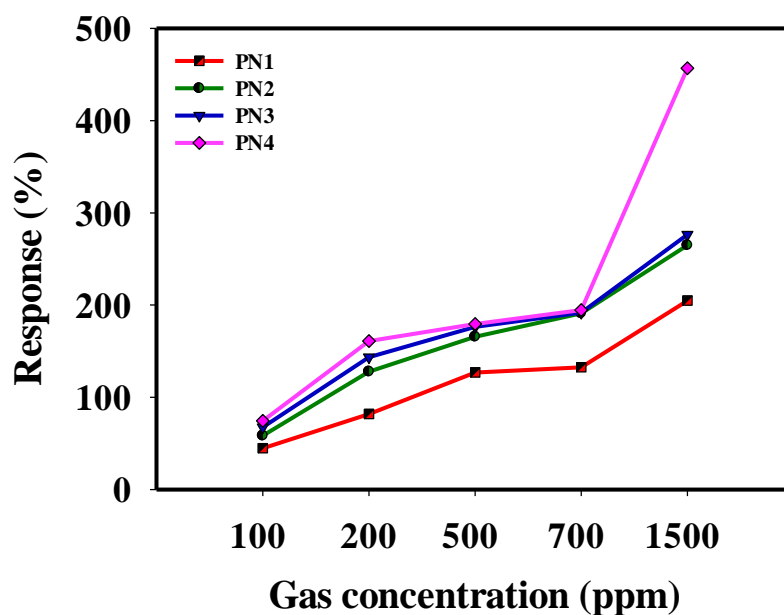
غلظت (ppm)	۱۰۰	۲۰۰	۵۰۰	۷۰۰	۱۵۰۰	۱۰۰	۲۰۰
پاسخ (%)	۵۸	۱۲۷	۱۶۵	۱۹۰	۲۶۴	۶۱	۱۱۹
زمان پاسخ (ثانیه)	۲۲	۵۸	۳۹	۲۶	۵۶	۳۳	۷۴
زمان بازیابی (ثانیه)	۳۲۲	۱۸۵	۵۱۲	۴۱۹	۲۰۸۱	۲۲۶	۱۶۹

جدول ۴-۶: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PN3 (NiCl₂: An- 1:1) نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک

غلظت (ppm)	۱۰۰	۲۰۰	۵۰۰	۷۰۰	۱۵۰۰	۱۰۰	۲۰۰
پاسخ (%)	۶۷	۱۴۳	۱۷۶	۱۹۱	۲۷۶	۶۵	۱۳۴
زمان پاسخ (ثانیه)	۵۷	۵۹	۸	۶۸	۴۹	۷۸	۲۳
زمان بازیابی (ثانیه)	۱۳۱	۴۱۴	۲۵۱	۲۸۱	۳۶۹	۱۴۵	۱۵۸

جدول ۴-۷: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PN4 (NiCl₂: An- 1.5:1) نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک

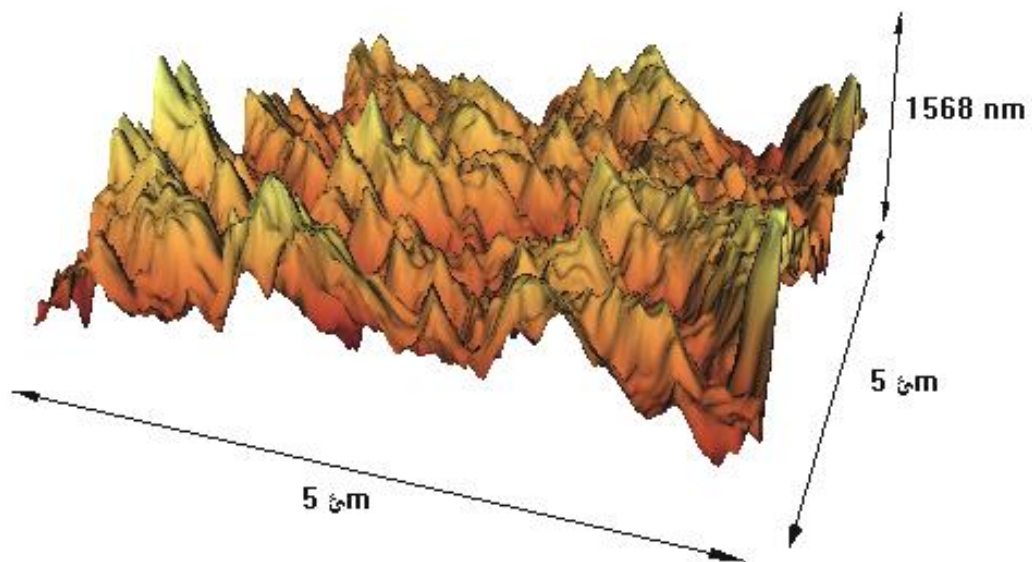
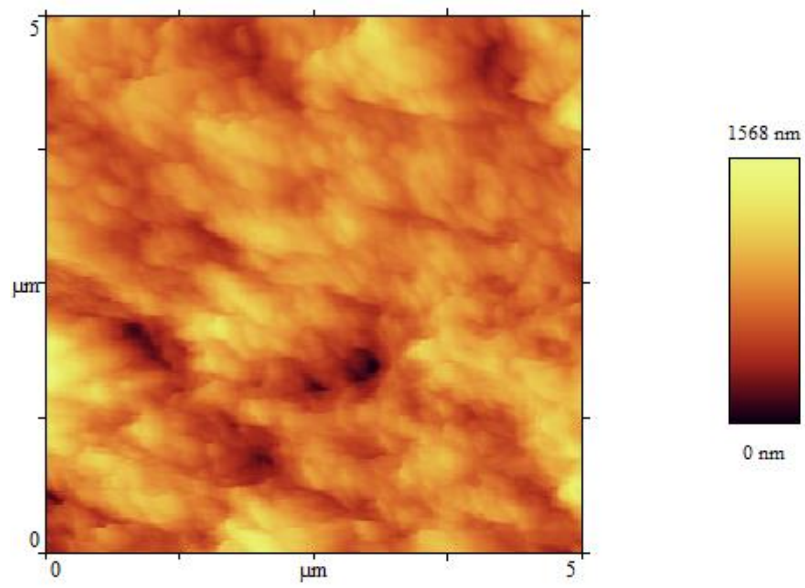
غلظت (ppm)	۱۰۰	۲۰۰	۵۰۰	۷۰۰	۱۵۰۰	۱۰۰	۲۰۰
پاسخ (%)	۷۴	۱۶۰	۱۷۹	۱۹۴	۴۵۶	۱۰۱	۱۵۲
زمان پاسخ (ثانیه)	۶۸	۱۱	۳۲	۶۲	۵۷	۷۱	۷۵
زمان بازیابی (ثانیه)	۱۳۲	۲۹۰	۲۵۷	۲۵۲	۴۹۶	۱۴۲	۲۷۶



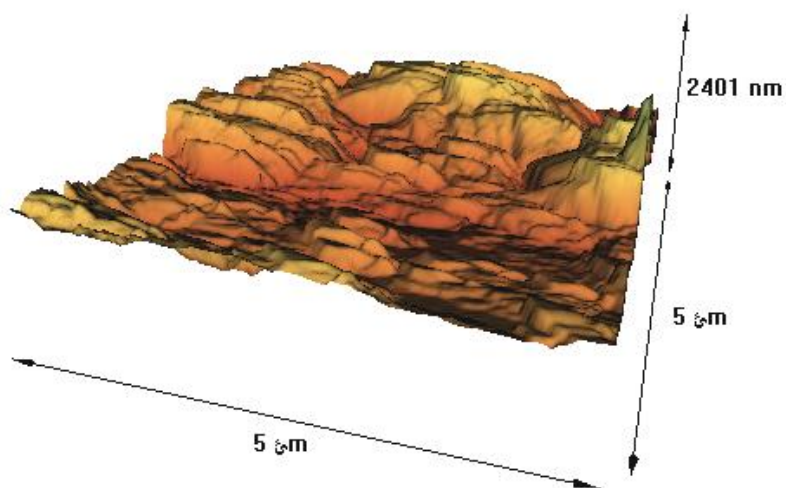
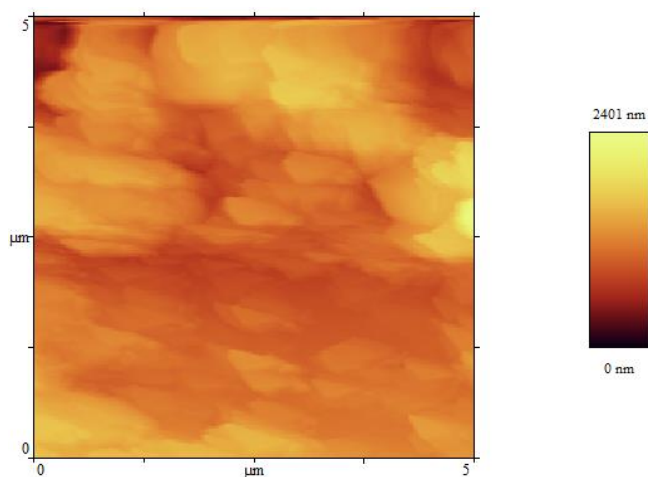
شکل ۴-۱۸: پاسخ نانو کامپوزیت پلی آنیلین / یون نیکل با درصدهای مختلف کلرید نیکل (۱:۰/۲، ۱:۰/۵، ۱:۱ و ۱:۱/۵ به ترتیب برای PN1, PN2, PN3, و PN4) برحسب غلظت گاز آمونیاک در دمای اتاق

۷-۴-۴ تصاویر AFM

شکل‌های (۴-۱۹) و (۴-۲۰) تصاویر دو بعدی و سه بعدی میکروسکوپ نیروی اتمی مربوط به نمونه‌های PN2 و PN4 را در ابعاد $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ نشان می‌دهند. تصاویر AFM گرفته شده از سطح لایه‌های نازک برجستگی‌ها و ناهمواری‌هایی را نشان می‌دهد. مورفولوژی نمونه PN2 به صورت سطحی با دانه‌های نوک گنبدی و فضای خالی ما بین آنها می‌باشد. مقدار زبری سطح نمونه PN2 و PN4، به ترتیب $198/14\ \text{nm}$ و $251/66\ \text{nm}$ می‌باشد. لازم به ذکر است که لایه نشانی در دمای اتاق ناهمواری بیشتری روی سطح ایجاد می‌کند.



