





دانشکده شیمی

گرایش شیمی فیزیک
پایان نامه کارشناسی ارشد

بررسی خواص الکتروکاتالیستی فیلم پلی (۱-آمینو-۱۰و۹-آنتراکینون) / سدیم

دودسیل سولفات برای واکنش الکترواکسیداسیون پیروکتول

دانشجو:

ملیحه صلبی

استاد راهنما:

دکتر حسین نیکوفرد

(بهمن ۹۳)

پروردگارا

به من آرامش بده تا پذیرم آنچه را که نمی توانم تغییر دهم

دلیری ده تا تغییر دهم آنچه را که می توانم تغییر دهم

و پیش ده تا تفاوت این دو را بدانم

"تقدیم به هر آنکه دوستش دارم"

پدر و مادرم مهربانم:

دو واژه پر معنی و ستودنی در زندگیم، نور چشمانم

آن دو فرشته که از خواسته هایشان گذشتند

نحی ها را به جان خریدند و خود را سپر بلای مشکلات و ناملایات کردند

و به برادران عزیزم:

روشنی بخش زندگیم، سنگ صبورم و آرامش وجودم محمد و میثم نازنینم

پاس و ستایش میکران پروردگاریکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونان کرد و به بهمشینی رهروان علم و دانش

مقترمان نمود و خوشه‌چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت. به امید آنکه توفیق یابیم جز خدمت به خلق او نکوشیم.

مراتب پاس و قدردانی خود را خدمت استاد راهنمای این پروژه جناب آقای دکتر حسین نیکوفرد تقدیم می‌دارم.

از دوستان عزیزم که در این مدت مرایاری و همراهی نمودند نهایت سپاسگذاری را داشته و برای همه این عزیزان آرزوی سلامتی و

سعادت و توفیق روزافزون می‌نمایم.

چکیده

کتکول یک ماده بیولوژیکی است که غلظت بیش از حد مجاز آن سرطان‌زا بوده و اثرات زیان‌بار و جبران‌ناپذیری به همراه دارد. تشخیص و شناسایی کتکول در سطح الکترودهای برهنه نظیر پلاتین به دلیل اضافه ولتاژ بالا و حساسیت کم با مشکلاتی روبرو است. در این تحقیق، خواص الکتروکاتالیستی فیلم پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) (PAAQ)، تهیه‌شده در حضور ماده‌ی فعال سطحی سدیم دودسیل سولفات (SDS)، به عنوان یک ماده‌ی افزودنی، به منظور اکسیداسیون کتکول مورد مطالعه قرار گرفت. علاوه بر این پاسخ الکتروشیمیایی کتکول در سطح الکتروده اصلاح‌شده PAAQ/Pt و PAAQ/SDS/Pt مورد مقایسه قرار گرفت. نتایج نشان داد که هر دو الکتروده اصلاح‌شده دارای فعالیت کاتالیزوری برای الکترواکسیداسیون کتکول هستند که این خاصیت برای فیلم‌های پلیمری تهیه‌شده در حضور SDS افزایش یافته‌است. پتانسیل قله‌ی اکسایش کتکول در سطح الکتروده PAAQ/SDS/Pt، جابه‌جایی منفی نشان داد و افزایش جریان قله‌ی آن‌دی نیز دیده شد. شرایط تهیه‌ی الکتروده اصلاح‌شده‌ی PAAQ/SDS، برای اکسایش کتکول شامل روش تهیه، نوع الکتروده پایه، ضخامت فیلم پلیمری، گستره pH بافر، نوع بافر، سرعت روبش و غیره نشان می‌دهند فیلم پلیمری تهیه‌شده از محلول حاوی ۵ میلی مولار مونومر AAQ، ۶ مولار اسید سولفوریک در حضور ۰/۴ میلی مولار سدیم دودسیل سولفات به روش ولتامتری چرخه‌ای با سرعت روبش ۸۰ میلی‌ولت بر ثانیه در گستره‌ی پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۳+ ولت در طی ۱۲ چرخه روبش پتانسیل برای محلول کتکول با بافر فسفاتی ۵ pH دارای بیشترین اثر کاتالیستی است. تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، فیلم پلیمری PAAQ/SDS، نشان‌دهنده‌ی کاهش اندازه ذرات و افزایش یکنواختی آن‌ها در مقایسه با فیلم پلیمری PAAQ است. آزمایشات سینتیکی واکنش الکترواکسیداسیون کتکول در شرایط دمایی مختلف نشان می‌دهد که انرژی فعال‌سازی واکنش در سطح الکتروده PAAQ/SDS/Pt نسبت به الکتروده PAAQ/Pt کم‌تر است. بررسی نمودار کالیبراسیون کتکول در سطح الکتروده PAAQ/SDS/Pt.

در محدوده‌ی غلظت ۰/۰۲ تا ۷/۵۰ میلی‌مولار کتکول نشان می‌دهد که محدوده‌ی خطی بودن نمودار کالیبراسیون در گستره ۰/۱۰ تا ۶/۰ میلی‌مولار بوده که میزان خطی بودن آن ۰/۹۹ می‌باشد. مقدار حد تشخیص اکسیداسیون کتکول در گستره غلظتی موردنظر برابر $۱۰^{-۲} \times ۱/۳$ میلی‌مولار به دست آمد.

کلمات کلیدی: پلی(۱-آمینو-۹-و۱۰-آنتراکینون)، الکتروود اصلاح‌شده، سدیم دودسیل سولفات، کتکول، الکتروکاتالیست، بافر فسفات.

مقاله های مستخرج از پایان نامه

- 1) Investigation of electrocatalytic properties of Poly (1-amino-9,10-anthraquinone)/sodium dodecyl sulfate films for electrooxidation of catechol.
- 2) Using PAAQ/SDS/Pt modified electrode for determination of hydroquinone.

هفدهمین کنفرانس شیمی فیزیک ایران دانشگاه خواجه نصیر طوسی (آبان ۹۳)

فهرست مطالب

عنوان.....صفحه

فصل اول: مقدمه و تئوری

- ۱-۱- پلیمرهای رسانا.....۲
- ۲-۱- روش‌های تهیه پلیمرهای رسانا.....۳
- ۳-۱- تقویت پلیمرهای رسانا.....۴
- ۴-۱- مکانیسم هدایت الکتریکی.....۶
- ۵-۱- برخی از کاربردهای پلیمرهای رسانا.....۸
- ۱-۵-۱- نانوسایل الکترونی.....۹
- ۲-۵-۱- حسگرها.....۹
- ۳-۵-۱- ذخیره سازی انرژی.....۱۰
- ۴-۵-۱- الکترودهای اصلاح شده و لایه نشانی شده با پلیمرهای رسانا.....۱۰
- ۶-۱- آنتراکینون.....۱۱
- ۷-۱- مواد فعال سطحی.....۱۵
- ۸-۱- کتکول.....۱۹
- ۹-۱- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی.....۲۱
- ۱۰-۱- بررسی فرایند الکتروکاتالیز در سطح الکترودهای اصلاح شده با پلیمرهای هادی.....۲۲

فصل دوم: بخش تجربی

- ۲-۱- مشخصات مواد مورد استفاده..... ۲۵
- ۲-۲- مشخصات دستگاهها و تجهیزات مورد استفاده..... ۲۶
- ۲-۳- روش انجام آزمایش..... ۲۷
- ۲-۴- اندازه‌گیری سطح موثر الکتروود کار..... ۲۸
- ۲-۵- روش الکتروشیمیایی به کاررفته شده..... ۳۰
- ۲-۵-۱- تهیه فیلم‌های پلیمری به روش ولتامتری چرخه‌ای..... ۲۹
- ۲-۵-۲- تهیه فیلم‌های پلیمری به روش پتانسیل ثابت..... ۳۰
- ۲-۵-۳- استفاده از الکتروود اصلاح شده برای واکنش اکسیداسیون کتکول..... ۳۱

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

- ۳-۱- الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون..... ۳۴
- ۳-۲- الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون در حضور SDS..... ۳۶
- ۳-۲-۱- اکسیداسیون الکتروشیمیایی کتکول در سطح فیلم‌های پلیمری..... ۴۱
- ۳-۳- تاثیر جنس پایه الکتروود اصلاح شده..... ۴۶
- ۳-۴- تاثیر تعداد چرخه روبش یا ضخامت فیلم پلیمری..... ۴۷
- ۳-۵- تاثیر pH..... ۴۸

- ۵۴.....۳-۶- تاثیر نوع بافر.....
- ۵۵.....۳-۷- تاثیر حجم بافر.....
- ۵۶.....۳-۸- تاثیر غلظت الکترولیت.....
- ۵۷.....۳-۹- تاثیر غلظت مونومر.....
- ۵۹.....۳-۱۰- تاثیر غلظت SDS.....
- ۶۳.....۳-۱۱- تاثیر سرعت روبش پتانسیل.....
- ۶۵.....۳-۱۲- تاثیر دما در الکترواکسیداسیون کتکول.....
- ۶۸.....۳-۱۳- تعیین غلظت کتکول با استفاده از الکتروود اصلاح شده PAAQ/SDS/Pt.....
- ۷۰.....۳-۱۴- SEM فیلم‌های پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون).....
- ۷۴.....۳-۱۵- بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی الکتروود اصلاح شده برای هیدروکینون.....
- ۷۵.....۳-۱۷- نتیجه‌گیری.....
- ۷۷.....۳-۱۸- آینده‌نگری.....
- ۷۹.....۳-۱۹- منابع.....

فهرست شکل‌ها

- شکل (۱-۱): ساختار برخی از پلیمرهای رسانا..... ۳
- شکل (۲-۱): تقویت شدن پلی آنیلین..... ۶
- شکل (۳-۱): ساختار پلارون و بای پلارون در پلیمر رسانای پلی پیریدین..... ۸
- شکل (۴-۱): سطح انرژی پلارون، دimer و بای پلارون..... ۸
- شکل (۵-۱): تصویری از آنزیم تثبیت کننده بر سطح الکتروود اصلاح شده پلیمری..... ۱۰
- شکل (۶-۱): ساختار ۹ و ۱۰-آنتراکینون..... ۱۲
- شکل (۷-۱): ساختارهای محتمل برای دimer شدن AAQ (a: جفت شدن C-C (b) C-N (c) N-N..... ۱۳
- شکل (۸-۱): ساختارهای محتمل برای پروتون زدایی AAQ (الف) CH^+ در موقعیت ۴ (ب) NH^+ در موقعیت ۱..... ۱۴
- شکل (۹-۱): ساختار یک مایسل SDS..... ۱۶
- شکل (۱۰-۱): طبقه بندی مواد فعال سطحی..... ۱۸
- شکل (۱۱-۱): ساختار ایزومرهای دی هیدروکسیل بنزن..... ۱۹
- شکل (۱۲-۱): مراحل سنتز کتکول..... ۲۰
- شکل (۱۳-۱): واکنش اکسیداسیون-احیای کتکول..... ۲۱
- شکل (۱-۲): ولتاموگرام چرخه‌ای $K_3Fe(CN)_6$ با غلظت ۴ میلی مولار در محلول ۱ مولار از KNO_3 در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۷- تا ۰/۵ ولت بر روی الکتروود Pt..... ۲۹
- شکل (۱-۳): ولتاموگرام چرخه‌ای رشد PAAQ در محلول ۴ میلی مولار AAQ و ۶ مولار H_2SO_4 با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت در ثانیه، در سطح الکتروود پلاتین برای ۱۵ چرخه..... ۳۵

شکل (۲-۳) ولتاموگرام زمینه‌ی الکتروُد پلاتین در محلول الکترولیت ۶ مولار H_2SO_4 ، با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه.....۳۶

شکل (۳-۳) نمودار حاصل از ولتاموگرام زمینه‌ای فیلم پلیمری PAAQ/Pt، در محلول فاقد مونومر اسید سولفوریک ۶ مولار با سرعت روبش مختلف.....۳۷

شکل (۴-۳): ولتاموگرام چرخه‌ای رشد PAAQ در محلول ۴ میلی مولار AAQ و ۶ مولار H_2SO_4 و ۰/۴ میلی مولار SDS با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در سطح الکتروُد پلاتین برای ۱۵ چرخه.....۳۸

شکل (۵-۳): مقایسه‌ی ولتاموگرام‌های فیلم‌های پلیمری تهیه شده (a) در حضور SDS (b) در غیاب SDS.....۴۰

شکل (۶-۳): نمودار جریان قله آندی بر حسب سرعت روبش فیلم‌های پلیمری تهیه شده در محلول شامل ۴ میلی مولار AAQ، ۰/۴ میلی مولار SDS و ۶ مولار H_2SO_4 به روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول الکترولیت فاقد مونومر.....۴۱

شکل (۷-۳): ولتاموگرام الکترواکسیداسیون ۲ میلی مولار کتکول در محلول فسفات‌ی با $pH=3$ در سطح الکترودهای Pt , AAQ/Pt , AAQ/SDS/Pt محدوده پتانسیل ۰/۳- تا ۱/۰+ با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه.....۴۳

شکل (۸-۳): فرایند کاتالیست واکنش اکسایش کتکول در سطح الکتروُد پلیمری PAAQ/Pt.....۴۵

شکل (۹-۳): ولتاموگرام چرخه‌ای ۲ میلی مولار کتکول در محلول بافر فسفات‌ی ($pH=4/8$) بر روی الکترودهای Pt, GC, Au اصلاح شده با PAAQ/SDS در محدوده پتانسیل ۰/۱- تا ۸/۰ ولت با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه.....۴۶

شکل (۱۰-۳): نمودار ولتاموگرام ۲ میلی مولار کتکول در بافر فسفات‌ی $pH=5$ با

الکتروود AAQ/SDS/Pt، با تعداد چرخه‌های ۹-۱۵، با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۴۸

شکل (۱۱-۳): ولتاموگرام زمینه‌ای الکتروود اصلاح شده AAQ/SDS/Pt در محلول‌های بافر فسفاتی گستره بافر ۳ تا ۹ pH، با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۴۹

شکل (۱۲-۳): ولتاموگرام چرخه‌ای ۲ میلی مولار کتکول در محلول‌های بافر فسفاتی در گستره pH از ۳ تا ۹ به ترتیب از a تا g می‌باشد..... ۵۰

شکل (۱۳-۳): نمودار Δipa بر حسب pH ولتاموگرام چرخه‌ای ۲ میلی مولار کتکول در بافر فسفاتی pH از ۳ تا ۹ در الکتروود اصلاح شده AAQ/SDS/Pt با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۵۱

شکل (۱۴-۳): فعالیت الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده PAAQ/SDS/Pt و Pt در حضور ۲ میلی مولار کتکول و الکتروود PAAQ/SDS/Pt در غیاب کتکول..... ۵۲

شکل (۱۵-۳): نمودار وابستگی pH به پتانسیل قله‌ی آندی اکسایش کتکول برای محلول ۲ میلی مولار کتکول..... ۵۳

شکل (۱۶-۲): مقایسه شدت الکترواکسیداسیون کتکول بافرهای استاتی، سیتراتی و فسفاتی با pH=۵..... ۵۳

شکل (۱۷-۳): منحنی تاثیر حجم بافر در واکنش اکسیداسیون کتکول در حجم‌های ۷/۰-۲/۰ میلی لیتر با فر فسفاتی با pH=۵..... ۵۳

شکل (۱۸-۳): نمودار تغییرات غلظت در گستره ۴ تا ۸ میلی لیتر از محلول الکتروولیت H_2SO_4 بر جریان پیک آندی اکسایش محلول ۲ میلی مولار کتکول در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۱- تا ۰/۸ ولت، با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۵۸

شکل (۱۹-۳): نمودار جریان بر حسب غلظت‌های متفاوت AAQ جهت تهیه الکتروود اصلاح شده

PAAQ/SDS/Pt در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۱- تا ۰/۸ ولت با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه.....۵۸

شکل (۳-۲۰) کروئوآمپروگرام تهیه فیلم پلیمری از ۵ میلی مولار ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون بار عبوری ۵۰۰ میکرو کولن در ۲۰s در پتانسیل‌های ثابت ۰/۸۵ تا ۱/۰ ولت در سطح الکترو پلاتین۶۰

شکل (۲-۲۱): نمودار بار عبوری بر حسب غلظت‌های متفاوت SDS فیلم پلیمری تهیه شده با روش پتانسیل ثابت، در زمان ۲۰ ثانیه و در پتانسیل ثابت ۱/۰ ولت.....۶۱

شکل (۳-۲۲): نمودار جریان قله اکسایش کتکول بر حسب غلظت‌های متفاوت SDS در طی تهیه الکترو فیلم پلیمری PAAQ/SDS با روش ولتامتری چرخه‌ای در محدوده ۰/۱- تا ۸/۰ ولت با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت در ثانیه.....۶۲

شکل (۳-۲۳): ولتاگرام چرخه‌ای اکسیداسیون ۲ میلی مولار کتکول در بافر فسفاتی با pH= ۵ در سرعت روبش ۲۰، ۸۰، ۵۰، ۱۰۰، ۱۵۰، ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه۶۳

شکل (۲-۲۴): تغییرات I_{pa} کتکول با ولتامتری چرخه‌ای در برابر سرعت روبش‌های مختلف در سطح PAAQ/SDS/Pt.....۶۴

شکل (۳-۲۵): نمودار تاثیر دما، بر تغییرات جریان اکسیداسیون ۲ میلی مولار کتکول در بافر pH= ۵ در محدوده دمایی بین ۳۲۸ تا ۲۷۸ k، الکترو پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) (a) در حضور SDS، (b) در غیاب SDS.....۶۶

شکل (۳-۲۶): نمودار لگاریتمی جریان قله اکسیداسیون ۲ میلی مولار کتکول بر حسب $1/T$ ، با الکترو پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) (a) در حضور SDS، (b) عدم حضور SDS.....۶۷

شکل (۳-۲۷): منحنی کالیبراسیون کتکول در گستره‌ی غلظتی ۰/۰۲ تا ۷/۷۵ میلی

- مولار.....۶۹
- شکل (۳-۲۸): تصاویر SEM، تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در عدم حضور SDS، با بزرگنمایی‌های متفاوت (a) ۲ میکرومتر (b) ۵ میکرومتر..... ۷۱
- شکل (۳-۲۹): تصاویر SEM، تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در حضور SDS، با بزرگنمایی‌های متفاوت (a) ۲ میکرومتر (b) ۵ میکرومتر..... ۷۲
- شکل (۳-۳۰): تصاویر SEM، فیلم‌های پلیمری PAAQ تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای با شرایط بهینه در حضور SDS، با بزرگنمایی ۱ میکرومتر در (a) عدم حضور و (b) حضور SDS..... ۷۳
- شکل (۳-۳۱): ولتاموگرام چرخه‌ای اکسیداسیون، ۲ میلی مولار هیدروکینون در محلول بافر فسفاتی pH= ۵ در سطح الکترودهای Pt، AAQ/Pt و AAQ/SDS/Pt تهیه شده با ۱۲ چرخه با سرعت ۸۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۷۴
- شکل (۳-۳۲): نمودار کالیبراسیون هیدروکینون در گستره‌ی غلظتی ۰/۰۵ تا ۸/۰ میلی مولار، در بافر فسفات با pH= ۵، با سرعت روبش پتانسیل ۸۰ میلی ولت بر ثانیه..... ۷۶

فهرست جدول‌ها

جدول (۱-۲): مشخصات مواد مورد استفاده..... ۲۵

جدول (۲-۲): مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده در آزمایشگاه..... ۲۶

جدول (۳-۲): نتایج آزمایش مربوط به فری‌سیانیدپتاسیم در سرعت‌های روبش مختلف در سطح

الکتروده‌های مختلف..... ۲۹

جدول (۱-۲): اطلاعات مربوط به منحنی کالیبراسیون واکنش الکترو اکسایش کتکول در ناحیه‌ی

غلظتی ۰/۰۲ تا ۷/۵ میلی مولار در سطح الکتروده PAAQ/SDS/Pt..... ۶۶

جدول (۲-۳): نتایج مربوط به منحنی کالیبراسیون واکنش الکترواکسایش هیدروکینون در ناحیه‌ی

غلظتی ۰/۰۵ تا ۸/۰۰ میلی مولار در سطح الکتروده PAAQ/SDS/Pt..... ۷۲

فصل اول

مقدمه و تئوری

۱-۱- پلیمرهای رسانا^۱

پلیمرها در اغلب موارد رسانای جریان الکتریکی نبوده و عایق بودن علت اصلی کاربرد فراوان آنها می‌باشد. در صورتی که پلیمرهای رسانا از دسته پلیمرهای نیمه رسانای آلی هستند که خواص منحصر به فردی دارند. رسانایی این پلیمرها با فرایند تقویت‌شدن^۲ به صورت برگشت‌پذیر، به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد [۱]. توسعه پلیمرهای رسانا در سال ۱۹۷۷ توسط کار مشترک سه دانشمند به نام‌های شیراکاوا^۳، مک دایارمید^۴ و هیگر^۵ آغاز شد. آنها با تقویت کردن پلی استیلن با استفاده از هالوژن‌هایی مانند ید، خواصی مانند شبه فلزات را در آن بوجود آوردند [۲].

پلیمرهای رسانا به طور ذاتی رسانای جریان الکتریکی هستند. این رسانایی به دلیل داشتن الکترونهای π و سیستم مزدوج گسترده در ساختار پلیمر می‌باشد. همپوشانی اوربیتال های p_z اتم‌های کربن متوالی، الکترون‌های غیر مستقر در طول زنجیره‌ی طویل پلیمری ایجاد کرده که باعث برقراری جریان الکتریکی در زنجیره‌ی پلیمری می‌شوند [۱]. پلیمرهای رسانا به دلیل داشتن الکترون‌های غیر مستقر دارای ویژگی‌های الکترونی غیر معمول نظیر هدایت الکتریکی بالا، پتانسیل یونش پایین، انرژی الکترون دوستی بالا و پایین بودن انرژی انتقالات نوری می‌باشند. هدایت الکتریکی بوسیله‌ی کمبود یا افزایش الکترون در زنجیره‌ی پلی‌مزدوج رخ می‌دهد و به این حالت تقویت شدن گویند [۳ و ۲].

پلیمرهای رسانا در اثر تقویت‌شدن، رسانایی الکتریکی در حدود فلزات از خود نشان می‌دهند به طوری که به آنها "فلزات سنتزی"^۶ می‌گویند. میزان رسانایی پلیمرهای رسانا که از ساختار الکترونی پیوندهای مزدوج ناشی می‌شود می‌تواند با پتانسیل اعمالی، pH و سایر عوامل محیطی تغییر کند [۴ و ۱]. در واقع میزان رسانایی پلیمرهای رسانا، تابع تعداد حامل‌های بار ایجاد شده در زنجیره پلیمری و

^۱Conductive Polymers

^۲Doping

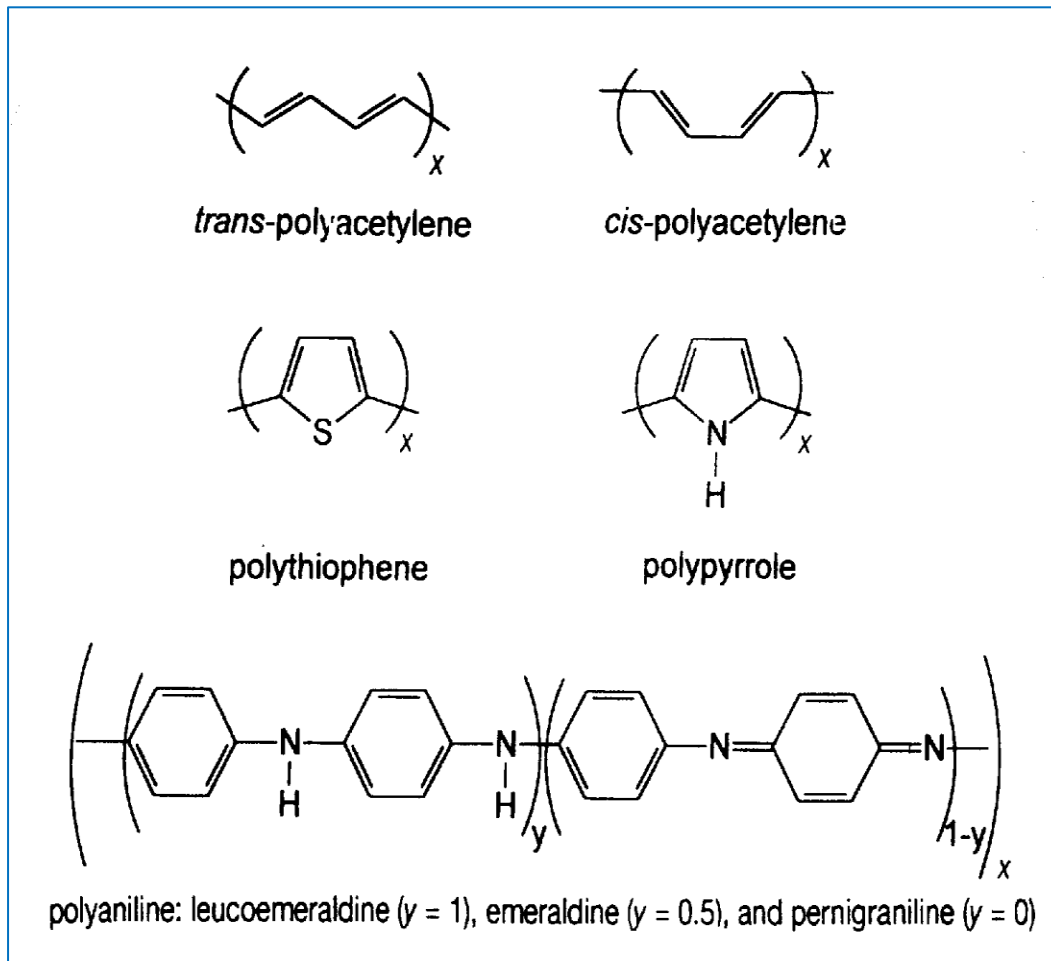
^۳Shirakawa

^۴MacDiarmid

^۵Hegger

^۶Synthetic metals

میزان تحرک بار در ساختار زنجیره پلیمری است [۵]. شکل (۱-۱) ساختار برخی از پلیمرهای رسانا را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۱): ساختار برخی از پلیمرهای رسانا

۲-۱- روش‌های تهیهی پلیمرهای رسانا

روش‌های متنوع شیمیایی و الکتروشیمیایی برای سنتز پلیمرهای هادی وجود دارند. روش‌های الکتروشیمیایی، ترجیحاً روش عمومی جهت تشکیل پلیمرهای هادی می‌باشند. برخی از مزیت‌های این روش نسبت به روش شیمیایی عبارتند از: نیاز به زمان کمتر، سادگی انجام آن، عدم نیاز به معرف

اکسیدکننده و یا کاهنده، انجام انتخابی تر عمل اکسایش و یا کاهش هم‌چنین یکی از امتیازهای دیگر پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی این است که در دمای اتاق قابل انجام بوده و با تغییر میزان پتانسیل یا جریان اعمالی، ضخامت فیلم پلیمری قابل کنترل می‌باشد. رفتار فیلم‌های حاصل از الکتروپلیمریزاسیون می‌تواند با شرایط پلیمریزاسیون یعنی نوع الکترولیت حامل (از نظر ماهیت و غلظت آنیون به کار رفته به عنوان تقویت کننده)، حلال، غلظت مونومر، پتانسیل یا جریان اعمال شده، مدت زمان اعمال پتانسیل یا جریان (مقدار بار عبوری درحین تشکیل فیلم) و سرعت روبش پتانسیل کنترل شود [۸ و ۷]. در روش الکتروشیمیایی، اکسایش الکتروشیمیایی مونومرها و تبدیل آن‌ها به کاتیون رادیکال مربوطه می‌باشد که به دنبال آن جفت شدن این کاتیون-رادیکال‌ها انجام می‌شود. به طوری که تکرار این عمل منجر به تشکیل فیلم پلیمری می‌گردد. پتانسیل اکسایش مونومر به اندازه و نوع آنیون موجود بستگی دارد [۹].

۳-۱- تقویت پلیمرهای رسانا

تقویت شدن در پلیمرهای رسانا، یک فرایند اکسایش-کاهش است که در طی آن پلیمر از حالت عایق به حالت رسانا تبدیل می‌شود. در واقع برای رسانایی بیشتر و به منظور خنثی سازی بار موجود در زنجیره‌های پلیمری، از یون‌هایی با بار مخالف کمک می‌گیرند [۱۱ و ۱۰].

اکسایش پلیمرها را تقویت شدن نوع p و کاهش آن را تقویت شدن نوع n گویند. تقویت کردن پلیمر خنثی (P) با یک الکترون پذیرنده (A) همراه با اکسایش زنجیره‌ی پلیمری به صورت زیر نشان داده می‌شود:



در صورتی که تقویت کردن با یک الکترون‌دهنده (D) انجام شود پلیمر خنثی مطابق واکنش زیر کاهش می‌یابد:



تقویت کردن می تواند با دو روش شیمیایی و یا الکتروشیمیایی انجام شود. پلیمرها در اثر اکسید شدن دارای حفره های مثبت در طول سطوح زنجیره ی مزدوج شده و با تقویت شدن پلیمر توسط آنیون، بار مثبت توسط بار منفی تقویت کننده خنثی می گردد و پلیمر از لحاظ الکتریکی خنثی می شود. وقتی پلیمر تقویت کننده خود را از دست میدهد از فرم رسانا به فرم عایق تبدیل می شود [۱۳ و ۱۲]. این فرایند همراه با خارج شدن آنیون از زنجیره ی پلیمری است ولی در مورد تقویت کننده های بزرگی مانند پلی الکترولیت ها آنیون در کنار پلیمر باقی می ماند. در پلیمرهای رسانا تقویت شدن و از دست دادن تقویت کننده فرایندی برگشت پذیر است.

