

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه صنعتی شاهرود

دانشکده شیمی

بررسی الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون در حضور مواد فعال سطحی در محلول آبی

دانشجو : منصوره فلاحتکار

استاد راهنما :

دکتر حسین نیکوفرد

استاد مشاور:

دکتر فاطمه مصدرالامور

پایان نامه ارشد جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

آذر ماه ۱۳۹۲

ماحصل آموخته‌هایم را تقدیم می‌کنم به آنان که مهر آسمانی‌شان آرام بخش آلام زمینی‌ام است

به استوارترین تکیه گاهم، دستان پر مهر پدرم

به سبزترین نگاه زندگیم، چشمان سبز مادرم

که هر چه آموختم در مکتب عشق شما آموختم و هر چه بکوشم قطره‌ای از دریای بی‌کران مهربانی‌تان را

سپاس نتوانم بگویم.

امروز هستی‌ام به امید شماست و فردا کلید باغ بهشت‌م رضای شما

آوردی گران‌سنگ‌تر از این ارزان‌نداشتم تا به خاک پایتان نثار کنم، باشد که حاصل تلاش‌م نسیم گونه غبار

خستگی‌تان را بزداید.

بوسه بر دستان پر مهرتان

و همچنین برادرانم:

به همسفران مهربان زندگیم می‌شم و حسین نازنین

که با هم آغاز کردیم، در کنار هم آموختیم و به امید هم به آینده چشم می‌دوزیم. قلبم لبریز از عشق به

شماست و خوشبختی‌تان منتهای آرزویم.

تشکر و قدردانی

سپاس بی کران پروردگار یکتا را که هستی مان بخشید و به طریق علم و دانش رهنمونمان شد و به همنشینی رهروان علم و دانش مفتخرمان نمود و خوشه چینی از علم و معرفت را روزیمان ساخت.

بدون شک جایگاه و منزلت معلم، اجل از آن است که در مقام قدردانی از زحمات بی شائبه‌ی او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چیزی بنگاریم. اما از آنجایی که تجلیل از معلم، سپاس از انسانی است که هدف و غایت آفرینش را تامین و سلامت امانت‌هایی را که به دستش سپرده‌اند، تضمین می‌کند؛ بر حسب وظیفه و از باب " من لم یشکر المنعم من المخلوقین لم یشکر الله عزّ و جلّ " :

از استاد با کمالات و شایسته‌ام؛ جناب آقای دکتر حسین نیکوفرد که در کمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنی، از هیچ کمکی در این عرصه بر من دریغ نمودند و زحمت راهنمایی این رساله را بر عهده گرفتند؛ شما روشنایی بخش تاریکی جان هستی و ظلمت اندیشه را نور می‌بخشی. چگونه سپاس گویم مهربانی و لطف شما را که سرشار از عشق و یقین است. چگونه سپاس گویم تأثیر علم آموزی شما را که چراغ روشن هدایت را بر کلبه‌ی محقر وجودم فروزان ساخته است. آری در مقابل این همه عظمت و شکوه شما، مرا نه توان سپاس است و نه کلام وصف.

از استاد صبور و با تقوایم، سرکار خانم دکتر فاطمه مصدرالامور که زحمت مشاوره این رساله را در حالی متقبل شدند که بدون مساعدت ایشان، این پروژه به نتیجه مطلوب نمی‌رسید؛ و از استادان فرزانه و دلسوزم؛ سرکار خانم دکتر زهرا کلانتر و جناب آقای دکتر حسین نصر که زحمت داوری این رساله را متقبل شدند؛ کمال تشکر و قدردانی را دارم باشد که این خردترین، بخشی از زحمات آنان را سپاس گوید.

در پایان از هم کلاسی‌های و دوستان عزیزم خانم‌ها فرزانه حاجیان، لیلا حاجی‌اشرفی، دانشجویان گرامی دکترای تجزیه و آلی و تمام دانشجویان ورودی ۹۰ که در مراحل انجام این تحقیق کمک و همراه بنده بودند نهایت سپاسگزاری را داشته و برای همه این عزیزان آرزوی سلامتی و سعادت می‌نمایم.

تعهد نامه

- اینجانب منصوره فلاح کار دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی فیزیک دانشکده شیمی دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۱۰،۹-آنتراکینون در حضور مواد فعال سطحی در محلول آبی تحت راهنمایی دکتر حسین نیکوفرد متعهد می شوم :
- تحقیقات در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است .
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است .
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است .
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می باشد و مقالات مستخرج با نام « دانشگاه صنعتی شاهرود » و یا « Shahrood University of Technology » به چاپ خواهد رسید .
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه ، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است .
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری ، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است .

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

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

چکیده

پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) به عنوان یکی از پلیمرهای رسانا دارای کاربرد فراوانی در صنعت می‌باشد. خواص الکتریکی و مکانیکی این دسته از پلیمرها را می‌توان با اضافه نمودن مواد افزودنی مناسب در هنگام تهیه بهبود بخشید. در این تحقیق، الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون در حضور و عدم حضور سدیم دودسیل سولفات (SDS) به عنوان یک ماده‌ی افزودنی در محلول آبی اسید سولفوریک مورد بررسی قرار گرفته است. در این پروژه برای تهیه فیلم‌های پلیمری پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) از دو روش الکتروشیمیایی شامل روش ولتامتری چرخه‌ای و پتانسیل ثابت در سطح سه الکتروود طلا، پلاتین و کربن شیشه‌ای به عنوان الکتروود کار استفاده شد. رفتار الکتروشیمیایی فیلم‌های پلیمری تهیه شده نیز به روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول ۶/۰ مولار اسید سولفوریک به عنوان الکتروولیت حامل و فاقد مونومر مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده از ولتاموگرام‌های چرخه‌ای فیلم‌های پلیمری تهیه شده بر سطح الکترودهای کار حاکی از افزایش فعالیت الکتروشیمیایی پلیمرهای تهیه شده بر سطح الکتروود پلاتین در مقایسه با دو الکتروود دیگر است. همچنین مناسب‌ترین فیلم‌ها به روش ولتامتری چرخه‌ای تهیه می‌شوند. نتایج نشان می‌دهد سرعت فرایند الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون در حضور SDS افزایش یافته و فیلم‌های پلیمری تهیه شده از فعالیت الکتروشیمیایی، یکنواختی و چسبندگی بیشتری بر سطح الکتروود برخوردار هستند. بررسی‌های شناسی فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS حاکی از کاهش اندازه‌ی ذرات پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) و توزیع یکنواخت‌تر ذرات پلیمری در مقایسه با فیلم‌های تهیه شده در عدم حضور SDS می‌باشد.