شکل ۴-۱۹: تصاویر AFM مربوط به نمونه PN2



شکل ۴-۲۰: تصاویر AFM مربوط به نمونه PN4

۴-۵ اکسید نیکل

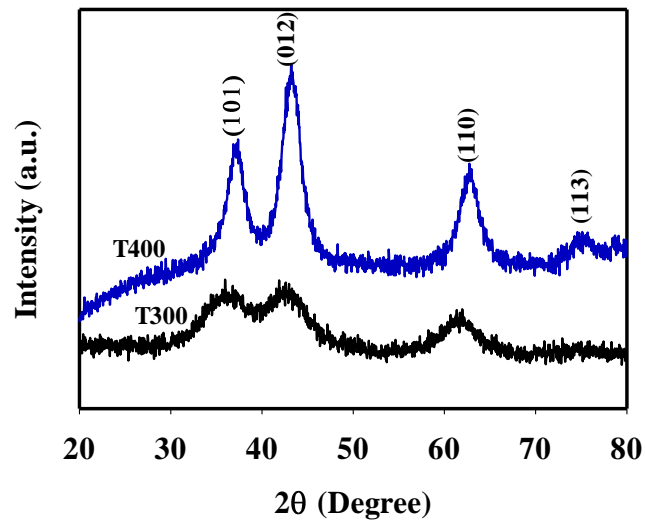
۴-۵-۱ سنتز نانو ذرات اکسید نیکل

برای تهیه نانو ذرات اکسید نیکل از نمک نیترات نیکل شش آب ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)،
 اوره ($\text{Co}(\text{NH}_2)_2$) و پلی اتیلن گلیکول ($\text{H}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$) استفاده گردید. روش کار بدین ترتیب
 بود که ابتدا 0.002 mol نیترات نیکل هیدراته درون ظرف حاوی 20 ml آب مقطر ریخته و توسط

همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از حل شدن نیترات نیکل در آب مقطر، به ترتیب 0.008 mol / 0.08 L اوره و مقداری سورفکتانت اضافه گردید. پس از مدت زمان کوتاهی هم زدن، محلول شفاف و سبز رنگی به دست آمد. محلول به دست آمده به راکتور منتقل شد و به مدت 24 h تحت دمای 100°C قرار گرفت. بعد از کامل شدن واکنش، رسوب سبز رنگ به دست آمده چندین بار با آب و اتانول شستشو و سپس به مدت 5 h در آون خشک گردید. سپس رسوب حاصل به مدت 2 h در دمای 300°C کلسینه گردید و پودر اکسید نیکل به دست آمد. همچنین برای بررسی اثر دمای کلسینه سازی بر روی خواص ساختاری اکسید نیکل در سنتز دیگری رسوب سبز رنگ به دست آمده در دمای 400°C کلسینه گردید. نمونه های کلسینه شده در دماهای 300°C و 400°C به ترتیب T_{300} و T_{400} نام گذاری شدند.

۴-۵-۲ خواص ساختاری

الگوی پراش پرتو ایکس مربوط به نمونه های T_{300} و T_{400} در شکل (۴-۲۱) نشان داده شده است. نتایج به دست آمده از این الگوی پراش حاکی از آن است که اگرچه نمونه T_{300} دارای ساختار آمورف است لکن نمونه T_{400} دارای ساختار بس بلوری بوده و در فاز ششگوشی (هگزاگونال) با ثابت های شبکه $a=b=2/955$ و $c=7/227 \text{ \AA}$ با سه قله با شدت های قابل مقایسه با یکدیگر در راستای صفحات بلوری (101) ، (012) و (110) رشد یافته است. قله ای مبنی بر حضور ناخالصی در الگوی XRD نمونه ها مشاهده نمی شود. این نمونه همچنین دارای قله ضعیف دیگری در راستای (113) واقع در زاویه $75/1^\circ$ می باشد. برای بررسی دقیق تر خواص ساختاری از مقدار وابسته به اندازه بلورک ها (D)، چگالی در رفتگی ها (δ) و کرنش های بلوری (ϵ) وابسته به زاویه پراش صفحه ترجیحی (012) استفاده کرده ایم. نتایج به دست آمده در جدول (۴-۸) گزارش شده است. این نتایج نشانگر آن است که با بالا رفتن دمای کلسینه، بلورینگی نمونه رشد داده شده رو به بهبود گذارده است. اندازه بلورک متوسط نمونه T_{400} بر اساس داده های حاصل از پراش پرتوی ایکس و مطابق معادله ی شرر 4 nm محاسبه شد. از دلایل اندازه کوچک ذرات می توان به استفاده از سورفکتانت در طی سنتز اشاره کرد.



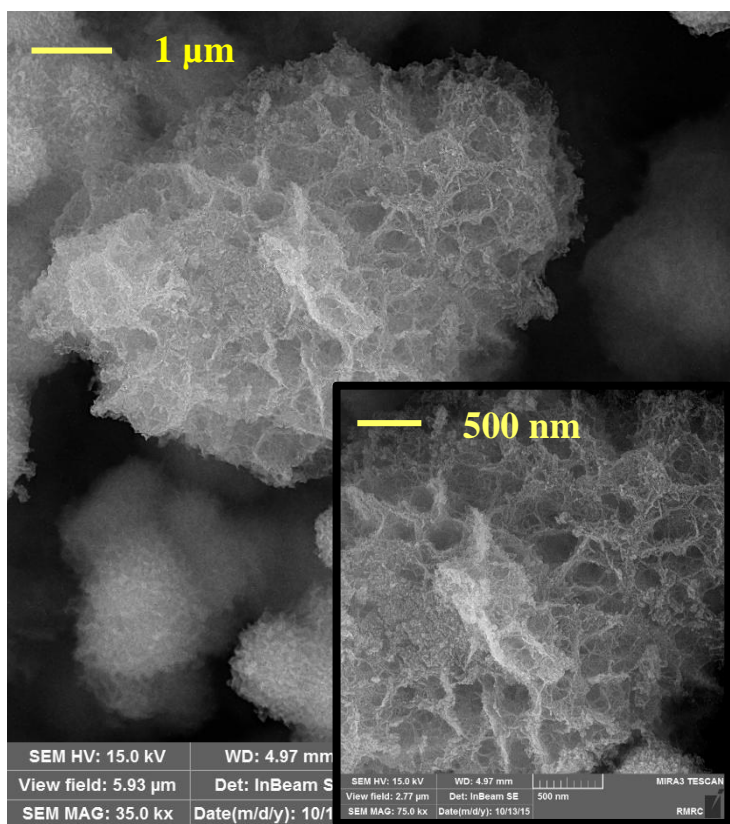
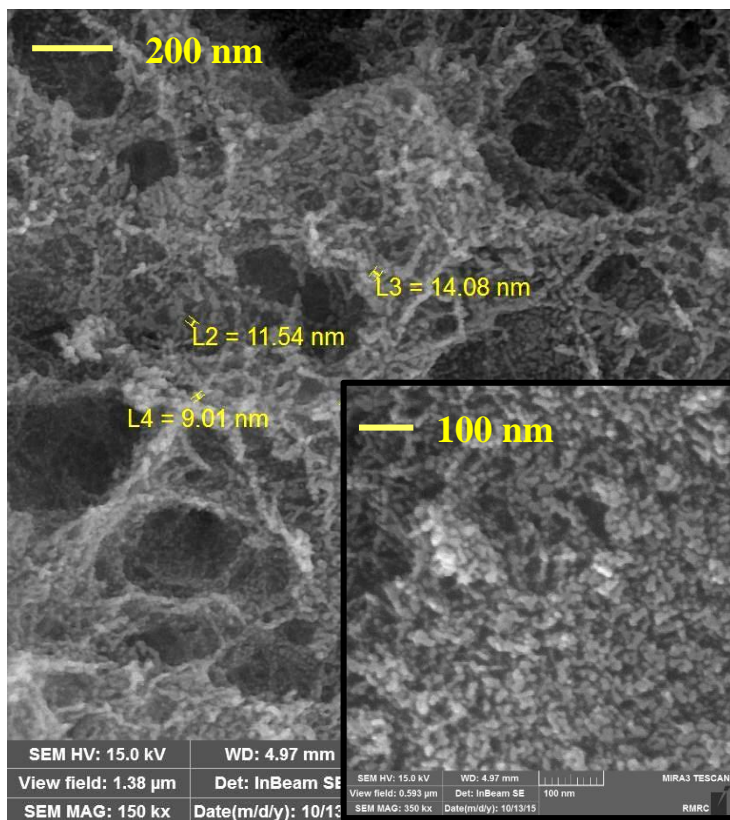
شکل ۴-۲۱: الگوی XRD نمونه‌های T۳۰۰ و T۴۰۰

جدول ۴-۸: نتایج وابسته به تحلیل داده‌های XRD

صفحه بلوری	β (rad)	D (nm)	δ ($\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$)	d (nm)	ϵ ($\times 10^{-3}$)
(۰۱۲)	۰/۰۳۸۸	۳/۸۶	۶/۷	۰/۲۲	۸/۹۳

۳-۵-۴ مورفولوژی سطح

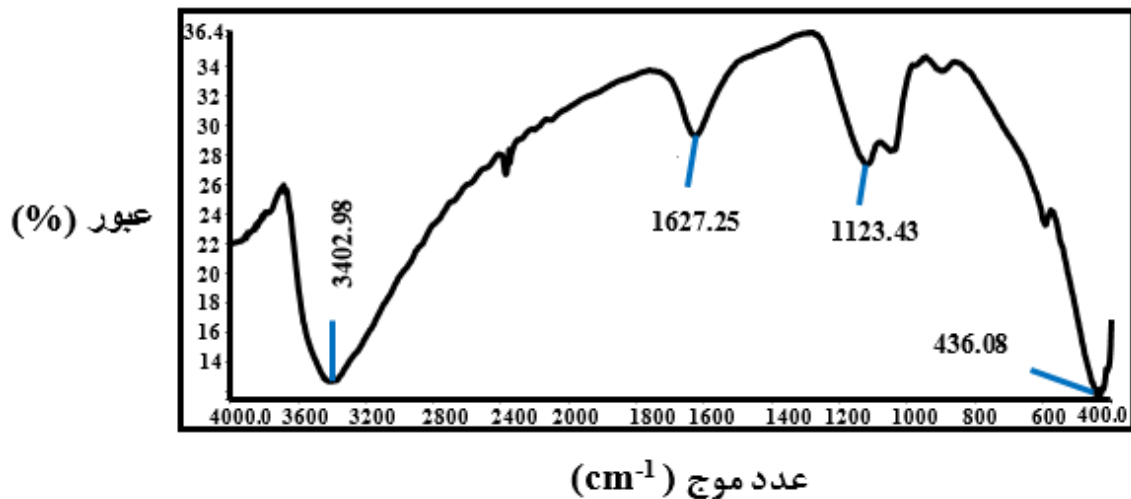
شکل (۴-۲۲) تصاویر FESEM گرفته شده از سطح نمونه را نشان می‌دهد. مشخص است که نمونه تخلخل زیاد و نسبت سطح به حجم بالایی دارد. در این شکل نانو ساختارها به شکل اسفنجی و شبکه مانند با قطری در حدود ۹ تا ۱۴ nm می‌باشند. نانو ذرات اکسید نیکل به دلیل اندازه کوچک ذرات، کاربردهای زیادی در حسگری و الکتروکرومیک دارند.



شکل ۴-۲۲: تصاویر FESEM از سطح نمونه اکسید نیکل

۴-۵-۴ بررسی طیف FTIR

طیف FTIR مربوط به نانو ذرات اکسید نیکل در شکل (۴-۲۳) نشان داده شده است. نوار پهن مشاهده شده در ناحیه 3402.25 cm^{-1} و نوار جذبی در ناحیه 1627.25 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی و خمشی پیوند O-H موجود بر سطح نانو ذرات اکسید نیکل می‌باشد. نوار جذبی در ناحیه 1123.43 cm^{-1} مربوط به حضور آنیون کربنات، نوار جذبی قوی در 436.08 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی Ni-O می‌باشد.