پلیمرهای رسانا همانند نیم رساناها با استفاده از منبع گازی و نیز منبع مایع تقویت می شوند که تقویت شدن با بخار یکی از قدیمی ترین روش هاست [۹]. در این روش الکترون پذیرنده هایی مانند SbF_6 و I_2 می توانند به عنوان تقویت کننده مورد استفاده قرار بگیرند [۱۰]. با کنترل دقیق فشار بخار تقویت کننده، چنانگ^۱ و همکارانش [۱۰] پلی استیلن را تا هر مقدار رسانندگی دلخواه تقویت کردند. عمومی ترین روش برای تقویت کردن، تماس پلیمر با محلول دارای تقویت کننده است. تقویت شدن الکتروشیمیایی در یک سل الکتروشیمیایی انجام می گیرد که پلیمر به عنوان یکی از الکترودهای آن عمل می کند [۱۴]. پلیمر بوسیله ی مواد خارجی و به طریق الکتروشیمیایی اکسایش یا کاهش می یابد به عبارت دیگر در این حالت الکترون های موجود در سطح الکترودها عامل اکسنده یا کاهنده هستند.

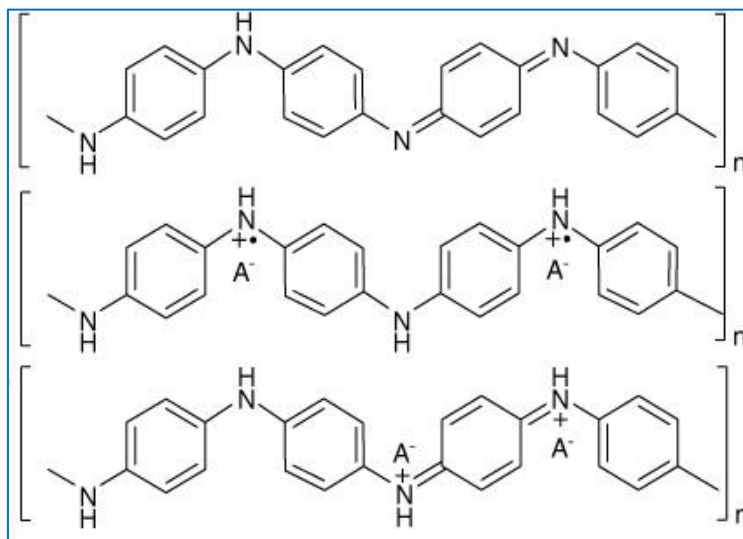


تقویت شدن الکتروشیمیایی در الکترولیت مایع یا جامد انجام می شود. استیوکیومتری فرایند انتقال یون یا تقویت شدن یون ها به نوع پلیمر و ساختار و ریخت شناسی آن بستگی دارد [۱۵]. عوامل

^۱ Chiange

متعددی بر میزان رسانندگی الکتریکی پلیمرها اثر می‌گذارد که از آن جمله غلظت تقویت‌کننده، نوع تقویت‌کننده و چگونگی تقویت شدن است.

شکل (۲-۱) تقویت شدن پلی‌انیلین را نشان می‌دهد



شکل (۲-۱): تقویت شدن پلی‌انیلین [۱۹]

۴-۱- مکانیسم هدایت الکتریکی

برای این‌که نیمه‌رساناها بتوانند حامل جریان الکتریکی باشند باید تعدادی الکترون آزاد داشته باشند. خواص الکتریکی مواد به کمک ساختار الکترونی آن‌ها قابل توجیه است. نظریه‌ی پیوند^۱ رفتار هدایت الکتریکی فلزات، نیمه‌رساناها و عایق‌ها را به خوبی تفسیر می‌نماید. نوار یا شکاف انرژی به صورت فاصله‌ی بین بالاترین سطح انرژی اشغال شده (HOMO)^۲ و پایین‌ترین سطح انرژی اشغال نشده (LUMO)^۳ تعریف می‌شود. بالاترین نوار اشغال شده، نوار والانس^۴ و نوار خالی که درست بالای آن است نوار رسانایی^۵ گویند. هدایت در صورتی ایجاد می‌شود که الکترون از لایه‌ی والانس به لایه‌ی

^۱ Band Theory

^۲ Highest Occupied Molecular Orbital

^۳ Lowest Unoccupied Molecular Orbital

^۴ Valance band

^۵ Conductive band

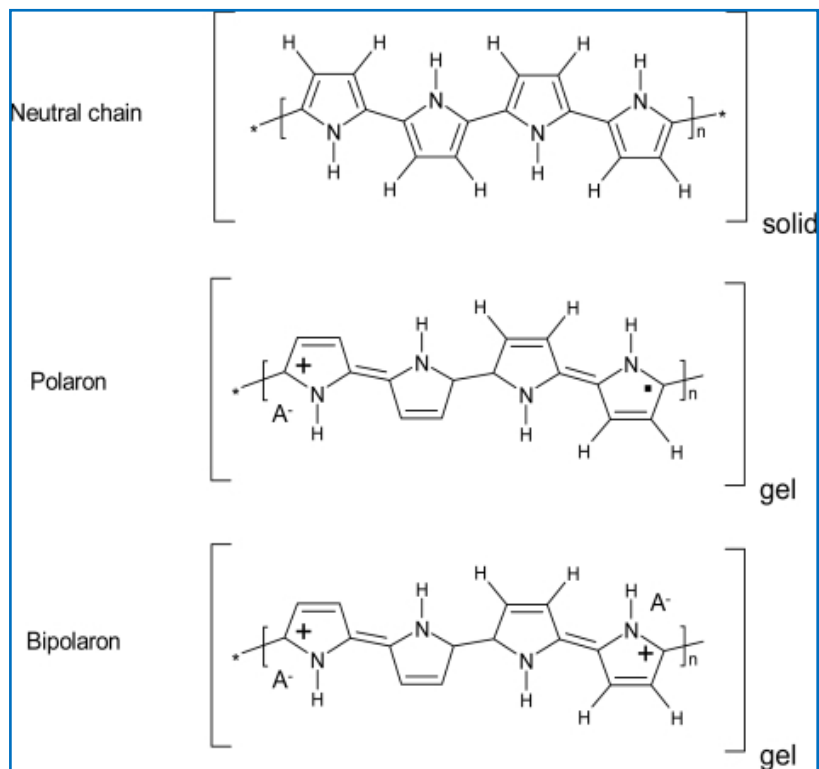
رسانایی منتقل شود در نارساناها یک شکاف انرژی بزرگ این دو نوار را از هم جدا می‌کند. در نیمه رساناها جدایی نوار انرژی قدری کمتر از نارساناهاست برای همین الکترون‌ها با جذب انرژی از یک منبع حرارتی یا نوری از این نوار عبور می‌کنند. پلیمرهای معمولی نارسانا هستند، ولی در پلیمرهایی که آرایش مزدوج دارند، امکان رسانایی دور از انتظار نیست. به طور مثال در پلی‌استیلن که ساده‌ترین پلیمر مزدوج است سیستم π مزدوج از همپوشانی اوربیتال های p_z بوجود می‌آید و الکترون‌های π تنها در طول زنجیر پلیمر نامستقر بوده و به این علت از نظر ساختمان الکترونی، شبه فلز می‌باشند [۱۶].

هدایت الکتریکی پلیمرهای رسانا را نمی‌توان توسط نظریه‌ی پیوند توضیح داد. هدایت در پلیمرهای رسانا، از طریق نظریه‌ی پلارون^۱ و بای پلارون^۲ تفسیر می‌شوند [۱۷ و ۱۸]. یک پلارون، یک رادیکال کاتیون است که بار به صورت جزئی روی چند مونومر آن غیرمستقر شده است. بای پلارون، یک دی کاتیون است که با حذف شدن یک الکترون از تراز پلارون اولیه (حذف الکترون جفت نشده) بوجود می‌آید. به بیان دیگر تقویت پلیمرها در سطح اندک تولید پلارون و تقویت در سطوح بالاتر، تولید بای پلارون می‌نماید. هم پلارون و هم بای پلارون، در طول زنجیره‌ی پلیمری حرکت می‌کنند. با تقویت کردن یعنی برداشتن الکترون‌ها از نوار والانس (تقویت مثبت) یا افزودن الکترون به نوار رسانایی (تقویت کردن منفی)، بار الکتریکی به زنجیره‌ی پلیمری القا می‌شود که موجب یک تغییر جزئی ولی مهم در موقعیت اتم‌های محل القا بار می‌شود. بنابراین در نتیجه‌ی فرایند اکسایش-کاهش، شکاف بین نوار والانس و نوار رسانایی کاهش می‌یابد، در پی آن هدایت الکتریکی پلیمر، افزایش می‌یابد. پلیمرهای رسانا بدلیل خواص ویژه‌ی خود که تعویض برگشت پذیر بین حالت رسانا (با بار مثبت) و حالت خنثی (نارسانا) و همچنین ورود و خروج گونه‌های آنیونی در حین اکسایش و کاهش است به طور قابل ملاحظه‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۹ و ۱۵]. شکل (۱-۳) ساختارهای پلارون و بای

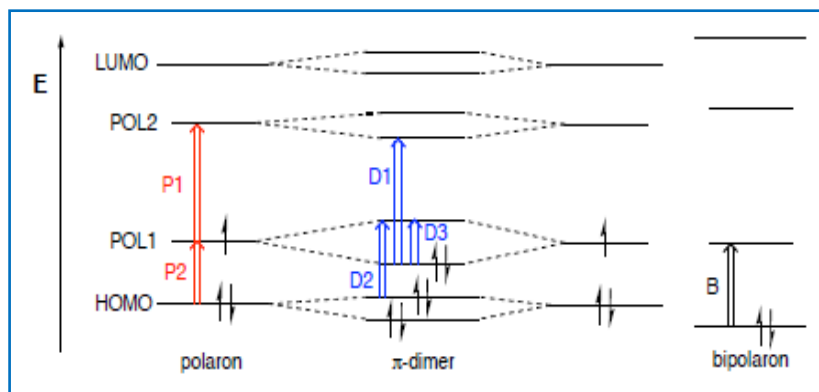
^۱ Polarone

^۲ Bipolarone

پلارون را نمایش می‌دهد. همچنین شکل (۴-۱) نمودار سطح انرژی این ساختارها را نشان می‌دهد.



شکل (۳-۱): ساختار پلارون و بای پلارون در پلیمر رسانای پلی پیریدین



شکل (۴-۱): سطح انرژی پلارون، دایمر و بای پلارون

۵-۱- برخی از کاربردهای پلیمرهای رسانا

خاصیت منحصر به فرد فیزیکوشیمیایی پلیمرهای رسانا بویژه تغییر شدید و قابل کنترل هدایت

الکتريکی آن ها و مبادله‌ی سريع يون‌های تقويت‌کننده، کاربردهای شيميایي و الکتروشيميایي گوناگونی را برای آنها رقم زده است که شامل نانو وسایل الکترونيکی، حسگرها، ذخيره‌سازی انرژی، الکترودهای اصلاح شده ولایه نشانی شده با پلیمرهای رسانا می‌باشد که در ادامه راجع به هر یک توضیح داده خواهد شد.

۱-۵-۱- نانو وسایل الکترونيکی^۱

بیشتر پلیمرهای رسانا برای ساخت وسایل الکترونيکی مناسب هستند زیرا دارای رسانایی مطلب الکتريکی، انعطاف پذیری مکانیکی و قیمت پایین هستند. از ترکیب فلزات، نیمه‌رساناها، نانو مواد کربنی و پلیمرهای عایق^۲ با پلیمرهای رسانا در ساخت وسایلی مانند تقويت‌کننده‌ها^۳، حافظه^۴ و وسایل فتو ولتائیک^۵ استفاده می‌شود.

۱-۵-۲- حسگرها^۶

پلیمرهای رسانای زیادی برای ساخت حسگرهای شيميایي، نوری و حسگرهای زیستی ایجاد شده‌اند زیرا این پلیمرها دارای خواص الکتريکی و نوری بوده و بار الکتريکی به راحتی می‌تواند در آن ها جابه‌جا شود. یکی از کاربردهای بالقوه پلیمرهای رسانا در ساخت حسگرها و زیست حسگرها گزارش شده است [۶] هدف از تهیه‌ی حسگرهای زیستی، تولید یک علامت الکتريکی به شیوه‌ی زیستی است که با غلظت یک ترکیب آزمایشی در ارتباط باشد. به همین منظور، یک معرف اختصاصی زیستی بر روی الکتروود مناسب تثبیت می‌شود، به طوری که این الکتروود فرایند تشخیص زیستی را به یک پاسخ آمپرومتری یا پتانسیومتری کمی تبدیل می‌نماید. شکل (۱-۵) تشکیل یک زیست حسگر الکتروشيميایي را نشان می‌دهد که پلیمر رسانا از طریق الکتروشيميایي به طور مستقیم در بستر

^۱ Electronic Nanodevices

^۲ Insulating polymer

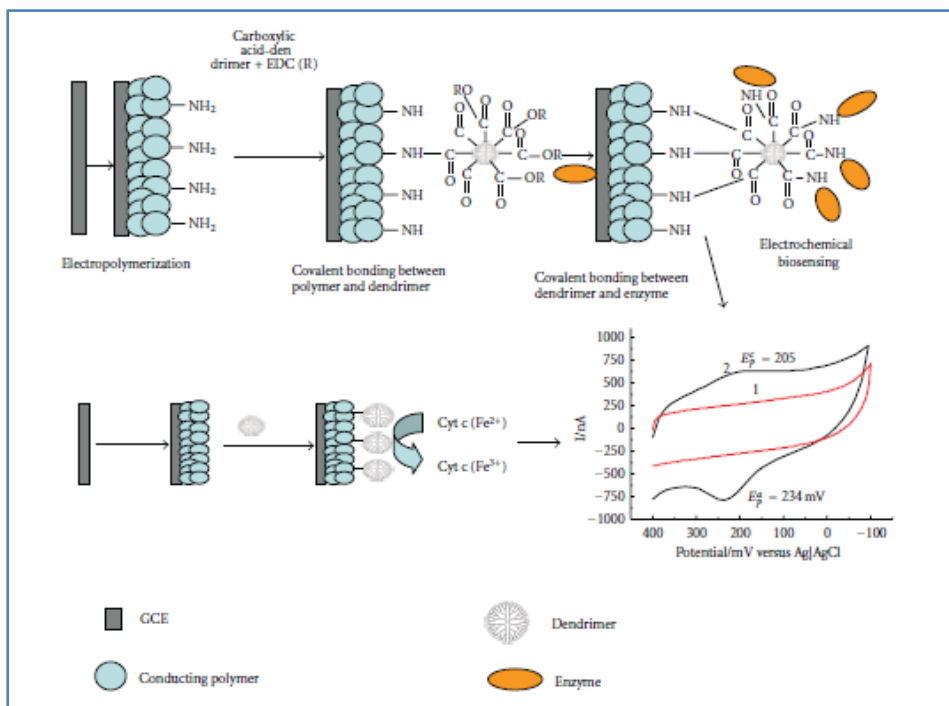
^۳ Transistors

^۴ Memory

^۵ Photovoltaic devices

^۶ Sensors

الکترودی تشکیل شده و به دنبال آن تثبیت زیست مولکولها بر روی پلیمر رخ می دهد.



شکل (۲-۵): تصویری از آنزیم تثبیت کننده بر سطح الکتروود اصلاح شده پلیمری [۱]

۱-۵-۳- ذخیره سازی انرژی^۱

انرژی نقش مهمی در اقتصاد جهانی ایفا می کند زیرا سوخت های فسیلی رو به اتمام هستند. پلیمرهای نانوساختار رسانا دارای ظرفیت بالایی بوده و می توانند در نسل جدید وسایل ذخیره ی انرژی تحول ایجاد کنند. به عنوان مثال می توان از ترکیب پلیمرهای رسانا با اکسید فلز راندمان سلول های خورشیدی را بهبود بخشید.

۱-۵-۴- الکترودهای اصلاح شده و لایه نشانی شده با پلیمرهای رسانا

عمل پوشاندن سطح الکترودهایی مانند طلا، پلاتین، کربن شیشه ای، به کمک مواد شیمیایی

^۱ Energy Storage

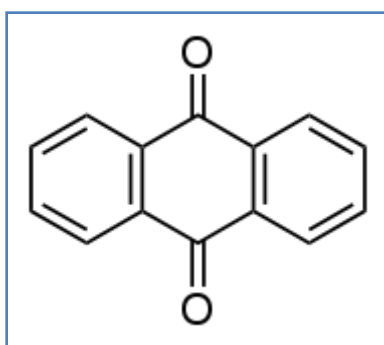
خالص یا سایر مواد را اصلاح کردن سطح الکتروود می‌نامند. غالباً الکتروودهای مرسوم در روش‌های ولتامتری، قابلیت اصلاح شدن را دارند. الکتروودهای اصلاح شده در این حالت، دارای خواص شیمیایی و فیزیکی جدیدی می‌باشند که موجب قدرت بخشیدن به الکتروود از لحاظ حساسیت و حد تشخیص نسبت به اندازه‌گیری یک نمونه‌ی خاص می‌گردد. همین امر باعث افزایش دامنه‌ی کاربرد حسگرهای اصلاح شده‌ی الکتروشیمیایی می‌گردد [۲۰]. از جمله روش‌های مرسوم اصلاح کردن سطح الکتروود می‌توان به موارد زیر اشاره کرد: روش لایه نشانی تک لایه‌ای به صورت خود تجمعی، الکتروودهای اصلاح شده نانولوله‌های کربنی، الکتروودهای اصلاح شده به صورت کپسوله کردن گونه‌ی الکترواکتیو به طریق سل-ژل، الکتروودهای پیش تغلیظ، الکتروودهای اصلاح شده میکرو ساختار، الکتروودهای اصلاح شده‌ی کامپوزیتی و الکتروودهای اصلاح شده و لایه نشانی شده با پلیمرهای رسانا.

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

۱-۶- آنتراکینون

آنتراکینون‌ها دسته‌ای از ترکیبات آلی به نام کینون‌ها را تشکیل می‌دهند. کینون‌ها کاربردهای فراوانی در علوم زیستی و شیمی دارند [۲۰]. آنتراکینون‌ها به شکل پودرهای کریستالی به رنگ‌های

زرد، خاکستری روشن و خاکستری-سبز وجود دارند. آنتراکینون‌ها که به نام‌های آنتراسن دی‌اون^۱، آنترا دی‌اون^۲، آنتراسن-۱۰و۹-کینون^۳، ۱۰و۹-دی‌هیدرو-۱۰و۹-دی‌اکسوآنتراسن^۴ نیز نامیده می‌شوند، دارای ساختار آروماتیکی با فرمول $C_{14}H_8O_2$ می‌باشد [۲۰ و ۲۱]. نام آنتراکینون تقریباً به طور مطلق مربوط به یک ایزومر خاص یعنی ۱۰و۹-آنتراکینون می‌باشد که گروه‌های کربونیل روی حلقه‌ی مرکزی قرار دارند (شکل ۱-۶).



شکل (۱-۶): ساختار ۱۰و۹-آنتراکینون

آنتراکینون‌ها یکی از اصلی‌ترین پایه‌های ساخت رنگ می‌باشند و به همین علت آنتراکینون‌ها و مشتقات این‌ها مانند ۱-آمینو-۱۰و۹-آنتراکینون (AAQ)، ۲-آمینو-۱۰و۹-آنتراکینون و غیره در صنایع رنگ سازی و داروسازی کاربرد زیادی دارند. علت اهمیت ۱-آمینو آنتراکینون‌ها، استفاده از آن‌ها به عنوان حدواسط در آماده‌سازی رنگ‌ها و پیگمنت‌ها می‌باشد که از سایر مواد شیمیایی خاص برای تهیه رنگ‌ها مناسب‌ترند. ۱-آمینو-۱۰و۹-آنتراکینون می‌تواند به دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی سنتز شود. مطابق با نتایج الکتروشیمی به دست آمده و اسپکتروسکوپی زیرقرمز مشخص شده است که الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۱۰و۹-آنتراکینون) (PAAQ)، ناشی از

^۱ Anthracendione

^۲ Anthradion

^۳ Anthracene-9,10-quinone

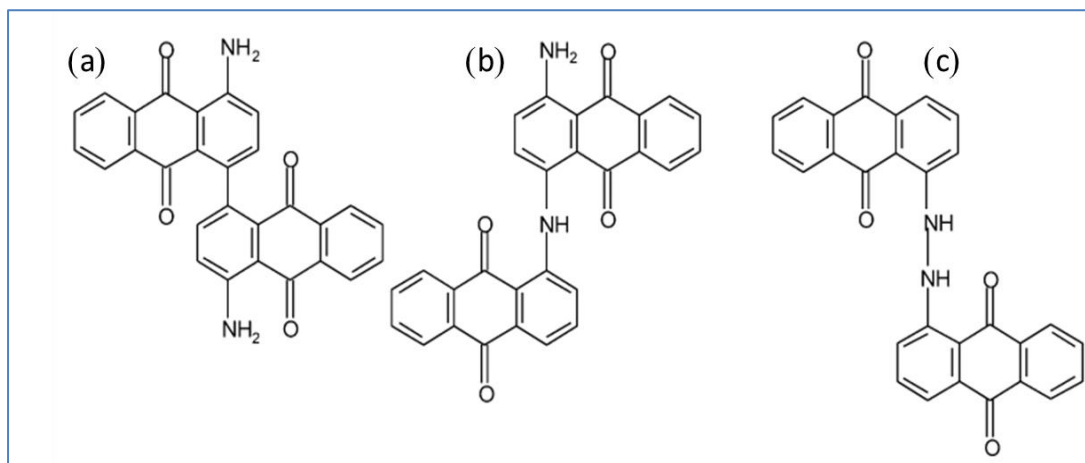
^۴ 9,10-dihydro-9,10-dioxoanthracene

پیوندهای C=N=C و C-NH-C یا به عبارت دیگر ناشی از پیوند C=N که غالب تر است می باشد [۲۲].

مکانیسم پیشنهادی برای تهیه پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) از نوع E(CE)_n^۱ برای هر دو محیط آبی و آلی می باشد. برطبق معادله‌ی (۵-۱)، مونومر M با از دست دادن یک الکترون به رادیکال-کاتیون M^{•+} تبدیل می شود، که این گونه سریعاً به یک دایمر D_i تبدیل می شود دایمر تولید شده در ادامه به دی کاتیون D_i²⁺ اکسید می شود:



دایمر D_i همان طور که در شکل (۷-۱) نشان داده شده است ساختارهای متفاوتی دارد که ناشی از مدل های مختلف زوج شدن است.

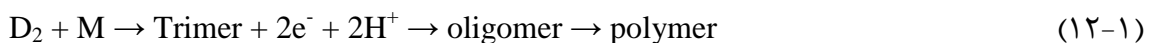


شکل (۷-۱): ساختارهای محتمل برای دایمر شدن AAQ: (a) جفت شدن C-C (b) C-N (c) N-N [۲۲]

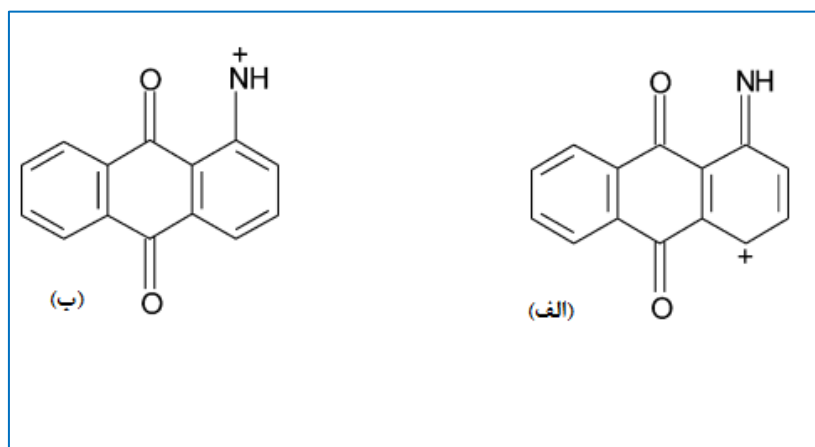
مطابق ساختار دایمرهای نشان داده شده در شکل (۷-۱)، پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) با

^۱ E:Electrochemical , C:Chemical

جفت شدن C-N, N-N و یا C-C تهیه می شود که محتمل ترین جفت شدن C-N می باشد. فرآیند پلیمریزاسیون را می توان به صورت واکنش های (۸-۱) تا (۱۲-۱) نشان داد [۲۲].



طی این مکانیسم، مونومر ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون (M) در پتانسیل مناسب به $M^{\cdot+}$ تبدیل می شود (مرحله ی اول). در طول پروتون زدایی یک رادیکال-کاتیون واسطه تشکیل می شود که سریعاً به رادیکال مونومر M^{\cdot} تبدیل می گردد (مرحله ی دوم). وجود رادیکال ایمین با رزونانس اسپین الکترون^۱ (ESR) مشخص شده است. رادیکال مونومر در پتانسیل مناسب الکترون از دست می دهد و به M^+ (کاتیون مونومر) تبدیل می شود (مرحله ی سوم). دو مرکز برای اتصال M^+ وجود دارد، یکی از طرف NH^+ در موقعیت ۱ و دیگری از طرف CH^+ در موقعیت ۴ که در شکل (۸-۱) نشان داده شده است [۲۲].



شکل (۸-۱): ساختارهای محتمل برای پروتون زدایی AAQ (الف) در موقعیت ۴ CH^+ (ب) NH^+ در موقعیت ۱ [۲۲]

^۱ Electron Spin Resonance

کاتیون مونومر با یک مونومر واکنش می‌دهد و دایمر تشکیل می‌شود (مرحله‌ی چهارم). دایمر حاصل پس از پروتون زدایی سریعاً با مولکول‌های مونومر در پتانسیل مناسب تریمر شده و به پلیمر تبدیل می‌شود (مرحله‌ی پنجم) [۲۲]. البته همان طور که قبلاً اشاره گردید برای بهبود خواص پلیمرهای تهیه شده، مقداری مواد افزودنی به آن اضافه می‌کنند که در این پایان نامه از مواد فعال سطحی استفاده شده که در بخش بعدی به مواد سطحی اشاره می‌شود.

۷-۱- مواد فعال سطحی

مواد فعال سطحی یا سورفکتانت‌ها^۱ از دو بخش آب‌گریز^۲ و آب‌دوست^۳ تشکیل شده‌اند. ماهیت قطبی بخش آب‌دوست مواد فعال سطحی، باعث انحلال آن‌ها در آب می‌شود درحالی که بخش آب‌گریز آن‌ها غیر قطبی و غیر قابل انحلال می‌باشد. مواد فعال سطحی هر دو ویژگی مولکول‌های آب‌دوست و آب‌گریز را دارند. لذا به آن‌ها ترکیبات آمفی‌فیل^۴ (دوگانه دوست) می‌گویند. ترکیبات آمفی‌فیل دارای توانایی منحصر به فردی در ایجاد ساختارهای تکراری در یک، دو و سه بعد هستند. اگر مقدار کمی از سورفکتانت با آب مخلوط شود، به طور کامل حل می‌شود. با افزایش غلظت سورفکتانت، مولکول‌ها شروع به تجمع می‌نمایند، به گونه‌ای که سرهای قطبی در سمت خارج و سرهای غیر قطبی به سمت داخل جهت یابی می‌نمایند. به چنین ساختار کروی که از خودآرایی مولکول‌های سورفکتانت در آب ایجاد می‌شود، مایسل^۵ گفته می‌شود [۲۳-۲۵]. در صورتی که غلظت سورفکتانت در محلول به بالای مقدار آستانه، موسوم به غلظت بحرانی مایسل^۶ (CMC) افزایش یابد، مایسل پایدار خواهد بود. تعداد مونومرهای سورفکتانت تشکیل دهنده مایسل را عدد تجمع آن می

^۱ Surfactant

^۲ Hydrophobic

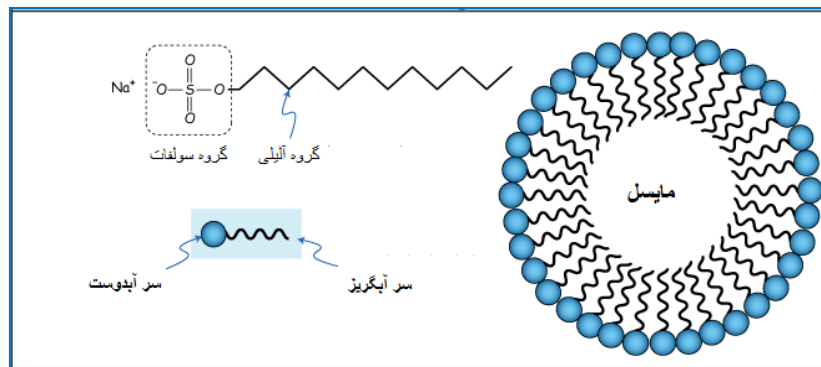
^۳ Hydrophilic

^۴ Amphiphil

^۵ Micelle

^۶ Critical Micelle Concentration

نامند که شکل هندسی و اندازه‌ی مایسل را تعیین می‌کند. در یک سیستم دوتایی ساده آب-سورفکتانت، با افزایش غلظت سورفکتانت ساختارهای جدید مایسل ایجاد می‌شود (شکل ۱-۹) ساختار مایسل سدیم دودسیل سولفات (SDS)^۱ را نشان می‌دهد [۲۶].



شکل (۱-۹): ساختار یک مایسل SDS

وقتی غلظت سورفکتانت از مقدار حد بحرانی مایسلی شدن آن بگذرد، ابتدا ساختارهای میله‌ای و کروی از مایسل تشکیل می‌شوند. اما در غلظت‌های بیشتر، به ترتیب ساختارهایی به شکل شش ضلعی، مکعبی و لایه‌ای تشکیل می‌شوند [۱۸]. به ساختارهایی که در غلظت‌های بالاتر از غلظت بحرانی مایسلی شدن تشکیل می‌شوند، مایع بلوری^۲ گفته می‌شود. در چنین مایعاتی، تعداد زیادی از مولکول‌ها در جهت‌های ویژه‌ای آرایش یافته‌اند به گونه‌ای که از بی‌نظمی مولکول‌های حلال تبعیت نمی‌کنند. این که در یک محلول چه فازی از مایسل تشکیل شود، فقط به غلظت سورفکتانت بستگی ندارد، بلکه به ماهیت سورفکتانت (طول زنجیر آب‌گریز، گروه آب‌دوست و یون مخالف) و عوامل محیطی (pH، دما و قدرت یونی) نیز بستگی دارد. این عوامل با تاثیر بر CMC، بر فاز تشکیل شده نیز تاثیر می‌گذارد [۲۶ و ۲۴]. مطالعات کتابخانه‌ای نشان می‌دهد که مواد فعال سطحی نقش بسیار مهمی در واکنش‌های الکترودی ایفا می‌کنند. این نقش فقط به تاثیر مثبت آن‌ها بر انحلال ترکیبات

^۱ Sodium Dodecyl Sulfate

^۲ Crystal Liquid

آلی محدود نمی‌شود، بلکه آن‌ها در جهت گیری ویژه مولکول‌ها در سطح مشترک نیز نقش دارند [۲۴] و [۲۳]. این مولکول‌ها می‌توانند از لایه‌های جذب سطحی شده روی تک لایه‌های دارای ضخامت متغیر، دولایه‌هایی با ساختار خیلی پیچیده را بوجود آورند و سرعت واکنش الکتروودی را تحت تاثیر قرار دهند [۲۵]. مواد فعال سطحی مکان هندسی پلیمریزاسیون را با تشکیل امولسیون^۱ تحت تاثیر قرار داده و در نتیجه ساختار مولکولی و ریخت شناسی پلیمرهای حاصل را اصلاح می‌کنند [۲۷] و [۲۶]. گروه‌های تحقیقاتی مختلفی به مطالعه‌ی الکتروپلیمریزاسیون مونومرهای مختلف در حضور مواد فعال سطحی پرداخته و نتایج مربوطه را ارائه کرده‌اند [۲۸]. از بین مواد فعال سطحی مختلف، بیشترین مطالعه با SDS انجام شده است زیرا SDS رادیکال-کاتیون ایجاد شده در اثر اکسایش مونومر را پایدارتر نموده و پتانسیل آغازی اکسایش مونومر را کاهش می‌دهد. همچنین مواد فعال سطحی می‌توانند انتقال جرم به سطح الکتروود را نیز افزایش دهند. افزودن SDS به محل مونومر، موجب کاهش غلظت مونومر مورد نیاز برای الکتروپلیمریزاسیون و نیز افزایش رشد پلیمر می‌شود. بنابراین، باعث اصلاح فرایند الکتروپلیمریزاسیون در سطح الکتروود می‌گردد. شکل (۱-۱۰) طبقه بندی سورفکتانت‌ها را نشان می‌دهد.

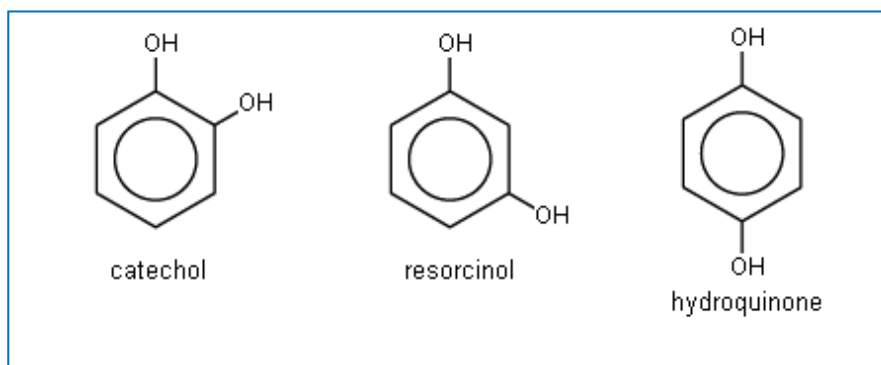
^۱ Emulsion

Type	Name	Structure
Cationic Surfactant	DTAB	
	DDPC	
	CPC	
	CTAC	
	CTAB	
	CAT16	
	Octadecylamine	
	DDAB	
	12-2-12	
	14-4-14	
Anionic Surfactant	SDS	
	TDS	
	SDC	
	LiFOS	
	DDBS	
Non-ionic Surfactant	C ₁₂ EO ₆	
	Tween-20	
	Tyloxapol	

شکل (۱۰-۱): طبقه بندی مواد فعال سطحی

۱-۸- کتکول^۱:

کتکول یا پیروکتکول^۲، دارای نام‌های دیگری چون، ۱و۲- بنزی دی ال^۳، ۲- هیدروکسی فنول^۴ و ۱و۲- دی هیدروکسی بنزن^۵ می‌باشد. این ماده که از جمله ترکیبات فنلی است دارای سه ایزومر فضایی در موقعیت‌های. ارتو^۶، متا^۷ و پارا^۸ به ترتیب با نام‌های کتکول، رزورسینول^۹ و هیدروکینون^{۱۰} است. ساختار کتکول به همراه ایزومرهای آن در شکل (۱-۹) نشان داده شده است.



شکل(۱-۱۱): ساختار ایزومرهای دی‌هیدروکسیل بنزن

پیروکتکول اولین بار در سال ۱۸۳۹ توسط رینش^{۱۱} با فرمول بسته‌ی $C_6H_6O_2$ شناسایی شد. او با تقطیر حرارتی عصاره درخت کتچین^{۱۲}، ماده‌ای به نام پیروکتکول را تهیه کرد که امروزه برای راحتی کتکول نامیده می‌شود. ترکیبات فنلی در طی فرایند تخریب زیستی^{۱۳} در مقادیر بزرگ و کوچک به

^۱ Catechol

^۲ Pyrocatechol

^۳ 1,2-benzenediol

^۴ 2-hydroxyphenol

^۵ 1,2-dihydroxybenzene

^۶ Ortho

^۷ Metha

^۸ Para

^۹ Ressorcinol

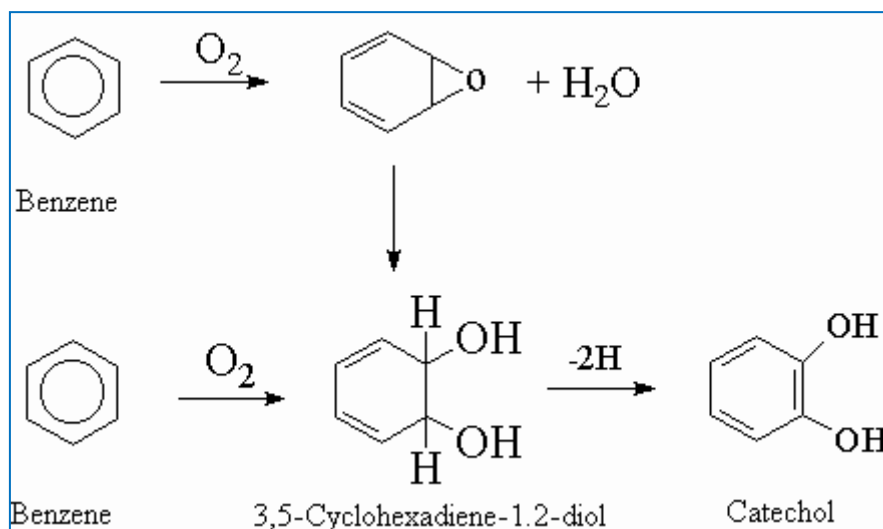
^{۱۰} Hydroquinone

^{۱۱} Reincsh

^{۱۲} Catechin

^{۱۳} Biodegradation

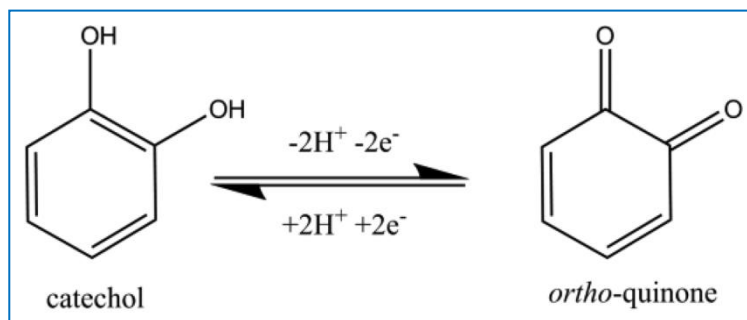
طبیعت وارد می‌شوند [۳۱-۳۳]. علاوه بر این، فنل‌ها در فرایندهای صنعتی مانند تولیدات پتروشیمی، نفت، استخراج معادن، زغال سنگ سوخته، صنعت رنگ، پلیمر و داروسازی ایجاد می‌شوند [۳۳ و ۳۴]. بسیاری از ترکیبات فنلی در صورتی که بالاتر از حد مجاز بیولوژیکی باشند سمیت بسیاری برای موجودات زنده بوجود می‌آورند. کتکول مدل مولکولی از یک ترکیب بیو فنلی است که معمولاً در چای و میوه و سبزیجات وجود دارد [۳۵]. این ترکیب پودری بی‌رنگ بوده که سالانه حدود ۲۰ میلیون کیلوگرم در جهان تولید می‌شود. با توجه به این که کتکول فعالیت آنتی‌اکسیدانی و ضد ویروسی دارد و برای فعالیت یک سری از آنزیم‌ها به طور موثر عمل می‌کند به طور گسترده مورد مطالعه قرار گرفته است. بنابر این باید یک روشی سریع و ارزان با حساسیت بالا برای اندازه‌گیری آن مورد استفاده قرار گیرد. روش الکتروشیمیایی یکی از روش‌هایی است که به دلیل هزینه‌ی پایین، دقت و حساسیت بالا و بهره‌برداری آسان مورد توجه قرار می‌گیرد [۳۶-۳۸]. شکل (۱-۱۲) یکی از مهم‌ترین راه‌های سنتز کتکول را نمایش می‌دهد.



شکل (۱-۱۲): مراحل سنتز کتکول

کتکول‌ها به راحتی اکسید شده و به ترکیبات قهوه‌ای تغییر رنگ می‌نمایند. شکل (۱-۱۱)

نحوه‌ی اکسیداسیون-احیا ترکیب کتکول را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۱۳): واکنش اکسیداسیون-احیای کتکول

کتکول‌ها هم‌چنین کاربردهای متنوعی در رنگ‌رزی، معرف‌های عکاسی، تولید لاستیک و پلاستیک آفت‌کش‌ها و در صنایع داروسازی دارند که به عنوان پیش‌ماده مورد استفاده قرار می‌گیرد. این ماده در انواع مختلف موجودات زنده وجود داشته و بیش از حد غلظت بیولوژیکی آن به راحتی از دستگاه درونی انسان‌ها و جانوران جذب شده و باعث آسیب به بافت‌ها از جمله کبد و کلیه می‌شود. هم‌چنین کتکول باعث جهش‌زایی در DNA و تخریب پروتئین‌ها و غشای سلولی شده و در نهایت منجر به آسیب غیر قابل جبران می‌شود [۳۶].

۹-۱- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی

الکترودهای اصلاح شده شیمیایی، نوع جدیدی از سیستم‌های الکترودی هستند که با اصلاح سطح آن‌ها خواص شیمیایی و الکتریکی جدیدی پیدا می‌کنند که موجب افزایش حساسیت و کاهش حد تشخیص نمونه می‌شود [۳۲]. بنابراین، این نوع تعویض سطوح الکترودی، می‌تواند بسیاری از مشکلات الکتروشیمی تجزیه‌ای را از بین ببرد و پایه‌ای برای کاربردهای جدید حسگرهای مختلف فراهم سازد.

الکترودهای اصلاح شده به روش‌های مختلف می‌توانند کاربردهای مفید تجزیه‌ای داشته باشند.

از آن جمله، شتابدهی واکنش‌های انتقال الکترون، تجمع ترجیحی و یا تراوایی انتخابی غشاء می‌باشند. چنین مراحل می‌توانند گزینش‌پذیری و حساسیت بالا و پایداری در ابزارهای الکتروشیمیایی را به وجود آورند. این نوع کاربردها و پیشرفت‌های انجام گرفته به طور گسترده در مراجع مورد بررسی قرار گرفته‌اند [۳۹ و ۳۸].

۱-۱۰- بررسی فرایند الکتروکاتالیز در سطح الکترودهای اصلاح شده با

پلیمرهای هادی

یکی از جالب‌ترین خواص پلیمرهای هادی الکترونی، توانایی آن‌ها در کاتالیز تعدادی از واکنش‌های الکترودی کند است. در این راستا، لایه‌ی نازکی از پلیمرهای الکترونی موجود بر سطح الکترودی می‌تواند سینتیک فرایند الکترودی تعدادی از گونه‌های محلول را بهبود بخشد. فرایندهای الکتروکاتالیزی که در سطح الکترودهای دارای پوششی از پلیمرهای هادی انجام می‌شوند، زمینه‌ی تحقیقاتی با رشد بسیار سریعی را در اختیار قرار داده و امروزه منجر به ایجاد کاربردهای جالب توجهی در زمینه‌ی الکتروشیمی شده‌اند [۴۱ و ۴۰].

یکی از کاربردهای بالقوه‌ی پلیمرهای رسانا، در ساخت سنسورها و زیست حسگرها گزارش شده است. پلیمرهای رسانا با خواص انتقال بار یا رسانایی الکتریکی و زیست سازگاری به عنوان یکی از مواد منحصر به فرد برای تثبیت معرف‌های زیستی و ساخت زیست حسگرهای الکتروشیمیایی به کار می‌روند [۴۲].

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

کرده است. در سال ۲۰۰۲ میلادی اسماعیل^۱ و همکارانش پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) را از ۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون در محیط‌های آلی به روش ولتامتری چرخه‌ای بر سطح الکتروکاتود کربن شیشه‌ای تهیه کردند و با همین روش رفتار الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) را مورد بررسی قرار دادند [۴۰]. در سال ۲۰۰۶ میلادی بداوی^۲ و همکارانش به دو روش ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) را در محیط آبی تهیه کردند و فعالیت الکتروشیمیایی و رسانایی آن‌ها مورد تأیید قرار دارند [۳۲]. همچنین برای بهبود حساسیت الکتروکاتود اصلاح شده با پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون)، پالانیپان^۳ و همکارش در هنگام تهیه پلیمر پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) در محیط واکنش، مونومرهای آنیلین اضافه کردند. بهترین نتیجه زمانی به دست آمد که غلظت دو مونومر آنیلین و ۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون با هم برابر بودند [۴۱]. پس از گزارش تهیه این پلیمر، در سال ۲۰۱۱ میلادی از این پلیمر برای اصلاح سطح الکتروکاتود پلاتین استفاده شد و به عنوان حسگر برای اندازه‌گیری نمونه‌هایی سمی مانند فنول‌ها، دوپامین و غیره مورد استفاده قرار گرفت [۳۰]. اخیراً نیز مطالعاتی بر روی سرعت و مکانیسم واکنش الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) صورت گرفته است [۴۲].

هدف از ارائه این پایان‌نامه تهیه الکتروکاتود اصلاح‌شده بر پایه‌ی پلیمرهای رسانا است. برای این منظور از الکتروپلیمریزاسیون مونومر AAQ در محیط آبی استفاده گردید. جهت افزایش کارایی و خواص پلیمر حاصل از ماده افزودنی فعال سطحی SDS جهت تهیه فیلم پلیمری استفاده گردید. پس از بهینه‌سازی شرایط فیلم PAAQ/SDS/Pt از آن به عنوان یک الکتروکاتود اصلاح‌شده جهت تشخیص الکتروشیمیایی کتکول استفاده گردید. سپس تأثیر دما و غلظت کتکول در واکنش اکسیداسیون کتکول مورد مطالعه قرار گرفت. از روی این نمودارها انرژی فعال‌سازی واکنش و منحنی کالیبراسیون بدست آمد. همچنین محدوده‌ی خطی منحنی کالیبراسیون و حد تشخیص روش از منحنی

^۱Ismail

^۲Badawy

^۳Palaniappan

کالیبراسیون استخراج شد. برای بررسی مورفولوژی سطح هم تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ (SEM) از سطح رو به محلول الکتروود در شرایط بهینه الکتروود اصلاح شده PAAQ در حضور و غیاب SDS گرفته شد.

در فصل بعد به طور مختصر کار تجربی انجام شده در این پروژه شرح داده می شود.

^۱ Scanning Electron Microscope

فصل دوم

بخش تجربی

۱-۲- مشخصات مواد مورد استفاده

در جدول (۱-۲) مشخصات مواد مورد استفاده در این پژوهش همراه با درصد خلوص آن‌ها آورده شده است. تمامی مواد استفاده شده در این تحقیق، از شرکت سازنده مرک بوده که بدون خالص‌سازی بیشتر و به همان شکلی که خریداری شده است مورد استفاده قرار گرفته‌اند. برای محلول‌سازی و شستشو از آب ۲ بار تقطیر استفاده شده است.

جدول (۱-۲): مشخصات مواد مورد استفاده

فرمول ساختاری	درصد خلوص	مواد
$C_{14}H_9NO_2$	٪۹۰	۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون
H_2SO_4	٪۹۸	اسید سولفوریک
$C_{12}H_{25}SO_4Na$	٪۸۵	سدیم دودسیل سولفات
$C_6H_6O_2$	٪۹۹	کتکول
$NaH_2 PO_4$	٪۹۸	سدیم دی هیدروژن فسفات
$Na_2 HPO_4$	٪۹۸	سدیم هیدروژن فسفات
$C_6H_6O_2$	٪۹۹	هیدروکینون

۲-۲- مشخصات دستگاه‌ها و تجهیزات مورد استفاده

دستگاه‌ها و تجهیزاتی که در این تحقیق به منظور تهیه فیلم‌های پلیمری پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) و بررسی رفتار آنها مورد استفاده قرار گرفته‌اند در جدول (۳-۲) آورده شده است.

جدول (۲-۲): مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده در آزمایشگاه

مدل	نام دستگاه
BHP 2063+	دستگاه پتانسیواستات / گالوانواستات ^۱ بهیژوه
Azar El. Co. Azar El. Co. Azar El. Co	الکتروود کار: Pt مسطح الکتروود مرجع: Ag/AgCl الکتروود کمکی: Pt سیمی
Hitachi S-4160	میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)
N-BIOTEK, INC	حمام آب
Sartorius analytic A200 S	ترازوی دیجیتال (دقت ۴ رقم اعشار)
Metrohm	pH متر

۲-۳- روش انجام آزمایش

قبل از شروع آزمایش باید الکتروود را آماده ساخت و آلودگی‌های احتمالی گذشته را از بین برد. سه روش برای تمیز کردن و از بین بردن پیشینه‌ی الکتروود وجود دارد. اولین روش که بیشترین کاربرد را دارد روش فیزیکی تمیز کردن سطح الکتروود با پودر آلومینای نرم و مناسب با قطر ۲ میکرو متر است. روش دوم به کمک اعمال پتانسیل بالا برای اکسید کردن ناخالصی‌های باقی مانده بر سطح الکتروود است. در روش سوم سطح الکتروود با قرار دادن در اسید تمیز می‌شود. در این پروژه از هر سه روش برای پاکسازی سطح الکتروود استفاده شده است. قبل از شروع به کار با دستگاه

^۱ BEHPAJOOH Potentiostat/Galvanostatete

پتانسیوآستات/گالوانوآستات بهیژه باید دستگاہ مورد نظر کالیبره گردد. کالیبره کردن دستگاہ بدین صورت است که دستگاہ را با محلول فری سیانید پتاسیم ($K_3Fe(CN)_6$) به عنوان یک محلول استاندارد و به روش ولتامتری چرخه‌ای کالیبره می‌شود. در صورتی که ولتاموگرام محلول الکترولیز تقارن و شکل مناسبی داشته باشد آزمایش اصلی را آغاز می‌شود. در آزمایش‌های مربوط به اندازه‌گیری‌های کمی الکتروشیمیایی تعیین مساحت سطح الکتروود کار اهمیت ویژه‌ای دارد زیرا یکی از عواملی است که به طور مستقیم روی مقدار جریان حاصل از یک واکنش الکتروودی اثر می‌گذارد. سطح مورد استفاده‌ی الکتروود کار را می‌توان با استفاده از فرآیند اکسایش و کاهش یک سیستم برگشت پذیر تعیین نمود.

۲-۴- اندازه‌گیری سطح مؤثر الکتروود کار

سطح مؤثر الکتروود را می‌توان با استفاده از فرآیند اکسایش-کاهش یک سیستم برگشت پذیر تعیین نمود. در این آزمایشات، اگرچه اندازه‌گیری مقادیر کمی به طور مطلق مدنظر نبوده ولی به منظور لحاظ نمودن سطح مؤثر الکتروود کار از فرآیند اکسایش-کاهش محلول فری سیانید پتاسیم به موجب دارا بودن نمودار اکسایش-کاهش کاملاً برگشت پذیر و متقارن، در سرعت روبش‌های^۱ مختلف استفاده گردید و به کمک معادله‌ی جریان راندلز-سویک^۲ در سیستم‌های برگشت پذیر، مقدار آن محاسبه گردید [۳۷ و ۴۴، ۴۳]:

$$I_{pa} = (2.68 \times 10^5) n^{3/2} A D_R^{1/2} C_R v^{1/2} \quad (1-2)$$

در این معادله n تعداد الکترون، A مساحت مؤثر سطح الکتروود بر حسب cm^2 ، D_R ضریب نفوذ واکنش‌دهنده^۳ بر حسب $cm^2 s^{-1}$ ، C_R غلظت واکنش‌دهنده بر حسب $mol cm^{-3}$ و v سرعت روبش بر حسب $V s^{-1}$ است. واکنش اکسیداسیون و احیای فری سیانید پتاسیم، یک سیستم کاملاً برگشت

^۱ Scan Rate

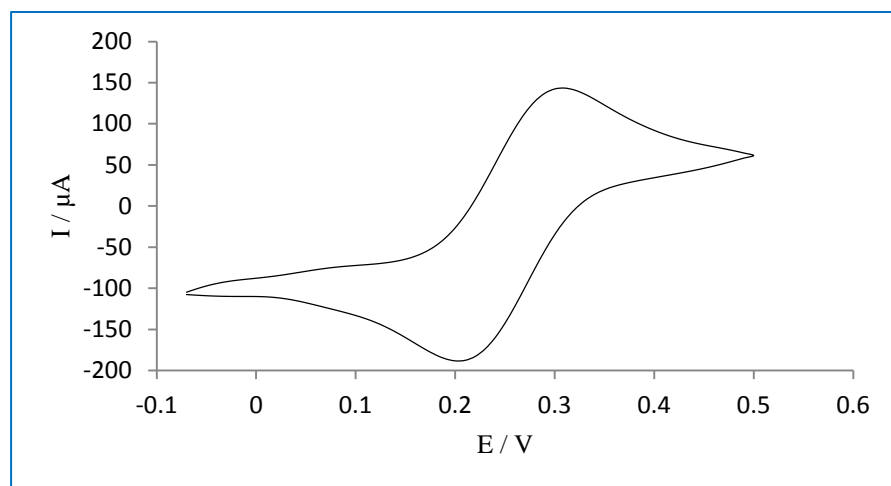
^۲ Randles-Sevcik equation

^۳ Reactant

پذیر می‌باشد [۳۷] که به صورت زیر نشان داده می‌شود:



شکل (۱-۲) ولتاموگرام چرخه‌ای $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ بر روی الکتروود کار پلاتین را نشان می‌دهد.



شکل (۱-۲): ولتاموگرام چرخه‌ای $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ با غلظت ۴ میلی مولار در محلول ۱ مولار از KNO_3 در محدوده

پتانسیل ۰/۵ تا -۰/۰۷ ولت بر روی الکتروود Pt

برای بدست آوردن مساحت سطح الکتروود بر روی محلول فری سیانید پتاسیم در سطح الکتروود پلاتین با سرعت‌های روبش مختلف آزمایش‌هایی در سرعت روبش‌های مختلف از ۴۰ تا ۱۰۰ میلی ولت بر ثانیه انجام شد که در جدول (۳-۲) آورده شده است.

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

در سطح الکتروودهای مختلف

سطح موثر (cm^2)	$I_{pa}(\text{A})$ ۴۰ mV/s	$I_{pa}(\text{A})$ ۶۰ mV/s	$I_{pa}(\text{A})$ ۸۰ mV/s	$I_{pa}(\text{A})$ ۱۰۰ mV/s	الکتروود کار
۰/۰۷	۱۷۰	۱۸۹	۲۱۴	۲۴۰	Pt
۰/۰۷	۱۶۰	۱۷۴	۲۰۴	۲۳۱	GC
۰/۰۶	۱۵۱	۱۶۵	۱۹۰	۲۱۰	Au

با استفاده از داده‌های جدول (۲-۳) و با جایگزینی مقادیر $C_R = 4 \text{ mM}$ و $D_R = 6/32 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ مساحت مؤثر سطح الکترودهای پلاتین، کربن شیشه‌ای و طلا بدست می‌آید. قبل از شروع آزمایشات، محلول مورد آزمایش داخل سل باید تحت گاز ازت، گاز زدایی شود تا از مولکول‌های اکسیژن محلول تهی شود برای این منظور محلول مورد آزمایش بین ۱۰ تا ۱۵ دقیقه گاز زدایی گردید.

۲-۵- روش الکتروشیمیایی به کاررفته شده

به طور کلی در این تحقیق برای انجام پلیمریزاسیون، از روش ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت استفاده گردید. با مقایسه این دو روش مشخص شد که روش ولتامتری چرخه‌ای برای این کار نتایج بهتری را حاصل می‌نماید [۴۳].

۲-۵-۱- تهیه فیلم‌های پلیمری به روش ولتامتری چرخه‌ای

برای این کار ابتدا الکتروود کار مورد نظر با پودر آلومینا صیقل داده شد، پس از تمیز شدن سطح الکتروود کار، داخل محلول اسید نیتریک ۰/۱ نرمال به مدت ۱۵ دقیقه قرار داده شد. سپس الکتروود با آب مقطر به خوبی شستشو داده شده و ولتاموگرام محلول الکتروولیت ثبت شد. پس از حصول اطمینان از کارکرد صحیح الکتروود، الکتروود داخل محلول حاوی ۴ میلی مولار مونومر ۱-آمینو-۹-۱۰- آنتراکینون و ۶ مولار اسید سولفوریک قرار داده شد. به منظور گاز زدایی به مدت ۱۰ دقیقه در محلول فوق گاز نیتروژن حباب زده شده و با اعمال پتانسیل در محدوده ۰/۰ تا ۱/۳ ولت و با تعداد ۱۵ چرخه، پلیمر در سطح الکتروود کار تهیه شد. الکتروود اصلاح شده با فیلم پلیمری، با آب مقطر شسته و در محلول فاقد مونومر (اسید سولفوریک ۶ مولار) با اعمال پتانسیل در محدوده ۰/۰ تا ۱/۳ ولت و با تعداد ۵ چرخه قرار داده شد تا مونومرها و الیگومرهای واکنش نداده در سطح الکتروود اکسید

شوند و پلیمر تشکیل شده در سطح الکتروود به پایداری برسد، هم‌چنین فعالیت الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده به کمک ولتاموگرام چرخه‌ای بررسی شد.

برای تهیه‌ی الکتروود اصلاح شده‌ی پلیمری در حضور سدیم دودسیل سولفات، به محلول حاوی ۴ میلی مولار مونومر ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون و ۶ مولار اسید سولفوریک، ۰/۰۴ میلی مولار سدیم دودسیل سولفات اضافه شد و برای تهیه پلیمر مراحل بالا تکرار شد.

۲-۵-۲- تهیه فیلم‌های پلیمری به روش پتانسیل ثابت

محلول‌ها همانند روش ولتامتری چرخه‌ای تهیه گردید. سپس از یک پتانسیل ثابت برای تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری استفاده شد که در مدت زمان ۳۰ ثانیه این پتانسیل اعمال شد. پس از تهیه‌ی الکتروود اصلاح شده برای بررسی فعالیت الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده، با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای طی ۵ چرخه در محلول فاقد مونومر، پتانسیل در محدوده ۰/۰ تا ۱/۳+ ولت با سرعت ۵۰ میلی ولت در ثانیه روبش گردید.

۲-۵-۳- استفاده از الکتروود اصلاح شده برای واکنش اکسیداسیون کتکول

پس از آماده‌سازی الکتروود اصلاح شده‌ی پلی ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای در حضور و عدم حضور SDS برای استفاده در واکنش اکسیداسیون کتکول مورد استفاده قرار گرفت. برای این منظور محلول با غلظت مشخص از کتکول تهیه و در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۱- الی ۰/۸ ولت در محلول بافری، طی یک چرخه، اکسید و احیا شد.

در فصل بعدی PAAQ با دو روش ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت تهیه می‌شود و خواص آن در حضور کتکول مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

فصل سوم

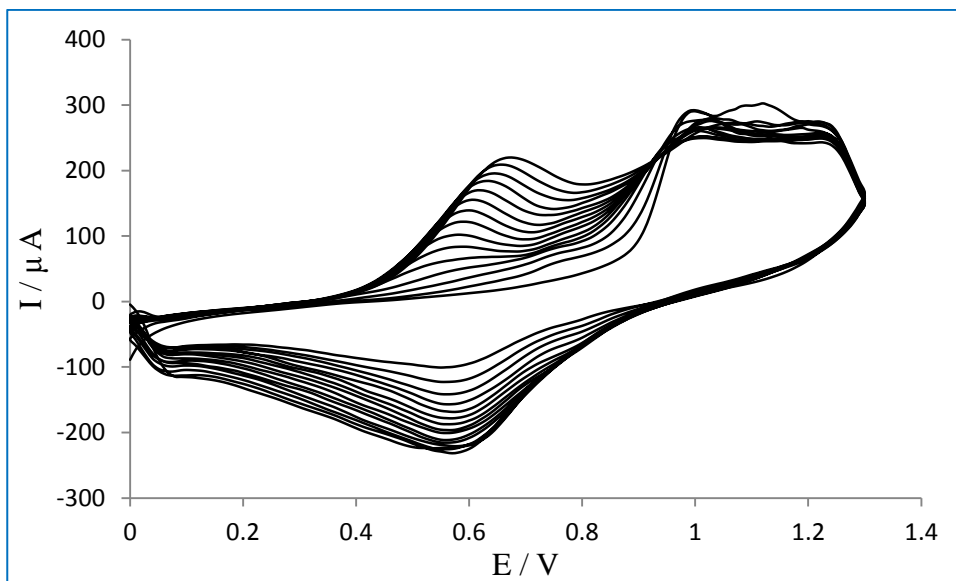
بحث و نتیجه‌گیری

۳-۱- الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون

در این تحقیق، برای الکتروپلیمریزاسیون پلی(۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) روش ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت مورد استفاده قرار گرفت. به منظور مطالعه‌ی خاصیت کاتالیزوری الکتروود اصلاح شده PAAQ/Pt، جهت واکنش اکسیداسیون کتکول، پلیمریزاسیون مونومر ۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون در سطح الکتروود پلاتین با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای مورد بررسی قرار گرفت. از عوامل تاثیر گذار در این روش، محدوده‌ی پتانسیل اعمالی و سرعت روبش پتانسیل می‌باشد. محدوده‌ی پتانسیل اعمالی باید به گونه‌ای باشد که از تخریب فیلم پلیمری و واکنش‌های افزایشی ناخواسته جلوگیری کند و فیلم‌های تشکیل شده از بیشترین فعالیت الکتروشیمیایی برخوردار باشند. بر این اساس محدوده‌ی ۰/۰ تا ۱/۳+ ولت (نسبت به الکتروود (Ag/AgCl / ۳ M KCl)) برای انجام پلیمریزاسیون PAAQ، در نظر گرفته شد.