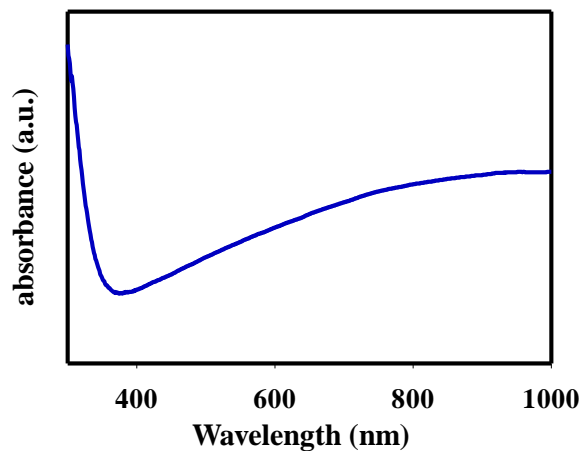


شکل ۴-۲۳: طیف FTIR اکسید نیکل

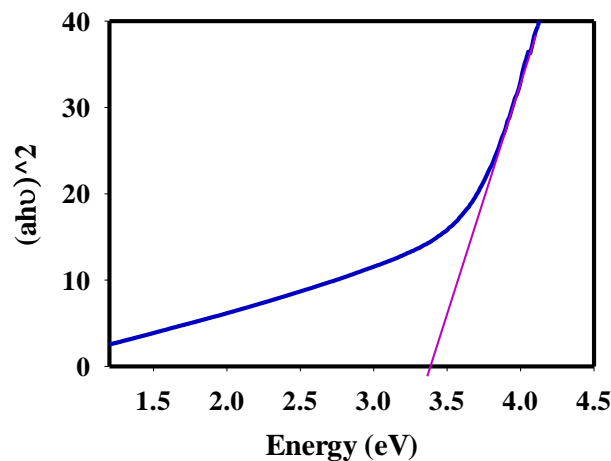
۴-۵-۵ بررسی خواص اپتیکی

شکل (۴-۲۴) طیف جذب نانو ذرات اکسید نیکل را برحسب تابعی از طول موج نشان می‌دهد. طیف جذب نوری یکی از مهم‌ترین ابزارها برای فهم گاف نواری و ساختار بلوری است. همان طور که از شکل ملاحظه می‌شود لبه جذب به سمت طول موج‌های آبی جا به جا می‌شود. برای تعیین گاف نواری نمونه از رابطه $(\alpha h\nu)^n = B (h\nu - E_g)$ معروف به رابطه تاوک استفاده شده است. در این رابطه α همان ضریب جذب، $h\nu$ انرژی فوتون فرودی، B مقداری ثابت، و در صورتی که گاف نواری مستقیم باشد $n=2$

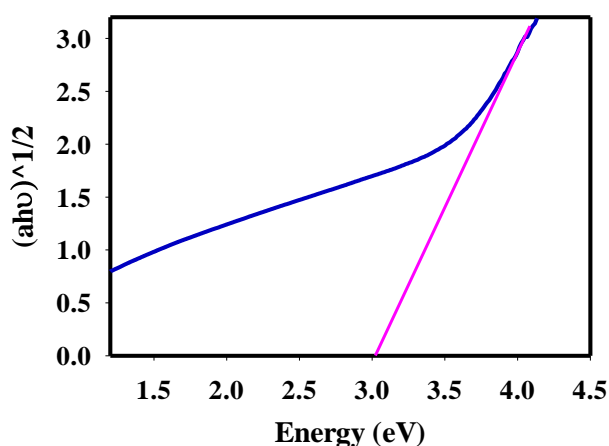
و در صورت غیر مستقیم بودن $n=1/2$ خواهد بود. بنابراین جهت تعیین گاف نواری اپتیکی نمونه با ترسیم نمودار $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) و از طریق برون‌یابی داده‌ها در گستره خطی در ناحیه انرژی بالا با محور افقی ($\alpha=0$)، می‌توان بزرگی گاف نواری مستقیم اپتیکی نمونه را تعیین نمود. شکل (۴-۲۵) و (۴-۲۶) نمودار حاصل از انجام این عملیات جهت تعیین گاف نواری اپتیکی را نشان می‌دهد. مقدار انرژی گاف نواری برای گاف مستقیم $3/3 \text{ eV}$ و برای گاف غیرمستقیم $3/05 \text{ eV}$ محاسبه شد.



شکل ۴-۲۴: طیف جذبی ذرات نانو اکسید نیکل



شکل ۴-۲۵: نمودار تغییرات $(\alpha h\nu)^2$ بر حسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) جهت تعیین گاف نواری



شکل ۴-۲۶: برحسب انرژی فوتون فرودی ($h\nu$) جهت تعیین گاف نواری

۴-۶ نانوکامپوزیت پلی آنیلین / اکسید نیکل

۴-۶-۱ سنتز نانوکامپوزیت پلی آنیلین / اکسید نیکل

در این بخش برای تهیه نانوکامپوزیت از روش اختلاط مستقیم استفاده شد. در این روش ابتدا تعلیق آبی نانوالیاف پلی آنیلین با غلظت $0/8$ درصد مطابق روش ارائه شده در بخش (۲-۳-۴) تهیه شده، سپس درصدهای مختلفی از نانوذرات اکسید نیکل (بخش ۴-۵) پراکنده شده در حلال آلی دی متیل سولفوکسید (DMSO) با کمک امواج فراصوت به محلول پلیمری اضافه گردید. به منظور همگن شدن مخلوط فوق، مجدداً نمونه تهیه شده در معرض امواج فرا صوت قرار داده شد.

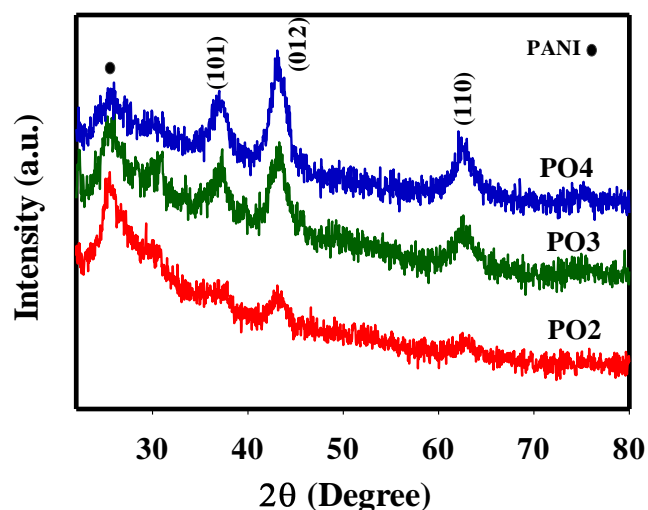
درصدهای مختلف تعلیق آبی نانوکامپوزیت پلی آنیلین / اکسید نیکل به روش روش‌نشانی چرخشی روی زیرلایه شیشه نشانده شد. تعداد لایه‌ها، ۵ لایه و سرعت 6000 rev/min و زمان هر لایه نشانانی 30 s انتخاب شد. برای تشکیل هر لایه از قطره‌ای به حجم $0/05 \text{ ml}$ از تعلیق آبی کامپوزیت استفاده گردید. در ادامه به منظور تبخیر حلال و بهبود خواص فیزیکی لایه‌ها، نمونه‌ها در شرایط یکسان در دمای اتاق به مدت سه روز قرار داده شد و خواص حسگری، ساختاری، اپتیکی و مورفولوژی آنها مورد بررسی قرار گرفت. نام‌گذاری نمونه‌ها به صورت PO1، PO2، PO3 و PO4 به ترتیب مربوط به نانوکامپوزیت‌ها بود.

کامپوزیت‌هایی با مقادیر ۵، ۱۰، ۳۰ و ۵۰٪ وزنی اکسید نیکل می‌باشد.

۴-۶-۲ خواص ساختاری

نتایج XRD (شکل ۴-۲۷) برای تمام نمونه‌ها نشان دهنده تشکیل ساختار بلوری شش گوشه است که دارای سه قله مشخصه مربوط به پراش از صفحات (۱۰۱)، (۰۱۲) و (۱۱۰) می‌باشند. مقایسه نسبی شدت قله‌ها نشان می‌دهد که در تمام نمونه‌ها پراش از صفحه (۰۱۲) نسبت به سایر جهات قوی‌تر است که می‌تواند نشانگر این واقعیت باشد که راستای (۰۱۲) راستای ترجیحی تشکیل بلور است. همچنین قله پهن به مرکزیت $2\theta = 25^\circ$ در نانو کامپوزیت پلی‌آنیلین/اکسید نیکل به پلی‌آنیلین نسبت داده می‌شود [۴۷]. طرح پراش پرتو ایکس نمونه‌ها علاوه بر قله مربوط به پلی‌آنیلین، شامل قله‌های اصلی اکسید نیکل نیز می‌باشد که حضور نانو ذرات اکسید نیکل را در پلی‌آنیلین اثبات می‌کند.

برای بررسی دقیق‌تر خواص ساختاری از مقدار وابسته به اندازه بلورک‌ها (D)، چگالی دررفتگی‌ها (δ)، کرنش‌های بلوری (ϵ) و فاصله بین صفحات (d) وابسته به زاویه پراش صفحه ترجیحی (۰۱۲) استفاده کرده‌ایم. نتایج حاصل از محاسبات در جدول (۴-۹) برای صفحه بلوری (۰۱۲) ارائه شده است. چنانچه در جدول (۴-۹) نشان داده شده است، ملاحظه می‌شود که اندازه بلورک‌ها با افزایش درصد نانوذره تا ۵۰٪ کاهش یافته است. این روند در مورد ناراستی‌های بلوری (کرنش) به صورت معکوس صورت گرفته است. این روند تغییرات با میزان پهن شدگی و نیز ارتفاع نسبی قله‌های پراش در نمونه‌ها سازگار است. چنانچه تحلیل محاسبات نشان می‌دهد در مقایسه با دیگر نمونه‌ها، نمونه PO4 از کوچک‌ترین ابعاد بلورکی و بزرگ‌ترین مقدار کرنش و نیز دررفتگی بلوری برخوردار است.



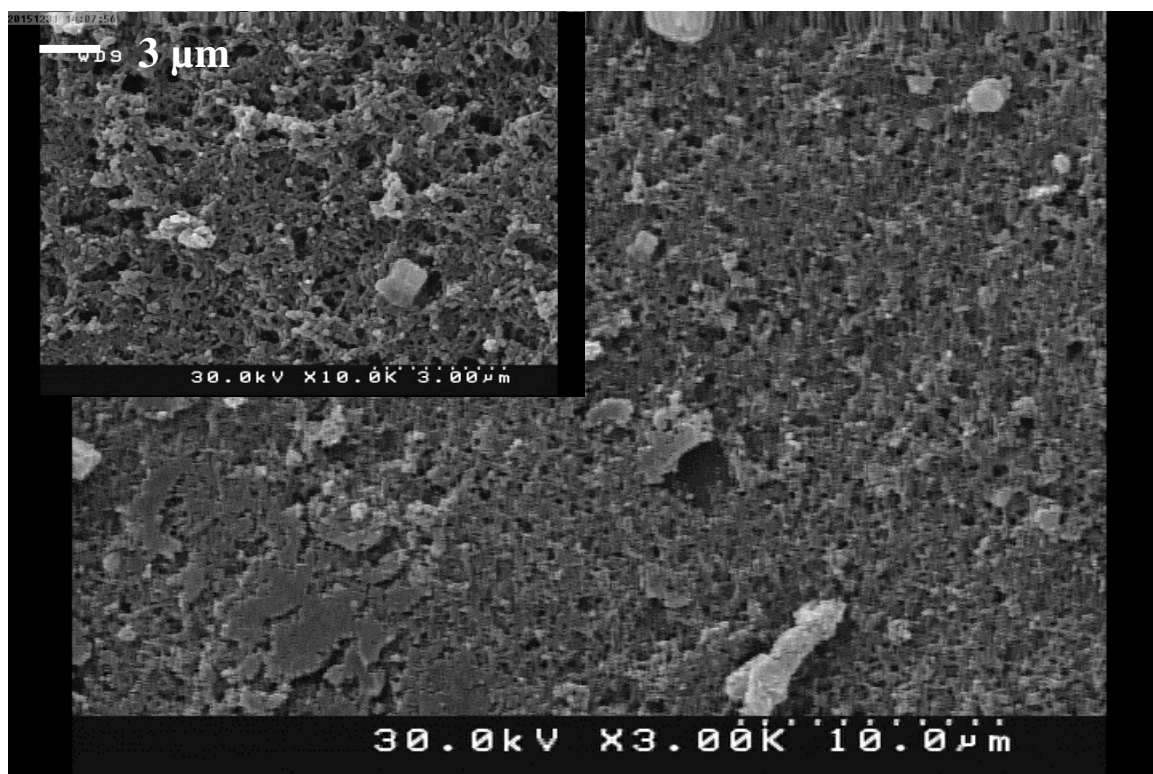
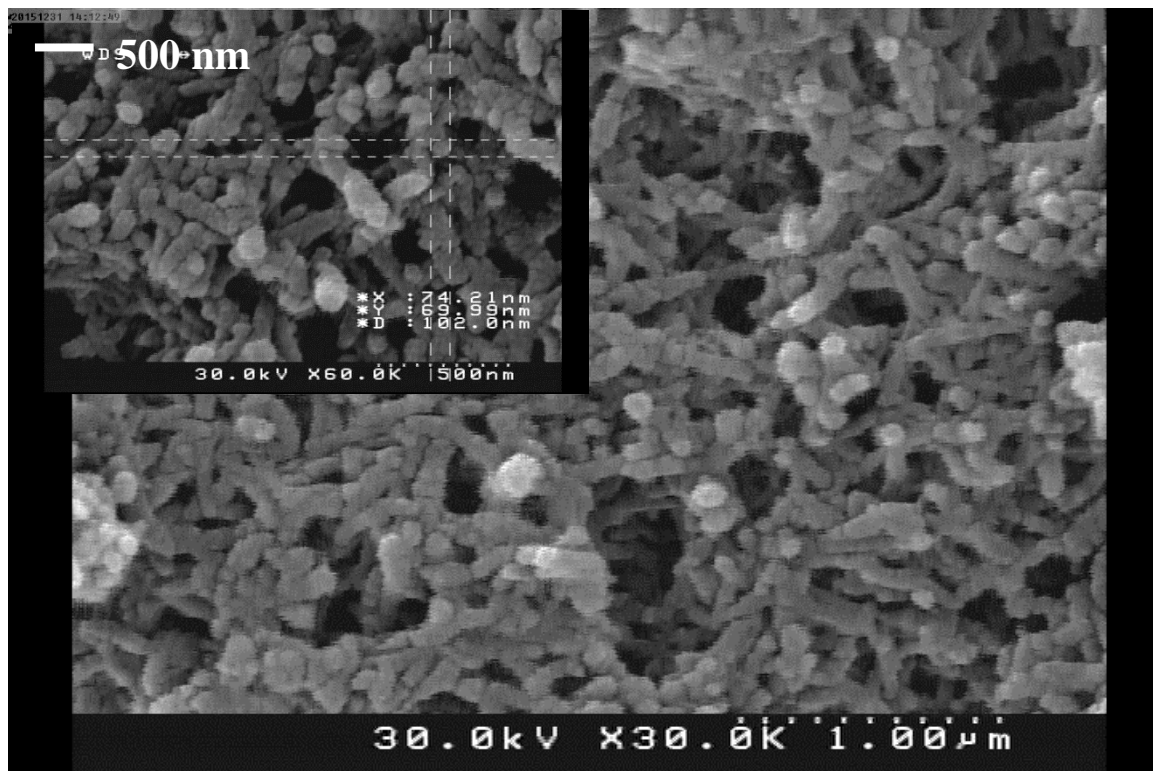
شکل ۴-۲۷: الگوی XRD مربوط به نمونه‌های PO2، PO3 و PO4

جدول ۴-۹: نتایج وابسته به تحلیل داده‌های XRD

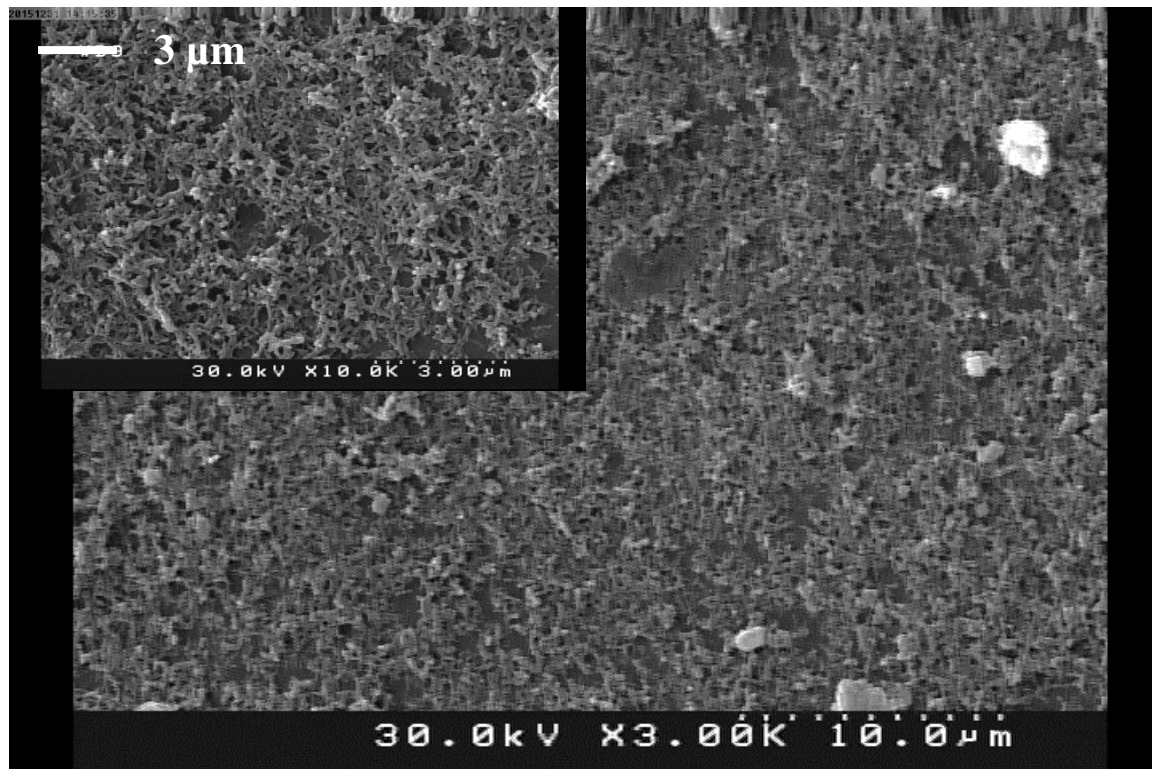
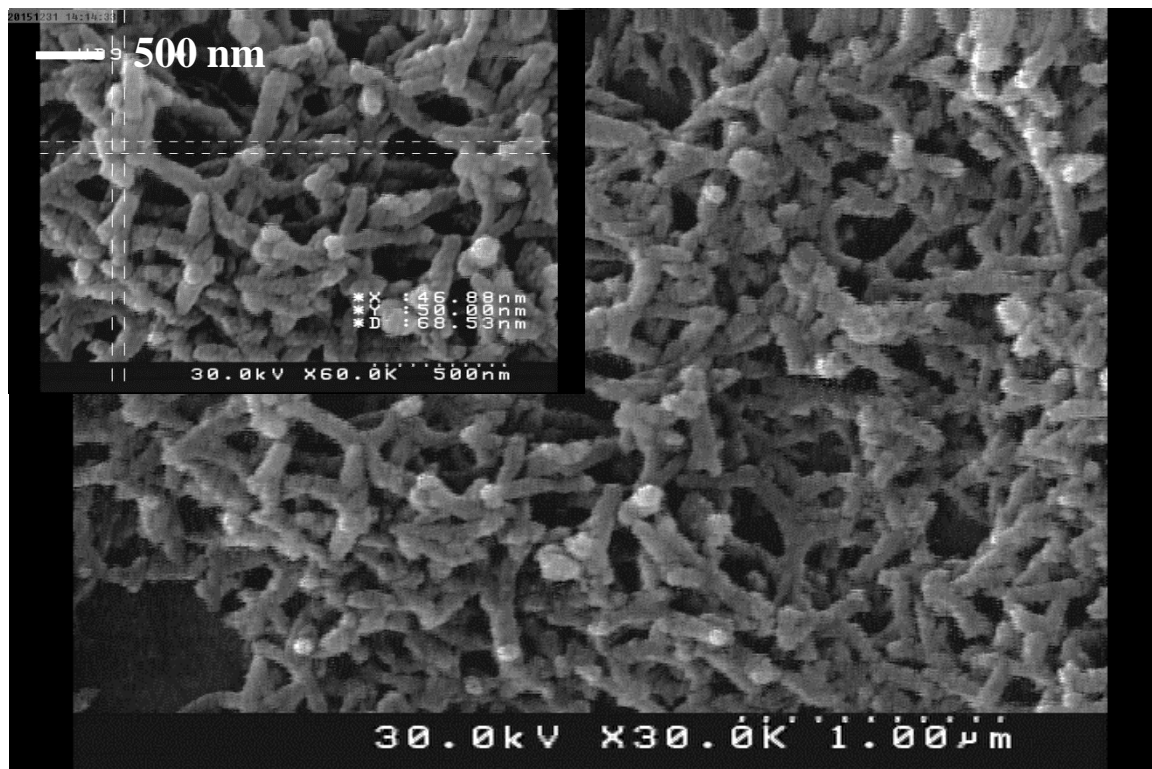
نمونه	D (nm)	$\delta (\times 10^{-2} \text{ nm}^{-2})$	d(nm)	$\epsilon (\times 10^{-3})$
PO3	۱۲/۶	۲/۶	۰/۳۴	۴/۶
PO4	۴/۶	۴/۶۷	۰/۲۱	۷/۵۴