همان‌طور که در بخش ۱-۶ ذکر شد مکانیسم الکتروپلیمریزاسیون AAQ از نوع $E(CE)_n$ می‌باشد [۲۲]. مراحل مختلف پلیمریزاسیون بدین صورت است که ابتدا اکسیداسیون مونومر در سطح الکتروود رخ می‌دهد که منجر به تولید رادیکال-کاتیون مونومر می‌شود. سپس رادیکال کاتیون‌ها با هم زوج شده و منجر به تولید مشتقات دimer، trimer و الیگومرهای بزرگ‌تر می‌شوند و در مراحل بعدی انتشار زنجیره‌ی پلیمری و در نهایت اکسیداسیون و تقویت‌شدن پلیمر اتفاق می‌افتد.

شکل (۳-۱) ولتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) در محلول ۴ میلی مولار ۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون و ۶ مولار اسیدسولفوریک به عنوان الکتروولیت حامل در سطح الکتروود پلاتین با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه برای ۱۵ چرخه متوالی را نشان می‌دهد.



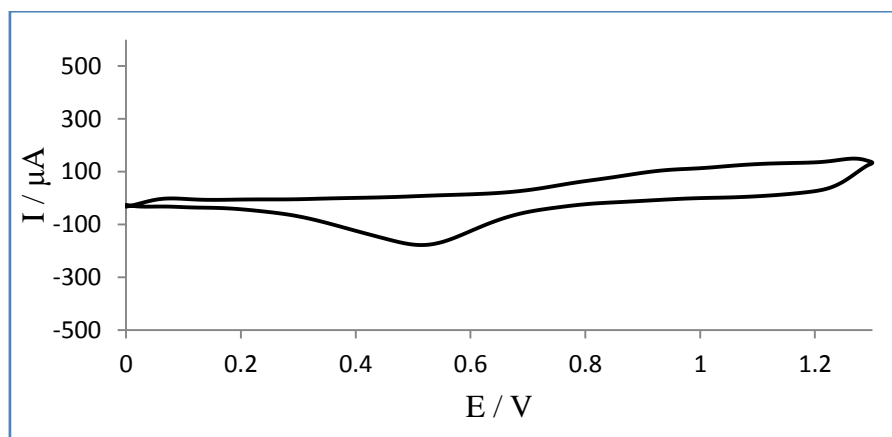
شکل (۱-۳): ولتاموگرام چرخه‌ای رشد PAAQ در محلول ۰۰۴ میلی مولار AAQ و ۰۰۶ مولار H_2SO_4 با سرعت روبش ۰۰۵ میلی ولت در ثانیه، در سطح الکتروود پلاتین برای ۱۵ چرخه

با توجه به ولتاموگرام شکل (۱-۳)، در چرخه‌ی اول مونومر در پتانسیل حدود ۱/۱۰ ولت اکسید شده و تولید رادیکال- کاتیون می‌کند. انجام واکنش شیمیایی بین گونه‌های موجود (رادیکال کاتیون و مونومر) منجر به تولید الیگومرهای AAQ و رادیکال کاتیون‌های بزرگتر می‌گردد. در مسیر برگشت، با حذف پیک کاتدی مونومر، احیای رادیکال کاتیون‌ها به الیگومرهای AAQ صورت می‌گیرد که عدم وجود قله کاتدی مونومر به جفت شدن سریع رادیکال- کاتیون‌های بسیار فعال مربوط است. در چرخه‌ی دوم، الیگومرهای تشکیل شده در چرخه‌ی اول در پتانسیل حدود ۰/۶۴ ولت در سطح الکتروود کار اکسید می‌شوند. این روند در چرخه‌های بعدی تا زمانی که رادیکال کاتیون زنجیر در حال رشد، غیر فعال شود و یا انتهای زنجیر پلیمری به علت ممانعت فضایی از انجام واکنش بازمی‌ماند ادامه می‌یابد. در این هنگام پلیمر در محلول غیرقابل حل بوده و روی سطح الکتروود رسوب می‌کند. هم‌چنین برای خنثی‌سازی بار شبکه‌ی پلیمری، آنیون‌هایی از الکتروولیت داخل فیلم پلیمری نفوذ کرده و بین حلقه‌های ماریچی شکل زنجیر پلیمری قرار می‌گیرند.

با افزایش تعداد چرخه‌ها می‌توان افزایش در جریان آندی و کاتدی مربوط به پلیمر (۱-آمینو-

۹ و ۱۰-آنتراکینون) را مشاهده کرد که نشان‌دهنده‌ی رشد فیلم‌های پلیمری و تشکیل لایه‌های بیشتر پلیمر در سطح الکتروود می‌باشد. واکنش اکسایش مونومر برگشت ناپذیر بوده در حالی که واکنش ردوکس پلیمر برگشت پذیر می‌باشد. با افزایش طول زنجیره‌ی PAAQ، اکسایش پلیمر در پتانسیل‌های بالاتر و کاهش آن در پتانسیل‌های پایین‌تر رخ می‌دهد. رادیکال-کاتیون‌های تولید شده از مشتقات آمین آروماتیک به سرعت به دimer تبدیل شده و آسان‌تر از مونومرهای اولیه اکسید می‌شوند بنابراین مقداری جابه‌جایی به سمت مقادیر کم‌تر پتانسیل در قله اکسایش پلیمر نسبت به قله اکسایش مونومر مشاهده می‌شود. در نهایت محصولات تولید شده حاصل از جفت شدن دimerهای C-C، C-N و یا N-N می‌باشد که محتمل‌ترین جفت شدن، جفت شدن C-N می‌باشد که جزء مراحل مکانیزم الکتروپلیمریزاسیون AAQ، در مرجع شرح داده شده است [۲۲].

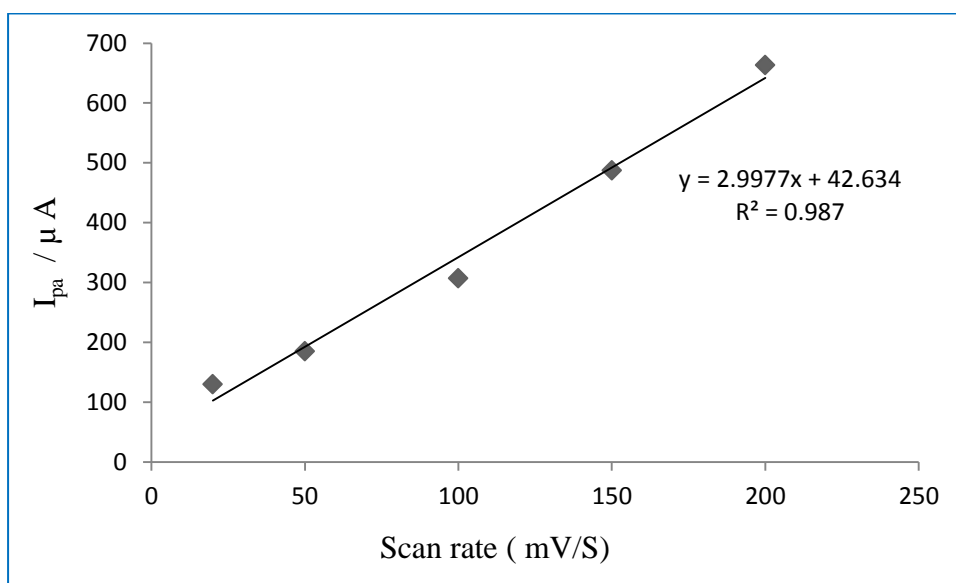
با توجه به این که الکتروود کار مورد استفاده در محدوده‌ی پتانسیل اعمالی در محیط آزمایش باید نه اکسید شده و نه با حلال و یا گونه‌های موجود در محلول واکنش شیمیایی دهد بنابراین ولتاموگرام زمینه‌ای الکتروود پلاتین برهنه در محلول ۶ مولار اسید سولفوریک در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۰ تا ۱/۳۰ ولت با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه تهیه شده این ولتاموگرام در شکل (۳-۲) نشان داده شده است.



شکل (۳-۲): ولتاموگرام زمینه‌ای الکتروود پلاتین در محلول الکترولیت ۶ مولار H_2SO_4 ، در سطح الکتروود برهنه پلاتین

جریان زمینه‌ی مشاهده شده در شکل (۳-۳) را می‌توان به ساختار الکتروود و هم چنین به ماهیت الکتروولیت حامل (اسید سولفوریک) نسبت داد. با توجه به این شکل جریان زمینه‌ی الکتروود در محدوده پتانسیل اعمالی بسیار ناچیز بوده و جریان مشاهده شده در شکل (۳-۱) ناشی از جریان ردوکس فیلم پلیمری تهیه شده در سطح الکتروود می‌باشد.

پس از تهیه‌ی الکتروود اصلاح شده‌ی فیلم پلیمری PAAQ/Pt، جهت بررسی رفتار و فعالیت الکتروشیمیای آن، ولتاموگرام زمینه‌ای الکتروود اصلاح شده در محلول اسید سولفوریک ۶ مولار فاقد مونومر با سرعت روبش‌های مختلف گرفته شد. نتایج حاصل در نمودار جریان بر حسب سرعت روبش در شکل (۳-۳) رسم شده است.



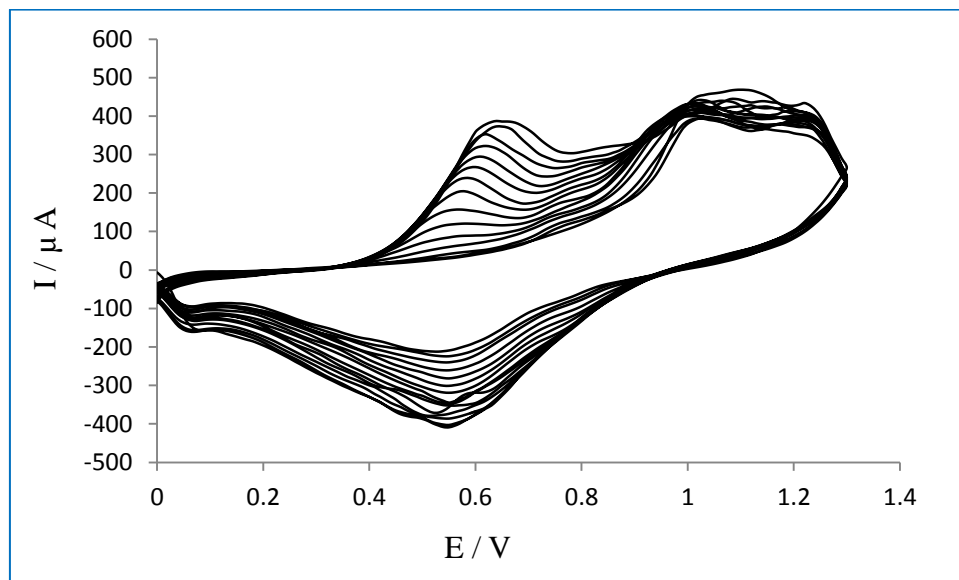
شکل (۳-۳): نمودار حاصل از ولتاموگرام زمینه‌ای فیلم پلیمری PAAQ/Pt، تهیه شده در محلول ۴ میلی مولار AAQ و ۶ مولار H_2SO_4 (فاقد مونومر)، با سرعت‌های روبش مختلف

همان‌طور که در شکل (۳-۳) مشاهده می‌شود با افزایش سرعت روبش، شدت جریان آنودی افزایش می‌یابد که این افزایش جریان به صورت خطی با ضریب رگرسیون $R^2 = 0.987$ می‌باشد. رابطه‌ی خطی بین جریان آنودی و سرعت روبش بدان معنی است که با افزایش سرعت روبش، میزان

اکسیداسیون پلیمر افزایش می‌یابد.

۳-۲- الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون در حضور SDS

شکل (۳-۴) ولتاموگرام چرخه‌ای تهیه‌ی فیلم پلیمری ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون، را در حضور ماده‌ی فعال سطحی SDS نشان می‌دهد. همانطور که در این شکل مشاهده می‌شود جریان آنودی در این نمودار نسبت به تهیه‌ی فیلم PAAQ در غیاب SDS، به طور چشمگیری افزایش یافته که بیانگر افزایش فعالیت فیلم پلیمری ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون در حضور ماده‌ی فعال سطحی می‌باشد. نتایج نشان می‌دهد که الکتروپلیمریزاسیون تهیه‌شده در حضور SDS با سرعت بیشتری انجام می‌شود و فعالیت الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری و همچنین ساختمان فیلم‌های تهیه شده را تحت تأثیر قرار می‌دهد.

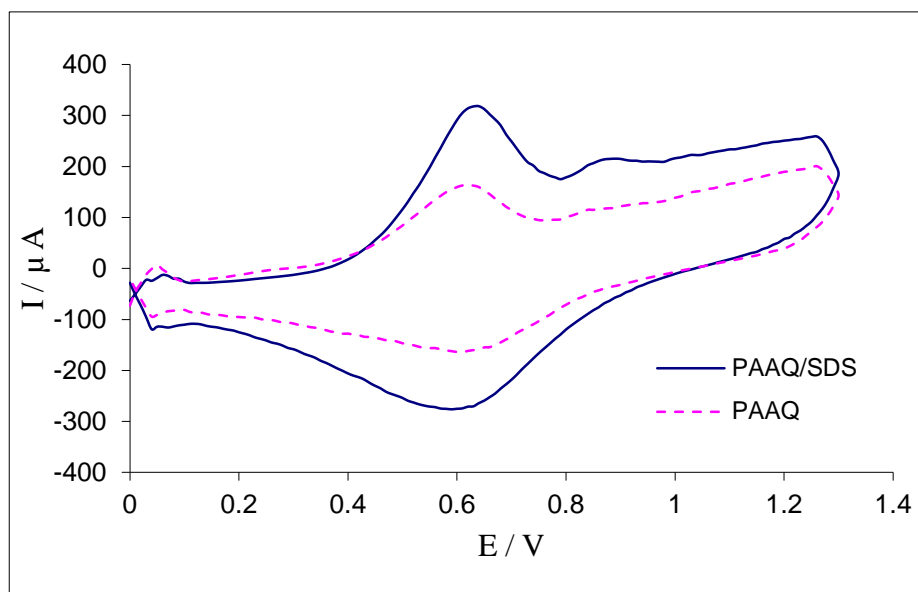


شکل (۳-۴): ولتاموگرام چرخه‌ای رشد PAAQ در محلول ۴ میلی مولار AAQ و ۶ مولار H_2SO_4 و ۰/۴ میلی مولار SDS با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در سطح الکتروود پلاتین برای ۱۵ چرخه

استفاده از ماده‌ی فعال سطحی موجب تغییر در خواص میکروسکوپی و ماکروسکوپی فیلم

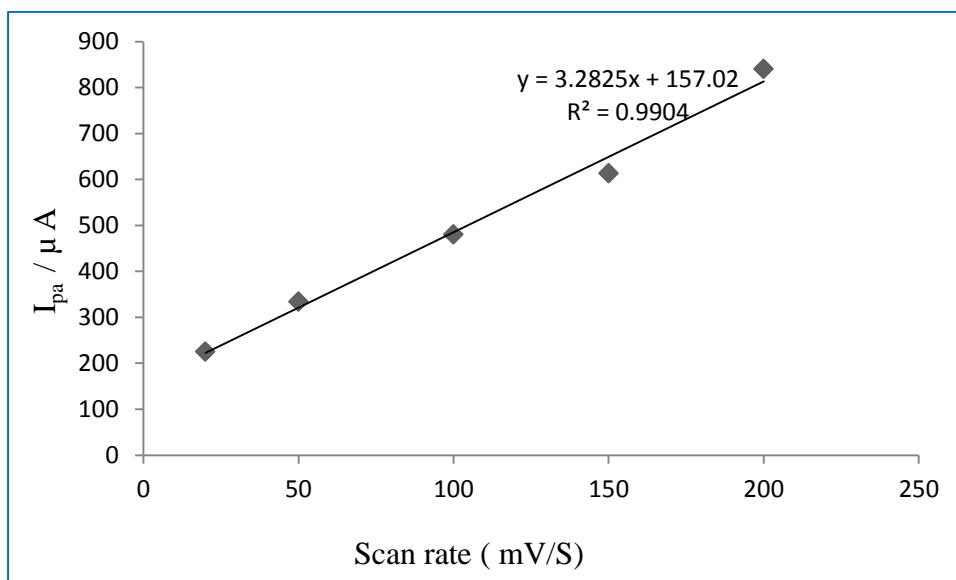
پلیمری می‌شود [۲۷]. آن‌چه در این مکانیزم اهمیت دارد حضور مایسل‌هاست. در محیط مایسلی، جایی که غلظت سورفکتانت بیشتر از غلظت بحرانی است، مونومرهای AAQ در ذرات مایسلی تجمع می‌یابند و با حرکت این ساختارها به سمت الکتروود و بازشدن این ساختارها در سطح الکتروود، مونومرهای حبس شده در سطح الکتروود آزاد شده و غلظت محلی مونومر در نزدیکی سطح الکتروود افزایش می‌یابد [۲۷]. بنابراین افزایش غلظت محلی AAQ در سطح الکتروود موجب تسریع واکنش الکتروپلیمریزاسیون می‌شود.

از طرفی حضور SDS در سطح الکتروود موجب می‌شود که الیگومرها و زنجیره‌های مونومر با نظم بیشتری در سطح الکتروود قرار گرفته و رشد کنند. این افزایش نظم هم‌چنین باعث افزایش اتصالات در سطح الکتروود شده بنابراین چسبندگی الکتروود بر سطح الکتروود افزایش می‌یابد. هم‌چنین حضور سورفکتانت آنیونی SDS، موجب پایداری نسبی رادیکال کاتیون‌ها شده، در نتیجه رادیکال-کاتیون‌ها فرصت بیشتری برای ادامه رشد و طولیل شدن زنجیره PAAQ پیدا می‌کنند. بنابراین SDS موجب سهولت جذب مونومر AAQ بر سطح الکتروود Pt و یکنواختی ذرات فیلم پلیمری PAAQ/SDS تشکیل شده می‌شود. به منظور مقایسه‌ی فعالیت الکتروشیمیایی الکتروود PAAQ و PAAQ/SDS، ولتاموگرام زمینه‌ای فیلم‌های پلیمری در حضور و عدم حضور SDS در محلول فاقد مونومر با یکدیگر مقایسه شده و در شکل (۳-۵) نشان داده شده است.



شکل (۳-۵): مقایسه ولتاموگرام‌های زمینه‌ای فیلم‌های پلیمری تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای از ۴ میلی مولار AAQ، ۶ مولار H_2SO_4 فیلم پلیمری در حضور و غیاب ۰/۴ میلی مولار SDS در محلول الکترولیت فاقد مونومر با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه

همان‌طور که از شکل (۳-۵) مشاهده می‌شود افزایش جریان پیک آندی و کاتدی فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS در مقایسه با فیلم‌های پلیمری تهیه شده در غیاب SDS، نشان می‌دهد که فیلم پلیمری PAAQ/SDS فعالیت الکتروشیمیایی بهتری دارد. هم‌چنین فیلم‌های تهیه شده در حضور SDS دارای رسانایی و تخلخل بیشتری بوده بنابراین نفوذ یون‌ها به داخل فیلم پلیمری بیشتر می‌شود. شکل (۳-۶) نمودار جریان بر حسب سرعت روبش پتانسیل را برای فیلم PAAQ/SDS نشان می‌دهد.



شکل (۳-۶): نمودار جریان قله آندی بر حسب سرعت روبش فیلم‌های پلیمری تهیه شده در محلول شامل ۴ میلی مولار AAQ، ۰/۴ میلی مولار SDS و ۶ مولار H_2SO_4 به روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول الکترولیت فاقد مونومر با سرعت‌های روبش متفاوت

رفتار خطی I_{pa} بر حسب سرعت روبش، $R^2 = 0/99$ نشان می‌دهد. با مقایسه‌ی شکل (۳-۶) و (۳-۳) (۵) میزان خطی بودن رابطه‌ی I_{pa} بر حسب v برای فیلم PAAQ/SDS، برابر با ۰/۹۹ می‌باشد که از مقدار مربوط به فیلم PAAQ، که برابر ۰/۹۸۷ می‌باشد بیشتر است. بنابراین فیلم پلیمری تهیه‌شده در حضور SDS از فعالیت الکتروشیمیایی بیشتری نسبت به فیلم پلیمری تهیه‌شده در غیاب SDS برخوردار است.

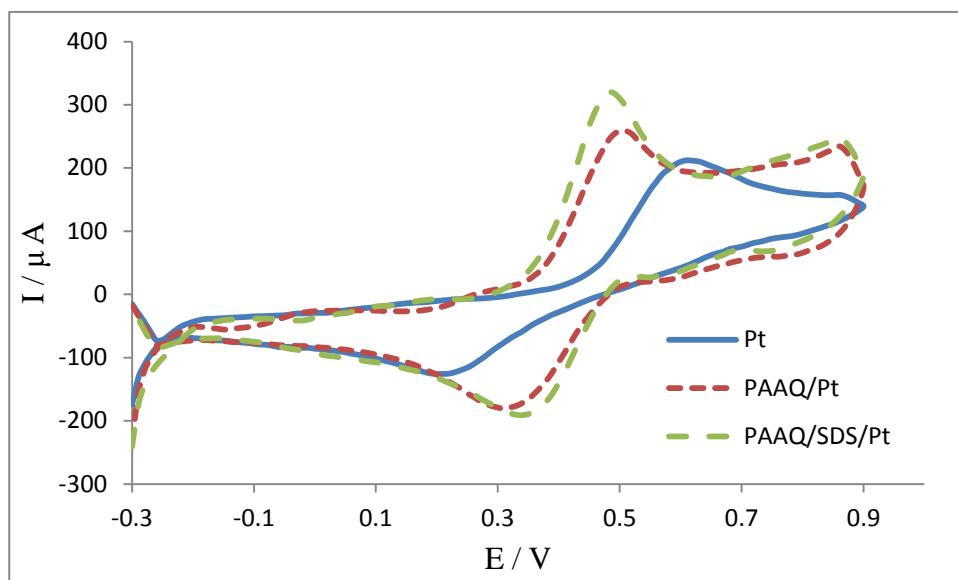
۳-۲-۱- اکسیداسیون الکتروشیمیایی کتکول در سطح فیلم‌های پلیمری

واکنش‌های اکسیداسیون-احیای بعضی از گونه‌ها روی سطح الکتروود برهنه از سینتیک انتقال الکترون پایینی برخوردار بوده و اغلب با واکنش‌های ناخواسته در سطح الکتروود همراه هستند [۹]. در این گونه موارد از الکتروودهای اصلاح شده با مواد پلیمری و کاتالیزورهای انتقال الکترون برای کاهش اضافه ولتاژ و افزایش حساسیت (جریان) در فرایندهای الکتروکاتالیزی استفاده می‌شود [۴۴]. یکی از مهم‌ترین اهداف اصلاح سطوح الکتروودی، الکتروکاتالیز فرایندهای الکتروشیمیایی ترکیباتی با ارزش

بیولوژیکی و تجزیه‌ای بوده که دارای سینتیک انتقال الکترون کند می‌باشد. برای این منظور الکترودهای اصلاح شده با مواد پلیمری به دلیل توزیع سه بعدی ترکیب اصلاح کننده، همچنین ثبات الکترودی مناسب و محدوده پتانسیلی گسترده تهیه می‌شوند [۴۵]. در اینگونه موارد با تثبیت مواد کاتالیزوری مناسب در سطح الکتروده، پایداری و تکرارپذیری پاسخ‌های الکتروشیمیایی آن‌ها افزایش می‌یابد.

پلی ۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون به دلیل داشتن توانایی انتقال الکترون مناسب می‌تواند برای بسیاری از نمونه‌ها به خصوص نمونه‌های بیولوژیکی، فعالیت کاتالیزوری نشان دهد [۴۶]. فعالیت کاتالیزوری پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) در حضور مواد افزودنی، مانند مواد فعال سطحی و پایدارکننده‌ها افزایش می‌یابد. تهیه الکترودهای اصلاح شده در حضور مواد فعال الکتروشیمیایی به دلیل افزایش پاسخ‌ها موجب افزایش حساسیت شده و تکرارپذیری و پایداری افزایش می‌یابد [۴۶]. از طرفی استفاده از مواد اصلاح کننده موجب جابه‌جایی در پتانسیل پیک‌های اکسایشی - کاهش‌ی گونه‌ها نیز می‌شود.

در این تحقیق، فعالیت الکتروشیمیایی کتکول در سطح الکتروده Pt پوشش داده شده با فیلم پلیمری PAAQ/SDS، به عنوان الکتروده اصلاح شده مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور پس از تهیه فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) در حضور SDS و پایدار سازی الکتروده اصلاح شده PAAQ/SDS با محلول ۶ مولار اسید سولفوریک، آن را در محلول بافر فسفاتی با $\text{pH}=3$ با غلظت ۲ میلی مولار از کتکول قرار داده و به روش ولتامتری چرخه‌ای و با اعمال پتانسیل در محدوده‌ی پتانسیل -0.30 تا $+1.00$ ولت با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه میزان حساسیت الکترودهای اصلاح شده بررسی گردید که در شکل (۳-۷) نشان داده شده است.



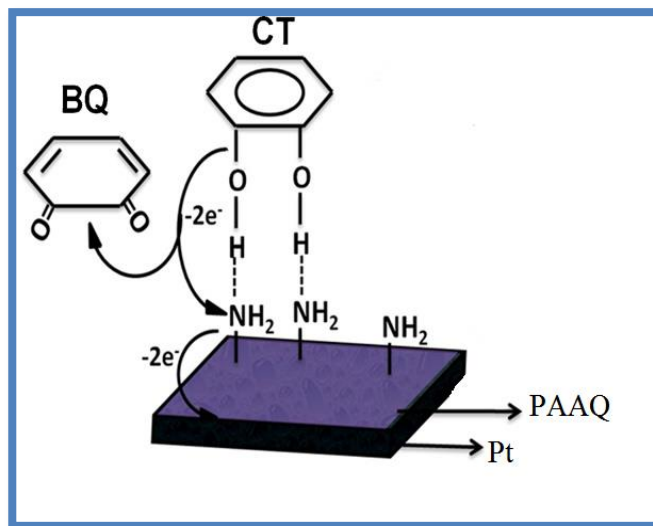
شکل (۳-۷): ولتاموگرام ۲ میلی مولار کتکول در محلول فسفاتی بافر pH=۳ در محدوده پتانسیل ۱/۰+ تا ۰/۳- با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه، در سطح الکتروده PAAQ/Pt، Pt و فیلم پلیمری تهیه شده با محلول ۴ میلی مولار AAQ و ۶ مولار H₂SO₄ و ۰/۴ میلی مولار SDS⁻ با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه با ۱۵ چرخه

با توجه به شکل (۳-۷)، کتکول در سطح الکتروده پلاتین با یک اضافه ولتاژ بالای ۶۰۰ میلی ولت اکسید می شود در حالی که در واکنش ردوکس کتکول در سطح الکتروده PAAQ/Pt و PAAQ/SDS/Pt، پتانسیل قله ی ردوکس نسبت به الکتروده برهنه پلاتین کاهش یافته و کتکول در سطح الکتروده اصلاح شده در پتانسیل به ترتیب حدود ۵۳۰ و ۴۷۰ میلی ولت اکسید می شود. بنابراین الکتروده اصلاح شده ی پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) در حضور و غیاب SDS برای واکنش اکسیداسیون کتکول خاصیت کاتالیستی نشان می دهد.

اختلاف پتانسیل اکسیداسیون-احیا برای الکتروده پلاتین برهنه (ΔE) مقدار ۳۶۰ میلی ولت بوده که برای الکترودهای اصلاح شده ی پلیمری در عدم حضور و حضور سدیم دودسیل سولفات به ترتیب به مقدار ۱۸۰ و ۱۱۰ میلی ولت کاهش یافته است. بنابراین با کاهش ΔE ، برگشت پذیری واکنش ردوکس کتکول به مقدار قابل توجهی افزایش یافته است. از طرفی جریان قله آندی کتکول در الکتروده Pt، حدود ۲۰۰ میکروآمپر بوده که در مقایسه با الکتروده پلیمری PAAQ/Pt و

در سطح الکتروود به عنوان واسطه‌ی انتقال الکترون عمل می‌کند.

مکانیسم واکنش الکترواکسایش کاتالیزوری کتکول در سطح الکتروود اصلاح‌شده از طریق تشکیل پیوند هیدروژنی آغاز می‌شود. H متصل به پیوند H...O در مولکول کتکول می‌تواند به راحتی در تشکیل پیوند هیدروژنی با گروه NH₂ فیلم پلیمری شرکت کند. گروه NH₂ آزاد، می‌تواند با گروه OH کتکول برهم‌کنش داشته و با تشکیل پیوند هیدروژنی موجب تضعیف پیوند O...H در مولکول کتکول شود. پیوند هیدروژنی تشکیل شده، یک برهم‌کنش فیزیکوشیمیایی بوده و موجب افزایش جذب کتکول در سطح الکتروود شده بنابراین سرعت انتقال الکترون در واکنش ردوکس کتکول با استفاده از الکتروود پلیمری PAAQ در فاز محلول افزایش می‌یابد [۳۲ و ۴۷]. بنابراین گروه NH₂ فیلم پلیمری نقش فعالی در انتقالات الکترونی بین سطح الکتروود و محلول ایفا می‌کند به طوری که به عنوان یک واسطه موجب تسریع اکسایش کتکول در سطح الکتروود می‌شود [۳۲]. شکل (۳-۸) مکانیسم اکسایش کاتالیزوری کتکول و هیدروکینون را در سطح الکتروود پلیمری PAAQ/Pt نشان می‌دهد.



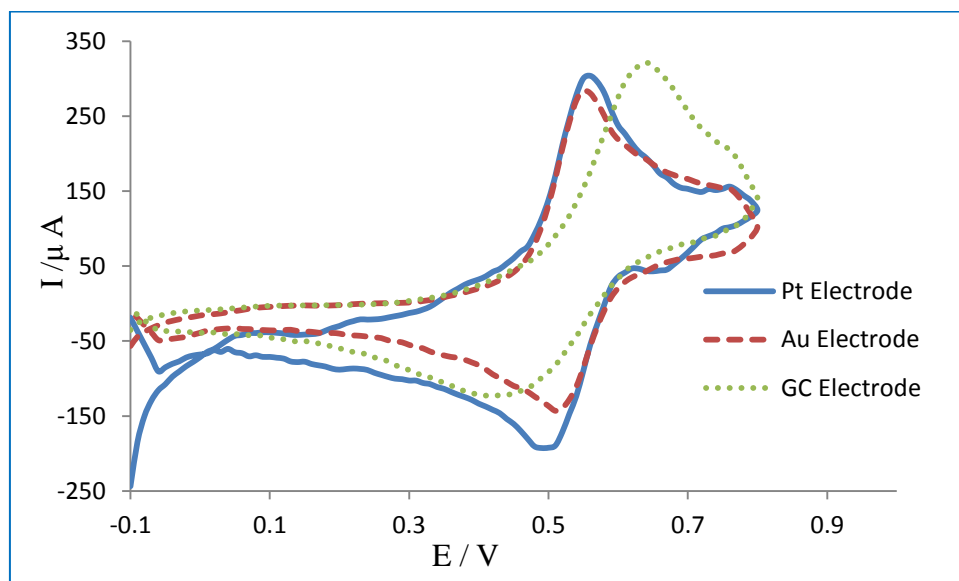
شکل (۳-۸): فرایند کاتالیست واکنش اکسایش کتکول در سطح الکتروود پلیمری PAAQ/Pt [۳۲]

در ادامه، تاثیر عوامل مختلف در واکنش اکسایش کتکول بر سطح الکتروودهای اصلاح‌شده مورد

بررسی قرار می‌گیرد.

۳-۳- تاثیر جنس پایه الکترود اصلاح شده

نوع الکترود مورد استفاده باید به گونه‌ای باشد که جریان الکترواکسیداسیون گونه در سطح الکترود اصلاح شده افزایش یافته و هم چنین خواص فیزیکی سطح الکترود از جمله میزان چسبندگی اصلاح کننده در سطح الکترود مناسب باشد. شکل (۳-۹) اثر جنس پایه‌ی الکترود اصلاح شده PAAQ/SDS، را برای اکسیداسیون کتکول در محلولی شامل ۲ میلی مولار کتکول در بافر فسفاتی pH=۴/۸ نشان می‌دهد.



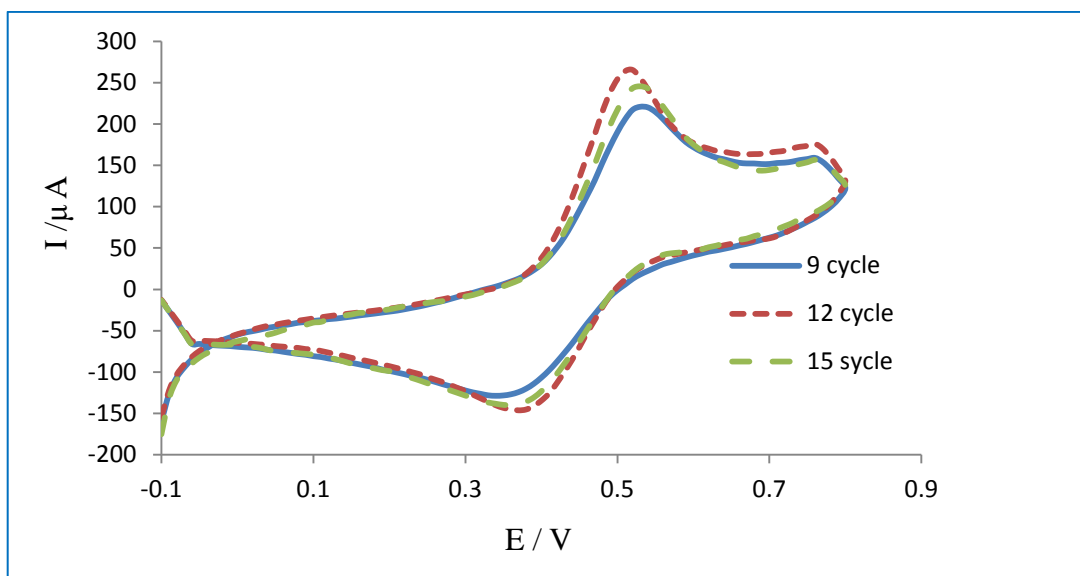
شکل (۳-۹): ولتاموگرام چرخه‌ای ۲ میلی مولار کتکول در محلول بافر فسفاتی (pH=۴/۸) بر روی الکترودهای Pt، Au، GC اصلاح شده با PAAQ/SDS در محدوده پتانسیل -۰/۱ تا ۱ ولت با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه، فیلم پلیمری تهیه شده با محلول ۴ میلی مولار AAQ و ۶ مولار H_2SO_4 و ۰/۴ میلی مولار SDS با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه با ۱۵ چرخه

با توجه به شکل (۳-۹) مقدار E_{pa} واکنش اکسایش کتکول در سطح الکترود پایه پلاتین به عنوان الکترود کار، جابه‌جایی به سمت مقادیر منفی‌تر (۸۰ میلی ولت) نسبت به الکترود کربن شیشه‌ای

نشان داده و همچنین نسبت به الکتروکاتالیز، الکتروکاتالیز پلاتین جریان ردوکس بیشتری را نشان داده است. همچنین ولتاموگرام جریان ردوکس کتکول در سطح الکتروکاتالیز شده ی PAAQ/SDS/Pt، از تقارن بیشتری نسبت به الکتروکاتالیزهای پایه Au و GC برخوردار است. بنابراین الکتروکاتالیز پلاتین به عنوان الکتروکاتالیز پایه برای ترسیب فیلم پلیمری با خاصیت الکتروکاتالیزی بیشتر برای واکنش اکسیداسیون کتکول انتخاب گردید.

۳-۴- تاثیر تعداد چرخه روبش یا ضخامت فیلم پلیمری

با تغییر تعداد چرخه ی روبش پتانسیل، اندازه ی ذرات اصلاح کننده و تعداد واحدهای فعال در سطح الکتروکاتالیز در فرایند تهیه ی الکتروکاتالیز شده قابل کنترل می باشد [۴۷]. از آن جا که ضخامت فیلم بر خواص الکتروکاتالیزی فیلم پلیمری پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون)/سدیم دودسیل سولفات جهت اکسیداسیون کتکول تاثیرگذار است، فیلم های پلیمری مختلف با تعداد متفاوت چرخه روبش تهیه گردید سپس نمودار ولتاموگرام محلول ۲ میلی مولار کتکول در بافر فسفاتی با pH=۵ با این الکتروکاتالیز به دست آمد. نمودار واکنش اکسیداسیون کتکول بر حسب ضخامت فیلم پلیمری (تعداد چرخه روبش) در شکل (۳-۱۰) نشان داده شده است. همچنین گستره بررسی تعداد چرخه روبش از ۹ تا ۱۵ چرخه روبش پتانسیل می باشد. با توجه به محدودیت دستگاه در تعداد چرخه ها تا تعداد روبش ۱۵ چرخه، مورد بررسی قرار می گیرد.



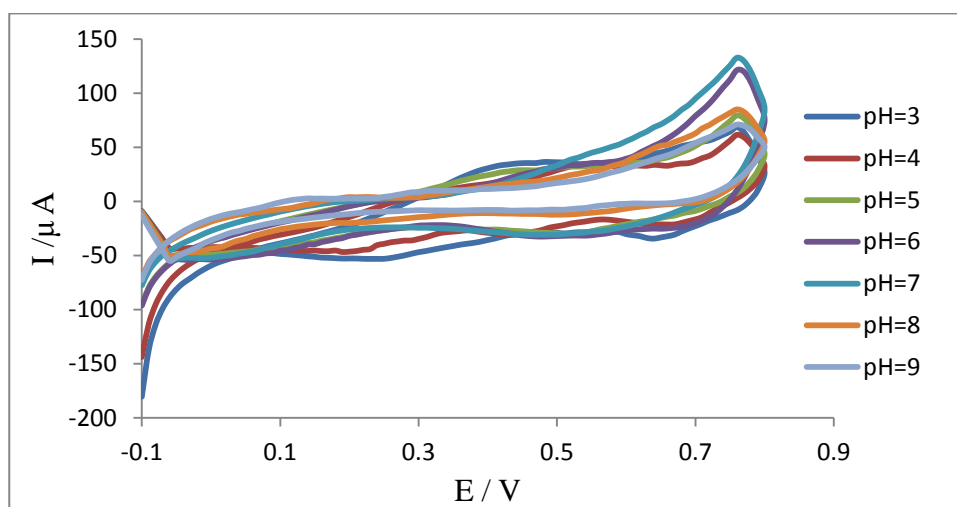
شکل (۳-۱۰): ولتاموگرام ۲ میلی مولار کتکول در بافر فسفات $\text{pH}=5$ با الکتروکد PAAQ/SDS/Pt تهیه شده با محلول ۴ میلی مولار AAQ و ۶ مولار H_2SO_4 و ۰/۴ میلی مولار SDS با تعداد چرخه‌های ۹-۱۵، و سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه

با توجه به نتایج شکل (۳-۱۰)، الکتروکد اصلاح شده AAQ/SDS/Pt با ضخامت ۱۲ چرخه مقدار جریان بیشتری نشان داده است. با افزایش ضخامت فیلم پلیمری جابه‌جایی منفی پتانسیل در قله آندی نیز دیده می‌شود. احتمالاً پس از روبش ۱۲ چرخه ضخامت سطح فیلم پلیمری الکتروکد اصلاح شده بهتر می‌باشد. افزایش ضخامت تا بیشتر از ۱۲ چرخه، باعث کاهش قدرت کاتالیست فیلم پلیمری PAAQ/SDS برای واکنش ردوکس کتکول شده است.

۳-۵- تاثیر pH

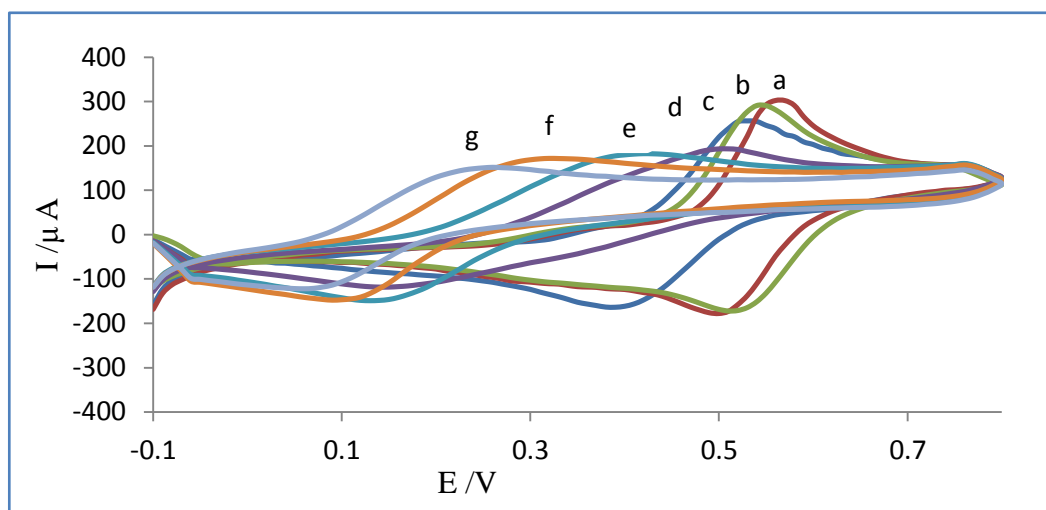
اکسیداسیون کتکول وابستگی فراوانی به pH محلول دارد. عامل pH، روند اکسیداسیون کتکول را در الکتروکد اصلاح شده فیلم پلیمری تحت تاثیر قرار می‌دهد. بنابراین یکی از عوامل مهم در ارزیابی الکترواکسیداسیون کتکول در محیط الکترولیت بافری، بررسی اثر pH در خواص الکتروکد اصلاح شده می‌باشد.

به منظور بررسی فعالیت الکتروشیمیایی فیلم اصلاح شده PAAQ/SDS در pH های متفاوت، پس از تهیهی فیلم پلیمری در سطح الکتروود ابتدا فیلم های تهیه شده در محلول اسیدی پایدار شده و سپس رفتار آن در محلول های بافری در گستره ی pH از ۳ تا ۹ مورد بررسی قرار گرفت. در شکل (۱۱-۳) ولتاموگرام های الکتروود اصلاح شده PAAQ/SDS/Pt در محلول های بافر فسفاتی در سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه نشان داده شده است.



شکل (۱۱-۳): ولتاموگرام زمینه ای الکتروود اصلاح شده PAAQ/SDS/Pt در محلول های بافر فسفاتی در گستره ی pH ۳ تا ۹، با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه، فیلم پلیمری تهیه شده با محلول ۴ میلی مولار AAQ و ۶ مولار H_2SO_4 و ۰/۴ میلی مولار SDS با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه با ۱۲ چرخه

همانطور که در شکل (۱۱-۳) مشاهده می شود الکتروود اصلاح شده PAAQ/SDS/Pt، اختلاف اندکی در فعالیت الکتروشیمیایی در محلول های بافر فسفاتی با pH بین ۳ تا ۹ از خود نشان می دهد. پس از مشخص شدن فعالیت فیلم پلیمری در محیط های بافری، تاثیر pH در الکترواکسیداسون ۲ میلی مولار کتکول در محلول های بافری با pH از ۳ تا ۹ مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل (۱۲-۳) نشان داده شده است.

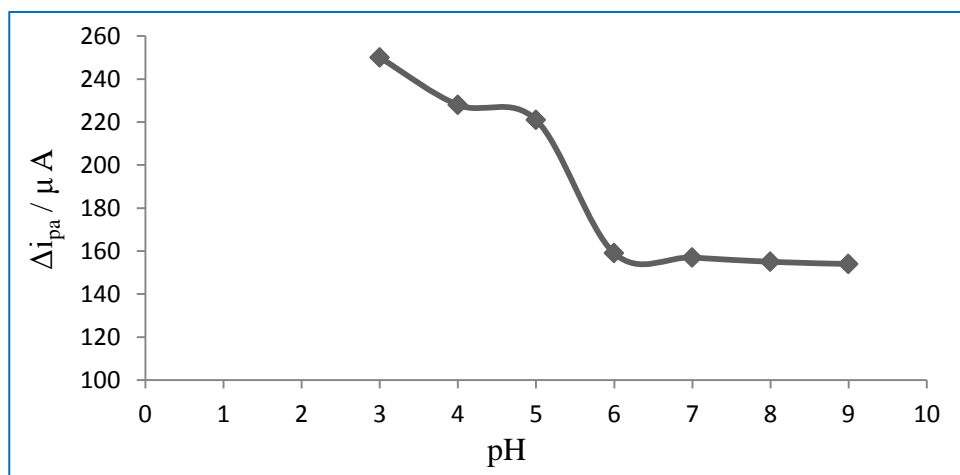


شکل (۳-۱۲): ولتاموگرام چرخه‌ای ۲ میلی مولار کتکول در محلول‌های بافر فسفاتی در گستره pH از ۳ تا ۹ به ترتیب از a تا g در سطح الکتروود PAAQ/SDS/Pt تهیه شده با محلول ۴ میلی مولار AAQ و ۶ مولار H_2SO_4 و ۰/۴ میلی مولار SDS با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه با ۱۲ چرخه

با توجه به شکل (۳-۱۲) از نمودار a تا g با افزایش pH، قله‌ی جریان آندی کاهش می‌یابد و پس از آن، از pH=۶ به بعد جریان اکسایش کتکول تقریباً ثابت می‌ماند. در محیط اسیدی فیلم پلیمری پروتون دار شده و گروه‌های NH_3^+ در سطح الکتروود ایجاد می‌شود کتکول نیز در این محیط به حالت خنثی در داخل محلول قرار دارد. بنابراین جاذبه‌ی الکتروستاتیک بین گروه NH_3^+ و کتکول موجب تسهیل فرایند جذب مولکول‌های کتکول به سمت الکتروود شده و برهم‌کنش‌های سطح افزایش می‌یابد. در حالی که با افزایش تدریجی pH مقدار یون‌های NH_3^+ به تدریج کاهش یافته و گروه آمین مولکول‌های آروماتیک پلیمر، به فرم پروتیک^۱ درمی‌آید، (هم‌چنین ممکن است فیلم پلیمری با بار منفی ایجاد شود) بنابراین مولکول‌های کتکول می‌تواند پروتون‌زدایی شوند که موجب کاهش برهم‌کنش الکتروستاتیک بین گروه آمین فیلم پلیمری و کتکول شده و کتکول به فرم آنیون، اکسیداسیون را شروع می‌کند [۳۲]. با افزایش pH پتانسیل قله‌ی اکسیداسیون جابه‌جایی منفی پیدا کرده به طوری که در pH=۹ پتانسیل قله اکسیداسیون به مقدار ۲۶۰ میلی مولار رسیده است. هم‌چنین با افزایش pH نمودار اکسیداسیون می‌شود. شکل (۳-۱۳) نمودار جریان تجزیه‌ای

^۱ Protic

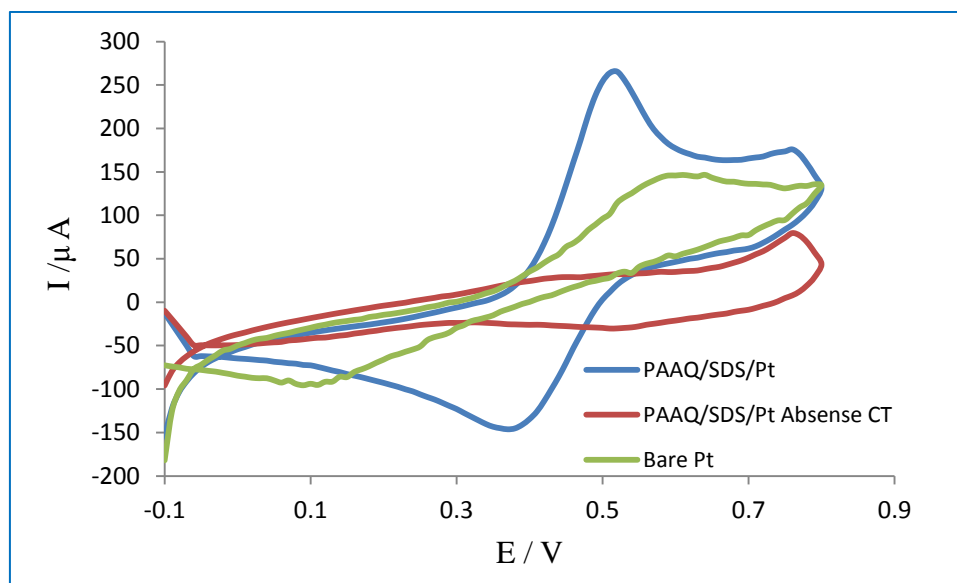
اکسیداسیون کتکول (جریان خالص نمونه) که به معنای جریان اکسیداسیون کتکول منهای جریان اکسیداسیون الکتروود AAQ/SDS/Pt در محلول بافر فاقد کتکول می باشد را بر حسب pH نمایش می دهد.



شکل (۳-۱۳): نمودار Δi_{pa} بر حسب pH ولتاموگرام چرخه‌ای ۲ میلی مولار کتکول در بافر فسفاتنی pH از ۹ تا ۳ در الکتروود اصلاح شده PAAQ/SDS/Pt تهیه شده با محلول ۴ میلی مولار AAQ و ۶ مولار H_2SO_4 و ۰/۴ میلی مولار SDS با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه با ۱۲ چرخه

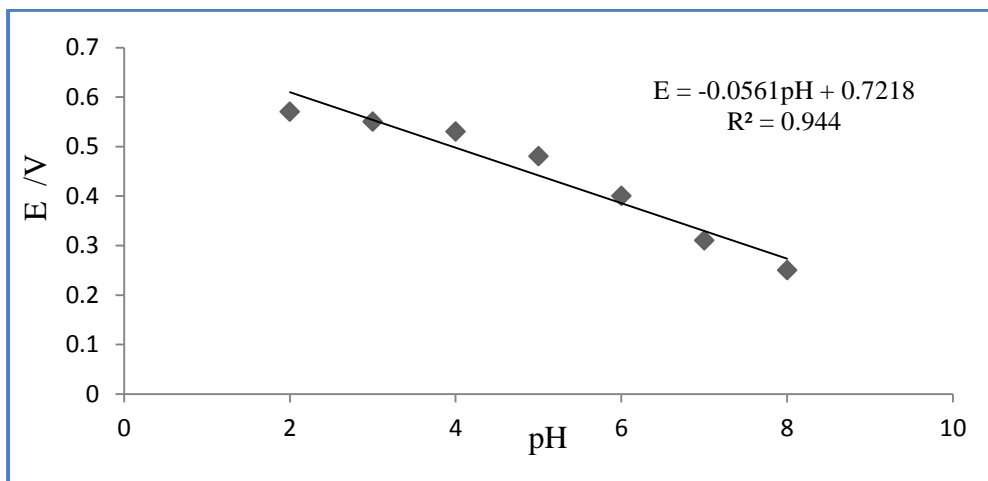
در شکل (۳-۱۲) مشاهده می شود که با افزایش pH جریان پیک آندی کتکول کاهش یافته و بیشترین افت جریان در pH=۶ دیده می شود و از pH=۵ به سمت pHهای بالاتر نمودارها پهن تر شده است. همچنین در pHهای کمتر از ۵ با وجود جریان پیک آندی بالاتر نسبت به $pH > 5$ ، اندکی جابه جایی مثبت پتانسیل (حدوداً دو صدم ولت) دیده می شود کاهش جریان اکسیداسیون کتکول در pH=۶ نسبت به محیطهای اسیدی به وضوح در شکل (۳-۱۳) دیده می شود. با توجه به این موضوع که pHهای اسیدی برای اندازه گیری نمونه های زیستی مناسب نمی باشد، pH=۵ به عنوان بافر بهینه انتخاب می شود که در محدوده مناسب بافری نیز قرار گرفته و برای ادامه کار مورد استفاده قرار می گیرد.

شکل (۱۴-۳) فعالیت الکتروشیمیایی الکتروود PAAQ/SDS/Pt و Pt برهنه در محلول ۲ میلی مولار کتکول در بافر فسفاتی با pH=۵ و الکتروود PAAQ/SDS/Pt در محلول بافری در غیاب کتکول را نمایش می دهد.



شکل (۱۴-۳): فعالیت الکتروشیمیایی الکتروود اصلاح شده PAAQ/SDS/Pt تحت شرایط ۴ میلی مولار AAQ و ۰/۴ میلی مولار SDS و ۶ مولار H_2SO_4 و Pt، در حضور ۲ میلی مولار کتکول و الکتروود PAAQ/SDS/Pt در غیاب کتکول

در ولتاموگرام (۱۴-۳) جابه جایی منفی پتانسیل و افزایش جریان قله‌ی آنودی در سطح الکتروود اصلاح شده‌ی PAAQ/SDS/Pt نسبت به الکتروود Pt برهنه در محلول بافر فسفاتی با pH=۵ دیده شده و جریان زمینه‌ی اکسایش کاهش الکتروود PAAQ/SDS/Pt در محلول بافری در غیاب کتکول هم نشان داده شده است. شکل (۱۵-۳) نمودار تغییرات پتانسیل پیک آنودی کتکول در محلول‌های بافری در محدوده‌ی pH از ۳ تا ۹ را نشان می دهد.



شکل (۳-۱۵): نمودار وابستگی pH واکنش اکسایش کتکول به پتانسیل قله‌ی اکسایش کتکول مربوط به نمودار ۳-۱۲

با توجه به شکل (۳-۱۵) یک رابطه‌ی خطی بین pH بافر و پتانسیل قله‌ی اکسایش کتکول دیده می‌شود که به صورت معادله (۳-۱) می‌باشد.

$$E_{pa} = -0.0561 \text{ pH} + 0.721 \quad (3-1)$$

بر طبق رابطه‌ی نرنست^۱:

$$E_{pa} = E_0 + \frac{0.059}{n} \log \frac{[A_{red}]}{[A_{ox}]} \quad (3-2)$$

با جایگذاری مقادیر غلظت‌های ردوکس واکنش الکتروشیمیایی کتکول، معادله به صورت رابطه‌ی

(۳-۳) در می‌آید:

$$E_{pa} = E_0 - 2 \frac{0.059}{n} \text{ pH} \quad (3-3)$$

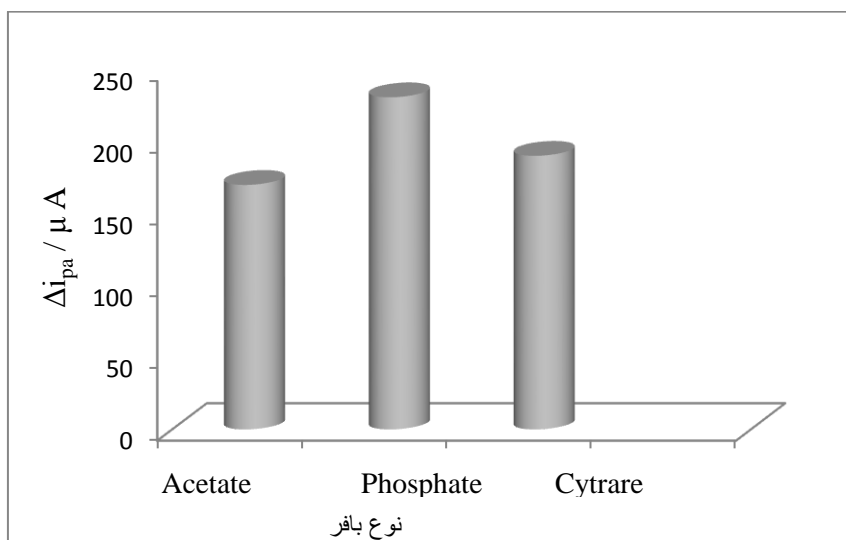
بر طبق رابطه (۳-۳) در صورتی که $n=2$ شود شیب نمودار pH برحسب E_{pa} مقدار ۰/۰۵۹

^۱ Nernst

شود. برای واکنش اکسایش الکتروشیمیایی کتکول رابطه (۳-۱) نشان می‌دهد که شیب نمودار pH بر حسب E_{Pa} به میزان ۰/۵۶ می‌باشد. بنابراین تبادل تعداد الکترون و پروتون در واکنش اکسایش کتکول، یکسان و برابر ۲ بوده، عرض از مبدا نمودار که نشان‌دهنده مقدار E_0 می‌باشد برابر ۰/۷۲ می‌باشد و میزان خطی بودن این نمودار نیز برابر ۹۴/ میلی ولت شده است.

۳-۶- تاثیر نوع بافر

برای بررسی اثر نوع بافر بر شدت جریان، انواع بافرهای استاتی، سیتراتی و فسفاتتی با pH=۵ مورد آزمایش قرار گرفتند. بدین صورت که محلول ۲ میلی مولار کتکول با حجم ۴ میلی لیتر از بافر را با آب دو بار تقطیر به حجم کل ۱۰ میلی‌لیتر رسانده و سپس ولتاموگرام این محلول‌ها در الکتروود اصلاح شده AAQ/SDS/Pt با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه در محدوده پتانسیل ۰/۱- تا ۸/۰+ ولت ثبت شد. نتایج به‌دست آمده برای مقادیر جریان قله اکسیداسیون کتکول در شکل (۳-۱۷) نشان داده شده است.



شکل (۳-۱۶): مقایسه شدت الکترواکسیداسیون کتکول در بافرهای استاتی، سیتراتی و فسفاتتی با pH=۵ در سطح الکتروود PAAQ/SDS/Pt تهیه شده با محلول ۴ میلی مولار AAQ، ۰/۴ میلی مولار SDS و ۶ مولار H_2SO_4 با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه با ۱۲ چرخه

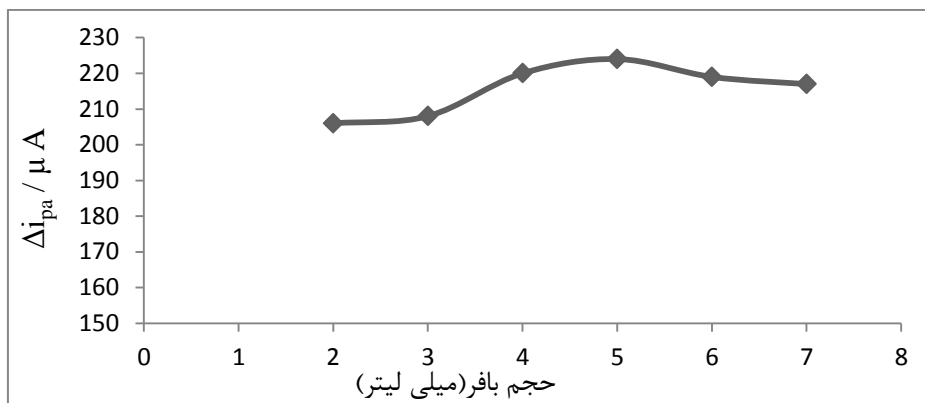
شکل (۳-۱۶) نشان می‌دهد در شرایط یکسان آزمایش، بیشترین جریان تولید شده مربوط به بافر فسفاتی می‌باشد بنابراین بافر فسفاتی به عنوان بافر بهینه انتخاب شد.