۴-۶-۳ مورفولوژی سطح

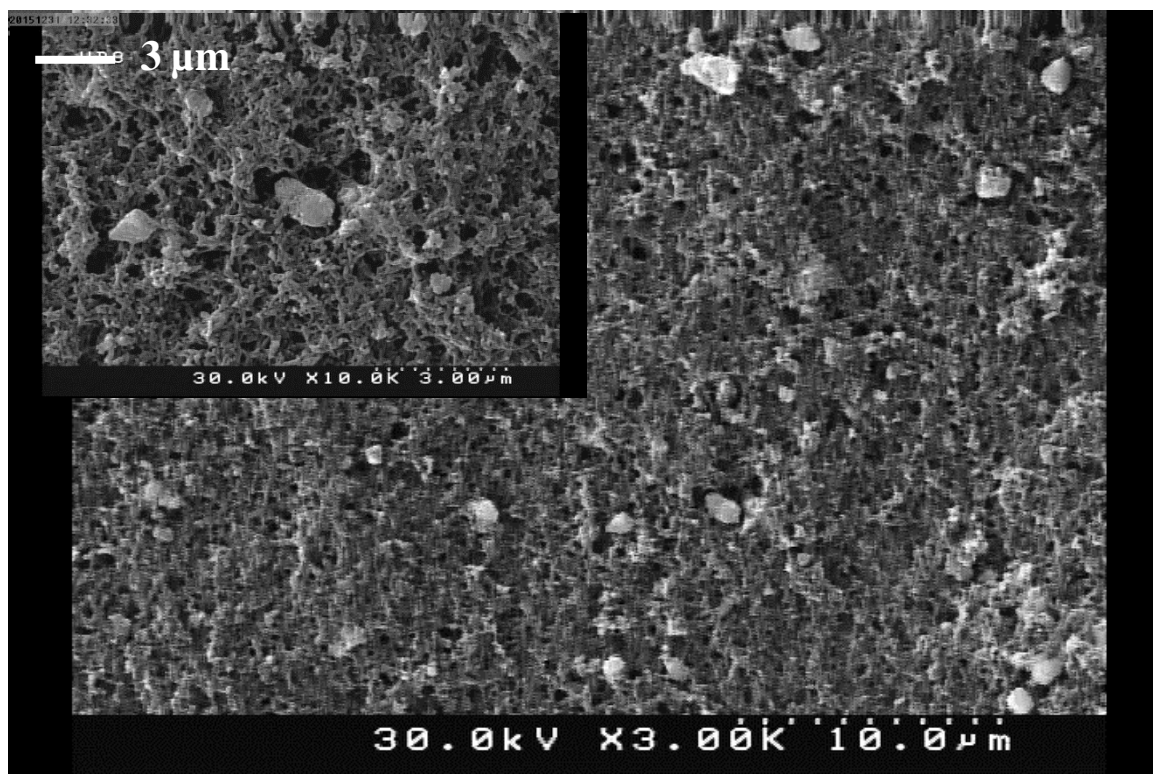
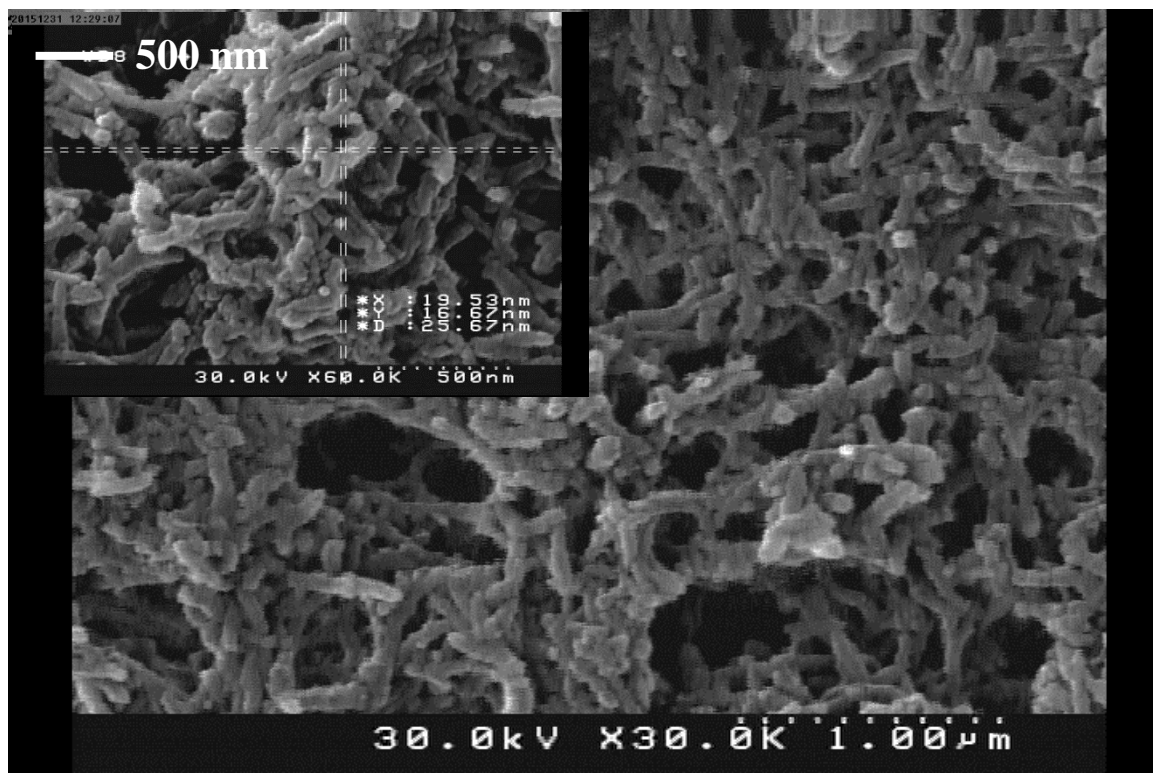
شکل‌های (۴-۲۸)، (۴-۲۹) و (۴-۳۰) به ترتیب تصاویر FESEM گرفته شده از سطح نمونه‌های PO2، PO3 و PO4 را نشان می‌دهند. بعد از لایه نشانی کامپوزیت پلی‌آنیلین/ اکسید نیکل، لایه‌ها ساختار مشبک و متخلخل خود را حفظ می‌کنند. اگرچه با افزایش درصد اکسید نیکل تغییر آشکاری در مورفولوژی سطح لایه‌ها رخ نداده است اما با توجه به تصاویر FESEM در مقیاس ۵۰۰ nm قطر نمونه‌ها از حدود ۱۰۲ nm به ۲۵ nm کاهش یافته است.



شکل ۴-۲۸: تصاویر FESEM مربوط به نمونه PO2



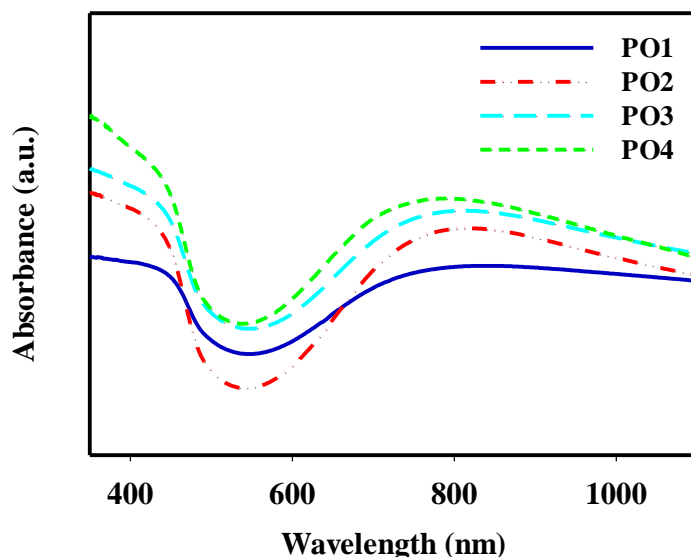
شکل ۴-۲۹: تصاویر FESEM مربوط به نمونه PO3



شکل ۴-۳: تصاویر FESEM مربوط به نمونه PO4

۴-۶-۴ بررسی خواص اپتیکی

شکل (۴-۳۱) طیف‌های جذبی نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد. در تمامی نمونه‌ها قله‌های جذبی پلی‌آنیلین مشاهده می‌شود. نمونه PO4 در مقایسه با سه نمونه دیگر در تمامی ناحیه طیفی مطالعه شده، از جذب بیشتری برخوردار بوده است که ممکن است به علت مقدار زیاد اکسید نیکل به کار برده شده در این نمونه نسبت به سایر نمونه‌ها باشد. مشاهده می‌شود که با کاهش نانو ذرات اکسید نیکل تا ۵٪ وزنی (PO1)، نوار جذبی ناشی از انتقال الکترون $\pi-\pi^*$ در حلقه بنزنی و همچنین قله پلارون‌ها به سمت طول موج‌های کوتاه‌تر جابه‌جا می‌شوند.

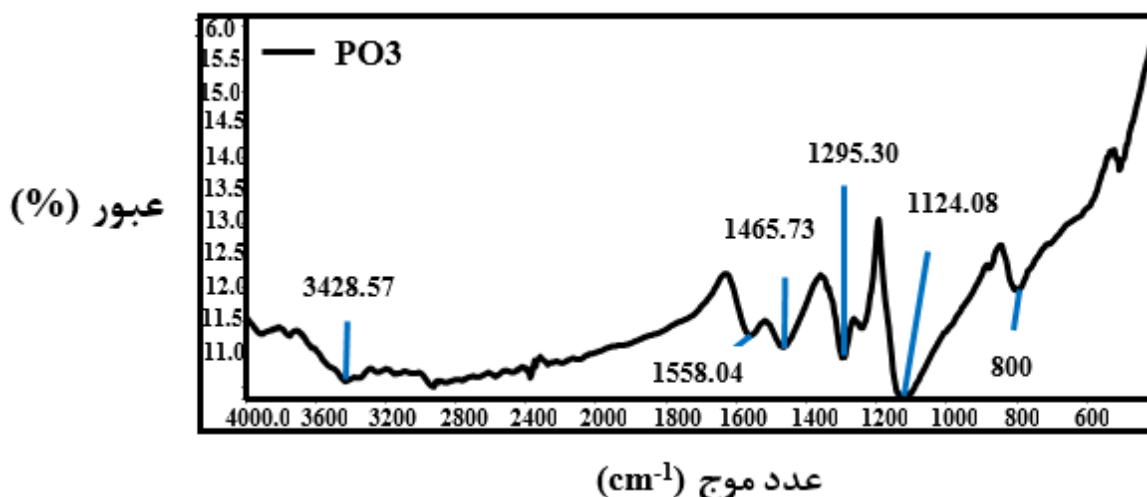
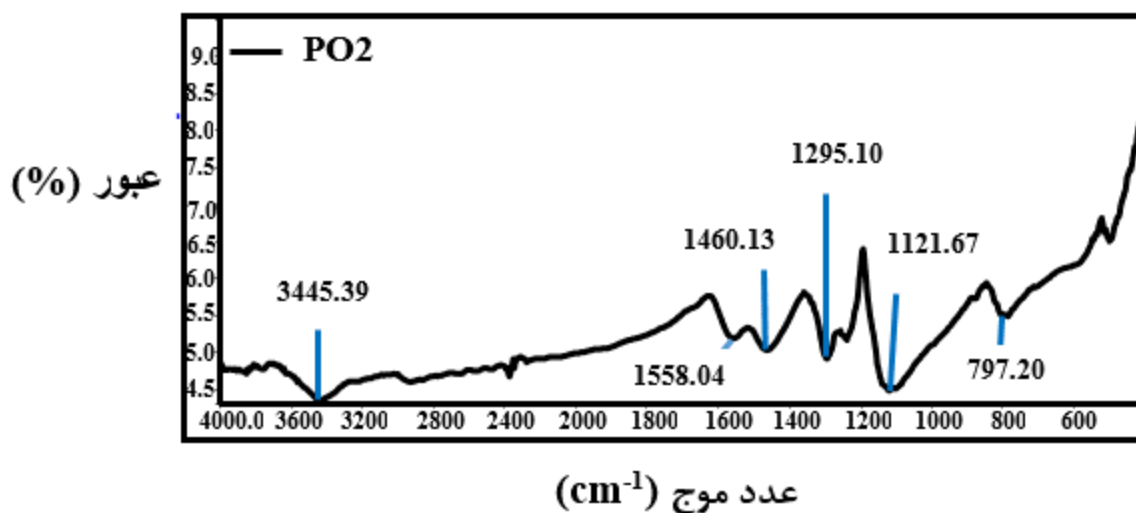


شکل ۴-۳۱: نمودار تغییرات جذب مربوط به نمونه‌های مورد بررسی

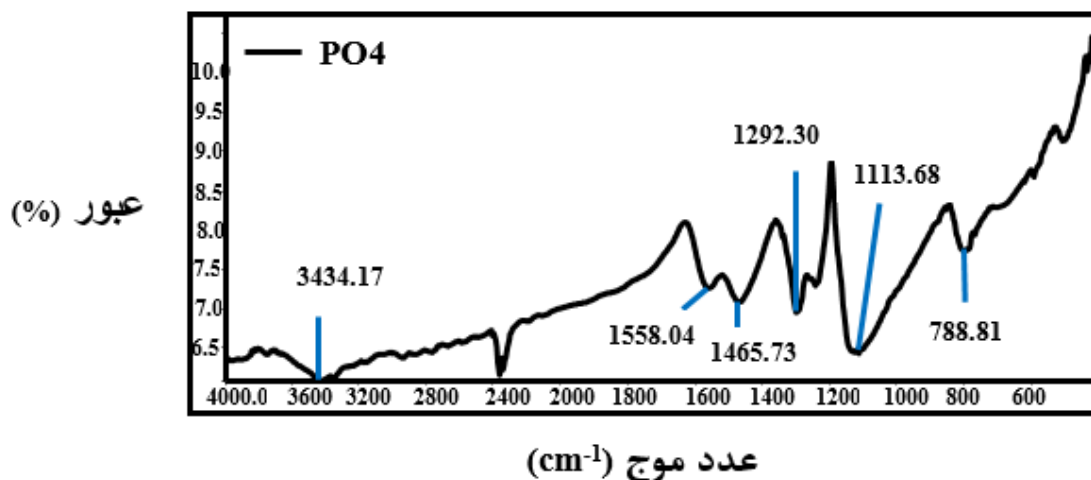
۴-۶-۵ بررسی طیف FTIR

شکل‌های (۴-۳۲) و (۴-۳۳) طیف فروسرخ نمونه‌های مورد مطالعه را نشان می‌دهد. در نانو کامپوزیت نوارهای جذبی مربوط به ارتعاشات کششی پیوند C=C برای حلقه‌های کینوئیدی و بنزنوئیدی به ترتیب در نواحی ۱۵۵۸ و $1465-1460\text{ cm}^{-1}$ ، ارتعاشات کششی پیوند C-N حلقه بنزنوئیدی در ناحیه $1295-1292\text{ cm}^{-1}$ ، حالت کششی N=Q=N در ناحیه $1124-1113\text{ cm}^{-1}$ و ارتعاشات خمشی خارج

از صفحه C-H در نواحی کمتر از 1000 cm^{-1} ظاهر می‌گردد. نوارهای جذبی طیف FTIR مربوط به نانو کامپوزیت نسبت به پلی‌آنیلین خالص (شکل ۴-۵) جابه‌جا شده است، این جابه‌جایی‌ها حاکی از برهم‌کنش‌های ایجاد شده بین پلی‌آنیلین و نانو ذرات اکسید نیکل می‌باشد. در واقع نوار پهنی که در ناحیه $3428-3445\text{ cm}^{-1}$ مشاهده می‌شود می‌تواند به دلیل تشکیل پیوند هیدروژنی بین اکسیژن نانو ذره و هیدروژن N-H روی زنجیر پلیمر باشد. [۴۸].



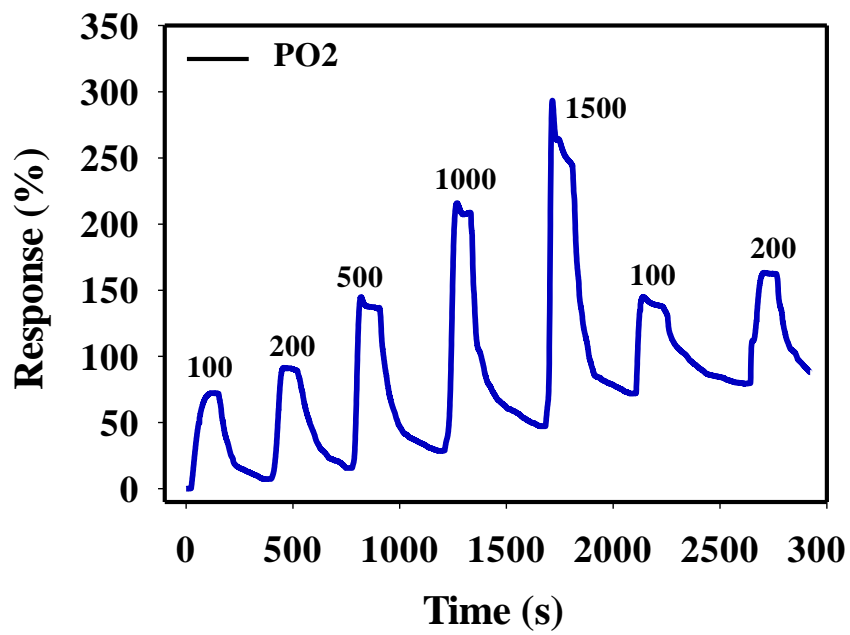
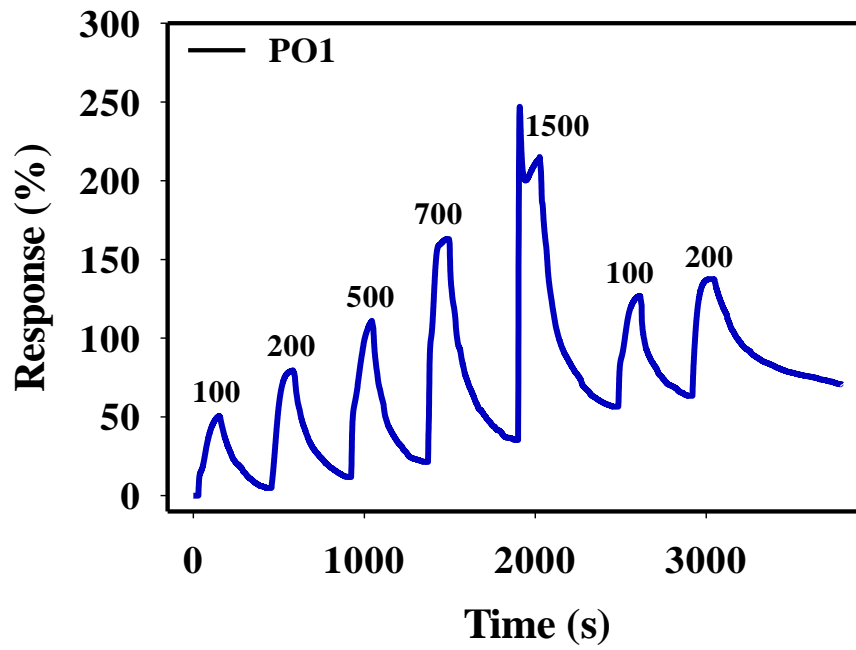
شکل ۴-۳۲: طیف‌های FTIR نمونه‌های PO2 و PO3



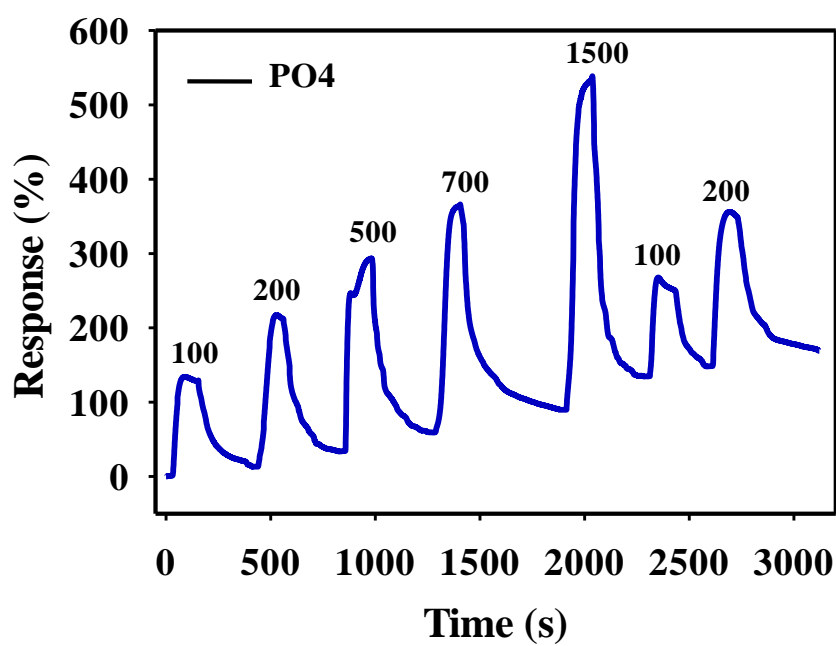
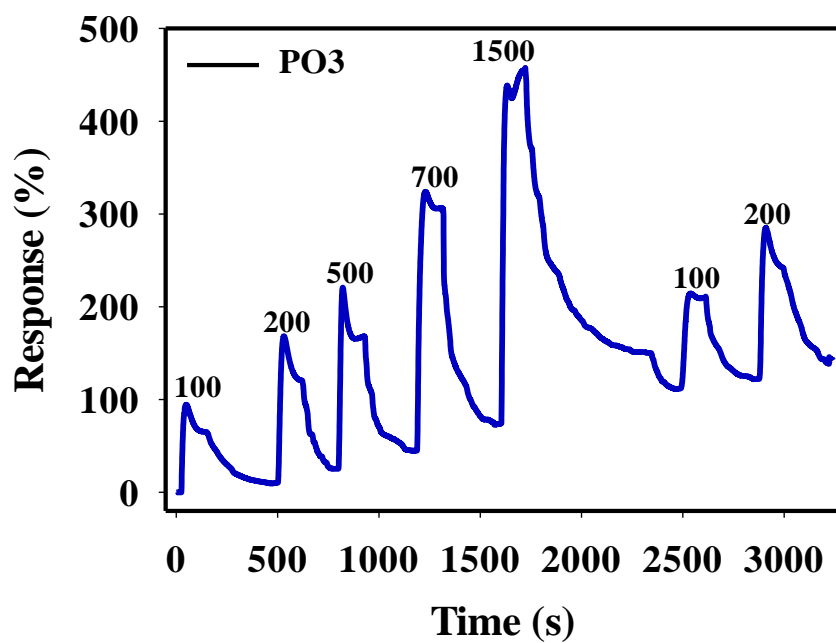
شکل ۴-۳: طیف FTIR نمونه PO4

۶-۶-۴ بررسی خواص حسگری

در این تحقیق خواص حسگری نمونه‌های PO1، PO2، PO3 و PO4 را نسبت به گاز آمونیاک مورد بررسی قرار دادیم. حساسیت این حسگرها در غلظت‌های ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۵۰۰ ppm در دمای اتاق مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل از تغییرات پاسخ بر حسب زمان نمونه‌ها در شکل‌های (۴-۳۴) و (۴-۳۵) و همچنین زمان پاسخ و زمان بازیابی نمونه‌ها در جدول‌های (۴-۱۰) تا (۴-۱۳) نشان داده شده است. برای نمونه‌های PO1، PO2، PO3 و PO4 با افزایش غلظت گاز آمونیاک حساسیت حسگر نیز افزایش می‌یابد. نمودار پاسخ بر حسب غلظت برای نمونه‌های مورد بررسی در شکل (۴-۳۶) 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 نشان دادند. حداکثر حساسیت برای غلظت ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک مربوط به نمونه PO4 به میزان ۱۳۴٪ می‌باشد.