۳-۷- تاثیر حجم بافر

برای بررسی اثر حجم بافر، در شدت جریان قله‌ی آندی، محلول‌هایی با حجم‌های ۲/۰ تا ۷/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با pH=۵، با غلظت ۲ میلی مولار محلول کتکول با حجم کل ۱۰ میلی لیتر مورد مقایسه قرار گرفت که نتایج این بررسی در شکل (۳-۱۷) نشان داده شده است. با افزایش حجم بافر از ۲ تا ۴ میلی لیتر در پاسخ جریان اکسیداسیون کتکول، افزایشی تا حدود $12\mu A$ دیده شد در حجم‌های ۴ تا ۵ میلی لیتر جریان اکسیداسیون کتکول افزایش می‌یابد. افزایش حجم بافر به عنوان الکترولیت حامل، قدرت یونی موجود در محلول را بر اساس معادله‌ی دبای-هوکل^۱ (افزایش غلظت یون‌های بافری) بیشتر کرده است. بنابراین تبادل یون‌ها در محلول افزایش یافته که در حجم بیشتر بافر، یعنی حجم‌های بیشتر از ۵ میلی لیتر، مقاومت محلول بیشتر شده و هدایت محلول الکترولیت کاهش یافته که موجب کاهش جریان واکنش اکسیداسیون کتکول نسبت به حجم‌های پایین‌تر از بافر شده است.

بنابراین افزایش حجم بافر تا ۵ میلی لیتر در مقایسه با سایر حجم‌های مورد آزمایش موجب سینتیک تندتر واکنش اکسیداسیون کتکول شده و هدایت داخل محلول را افزایش داده است.

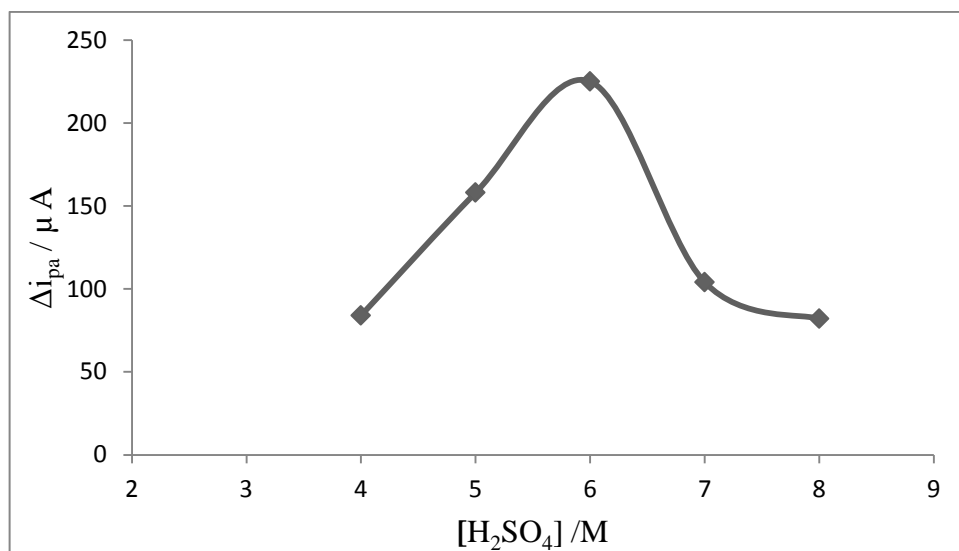
^۱ Debye-Hückel equation



شکل (۳-۱۷): منحنی تاثیر حجم بافر در واکنش اکسیداسیون کتکول در حجم‌های ۷/۰-۲/۰ میلی لیتر بافر فسفاتی با pH=۵ در سطح الکتروده PAAQ/SDS/Pt تهیه شده با محلول ۴ میلی مولار AAQ و ۶ مولار H_2SO_4 و ۰/۴ میلی مولار SDS با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه با ۱۲ چرخه

۳-۸- تاثیر غلظت الکترولیت

برای انجام واکنش الکتروشیمیایی حضور یک الکترولیت با ثابت دی الکتریک مناسب ضروری است. در این تحقیق، از محلول اسید سولفوریک به عنوان الکترولیت حامل و هم‌چنین عامل فراهم کننده آنیون‌های لازم برای خنثی‌سازی بارالکتریکی در گونه‌های تقویت‌شده‌ی زنجیره‌های PAAQ/SDS استفاده شده است. شکل (۳-۱۸) نمودار تغییرات سرعت الکترواکسیداسیون کتکول در سطح الکترودهای اصلاح‌شده که قبلاً در غلظت‌های مختلف H_2SO_4 تهیه شده‌اند را نشان می‌دهد.



شکل (۳-۱۸): نمودار جریان پیک آندی اکسایش محلول ۲ میلی مولار کتکول در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۱- تا ۰/۸ ولت، با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه، در سطح الکتروده PAAQ/SDS/Pt تهیه شده با محلول ۴ میلی مولار AAQ و ۰/۴ میلی مولار SDS و غلظت‌های متفاوت ۴ تا ۸ مولار از الکترولیت H₂SO₄ با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه با ۱۲ چرخه

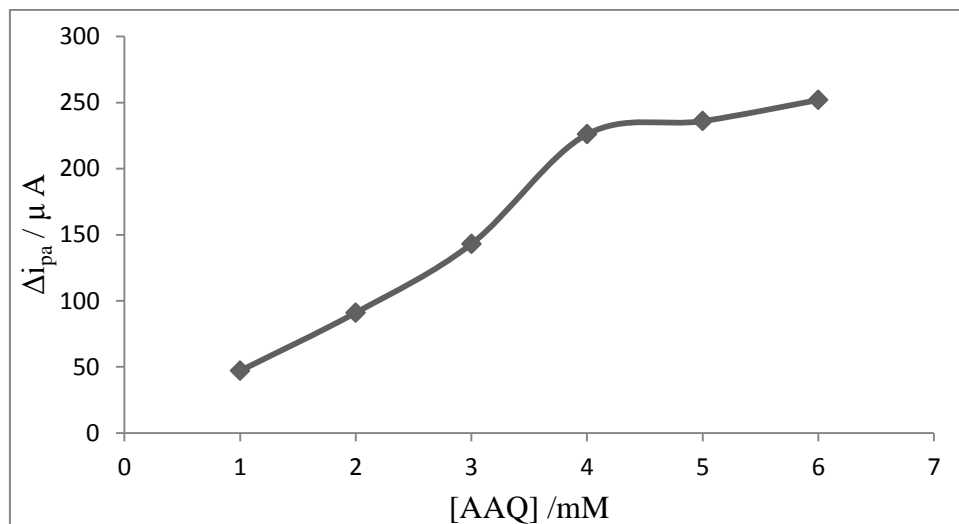
همان‌طور که از شکل (۳-۱۸) مشاهده می‌شود فیلم‌های پلیمری که در حضور اسید سولفوریک ۶ مولار تهیه شده‌اند دارای بیشترین پاسخ الکترودی برای اکسایش کتکول است. بنابراین می‌توان گفت در غلظت ۶ میلی مولار از سولفوریک اسید فیلم پلیمری پایدارتر با فعالیت الکتروشیمیایی بیشتر برای کاتالیست اکسیداسیون کتکول تهیه شده است.

۹-۳- تاثیر غلظت مونومر

اثر غلظت مونومر AAQ، یکی از عوامل بسیار مهمی است که بر خواص الکتروشیمیایی فیلم پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) موثر بوده و در سرعت الکترواکسیداسیون کتکول در سطح الکتروده اصلاح شده تاثیرگذار است. به همین منظور، تاثیر فیلم‌های پلیمری در غلظت‌های مختلف مونومر تهیه شده و بر سرعت الکترواکسیداسیون کتکول مورد بررسی قرار گرفت.

برای تهیه فیلم پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون) به روش ولتامتری چرخه‌ای در غلظت پایین ۱/۰ میلی مولار مونومر، پیک آندی قابل ملاحظه‌ای مربوط به تشکیل فیلم پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-

آنتراکینون) مشاهده نمی‌شود ولی در غلظت‌های بالاتر، به عنوان مثال در غلظت ۴ میلی مولار، پیک اکسایشی مونومر ۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون در پتانسیل ۱/۱+ ولت و هم چنین پیک اکسایشی پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) که نشان دهنده تشکیل و ترسیب پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) بر سطح الکتروود است در محدوده ۰/۷+ ولت قابل ملاحظه است. با افزایش غلظت مونومر ۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون بیش از ۶ میلی مولار، فیلم‌های پلی (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) به صورت پودری شکل، دانه دانه و فاقد چسبندگی لازم بر سطح الکتروود به دست آمده، هم‌چنین در غلظت‌های بیشتر از ۶ میلی مولار، با مشکل انحلال مونومر مواجه می‌شویم و یک محلول ناهمگن خواهیم داشت [۲۵]. شکل (۳-۱۹) قله جریان واکنش الکترواکسیداسیون ۲ میلی مولار کتکول را در سطح فیلم‌های PAAQ/SDS که نسبت به غلظت‌های متفاوت مونومر AAQ تهیه شده‌اند در بافر فسفات‌ی با pH=۵ در طی ۱۲ چرخه روبش پتانسیل نشان می‌دهد.



شکل (۳-۱۹): نمودار جریان برحسب غلظت‌های متفاوت AAQ جهت تهیه الکتروود اصلاح شده PAAQ/SDS/Pt در محدوده‌ی پتانسیل ۰/۱- تا ۰/۸ ولت با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه

همان گونه که از شکل (۳-۱۹) ملاحظه می‌شود جریان قله اکسایش کتکول بر سطح فیلم‌های

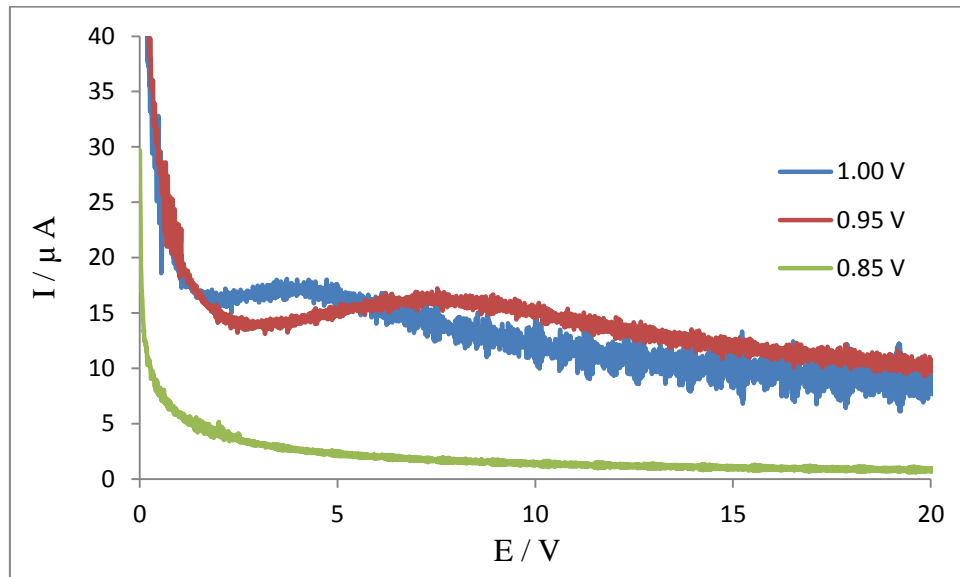
پلیمری که در غلظت‌های پایین‌تر از ۵ میلی مولار AAQ تهیه شده‌اند افزایش می‌یابد. پس از آن از ۵ تا ۶ میلی مولار از غلظت مونومر، اختلاف جریان قله‌ی اکسایش کتکول کاهش یافته. و در غلظت‌های بالاتر از ۶ میلی مولار، مونومر در اسید سولفوریک به صورت نامحلول می‌شود هم‌چنین در غلظت‌های بالاتر از ۵ میلی مولار مشکل کاهش چسبندگی و دانه دانه شدن فیلم پلیمری ایجاد شده است.

با افزایش غلظت مونومر AAQ در داخل محلول، غلظت محلی مونومر در سطح الکتروود برای انجام واکنش الکتروپلیمریزاسیون نسبت به محلول رقیق‌تر افزایش می‌یابد که این افزایش منجر به افزایش سرعت واکنش الکتروپلیمریزاسیون شده و هم‌چنین فیلم‌های پلیمری تهیه‌شده تحت این شرایط فعالیت الکتروشیمیایی بیشتری از خود نشان می‌دهند. بنابراین در غلظت ۵ میلی مولار از مونومر در مقایسه با غلظت‌های پایین‌تر، فیلم‌های پلیمری تشکیل‌شده جایگاه‌های فعال بیشتری برای کاتالیست‌کردن واکنش الکترواکسیداسیون کتکول را ایجاد می‌کند. با ثابت بودن عوامل الکتروشیمیایی مؤثر بر الکتروپلیمریزاسیون (۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون) / سدیم دودسیل سولفات، غلظت ۵ میلی مولار از ۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون به عنوان غلظت بهینه برای آزمایش‌های بعدی انتخاب گردید. الکترواکسیداسیون کتکول در سطح الکتروود اصلاح‌شده‌ی فیلم پلیمری PAAQ/SDS تهیه شده در غلظت ۵ میلی مولار، جریان پیک آندی بیشینه‌ای را در واکنش اکسایش کتکول نشان می‌دهد. از طرفی پایداری فیلم چسبندگی و یکنواختی ذرات در سطح پلیمر نیز مناسب است به طوری که در طی چند آزمایش متوالی پاسخ فیلم پلیمری تغییری نمی‌کند.

۳-۱۰- تاثیر غلظت SDS

همان‌طور که قبلاً اشاره شد اثر غلظت SDS در الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹و۱۰-آنتراکینون به روش پتانسیل ثابت مورد بررسی قرار گرفته است. در این بخش، رفتار الکترواکسیداسیون کتکول در سطح فیلم‌های پلیمری در حضور غلظت‌های متفاوت SDS مورد بررسی قرار می‌گیرد. به همین منظور، ابتدا پتانسیل بهینه برای الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹و۱۰-

آنتراکینون با استفاده از روش کروئوآمپرومتری بررسی شد که پتانسیل بهینه مقدار $1/0$ ولت حاصل شد. در شکل (۳-۲۰) نمودار کروئوآمپروگرام 5 میلی مولار از AAQ در اسید سولفوریک 6 مولار با تنظیم بار عبوری 500 میکرو کولن در طی 20 ثانیه در سطح الکتروود پلاتین نشان داده شده است.

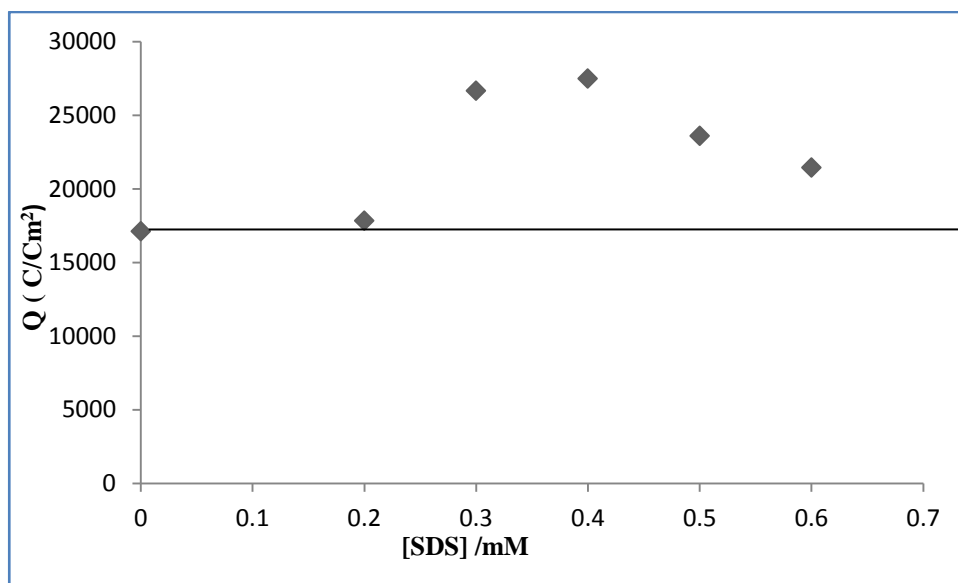


شکل (۳-۲۰) کروئوآمپروگرام تهیه فیلم پلیمری از 5 میلی مولار PAAQ و بار عبور 500 میکروکولن در 20 ثانیه و تحت پتانسیل‌های ثابت $0/85$ ، $0/95$ و $1/0$ ولت در سطح الکتروود پلاتین

با توجه به شکل (۳-۲۰)، برای نمودار کروئوآمپروگرام در پتانسیل $0/85$ ولت، پلیمریزاسیون AAQ، در طی مدت زمان آزمایش صورت نمی‌گیرد، در نموداری که در پتانسیل $0/95$ ولت انجام شده، در زمان 3 ثانیه هسته‌زایی رخ می‌دهد و پس از ایجاد هسته‌هایی برای رشد در زمان حدود 4 ثانیه رشد پلیمر صورت می‌گیرد. در نموداری، با پتانسیل $1/0$ ولت، هسته‌زایی و رشد پلیمر در طی زمان کمتری نسبت به نمودار $0/95$ ولت رخ می‌دهد. بنابراین پتانسیل $1/0$ ولت، به عنوان پتانسیل مناسب برای پلیمریزاسیون PAAQ به روش پتانسیل ثابت انتخاب شده است که طی آن بیشترین سرعت پلیمریزاسیون PAAQ، رخ می‌دهد.

شکل (۳-۲۱) نمودار مقدار بار عبوری الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون در

حضور غلظت‌های متفاوت سدیم دودسیل سولفات با روش پتانسیل ثابت را نمایش می‌دهد. مقدار بار عبوری در هنگام الکتروپلیمریزاسیون ابتدا با افزایش غلظت SDS افزایش یافته و در غلظت ۰/۴ میلی مولار به بیشترین مقدار خود رسیده و پس از آن کاهش می‌یابد.

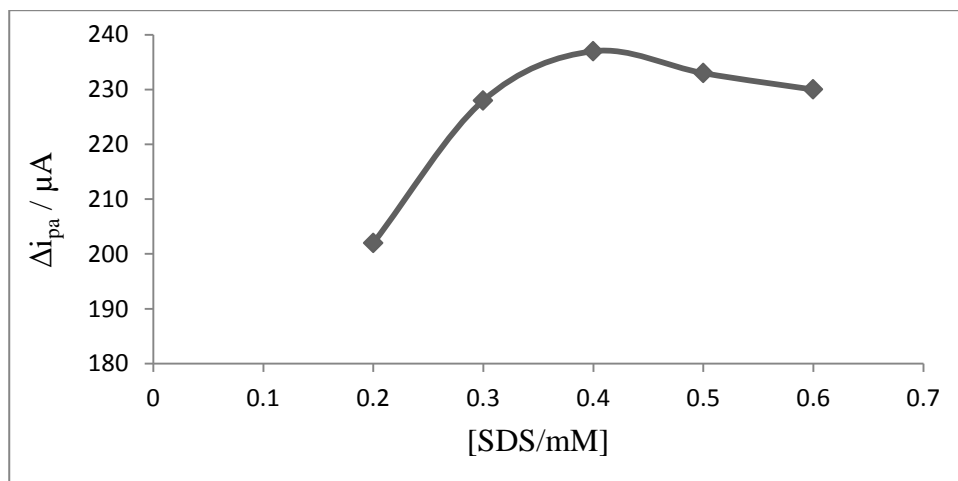


شکل (۳-۲۱): نمودار بار عبوری برحسب غلظت‌های متفاوت SDS فیلم پلیمری تهیه‌شده با روش پتانسیل ثابت، با محلول ۵ میلی مولار AAQ و ۶ مولار H₂SO₄ در زمان ۲۰ ثانیه و در پتانسیل ثابت ۱/۰ ولت

با توجه به شکل (۳-۲۱) در الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون، در عدم حضور سدیم دودسیل سولفات (خط افقی) مقدار بار عبوری کم‌ترین مقدار خود را دارد. حضور یک عامل تقویت‌کننده مانند SDS، سطوحی را فراهم می‌کند تا تجمع کاتیون ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون در آن به راحتی رخ داده و مهاجرت به سطح الکتروود به سهولت انجام شود [۲۷]. بنابراین ایجاد ساختارهای مایسل در داخل محلول موجب افزایش غلظت مونومر AAQ در نزدیکی سطح الکتروود شده که طی این فرایند سرعت الکتروپلیمریزاسیون پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) که ارتباط مستقیم با Q دارد افزایش می‌یابد و در غلظت ۰/۴ میلی مولار افزایش سرعتی دیده نمی‌شود و کاهش مقدار بار عبوری با افزایش غلظت SDS قابل مشاهده است.

در هنگام فرایند تقویت شدن پلیمر با SDS در حین پلیمریزاسیون، تعدادی از واحدهای SDS، به داخل بافت فیلم پلیمری نفوذ کرده و سپس در هنگام روبش پتانسیل فیلم پلیمری در محلول فاقد مونومر یون‌های DS^- طی فرایند لیچینگ^۱ توسط اسید سولفوریک از بافت پلیمر خارج شده که موجب ایجاد ساختارهای متخلخل در فیلم پلیمری می‌نماید. بنابراین با افزایش غلظت سورفکتانت تعداد واحدهای مایسلی افزایش یافته که این افزایش غلظت SDS، با افزایش گرانی محلول و افزایش جاذبه‌های بین یونی در داخل محلول (بین یون‌های الکترولیت و یون‌های SDS)، که از عوامل مقاومت محلول الکترولیت می‌باشد همراه شده و موجب کاهش تبادل یون‌های AAQ، در داخل محلول شده بنابراین سرعت الکتروپلیمریزاسیون در سطح الکتروود پلاتین کاهش می‌یابد.

در شکل (۳-۲۲) جریان تجزیه‌ای اکسیداسیون کتکول را در سطح الکتروود پلی (۱-آمینو-۹ و ۱۰-آنتراکینون)/سدیم دودسیل سولفات تهیه شده با غلظت‌های متفاوت SDS نشان داده شده است.



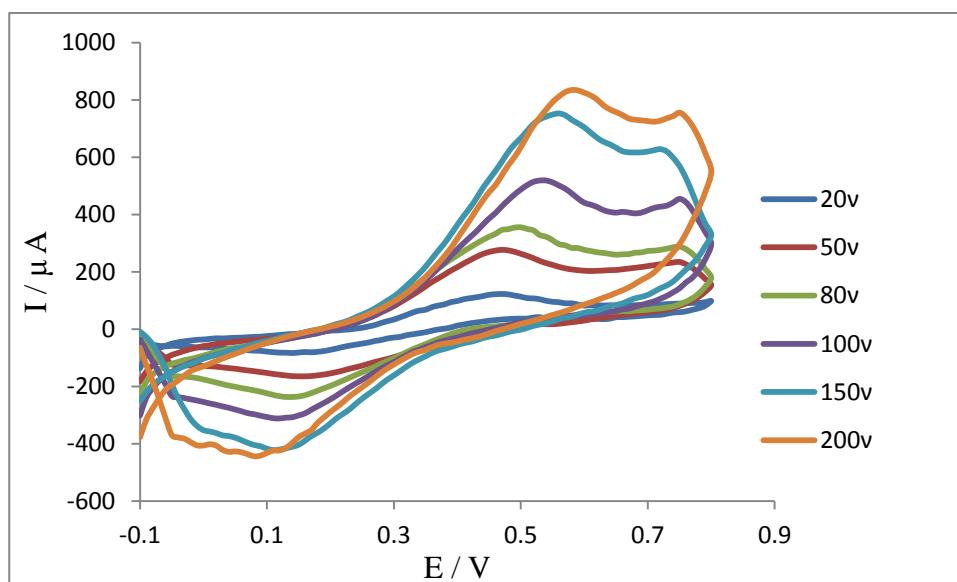
شکل (۳-۲۲): نمودار جریان قله اکسایش کتکول برحسب غلظت‌های متفاوت SDS در طی تهیه الکتروود فیلم پلیمری PAAQ/SDS با روش ولتامتری چرخه‌ای در محدوده ۰/۱- تا ۸/۰ ولت با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت در ثانیه، و شرایط تهیه فیلم پلیمری ۰/۴ میلی مولار SDS و ۶ مولار اسید سولفوریک با ۱۲ چرخه روبش پتانسیل

^۱ Leaching

در شکل (۳-۲۲) مشاهده می‌شود که الکترواکسیداسیون ۲ میلی مولار کتکول در الکتروود PAAQ/SDS/Pt در غلظت ۰/۴۰ میلی مولار از SDS بیشترین سرعت (جریان) را نشان می‌دهد.

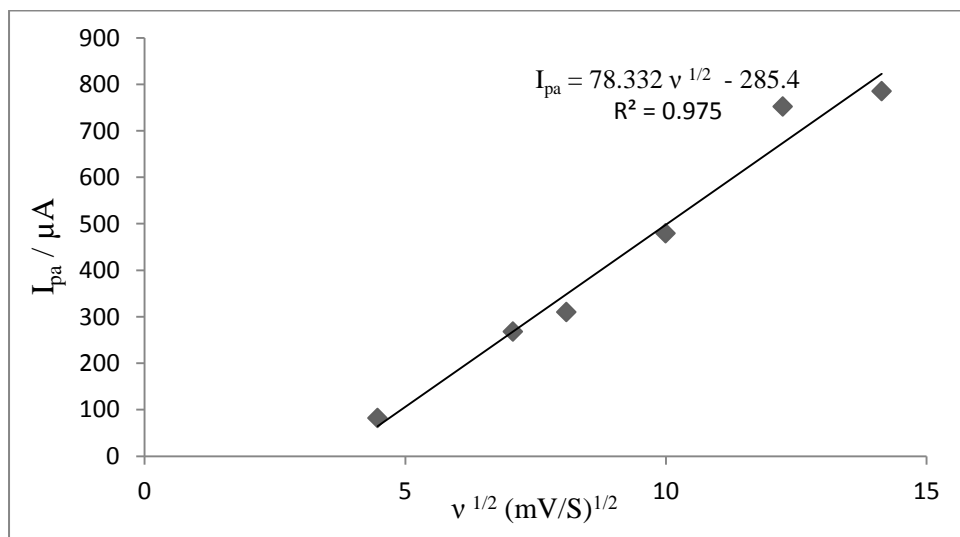
۳-۱۱- تاثیر سرعت روبش پتانسیل

بررسی سینتیکی واکنش اکسایش الکتروکاتالیستی کتکول با استفاده از تاثیر سرعت روبش پتانسیل در جریان اکسیداسیون کتکول انجام می‌شود. سرعت روبش در واکنش الکترواکسیداسیون کتکول بسیار تاثیرگذار بوده، به طوری که پتانسیل ردوکس کتکول با افزایش سرعت روبش جابه‌جا شده و جریان قله‌ی آن‌دی اکسایش کتکول افزایش می‌یابد. با افزایش سرعت روبش پتانسیل حرکت یون‌های کتکول به سطح الکتروود بیشتر شده و یون‌های بیشتری در سطح الکتروود اکسید می‌شود هم‌چنین پتانسیل قله‌ی آن‌دی واکنش ردوکس کتکول جابه‌جایی مثبت می‌یابد. بنابراین افزایش سرعت روبش پتانسیل موجب محدودیت سینتیکی در واکنش بین پلیمری PAAQ/SDS/Pt با کتکول در محلول می‌شود. شکل (۳-۲۳) ولتاموگرام اکسیداسیون کتکول را در سرعت روبش‌های مختلف نشان می‌دهد.



شکل (۳-۲۳): ولتاموگرام چرخه‌ای اکسیداسیون ۲ میلی مولار کتکول در بافر فسفات‌ی با pH=۵ در سرعت روبش ۲۰، ۵۰، ۸۰، ۱۰۰، ۱۵۰ و ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه، در سطح الکتروود PAAQ/SDS/Pt تهیه شده با محلول ۵ میلی مولار AAQ و ۰/۴ میلی مولار SDS و غلظت ۶ مولار H_2SO_4 با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه با ۱۲ چرخه

با توجه به شکل (۳-۲۳) از نمودار سرعت‌های ۲۰ تا ۲۰۰ میلی ولت بر ثانیه جریان آندی اکسایش کتکول به سرعت افزایش می‌یابد همچنین پتانسیل قله‌ی اکسیداسیون نیز جابه‌جایی مثبت می‌یابد. در واقع در سرعت‌های پایین، مانند ۵۰ میلی ولت بر ثانیه فرصت کافی برای انجام واکنش الکتروشیمیایی وجود داشته و نفوذ یون‌های کتکول به سطح الکتروود افزایش می‌یابد که منجر به جابه‌جایی منفی پتانسیل نسبت به سرعت‌های روبش بالاتر از ۵۰ میلی‌ولت بر ثانیه می‌شود. با افزایش سرعت روبش پتانسیل، نسبت I_{pc}/I_{pa} از عدد یک دور می‌شود در نتیجه از تقارن پیک‌ها کاسته می‌شود. در حالی که در سرعت ۸۰ میلی ولت در ثانیه در مقایسه با سایر سرعت‌های روبش نسبت I_{pc}/I_{pa} به عدد یک نزدیک‌تر شده بنابراین تقارن نمودار در مقایسه با سایر سرعت‌ها بیشتر شده است. همچنین با افزایش سرعت روبش پتانسیل، ΔE قله‌های آندی و کاتدی بیشتر شده است. با افزایش جدایی پتانسیل قله‌های آندی و کاتدی از برگشت‌پذیری نمودارها کاسته می‌شود.



شکل (۳-۲۴): تغییرات I_{pa} کتکول با ولتامتری چرخه‌ای در برابر سرعت روبش‌های مختلف در الکتروود AAQ/SDS/Pt، مرتبط با شکل ۳-۲۳

شکل (۳-۲۴) رفتار خطی بین جریان آندی و سرعت روبش پتانسیل را نشان داده که میزان

خطی بودن این نمودار $R^2 = 0.97$ می‌باشد. بنابراین مکانیسم واکنش اکسیداسیون الکتروکاتالیستی کتکول در سطح الکتروود پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون)/سدیم دودسیل سولفات از مکانیزم نفوز پیروی می‌کند. در این صورت محصولات اکسیداسیون کتکول در سطح الکتروود، ۲ به داخل محلول نفوز کرده و در سطح الکتروود رسوب نمی‌کند.