شکل ۴-۳۴: نمودارهای پاسخ بر حسب زمان نمونه‌های PO1 و PO2 در دمای اتاق



شکل ۴-۳۵: نمودارهای پاسخ بر حسب زمان نمونه‌های PO3 و PO4 در دمای اتاق

جدول ۴-۱۰: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PO1 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک

غلظت (ppm)	۱۰۰	۲۰۰	۵۰۰	۷۰۰	۱۵۰۰	۱۰۰	۲۰۰
پاسخ (%)	۵۰	۷۴	۹۸	۱۴۱	۲۱۱	۷۰	۷۴
زمان پاسخ (ثانیه)	۹۱	۷۱	۸۹	۴۹	۱۸	۷۸	۵۱
زمان بازیابی (ثانیه)	۲۷۷	۳۱۰	۳۰۰	۳۸۰	۵۴۷	۲۸۰	۷۶۷

جدول ۴-۱۱: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PO2 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک

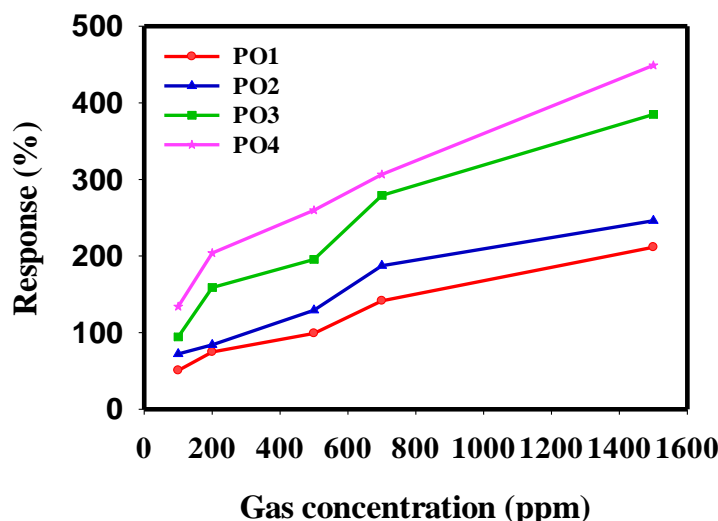
غلظت (ppm)	۱۰۰	۲۰۰	۵۰۰	۷۰۰	۱۵۰۰	۱۰۰	۲۰۰
پاسخ (%)	۷۲	۸۴	۱۲۹	۱۸۷	۲۴۶	۷۳	۸۴
زمان پاسخ (ثانیه)	۵۶	۴۹	۳۳	۴۹	۲۹	۲۳	۴۹
زمان بازیابی (ثانیه)	۲۵۰	۲۹۴	۳۶۳	۳۸۸	۳۶۴	۴۷۳	۲۱۶

جدول ۴-۱۲: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PO3 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک

غلظت (ppm)	۱۰۰	۲۰۰	۵۰۰	۷۰۰	۱۵۰۰	۱۰۰	۲۰۰
پاسخ (%)	۹۴	۱۵۸	۱۹۵	۲۷۹	۳۸۴	۱۰۳	۱۶۳
زمان پاسخ (ثانیه)	۱۴	۲۶	۱۸	۳۰	۲۹	۳۹	۲۸
زمان بازیابی (ثانیه)	۴۲۱	۲۴۰	۳۳۸	۳۴۰	۷۳۶	۳۰۸	۳۱۲

جدول ۴-۱۳: زمان پاسخ و زمان بازیابی حسگر PO4 نسبت به غلظت‌های مختلف گاز آمونیاک

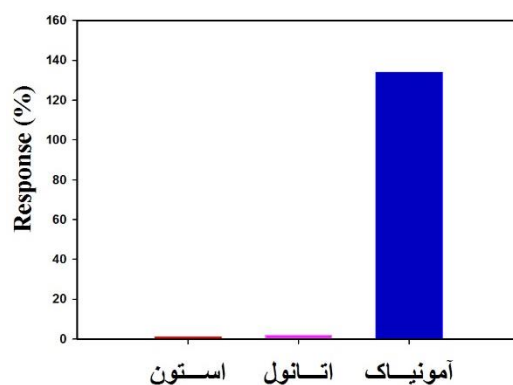
غلظت (ppm)	۱۰۰	۲۰۰	۵۰۰	۷۰۰	۱۵۰۰	۱۰۰	۲۰۰
پاسخ (%)	۱۳۴	۲۰۳	۲۵۹	۳۰۶	۴۴۹	۱۳۳	۲۰۸
زمان پاسخ (ثانیه)	۳۸	۶۶	۷۲	۷۹	۶۲	۳۲	۴۹
زمان بازیابی (ثانیه)	۳۲۱	۳۰۰	۲۷۱	۴۷۹	۲۴۵	۲۳۱	۴۳۰



شکل ۴-۳۶: پاسخ نانو کامپوزیت پلی آنیلین/اکسید نیکل با درصدهای مختلف اکسید نیکل بر حسب غلظت گاز آمونیاک در دمای اتاق

۴-۶-۷ مقایسه پاسخ حسگر PO4 نسبت به گازهای آمونیاک، اتانول و استون

شکل (۴-۳۷) پاسخ حسگر PO4 را به گازهای استون، اتانول و آمونیاک با غلظت ۱۰۰ ppm نشان می‌دهد. میزان پاسخ حسگر برای گاز استون ۰/۷٪، گاز اتانول ۱/۸٪ و گاز آمونیاک ۱۳۴٪ به دست آمد. پاسخ حسگر به استون و اتانول در مقایسه با گاز آمونیاک بسیار کمتر است، بنابراین حسگر گازی بر اساس نانو الیاف پلی آنیلین/اکسید نیکل گزینش پذیری قابل توجهی نسبت به گاز آمونیاک دارد.



شکل ۴-۳۷: پاسخ حسگر PO4 به سه گاز استون، اتانول و آمونیاک برای غلظت ۱۰۰ ppm گاز

۷-۴ جمع بندی

در این تحقیق نانو الیاف پلی آنیلین به روش پلیمری شدن شیمیایی سنتز شد. سپس لایه‌های پلی آنیلین با روش رونشانی چرخشی تهیه شدند. ترکیب پلی آنیلین با کلرید نیکل همانند روش سنتز پلی آنیلین تهیه شد، با این تفاوت که به محلول حاوی مونومر درصدهای مختلفی از کلرید نیکل اضافه گردید. خواص ساختاری نمونه‌ها با استفاده از پراش پرتو ایکس (XRD) بررسی شد. پلی آنیلین و کامپوزیت پلی آنیلین/ نیکل دارای ساختار آمورف هستند.

مطالعه تصاویر FESEM نشان داد که اضافه کردن درصدهای مختلف کلرید نیکل باعث تغییر در قطر نمونه‌ها می‌شود. بررسی خواص حسگری نمونه‌ها نسبت به گاز آمونیاک با استفاده از سامانه حسگری دست ساز انجام شد. پارامترهای مهم در حسگری مانند حساسیت، زمان پاسخ، زمان بازیابی و گزینندگی اندازه‌گیری شد. حسگری تمام نمونه‌ها در دمای اتاق صورت گرفت. حساسیت حسگر PANI را نسبت به گاز آمونیاک با غلظت ۱۰۰، ۲۰۰، ۵۰۰، ۷۰۰ و ۱۵۰۰ ppm بررسی کردیم. بیشترین پاسخ حسگر برای ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک ۳۴٪ بدست آمد. تغییرات حساسیت نسبت به غلظت‌های مختلف آمونیاک بررسی شد. بیشترین پاسخ حسگر کامپوزیت برای نمونه‌های PN1، PN2، PN3 و PN4 نسبت به ۱۰۰ ppm گاز آمونیاک به ترتیب برابر ۴۴، ۵۸، ۶۷ و ۷۴٪ بدست آمده است.

نانو ذرات اکسید نیکل به روش هیدروترمال سنتز شد و جهت بهبود خواص حسگری پلی آنیلین، درصدهای مختلفی از نانو ذرات اکسید نیکل با روش مخلوط مستقیم به تعلیق آبی پلی آنیلین اضافه گردید.

الگوی پراش پرتو ایکس نشانگر شکل‌گیری ساختار شش گوشه‌ی مربوط به صفحات بلوری (۱۰۱)، (۰۱۲) و (۱۱۰) در راستای رشد ترجیحی (۰۱۲) می‌باشد. مطالعه تصاویر FESEM نمونه‌ها نشان دهنده تشکیل نانو الیاف با قطرهای متفاوت می‌باشد. بررسی خواص حسگری نمونه‌ها نسبت به گاز آمونیاک انجام شد. بیشترین پاسخ حسگر کامپوزیت برای نمونه‌های PO1، PO2، PO3 و PO4 به

ترتیب برابر ۵۰، ۷۲، ۹۴ و ۱۳۴ بدست آمده است. بررسی خواص حسگری نمونه PO₄ نسبت به گازهای آمونیاک، استون و اتانول انجام شد. میزان پاسخ این حسگر برای ۱۰۰ ppm گاز استون ۰/۷٪، گاز اتانول ۱/۸٪ و گاز آمونیاک ۱۳۴٪ به دست آمد. بنابراین حسگر PO₄ گزینش پذیری قابل توجهی نسبت به گاز آمونیاک دارد.

مشاهدات

۱- انجام پلیمری شدن در معرض امواج فرا صوت و حل کردن پتاسیم پرسولفات در دمای ۵- تا ۰°C.