۳-۱۲- تاثیر دما در الکترواکسیداسیون کتکول

دما یکی از عوامل بسیار تاثیر گذار در اکثر واکنش‌های شیمیایی و الکتروشیمیایی می‌باشد. در این تحقیق برای بررسی دما آزمایش با استفاده از یک سل الکتروشیمیایی دوجداره و حمام جفت‌شده با پمپ آب، واکنش اکسیداسیون کتکول در دماهای متفاوت انجام شد. شکل (۳-۲۵) a، ارتباط بین درجه حرارت که بین گستره ۳۲۸ تا ۲۷۸ درجه کلون در نظر گرفته می‌شود و جریان قله آندی برای اکسیداسیون محلول ۲ میلی مولار کتکول در بافر pH=۵، با الکتروود اصلاح‌شده PAAQ/SDS/Pt را نشان می‌دهد. همچنین، شکل (۳-۲۵) b، جریان الکترواکسیداسیون کتکول را در محدوده دمایی ۳۲۸ تا ۲۷۸ درجه کلون در سطح الکتروود اصلاح‌شده PAAQ/Pt نشان می‌دهد.

برطبق معادله‌ی آرنیوس^۱:

$$I_T = I_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (۱-۳)$$

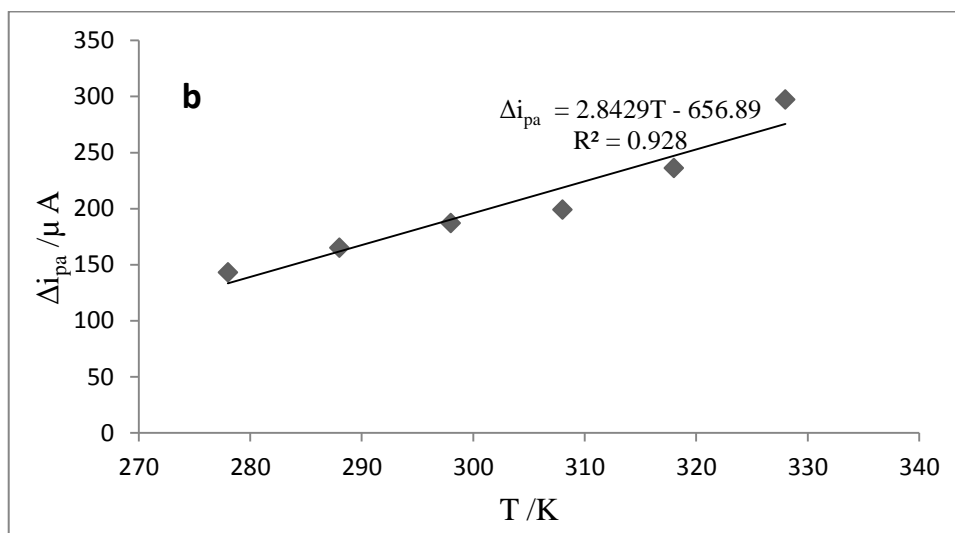
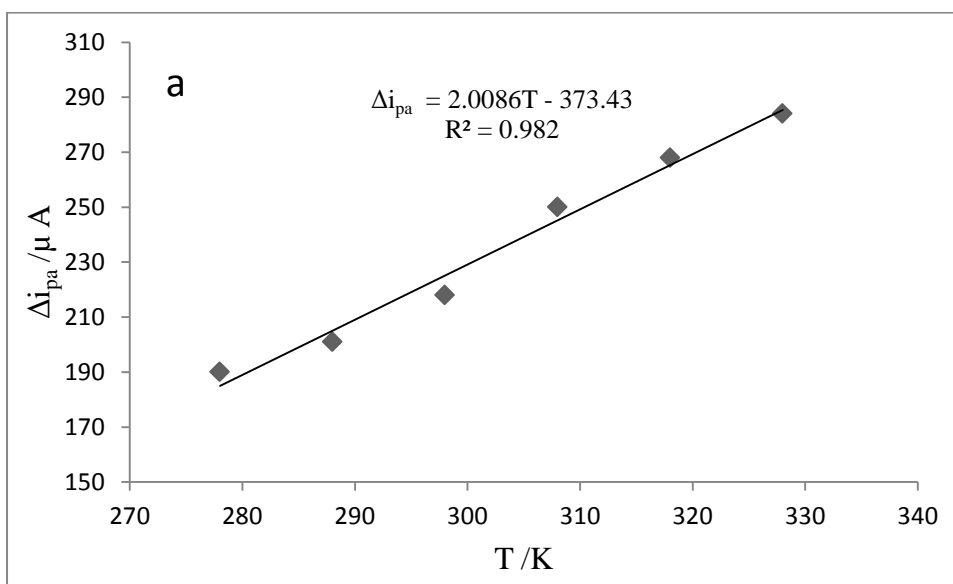
و با گرفتن لگاریتم از معادله (۱-۳):

$$\log I_T = \frac{-E_a}{RT} + \log I_0 \quad (۲-۳)$$

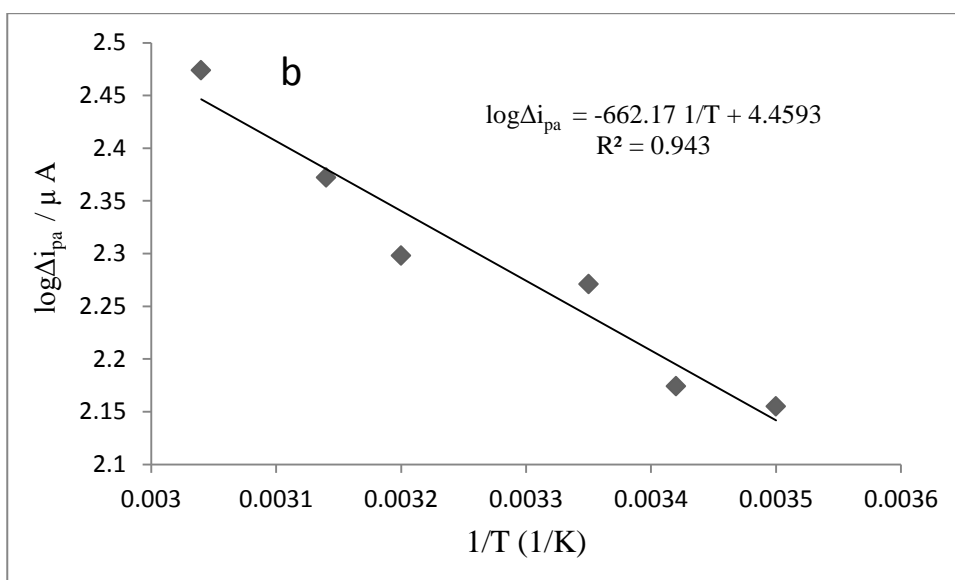
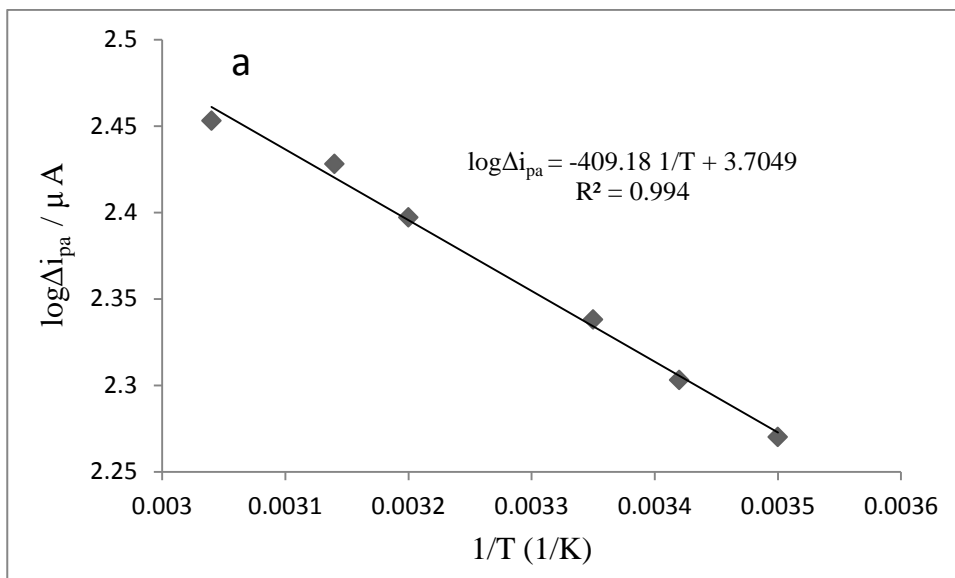
که در آن I_T جریان قله‌ی آندی در گستره‌ی دمایی به کار رفته، R ثابت عمومی گازها و برابر ۸/۳۱۴ ژول بر مول بر کلون، I_0 جریان قله‌ی آندی در دمای صفر کلون و E_a انرژی فعال‌سازی

^۱ Arrhenius

واکنش اکسیداسیون الکتروشیمیایی کتکول می‌باشد [۲۹]. در شکل (۳-۲۶) بر اساس معادله (۳-۲)، نمودار $\log I_T$ بر حسب T^{-1} رسم شده که ارتباط لگاریتمی جریان با عکس دمایی واکنش اکسیداسیون کتکول، به صورت یک خط صاف بوده است. انرژی فعال‌سازی واکنش الکترواکسیداسیون کتکول در الکتروود اصلاح شده با استفاده از رابطه لگاریتمی معادله (۳-۲) از شیب نمودار (۳-۲۶)، بدست آمده است.



شکل (۳-۲۵): نمودار تاثیر دما، بر تغییرات جریان اکسیداسیون ۲ میلی مولار کتکول در بافر $pH=5$ در محدوده دمایی بین ۳۲۸ تا ۲۷۸ درجه کلون در سطح الکتروود PAAQ/SDS/Pt تهیه شده با محلول ۵ میلی مولار AAQ و ۶ مولار H_2SO_4 با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه با ۱۲ چرخه (a، حضور SDS، b) در غیاب SDS



شکل (۳-۲۶): نمودار لگاریتمی جریان قله اکسیداسیون ۲ میلی مولار کتکول بر حسب $1/T$ ، مرتبط با شکل ۳-۲۵

نمودار شکل (۳-۲۶) به صورت خطی بوده که شیب آن برای (a) $409/18$ در مقایسه با (b) $662/17$ مقدار کمتری می باشد که با جایگذاری در رابطه (۳-۲)، نتایج آزمایشات سینتیکی نشان می دهد واکنش الکترواکسیداسیون کتکول در سطح الکتروود اصلاح شده PAAQ/SDS/Pt دارای انرژی فعال سازی $3/40$ (کیلو ژول بر مول) است که در مقایسه با انرژی فعال سازی در سطح الکتروود PAAQ/Pt که دارای $5/50$ (کیلو ژول بر مول) است به اندازه $2/09$ (کیلو ژول بر مول) کم تر است. این

نتیجه با تسریع واکنش اکسیداسیون کتکول در سطح فیلم‌های پلیمری تهیه‌شده در حضور ماده افزودنی SDS تایید می‌شود.

۳-۱۳- تعیین غلظت کتکول با استفاده از الکتروود اصلاح‌شده PAAQ/SDS/Pt

با استفاده از منحنی کالیبراسیون واکنش اکسیداسیون کتکول، می‌توان رابطه‌ی مناسب بین غلظت نمونه مورد تجزیه و پاسخ ثبت شده در سطح الکتروود اصلاح‌شده به دست آورد. همان‌طور که می‌دانیم ارزش و کارایی یک روش کمی با توجه به گستره دامنه خطی آن و گزینش‌پذیری نتایج قابل ارزیابی می‌باشد. این عوامل با استفاده از رسم منحنی کالیبراسیون قابل استخراج می‌باشند. برای این منظور، محلول‌هایی با غلظت‌های متفاوت از ۰/۰۲ تا ۷/۷۵ میلی مولار از کتکول در بافر فسفاتی در pH= ۵ تهیه گردید و پاسخ الکتروشیمیایی آن‌ها در سطح الکتروود اصلاح‌شده PAAQ/SDS تحت شرایط :

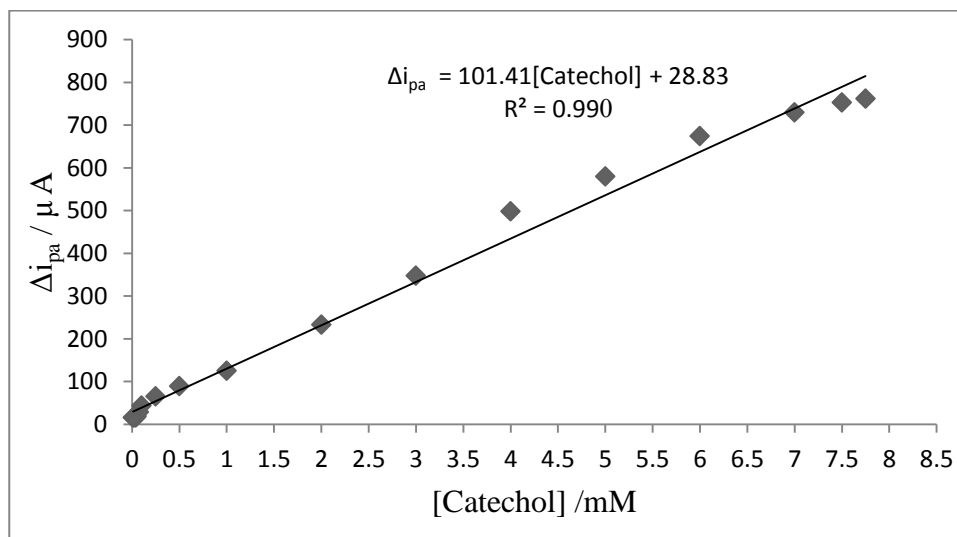
۵ میلی مولار از AAQ و ۰/۴۰ میلی مولار از SDS و در اسید سولفوریک ۶ مولار با ۱۲ چرخه و با سرعت اسکن ۸۰ میلی ولت بر ثانیه اندازه‌گیری شود. آزمایشات فوق در جدول (۳-۱) آورده شده است. منحنی کالیبراسیون واکنش اکسیداسیون کتکول نیز در شکل (۳-۲۷) نشان داده شده است. روابط (۳-۵) معادله مربوط به LOD^۱ را در اندازه‌گیری‌های کمی نشان می‌دهد.

$$\text{LOD} = 3 \times \frac{SD}{\text{Slope}} \quad (۳-۵)$$

^۱ Lower limits Of Detection

جدول (۳-۱): اطلاعات مربوط به منحنی کالیبراسیون واکنش الکترو اکسایش کتکول در ناحیه غلظتی ۰/۰۲ تا ۷/۷۵ میلی مولار در سطح الکتروود PAAQ/SDS/Pt

سیگنال تجزیه‌ای (μA)	غلظت کتکول (mM)	سیگنال تجزیه‌ای (μA)	غلظت کتکول (mM)
۲۳۳	۲/۰	۱۶/۱۸	۰/۰۲
۳۴۸	۳/۰	۱۶/۲۵	۰/۰۳
۴۹۸	۴/۰	۱۶/۴۵	۰/۰۴
۵۸۰	۵/۰	۱۹/۰۱	۰/۰۵
۶۷۴	۶/۰	۲۹/۴۵	۰/۰۷۵
۷۳۰	۷/۰	۴۴	۰/۱
۷۵۳	۷/۵	۶۵	۰/۲۵
۷۶۲	۷/۷۵	۸۹	۰/۵
		۱۲۵	۱



شکل (۳-۲۷): منحنی کالیبراسیون کتکول در گستره غلظتی ۰/۰۲ تا ۷/۷۵ میلی مولار هیدروکینون در محلول بافر فسفاتی با $\text{pH} = 5$ ، سرعت ۸۰ میلی ولت بر ثانیه در سطح الکتروود PAAQ/SDS/Pt تهیه شده با محلول ۵ میلی مولار AAQ و ۰/۴ میلی مولار SDS و ۶ مولار H_2SO_4 ، سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه با ۱۲ چرخه

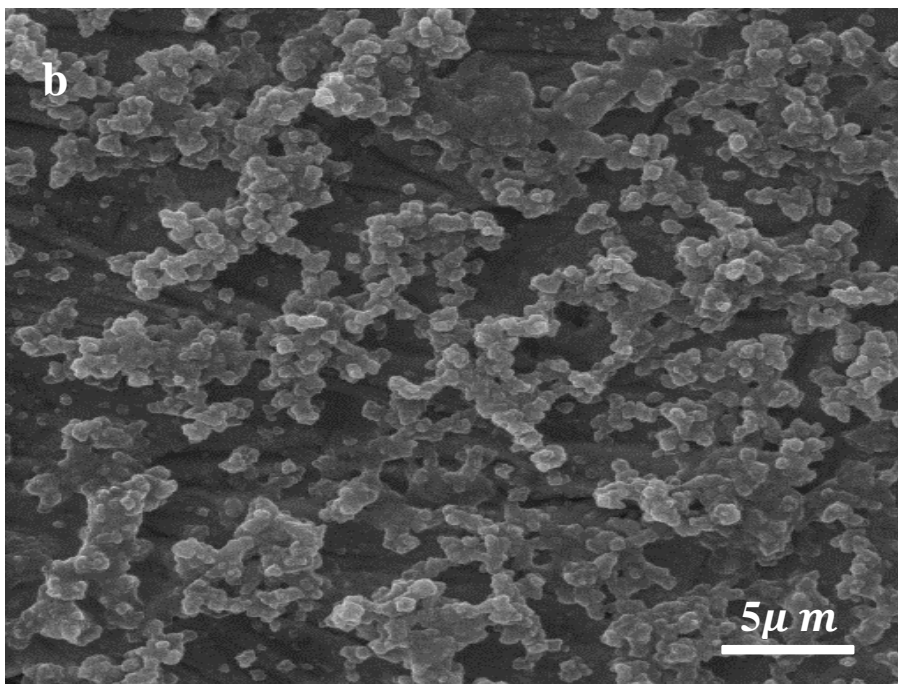
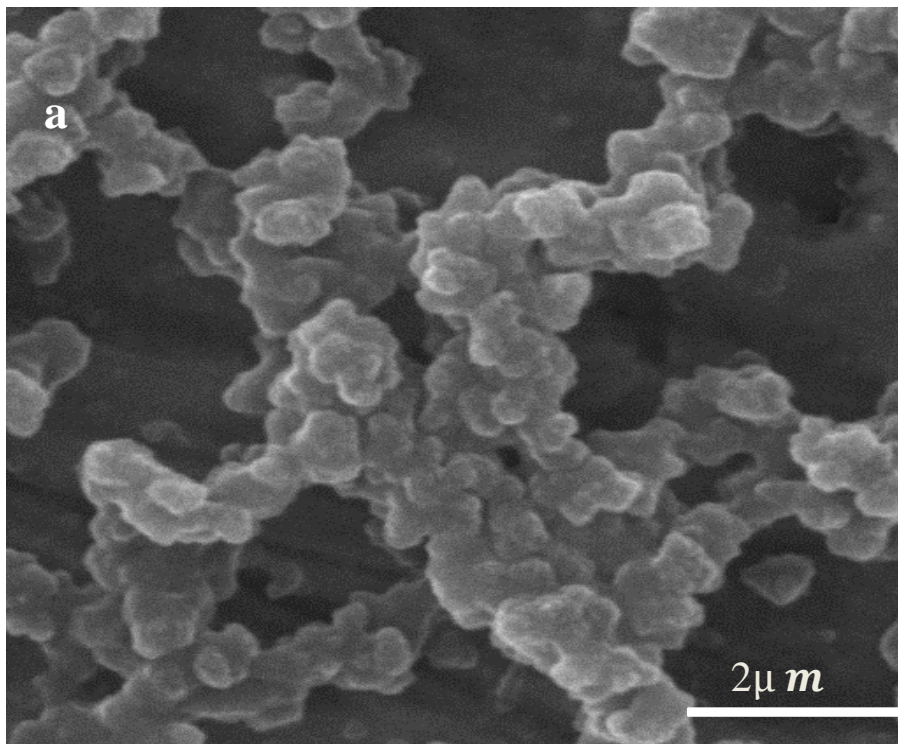
با توجه به اطلاعات منحنی کالیبراسیون، و اندازه‌گیری‌های سیگنال محلول شاهد، که طی ۱۰ بار اندازه‌گیری برای محلول شاهد انجام شد انحراف استاندارد محلول شاهد ۰/۴۵ به دست آمد. شیب منحنی کالیبراسیون برابر ۱/۴۱ شده که با استفاده از مقدار انحراف استاندارد شاهد مقدار حد تشخیص غلظت کتکول در سطح الکتروود PAAQ/SDS/Pt، $10^{-2} \times 1/3$ میلی مولار بدست آمد. محدوده خطی بدست آمده از نمودار کالیبراسیون در گستره ۰/۱۰ تا ۶/۰ میلی مولار می‌باشد.

۳-۱۴- SEM فیلم‌های پلی (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون)

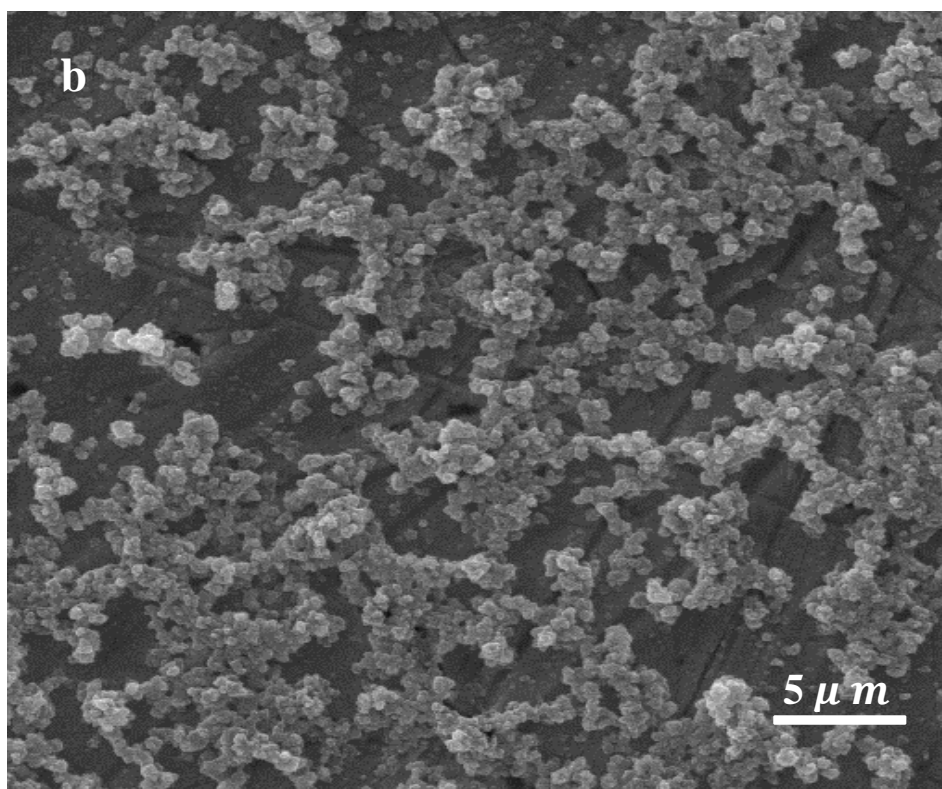
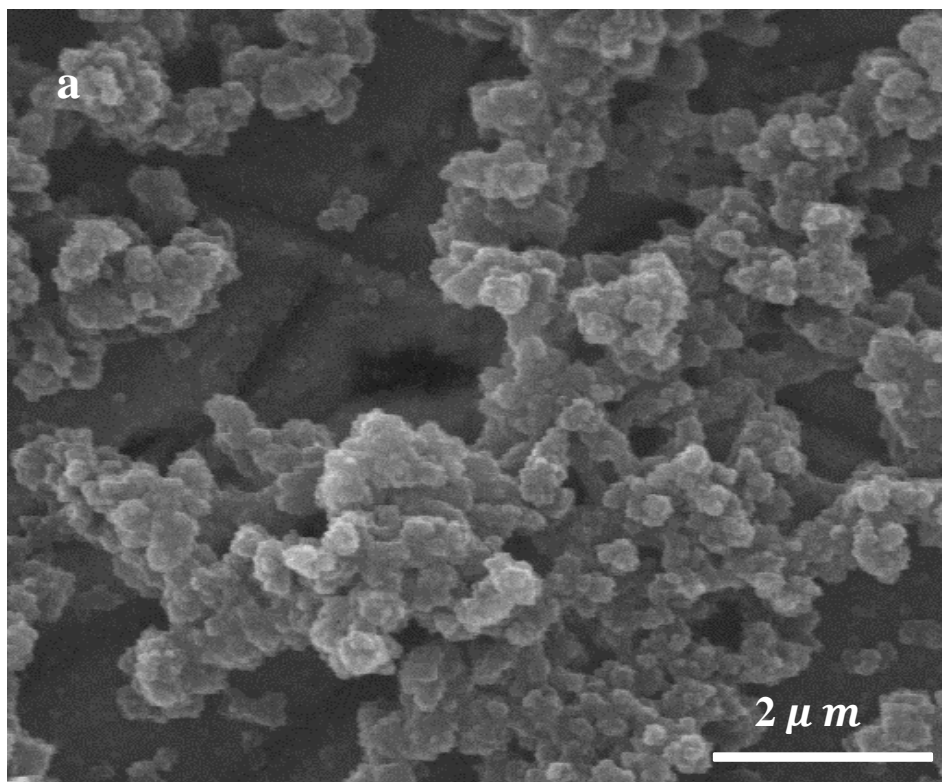
به منظور مطالعه ریخت‌شناسی و ریزساختار فیلم‌های پلیمری تهیه‌شده در شرایط بهینه تصاویر میکروسکوپ روبش الکترونی آن‌ها تهیه‌گردید. نتایج نشان می‌دهد روش تهیه پلیمرهای رسانا بر شکل‌شناسی فیلم‌های به دست آمده موثر است. از این رو تصاویر SEM فیلم‌های پلیمری تهیه‌شده از محلول ۵ میلی مولار ۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون به روش ولتامتری چرخه‌ای در محدوده پتانسیلی ۰/۰ تا ۱/۳۰ ولت با تعداد ۱۲ چرخه در سرعت روبش ۸۰ میلی ولت بر ثانیه در محیط‌های فاقد SDS و حاوی SDS در شکل‌های (۳-۲۸) و (۳-۲۹)، نشان داده‌شده است. این تصاویر مربوط به سطح رو به محلول فیلم پلیمری، با بزرگنمایی (a) ۲ میکرومتر و (b) ۵ میکرومتر را می‌باشد.

مقایسه ساختار فیلم‌های PAAQ و PAAQ/SDS در شکل‌های (۳-۲۸) و (۳-۲۹) نشان می‌دهد فیلم‌های پلیمری تهیه‌شده در حضور SDS دارای یکنواختی و کاهش قطر ذرات پلیمر PAAQ/SDS در مقایسه با PAAQ می‌باشد که در شکل (۳-۳۰) به خوبی نشان داده شده بنابراین سطح ویژه ذرات در واحد حجم و همچنین نفوذپذیری افزایش یافته است. این نفوذپذیری را می‌توان به منافذ موجود در سطح فیلم‌های پلیمری نسبت داد. این منافذ محل تبادل آنیونی DS^- و یون‌های تقویت‌کننده الکتروولیت می‌باشند. از طرفی افزایش سطح ویژه ذرات و نیز افزایش نفوذپذیری سطح الکتروود اصلاح‌شده به دلیل تخلخل سطح فیلم پلیمری، سطح الکتروود را برای واکنش‌های کاتالیستی مناسب می‌کند. در واقع یون‌های نمونه که از داخل محلول به سطح الکتروود مبادله می‌شود با پخش

شدن در سطح گسترده و خلل و فرج دار فیلم، راحت تر و سریع تر اکسید و احیا می شود.