۲- تحقیق بر روی خاصیت الکتروکرومیکی کامپوزیت پلی آنیلین/ اکسید نیکل

۴- سنتز اکسید نیکل با آرایش لیتیم جهت بهبود خواص حسگری در دمای اتاق

۵- سنتز پلی آنیلین در محیط بی اثر

۶- استفاده از دیگر اکسیدهای فلزی برای بهبود خواص حسگری مثل دی اکسید تیتانیوم، اکسید قلع،

اکسید تنگستن و اکسید مولیبدن

مراجع

- [1] I. Agmon, M. Kaftory, S. Nelsen, and S. Blackstock, "Steric and conjugational electronic effects on the configuration of acylated hydrazines", *Journal of the American Chemical Society*, vol. 108, pp. 4477-4484, 1986.
- [2] C. K. Chiang, C. Fincher Jr, Y .Park, A. Heeger, H. Shirakawa, E. Louis, *et al.*, "Electrical conductivity in doped polyacetylene", *Physical Review Letters*, vol. 39, p. 1098, 1977.
- [3] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, and A. J. Heeger, "Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene,(CH)_x", *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, pp. 578-580, 1977.
- [4] M. Gerard, A. Chaubey, and B. Malhotra ", Application of conducting polymers to biosensors", *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 17, pp. 345-359, 2002.
- [5] G. G. Wallace, P. R. Teasdale, G. M. Spinks, and L. A. Kane-Maguire, "*Conductive electroactive polymers: intelligent polymer systems*", CRC press, 2008.
- [6] A. Feldblum, J. Kaufman, S. Etemad, A. Heeger, T.-C. Chung, and A. MacDiarmid, "Opto-electrochemical spectroscopy of trans-(CH)_x ", *Physical Review B*, vol. 26, p. 815, 1982.
- [7] R. Baughman, "Conducting polymer artificial muscles", *Synthetic metals*, vol. 78, pp. 339-353, 1996.
- [8] M. Wan, "*Conducting polymers with micro or nanometer structure*", Springer, 2008.
- [9] G. Alici, G. M. Spinks, J. D. Madden, Y. Wu, and G. G. Wallace, "Response characterization of electroactive polymers as mechanical sensors", *Mechatronics*, vol. 13 ,pp. 187-196, 2008.
- [10] A. A. Syed and M. K. Dinesan, "Review: polyaniline a novel polymeric material", *Talanta*, vol. 38, pp. 815-837, 1991.
- [11] A. Olad and A. Rashidzadeh, "Preparation and anticorrosive properties of PANI/Na-MMT and PANI/O-MMT nanocomposites", *Progress in Organic Coatings*, vol. 62, pp. 293-298, 2008.
- [۱۲] ز. ساجدی فرد، ح. نمازی، ا. انتظامی، "بررسی دوپه شدن پلی آنیلین با اسیدهای آلی به وسیله طیف بینی ناحیه مرئی و فرابنفش"، *مجله علوم و تکنولوژی پلیمر*، شماره ۱، دوره ۱۷، ص ۲۵-۲۹، (۱۳۸۳).
- [13] X. Lu, W. Zhang ,C. Wang, T.-C. Wen, and Y. Wei, "One-dimensional conducting polymer nanocomposites: synthesis, properties and applications", *Progress in Polymer Science*, vol. 36, pp. 671-712, 2011.

- [14] A. Parsa, "Studies on electrochemically synthesized polyaniline and its copolymers", PhD. thesis, Chemist. depart, Sains malaysia university, 2009.
- [15] G. M. Do Nascimento, "Spectroscopy of Polyaniline Nanofibers".
- [16] A. Milton, "Structural properties of polyaniline films", PhD. thesis, Durham University, 1993.
- [17] J. Stejskal, I. Sapurina, and M. Trchová, "Polyaniline nanostructures and the role of aniline oligomers in their formation", *Progress in Polymer Science*, vol. 35, pp. 1420-1481, 2010.
- [18] L. Besra and M. Liu, "A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD) ", *Progress in materials science* ,vol. 52, pp. 1-61, 2007.
- [19] S. Bhadra, D. Khastgir, N. K. Singha, and J. H. Lee, "Progress in preparation, processing and applications of polyaniline", *Progress in Polymer Science*, vol. 34, pp. 783-810, 2009.
- [20] S. Joshi, C. Lokhande, and S.-H. Han, "A room temperature liquefied petroleum gas sensor based on all-electrodeposited n-CdSe/p-polyaniline junction", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 123, pp. 240-245, 2007.
- [21] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, and R. Gao, "Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors", *Sensors*, vol. 10, pp. 2088-2106, 2010.
- [22] D. Nicolas-Debarnot and F. Poncin-Epaillard, "Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors", *Analytica Chimica Acta*, vol. 475, pp. 1-15, 2003.
- [23] A. Z. Sadek, W. Wlodarski, K. Shin, R. B. Kaner, and K. Kalantar-zadeh, "A Room Temperature Polyaniline/SnO₂ Nanofiber Composite Based Layered ZnO/64Å° YX LiNbO₃ SAW Hydrogen Gas Sensor", *Optoelectronic and Microelectronic Materials and Devices Conference*, 2006, pp. 208-211.
- [24] A. Z. Sadek, C. O. Baker, D. Powell, W. Wlodarski, R. B. Kaner, and K. Kalantar-zadeh, "Polyaniline nanofiber based surface acoustic wave gas sensors—effect of nanofiber diameter on H₂ response", *Sensors Journal*, vol. 7, pp. 213-218, 2007.
- [25] A. Sadek, A. Trinchi, W. Wlodarski, K. Kalantar-Zadeh, K. Galatsis, C. Baker, *et al.*, "A room temperature polyaniline nanofiber hydrogen gas sensor", *Sensors*, 2005, p. 4 pp.
- [26] J. Huang and R. B. Kaner, "Nanofiber formation in the chemical polymerization of aniline: a mechanistic study", *Angewandte Chemie*, vol. 116, pp. 5941-5945, 2004.
- [27] S. Virji, J. Huang, R. B. Kaner, and B. H. Weiller, "Polyaniline nanofiber gas sensors: examination of response mechanisms", *Nano letters*, vol. 4, pp. 491-496, 2004.
- [28] A. Olad, M. Barati, and H. Shirmohammadi, "Conductivity and anticorrosion performance of polyaniline/zinc composites: Investigation of zinc particle size and distribution effect", *Progress in Organic Coatings*, vol. 72, pp. 599-604, 2011.
- [29] X.-M. Liu, X.-G. Zhang, and S.-Y. Fu, "Preparation of urchinlike NiO nanostructures and their electrochemical capacitive behaviors", *Materials Research Bulletin*, vol. 41, pp. 620-627, 2006.
- [30] Y. Tan, Y. Zhang, and J. Kan" ,Synthesis and properties on polyaniline in the presence of nickel chloride", *Express Polymer Letters*, vol. 3, pp. 333-339, 2009.

- [31] J. Pouget, M. Jozefowicz, A. e. a. Epstein, X. Tang, and A. MacDiarmid, "X-ray structure of polyaniline", *Macromolecules*, vol. 24, pp. 779-789, 1991.
- [32] L. Geng, Y. Zhao, X. Huang, S. Wang, S. Zhang, and S. Wu, "Characterization and gas sensitivity study of polyaniline/SnO₂ hybrid material prepared by hydrothermal route", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 120, pp. 568-572, 2007.
- [33] H. Xia and Q. Wang, "Ultrasonic irradiation: a novel approach to prepare conductive polyaniline/nanocrystalline titanium oxide composites", *Chemistry of materials*, vol. 14, pp. 2158-2165, 2002.
- [34] Y. He, "Synthesis of polyaniline/nano-CeO₂ composite microspheres via a solid-stabilized emulsion route", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 92, pp. 134-137, 2005.
- [35] V. Talwar, O. Singh, and R. C. Singh, "ZnO assisted polyaniline nanofibers and its application as ammonia gas sensor", *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 191, pp. 276-282, 2014.
- [36] M. Köhler and W. Fritzsche, "Characterization of nanostructures", *Nanotechnology: An Introduction to Nanostructuring Techniques*, pp. 193-206, 2008.
- [37] J. Kacher, C. Landon, B. L. Adams, and D. Fullwood, "Bragg's Law diffraction simulations for electron backscatter diffraction analysis", *Ultramicroscopy*, vol. 109, pp. 1148-1156, 2009.
- [38] J. Smith, "Crystallography and phase equilibria a review: Part II—Space groups and structure ", *Journal of phase equilibria and diffusion*, vol. 25, pp. 497-506, 2004.
- [39] B. Fultz and J. M. Howe, "*Transmission electron microscopy and diffractometry of materials*:" Springer Science & Business Media, USA, 2012.
- [40] S. Dabbous, T. B. Nasrallah, J. Ouerfelli ,K. Boubaker, M. Amlouk, and S. Belgacem, "Study of structural and optical properties of sprayed WO₃ thin films using enhanced characterization techniques along with the Boubaker Polynomials Expansion Scheme (BPES) ", *Journal of Alloys and Compounds*, vol.487, pp. 286-292, 2009.
- [41] A. Sawaby, M. Selim, S. Marzouk, M. Mostafa, and A. Hosny, "Structure, optical and electrochromic properties of NiO thin films", *Physica B: Condensed Matter*, vol. 405, pp. 3412-3420, 2010.
- [42] K. Purushothaman, S. J. Antony ,and G. Muralidharan, "Optical, structural and electrochromic properties of nickel oxide films produced by sol–gel technique", *Solar Energy*, vol. 85, pp. 978-984, 2011.
- [43] S. M. Sze and K. K. Ng, "*Physics of semiconductor devices*": John Wiley & Sons, 2006.
- [44] D. A. Skoog and D. M. West, "*Principles of instrumental analysis*", vol. 158: Saunders College Philadelphia, 1980.
- [45] L. Shi, X. Wang, L. Lu, X. Yang, and X. Wu, "Preparation of TiO₂/polyaniline nanocomposite from a lyotropic liquid crystalline solution", *Synthetic Metals*, vol. 159, pp. 2525-2529, 2009.
- [46] G. Song, J. Han, and R. Guo, "Synthesis of polyaniline/NiO nanobelts by a self-assembly process", *Synthetic metals*, vol. 157, pp. 170-175, 2007.

- [47] M. Aleahmad, H. G. Taleghani, and H. Eisazadeh, "Preparation and characterization of PAn/NiO nanocomposite using various surfactants", *Synthetic Metals*, vol. 161, pp. 990-995, 2011.
- [48] A. Mostafaei and A. Zolriasatein, "Synthesis and characterization of conducting polyaniline nanocomposites containing ZnO nanorods", *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 22, pp. 273-280, 2012.

Abstract

In this research we have studied the morphological, structural, optical, and gas sensing properties of polyaniline nanofiber thin films, polyaniline/nickel ion and polyaniline/nickel oxide nanocomposites grown on glass substrates by spin coating method. Nickel oxide nanoparticles were synthesized using hydrothermal method. The samples were characterized by field effect scanning electron microscopy (FESEM), X-ray diffraction (XRD), UV-Vis spectroscopy and fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. In this research, the studied samples were prepared using aniline, nickel chloride and nickel oxide precursors. Polyaniline/nickel ion and polyaniline/nickel oxide nanocomposites were prepared using different percentages of nickel chloride and nickel oxide, respectively. The FESEM images of the samples indicates the formation of the nanofibers with different diameters. The XRD pattern reveals the amorphous nature of the polyaniline and polyaniline/nickel ion nanocomposite and hexagonal structure for nickel oxide and polyaniline/nickel oxide nanocomposites. The sensing response of the prepared samples to ammonia (NH₃), ethanol and acetone gases was investigated by resistivity measurements at room temperature. The fabricated gas sensors have been showed a very good response to NH₃ but their response to acetone and ethanol was negligible. This indicates high selectivity to NH₃ vapor compared to other two gases. Maximum sensitivities of polyaniline, polyaniline/nickel ion and polyaniline/nickel oxide to the 100 ppm ammonia gas were about 34, 74 and 134 %, respectively.

Keyword: Gas sensor, polyaniline, nanocomposite, nickel oxide



Shahrood University of Technology

Faculty of Physics

**The Effect of adding metal oxides for improving gas sensing properties
of polyaniline**

Mahboubeh Ashkouh

Supervisors:

Dr. Mohammad Bagher Rahmani

Dr. Fatemeh Masdarolomoor

Advisor:

Dr. Saeid Hessami Pilehrood

February 2016