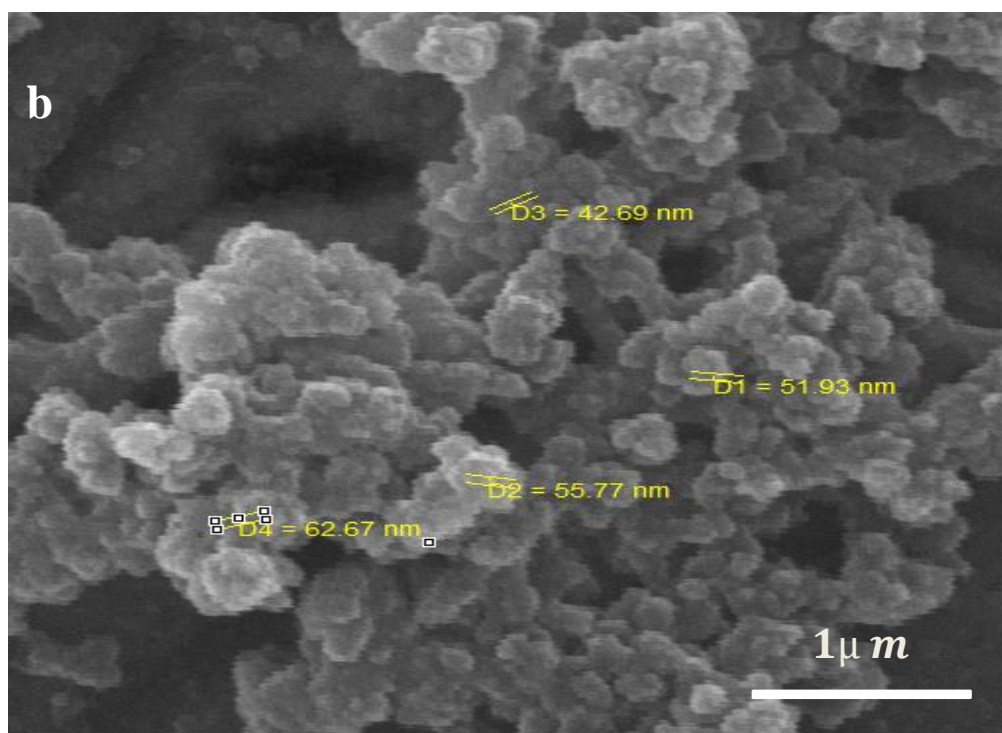
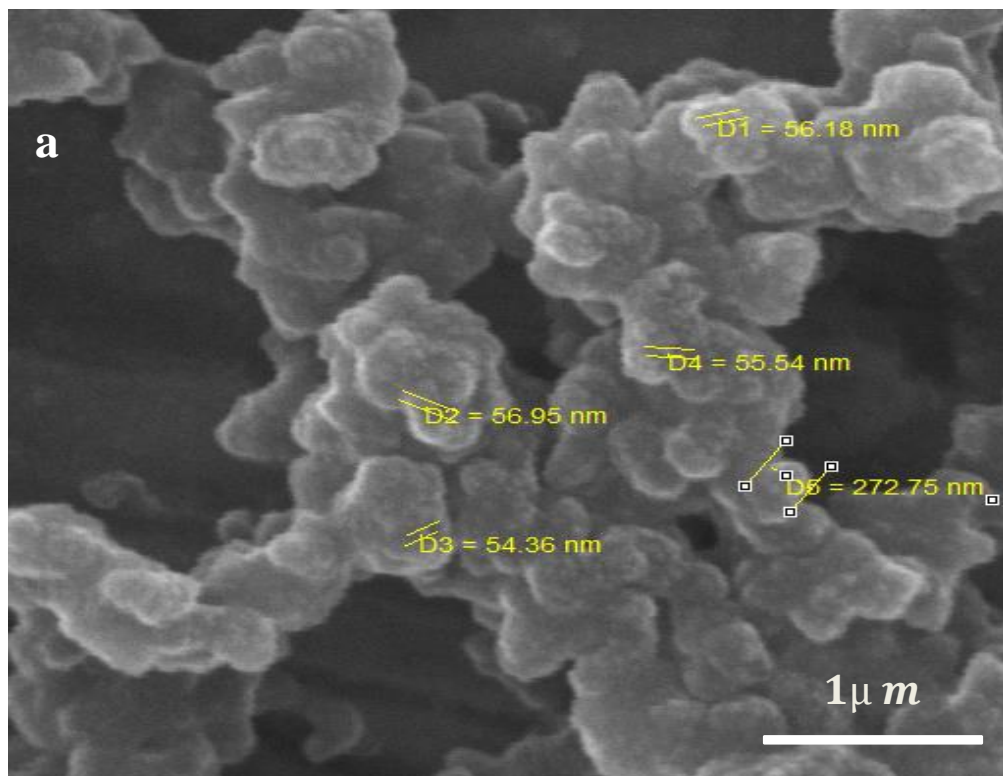


شکل (۳-۲۸): تصاویر SEM، فیلم‌های پلیمری PAAQ تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در غیاب SDS، با بزرگنمایی (a) ۲ میکرومتر



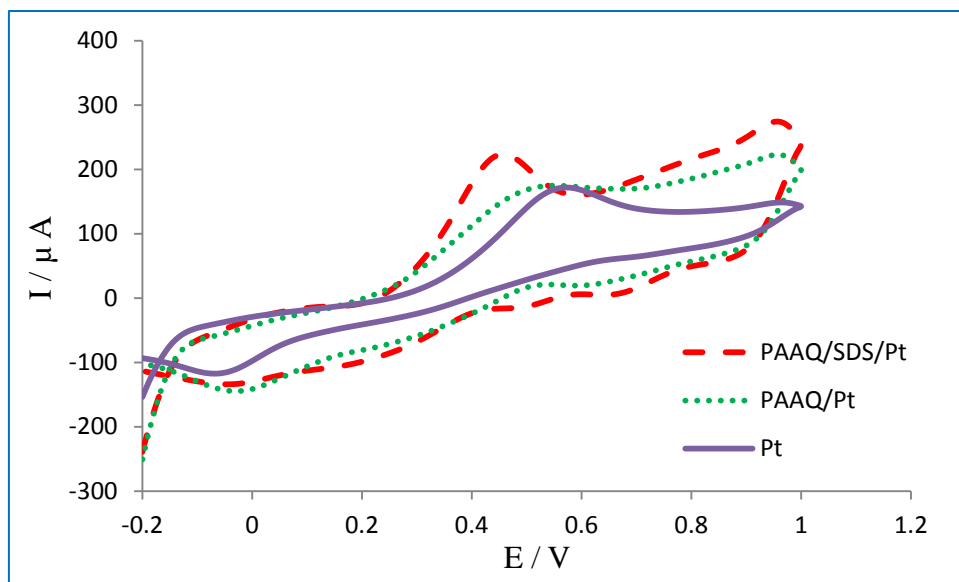
شکل (۳-۲۹) تصاویر SEM، فیلم‌های پلیمری PAAQ تهیه‌شده به روش ولتامتری چرخه‌ای با شرایط بهینه در حضور SDS، با بزرگنمایی

(a) ۲ میکرومتر (b) ۵ میکرومتر



شکل (۳-۳۰): تصاویر SEM، فیلم‌های پلیمری PAAQ تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای با شرایط بهینه در حضور SDS، با بزرگنمایی ۱ میکرومتر در (a) عدم حضور و (b) حضور SDS

همان طور که در بخش ۱-۸ اشاره شد هیدروکینون یکی از ایزومرهای فضایی دی هیدروکسی بنزن ها است که در لوازم آرایشی، آفت کش ها، اسانس های بو و طعم، داروها، آنتی اکسیدانت ها و مواد شیمیایی عکاسی و رنگ مورد استفاده قرار می گیرند. برای بررسی میزان بهبود خواص الکترودهای اصلاح شده نمودار اکسیداسیون الکتروکاتالیستی هیدروکینون، در شکل (۳-۳۰) در سطح سه الکتروده PAAQ/Pt، PAAQ/SDS/Pt و Pt در بافر فسفاتی با pH=۵ با سرعت روبش ۸۰ میلی ولت بر ثانیه در شکل (۳-۳۱) نشان داده شده است.



شکل (۳-۳۱): ولتاموگرام چرخه‌ای اکسیداسیون، ۲ میلی مولار هیدروکینون در محلول بافر فسفاتی با pH=۵، سرعت ۸۰ میلی ولت بر ثانیه در سطح الکترودهای PAAQ/Pt، PAAQ/SDS/Pt و Pt تهیه شده با محلول ۵ میلی مولار AAQ و ۰/۴ میلی مولار SDS⁻ و ۶ مولار H₂SO₄، سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه با ۱۲ چرخه

با توجه به شکل (۳-۳۰)، جریان قله‌ی آندی که اکسیداسیون هیدروکینون در سطح الکتروده پلاتین با اضافه ولتاژ بالا ۶۰۰ میلی ولت در نزدیکی ۱۵۰ میکرو آمپر مشاهده می‌شود که در الکتروده PAAQ/Pt پتانسیل قله اکسیداسیون هیدروکینون به مقدار ۵۸۰ میلی ولت کاهش یافته و قله جریان آندی به مقدار ۱۷۵ میکرو آمپر افزایش می‌یابد. الکتروده اصلاح شده PAAQ در حضور SDS

اکسیداسیون هیدروکینون را به خوبی کاتالیست کرده و پتانسیل قله آندی را تا مقدار ۴۰۰ میلی ولت جابه‌جا کرده و جریان قله آندی را تا مقدار ۲۲۰ میکرو آمپر افزایش می‌دهد. بر اساس این نتایج الکترودهای اصلاح شده فیلم پلیمری PAAQ باعث تسهیل واکنش اکسیداسیون هیدروکینون شده و نسبت به این واکنش حساسیت نشان داده که این خاصیت الکتروکاتالیستی برای الکتروکاتالیست PAAQ/SDS/Pt، به طور قابل ملاحظه‌ای مشاهده می‌شود.

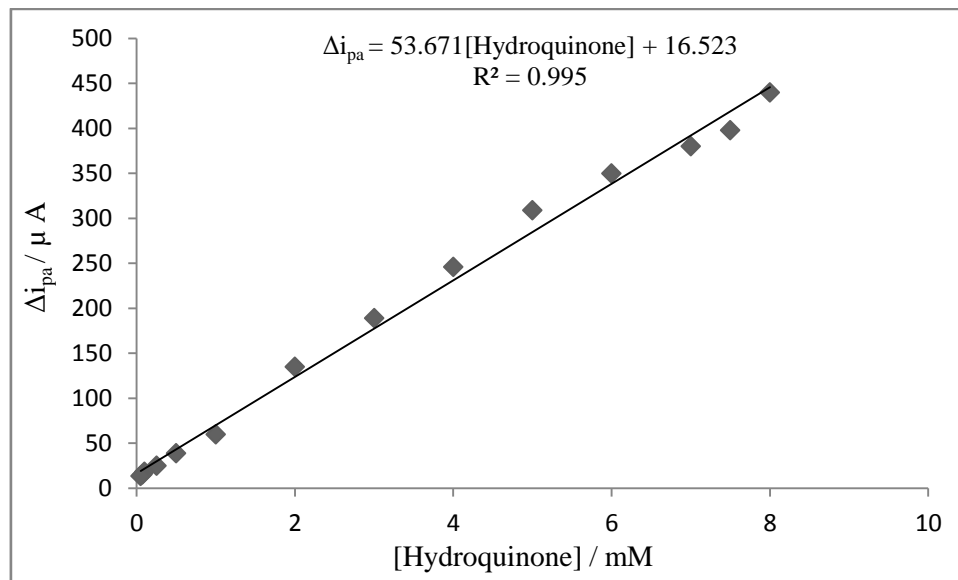
به منظور بررسی تاثیر عامل غلظت بر روی جریان آندی ردوکس هیدروکینون، نمودار کالیبراسیون هیدروکینون در سطح الکتروکاتالیست PAAQ/SDS/Pt در محدوده غلظتی ۰/۰۵ الی ۸/۰ میلی مولار بررسی شده است. نتایج این بررسی در جدول (۳-۲) نشان داده شده است.

هم‌چنین منحنی کالیبراسیون اکسیداسیون هیدروکینون در سطح الکتروکاتالیست PAAQ/SDS/Pt در محدوده غلظتی ۰/۰۵ تا ۸/۰ میلی مولار در سطح الکتروکاتالیست در شکل (۳-۳۱) نشان داده شده است. محدوده خطی بدست آمده از نمودار کالیبراسیون در گستره ۰/۵۰ تا ۷/۵ میلی مولار مشاهده می‌شود. و میزان خطی بودن این نمودار $R^2 = 0.99$ می‌باشد

بر اساس اطلاعات منحنی کالیبراسیون، و اندازه‌گیری‌های سیگنال محلول شاهد، که در طی ۱۰ بار اندازه‌گیری برای محلول شاهد انجام شد انحراف استاندارد محلول شاهد ۰/۴۵ به دست آمد. شیب منحنی کالیبراسیون نیز برابر ۵۳/۶۷ میلی مولار به دست آمده و در نهایت با استفاده از مقدار انحراف استاندارد شاهد، مقدار حد تشخیص غلظت هیدروکینون در سطح الکتروکاتالیست PAAQ/SDS/Pt، برابر ۰/۰۲ میلی مولار به دست آمده است.

جدول (۳-۲): نتایج مربوط به منحنی کالیبراسیون هیدروکینون در محدوده غلظتی ۰/۰۵ تا ۸/۰ میلی مولار

سیگنال تجزیه‌ای (μA)	غلظت آنالیت (mM)	سیگنال تجزیه‌ای (μA)	غلظت آنالیت (mM)
۱۸۹	۳	۱۳/۶۵	۰/۰۵
۲۴۶/۶	۴	۱۵/۳۶	۰/۰۷۵
۳۰۹/۰۸	۵	۱۸/۳۲	۰/۱
۲۴۶/۳	۶	۲۵	۰/۲۵
۳۵۰	۷	۳۶/۰۵	۰/۵
۳۹۸	۷/۵	۶۰/۰۲	۱
۴۴۰/۳۱	۸	۱۳۵/۲۱	۲



شکل (۳-۳): نمودار کالیبراسیون هیدروکینون در گستره غلظتی ۰/۰۵ تا ۸/۰ میلی مولار، در بافر فسفات با pH=۵، با سرعت روبش پتانسیل ۸۰ میلی ولت بر ثانیه در سطح الکتروود PAAQ/SDS/Pt تهیه شده با محلول ۵ میلی مولار AAQ و ۰/۴ میلی مولار SDS و ۶ مولار H₂SO₄، سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه با ۱۲ چرخه

۳-۱۵- نتیجه گیری:

با توجه به هدف این تحقیق ابتدا برای بررسی فعالیت الکتروکاتالیستی الکترو پلیمری PAAQ، در حضور و غیاب SDS، ولتاموگرام چرخه‌ای محلول کتکول در محلول بافر فسفاتی در سطح الکترودهای Pt، PAAQ/Pt و PAAQ/SDS/Pt، مورد بررسی قرار گرفت. نمودار ولتاموگرام واکنش ردوکس کتکول در سطح الکترودهای اصلاح‌شده پلیمری جابه‌جایی منفی پتانسیل را نشان داده بنابراین واکنش اکسایش کتکول با استفاده از الکترودهای اصلاح‌شده پلیمری با سهولت بیشتری انجام شده است. هم‌چنین افزایش جریان قله آندی برای واکنش اکسیداسیون کتکول را در سطح الکترودهای PAAQ/Pt نشان داده که الکترودهای پلیمری PAAQ/SDS/Pt، جریان بیشتری و در نتیجه حساسیت بیشتری برای واکنش اکسیداسیون کتکول در مقایسه با الکترودهای PAAQ/Pt نشان می‌دهد. این تفاوت رفتار ناشی از حضور ماده فعال سطحی SDS بوده که نه تنها باعث تشکیل فیلمی با خاصیت الکتروشیمیایی و پایداری بیشتر شده بلکه با افزایش تخلخل سطح فیلم پلیمری موجب خواص ریخت‌شناسی بهتری و در نتیجه قدرت کاتالیست بهتری می‌شود.

با بررسی شرایط بهینه سطح الکترودهای اصلاح‌شده و محیط واکنش الکترواکسیداسیون کتکول شرایط بهینه با جنس پایه الکترودهای Pt و غلظت ۵ میلی مولار از مونومر AAQ، غلظت ۰/۴۰ میلی مولار SDS، با ۱۲ تعداد چرخه روبش پتانسیل و سرعت روبش پتانسیل ۸۰ میلی‌ولت بر ثانیه تهیه شده و سپس در ۴ میلی‌لیتر بافر فسفاتی pH= ۵ برای غلظت ۲ میلی مولار از کتکول تحت واکنش اکسیداسیون کاتالیستی انجام شد. نمودار کالیبراسیون در محدوده ۰/۰۲ تا ۷/۷۵ میلی مول با حد تشخیص $10^{-2} \times 30$ ، با محدوده خطی ۰/۱۰ تا ۶/۰ میلی مولار را نشان می‌دهد.

سپس با بررسی تاثیر دما در واکنش اکسایش کاتالیستی کتکول در سطح الکترودهای اصلاح‌شده پلیمری سینتیک این واکنش مورد بررسی قرار گرفت که نتایج نشان‌دهنده کاهش انرژی فعال‌سازی واکنش به میزان ۲/۰۹ (کیلو ژول بر مول بر کلونین) برای الکترودهای اصلاح‌شده PAAQ در حضور SDS می‌باشد که این موضوع نشان‌دهنده افزایش خواص الکترو پلیمری در حضور SDS در

کاتالیست کردن واکنش اکسایش کتکول در سطح الکتروود می‌باشد. تصاویر ریخت‌شناسی از سطح رو به محلول الکتروود اصلاح‌شده پلیمری PAAQ در حضور و عدم حضور SDS نشان‌دهنده افزایش بهبود سطح الکتروود PAAQ در حضور SDS با کاهش اندازه ذرات و افزایش یکنواختی و تخلخل فیلم پلیمری همراه است

با توجه به ایزومری بودن کتکول با هیدروکینون فعالیت کاتالیستی الکتروود پلیمری PAAQ در حضور و غیاب SDS به وضوح دیده‌شد. میزان افزایش جریان و جابه‌جایی منفی پتانسیل قله آندی با الکتروود پلاتین برهنه به وضوح در نمودار دیده شده است. منحنی کالیبراسیون در سطح الکتروود PAAQ/SDS/Pt برای اکسایش هیدروکینون رسم شد. شیب منحنی کالیبراسیون برابر $53/67$ به‌دست آمده و مقدار حد تشخیص غلظت هیدروکینون در سطح الکتروود PAAQ/SDS/Pt $2/50 \times 10^{-2}$ میلی مولار بدست آمده است که آزمایش در محدوده غلظتی $0/5$ تا $8/0$ میلی مولار بوده و محدوده خطی نمودار کالیبراسیون $0/50$ تا $7/5$ میلی مولار می‌باشد.

۳-۱۶- آینده نگری:

- ❖ مطالعه الکتروپلیمریزاسیون (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) در محیط آبی در حضور سایر مواد افزودنی نظیر نانو گرافن اکساید
- ❖ مطالعه الکتروپلیمریزاسیون (۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون) در حضور سایر مواد فعال سطحی
- ❖ استفاده از الکتروود پلی(۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون)/سدیم دودسیل سولفات در اندازه‌گیری همزمان ترکیبات دارویی
- ❖ استفاده از الکتروود پلی(۱-آمینو-۹-و ۱۰-آنتراکینون)/سدیم دودسیل سولفات به عنوان حسگر برای سایر مواد بیولوژیکی مهم

منابع

[1] R. P. Singh, (2012), "Prospect of Organic Conducting Polymer Modified Electrodes Enzymosensors", *Int. J. Electrochem.*, 75, 1-14.

[2] J. Heinz, B. Frontana-uribe, S. Ludwigs, (2010), "Electrochemistry of conducting polymers persistent models and new concepts", *J. Chem. Rev.*, 110, 4724-4771.

[3] C. Ding, X. Qian, G. Yu, (2010), "Dopant effect and characterization of polypyrro-cellulose composite prepared by in situ polymerization process", *J. Cellulose.*, 17, 1067-1077.

[4] T. Kitade, K. Kitamura, T. Konishi, S. Takegami, T. Okuno, M. Ishikawa, M. Wkabayashi, K. Nishikawa, Y. Muramatsu, (2004) "A Review on Electrochemical Biosensors: Principles and Applications", *J. Anal Chem.*, 76, 6802-6820.

[۵] ج. نیکلسون، ۱۳۸۰، شیمی پلیمرها، م. حدادی اصل، ف. میرخلیلی زاده، س. پورمند، چاپ اول، انتشارات یا مهدی، گروه صنایع یا مهدی، ۱۸۷-۱۸۸.

[7] M. Gerad, A. Chemistry, B. D. Mallatra, (2002) "Application of conducting polymers to biosensors, Biosensors Bioelectrones", *J. Sensors Actuators B Chemical.*, 17, 345-359.

[8] D. Kumar, R. C. Sharma, (1998) "Advances in conductive polymers", *J. Eur. polym.*, 34, 1053-1060.

[9] Ch. Li, H. Bai, G. Shi, (2009) "Conducting polymer nanomaterials: electrosynthesis and applications", *J. Chem. Soc.*, 38, 2397-2409.

[۱۰] ن. ارسلانی، ا. دادرس مدنی. ع. ا. انتظامی، (۱۳۴۹)، "دوپه کردن پلیمرهای رسانای

الکتریسیته"، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال پنجم، شماره سوم، صفحه ۹۴

[11] M. R Anderson, B. R. Mattes, H. Reiss, R. B. Kanner, (1991) "Conjugated Polymer Films for Gas Separation", *J. Mem Science.*, 252, 1412-1414.

[12] H. Eisazadeh, G. Pinks, G. G. Wallace, (1995), "Electrodeposition of Polyaniline and Polyaniline Composites from Colloidal Dispersion", *J. Poly Int.*, 37, 87-91.

[13] P. J Nigery, A. G. MacDiarmid, A. J. Heeger, (1979), "Electrochemistry of

polyacetylene, (CH)_x: electrochemical doping of (CH)_x films to the metallic state”, *J. Soc. Chem. Commun.*, 96, 594-595.

[14] S. Schaur, P. Stadler, B. Meana-Esteban, H. Neugebauer, N.Serdar , (2012), “ Electrochemical doping for lowering contact barriers in organic field effect transistors”, *Organ. Electro.*, 13, 1296–1301.

[15] W. Pliet, A. Rammelt, U. Neudeck, (2009) “The rol of ion and solvent transport during the redox process of conducting polymers”, *Electrochimica Acta.*, 51, 2366-2372.

[16] R. E. Pejerls, (1995) “Quantum Theory of Solids, Clarendon” Oxford.

[17] S. Maw, E. Smela, k. Yoshida, P. Sommer-Larsen, R. B. Stien, (2001) “The effect of varing deposition current density on bending behavior in Ppy (DBS) - actuated bending beams”, *J. Sens Actuators A.*, 89, 175-184.

[18] J. Sansinena, J. B. Gao, H. L. Wang, (2003) “High-performance, monolithic polyaniline electrochemical” *J. Adv. Funct. Mater.*, 13, 703-709.

[19] Sh. J Tang, K. Y. Lin, Y. R. Zhu, H-Y. Huang, W. Fu. Ji, Ch. Ch. Yang, Y. Ch. Chao, J. M. Yeh, K. Ch. Chiu, (2013), “Structural and electrical characterization of polyanilines synthesized from chemical oxidative polymerization doping/de-doping/re-doping process”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 46, 505301-505309.

[20] J. W. Guo, T. S. Zhao, J. Prabhuram, R. Chen, C. W. Wong, (2006) “Development of PtRu-CeO₂/C anode electrocatalyst for direct methanol fuel cells” *J. Power Sources.*, 156, 345-354.

[21] H. Dave, L. Ledwani, (2012) “A review on anthraquinones isolated from Cassia species and their applications”, *Ind. J. natural Produc Resources.*, 3, 291-319.

[22] W. A. Badawy, K. M. Ismail, S. S. Medany, (2006) “Optimization of the electropolymerization of 1-amino-9,10-anthraquinone conducting films from aqueous media”, *J. Electrochimica Acta.*, 51, 6353–6360.

[23] C. Rangel, A. Pessoa, L. Tavares, (2005) “Micellar solubilization of drugs”, *J. Pharmaceut Sci.*, 8, 147-163.

[24] M. A. Malik, M. A. Hashim, F. Nabi, S. A. AL-Thabaiti, Z. Khan, (2011) "Anti-corrosion Ability of Surfactants", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 1927–1948.

[25] S. Paria, K. C. Khilar, (2004) "A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid – water interface", *J. Adv. Colloid Interface Sci.*, 110, 75–95.

[26] J. Falbe, (1987) "Surfactant in Consumer Products", Springer-Verlag, New York.

[27] M. Kanongo, A. Kumar, (2003) "Studies on electropolymerization of aniline in the presence of sodium dodecyl sulfate and its application in sensing urea", *J. E. Chemistry.*, 528. 46-59.

[۲۸] ر. نوری، ب. آیتی، ح. گنجی دوست، (۱۳۸۷)، "بررسی حذف سورفکتانت‌ها با استفاده از راکتور بیوفیلمی با بستر متحرک"، مجله علوم محیطی، سال پنجم، شماره چهارم، ۱۳۴-۱۲۳.

[29] Ch. Chuanxiang, S. Cheng, G. Yuhua. (2009), "Application of electrosynthesized poly(aniline-co-p-aminophenol) as a catechol sensor", *J. Electrochem. Acta.*, 54, 2575-2580.

[30] L. Wang, P. Huang, (2007), "Electrocatalytic Response of Hydroquinone and Catechol at Poly glycine Modified Glassy Carbon Electrode", *J. Electrochem. Acta.*, 2, 216-225.

[31] Y. Umasankar, A. P. Periasamy, Sh. Chen, (2011), "Electrocatalysis and simultaneous determination of catechol and quinol by poly (malachite green) coated multiwalled carbon nanotube film", *J. Anal. Biochem.*, 411, 71-79.

[32] A. J. SalehAhammad, M. d. MahbuburRahmana, G. RiXu, S. Kim, J. J. Lee, (2011), "Highly sensitive and simultaneous determination of hydroquinone and catechol at poly (thionine) modified glassy carbon electrode" *J. Electrochemica Acta.*, 56, 5266-5271.

[33] M. Shaolin, (2006), "Catechol sensor using poly(aniline-co-o-aminophenol) as an electron transfer mediator", *J. Electrochemica Acta.*, 21, 1237-1243.

- [34] A. A. Hathoot, (2012), "Studies on the Electrocatalytic Oxidation of Hydroquinone at Poly 1,8 - Diaminonaphthalene Derivatives Modified Electrodes", *J. Electrochem. Sci.*, 7, 251-257.
- [35] F. Melak, M. Redi, M. Tessema, E. Alemayehu, (2013), "Electrochemical determination of catechol in tea samples using anthraquinone modified carbon paste electrode", *J. Nat. Sci.*, 5, 888-894.
- [36] Y. Umasankar, A. Prakash Periasamy, Sh. M. Chen. (2011). "Electrocatalysis and simultaneous determination of catechol and quinol by poly(malachite green) coated multiwalled carbon nanotube film". *J. Anal. Biochem.*, 411. 71-79.
- [37] A. Gaber, M. Mersal, (2009), "Electrochemical Sensor for Voltammetric Determination of Catechol Based on Screen Printed Graphite Electrode", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 4, 1167 – 1177.
- [38] M. Chen, X. Li, X. Ma, (2012), "Selective Determination of Catechol in Wastewater at Silver Doped Polyglycine Modified Film Electrode", *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7, 2616 – 2622.
- [39] J. Wang, (1993), "Organic phase biosensors new tools for flow analysis", *J. talanta.*, 40, 1905-1909.
- [40] J. Besombes, S. Cosniré, P. Labbe, G. Reverdy, (1998), "A biosensore as warning device for the detection of cyanid, chlorphenols, atrazine and carbamate pesticide", *J. Anal Chem Acta.*, 311-225-263.
- [41] S. A. Waring, J. P. Hart, "Chemically modified carbon-based electrodes and their application as electrochemical sensors for the analysis of biologically important compounds", *J. Analyst.*, 117, 1215-1305.
- [42] A. Bieguński, A. Frydrychewicz, M. Osial, K. Jackowska, (2010), "Electrochemical Oxidation of Catechol at Poly(indole_5_carboxylic Acid) Electrode", *Russ. J. Electrochem.*, 46, 1297–1305.

[۴۳] م. فلاحتکار، (۱۳۹۲)، پایان نامه کارشناسی ارشد: "بررسی الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹-و-۱۰-آنتراکینون در حضور مواد فعال سطحی در محلول آبی" دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی شاهرود.

- [43] Y. C. Tsai, M. F. Suarez, R. G. Compton, S. Ito, (1999) “Electrochemical investigations and morphology of poly(4,9-dihydro-o-benzenonaphtho[2,3-c]pyrrole) and poly(acenaphtho[1,2-c]pyrrole)”, *J. Electroanal. Chem.*, 477, 25
- [44] X. Fenga, Y. Shi, Z. Hu, (2011), “Polyaniline/polysulfone composite film electrode for simultaneous determination of hydroquinone and catechol”, *Mater. Chem. Phys.*, 131, 72-76.
- [45] J. J. Xu, D. M. Zhou, H. Y. Chen, (1998), “Amperometric determination of ascorbic acid at a novel self-doped polyanilin modified microelectrode”, *Fresen. J. Anal. Chem* , 362, 234-238.
- [46] W. A. Badawy, K. M. Ismail, S. S. Medany, (2011), “Polyaminoanthraquinone Modified Electrodes as Electroanalytical Sensors”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 4204 – 4217.
- [47] J. Li, X. Lin, (2007), “Electrocatalytic oxidation of hydrazine and hydroxylamine at gold nanoparticle—polypyrrole nanowire modified glassy carbon electrode”, *J. Sens. Actuators, B.*, 126, 527-537.
- [48] M. Khorasani-Motlagh, M. Norozifard, (2004), “Electrocatalytic Determination of Ascorbic Acid Using Glassy Carbon Modified with Nickel(II) Macrocycle Containing Dianionic Tetraazaannulene Ligand”, *Turk J Chem.*, 28, 369-378.

Abstract

Catechol is a biological material which exceed the concentration of carcinogenic and harmful effects are irreparable entered. Determination and identification of the catechol on the bare electrodes such as platinum (Pt) is difficult due to high overvoltage and low selectivity. In this study, electrocatalytic properties of poly (1-amino-9,10-anthraquinon) in the presence of sodium dodecyl sulfate (SDS), as an additive material for oxidation of catechole investigated. Furthermore, electrochemical response of catechol on the modified PAAQ/SDS/Pt electrode compares with the PAAQ/Pt electrode. The results show that both modified electrodes have catalytic activity for electro-oxidation of catechol in which it is higher for prepared film in the presence of SDS. Oxidation potential of catechol on electrode surface of PAAQ/SDS/Pt shows a negative shift and also an increase of anodic peak current. Optimizing of Conditions in preparing of the modified electrode PAAQ/SDS to oxidation of catechol including synthesis methode, substrute electrode, thickness of polymer film, pH range of buffer, type of buffer, scan rate and.., show that the polymer film obtained from a solution containing 5 mM monomer PAAQ, 6 M sulfuric acid in the presence of 0.4 mM sodium dodecyl sulfate by cyclic voltammety at scan rate of 80 mV/s in range of 0.0 to 1.3 V, 12 cycle for catechol solution in buffer pH=5 has the most catalytic effect. The SEM images of PAAQ/SDS Polymer films show decrease of particle size whith higher dispersion respect to PAAQ Polymer film. Kinetics experiments oxidation of catechol in different temperatures indicates that the activation energy of reaction on PAAQ/SDS/Pt electrode is lower than on the PAAQ/Pt. Investigation of the calibrasion curve for the oxidation of catechol on the surface of PAAQ/SDS/Pt, in the concentration range of 0.20 -7.75 mM shows a linear behaviur ($R^2 = 0.991$) in the range of 0.1 – 6.0 mM of catechol. The low detection limit of catechol for investigation concentration was obtained equeal to 1.3×10^{-2} mM.

Keywords: Poly (1-amino-9,10-anthraquinone), Modified electrode, Sodium dodecyl sulfate, Catechol, Electrocatalytic, Phosphate Buffer.



University of Shahrood

Faculty of Chemistry

Investigation of electrocatalytic properties of poly (1-amino-9,10 anthraquinone)/sodium dodecyl sulfate films for electrooxidation of pyrocatechol

Malihe Solbi

Supervisor:

Dr. Hossein Nikoofard

February 2015