کلمات کلیدی: پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون)، الکتروپلیمریزاسیون، سدیم دودسیل سولفات

فهرست مطالب

| صفحه | عنوان |
|-------------------------------|---|
| فصل اول: مقدمه و تئوری | |
| ۳ | ۱-۱- زمین و تاریخچه‌ی پلیمرهای رسانا |
| ۵ | ۱-۱-۱- فرایند تقویت پلیمرهای رسانا |
| ۶ | ۲-۱-۱- مکانیسم هدایت الکتریکی |
| ۱۱ | ۳-۱-۱- تهیه‌ی پلیمرهای رسانا |
| ۱۳ | ۴-۱-۱- کاربرد پلیمرهای رسانا |
| ۱۶ | ۲-۱- کینون |
| ۱۹ | ۳-۱- مواد فعال سطحی |
| ۲۳ | ۴-۱- الکتروشیمی |
| ۲۳ | ۱-۴-۱- واکنش‌های الکتروشیمیایی |
| ۲۵ | ۲-۴-۱- واکنش‌های شیمیایی همراه |
| ۲۶ | ۳-۴-۱- جذب سطحی |
| ۲۶ | ۴-۴-۱- تشکیل فاز جدید |
| ۲۶ | ۵-۴-۱- مکانیسم واکنش‌های الکتروشیمیایی |
| ۲۸ | ۵-۱- روش‌های الکتروشیمیایی |
| ۲۹ | ۱-۵-۱- ولتامتری چرخه‌ای |
| ۳۰ | ۲-۵-۱- پتانسیل ثابت |
| ۳۱ | ۶-۱- مروری بر کارهای گذشته |
| فصل دوم: بخش تجربی | |
| ۳۵ | ۱-۲- مشخصات مواد مورد استفاده |
| ۳۵ | ۲-۲- مشخصات دستگاهها و تجهیزات مورد استفاده |
| ۳۶ | ۳-۲- روش آزمایش |
| ۳۹ | ۱-۳-۲- تهیه‌ی فیلم‌های پلیمری به روش ولتامتری چرخه‌ای |

۳۹ ۲-۳-۲- تهیهی فیلم‌های پلیمری به روش پتانسیل ثابت

فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری

۴۳ ۱-۳- تهیهی فیلم‌های پلیمری به روش ولتامتری چرخه‌ای

۴۵ ۱-۱-۳- عوامل مؤثر بر الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون

۴۵ ۱-۱-۳- اثر نوع الکتروود کار

۴۸ ۱-۱-۳- اثر غلظت الکتروولیت

۴۹ ۱-۱-۳- اثر غلظت مونومر

۵۱ ۱-۱-۳- اثر سرعت روبش

۵۵ ۲-۳- تهیهی فیلم‌های پلیمری به روش پتانسیل ثابت

۵۹ ۳-۳- تهیهی فیلم‌های پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون) در حضور SDS

۵۹ ۱-۳-۳- روش ولتامتری چرخه‌ای

۶۰ ۱-۱-۳-۳- مقایسه روش‌های الکتروپلیمریزاسیون ۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون در حضور و عدم حضور SDS

۶۴ ۲-۳-۳- روش پتانسیل ثابت

۶۸ ۴-۳- شکل‌شناسی فیلم‌های پلی(۱-آمینو-۹،۱۰-آنتراکینون)

۷۱ ۵-۳- بررسی اکسایش الکتروشیمیایی کتکول با الکتروود اصلاح شده

۷۴ ۶-۳- نتیجه‌گیری

۷۶ ۷-۳- آینده‌نگری

۷۷ مراجع

فهرست شکل‌ها

صفحه

عنوان

- شکل (۱-۱): ساختار برخی از پلیمرهای رسانا ۴
- شکل (۲-۱): ساختار پلارون و بای پلارون در پلیمر رسانای پلی‌پیرول ۸
- شکل (۳-۱): شکاف انرژی بین نوار ظرفیت و هدایت در پلیمر خنثی، پلارون و بای پلارون ۹
- شکل (۴-۱): مقایسه میزان هدایت الکتریکی پلیمرهای رسانا با مواد مختلف ۱۰
- شکل (۵-۱): کاربردهای پلیمرهای رسانا ۱۳
- شکل (۶-۱): ساختار ۹، ۱۰-آنتراکینون ۱۶
- شکل (۷-۱): ساختارهای محتمل برای دایمر شدن AAQ (الف) جفت شدن C-C (ب) C-N (ج) N-N ۱۷
- شکل (۸-۱): ساختارهای محتمل برای پروتون زدایی AAQ (الف) CH^+ در موقعیت ۴ (ب) NH^+ در موقعیت ۱ ۱۸
- شکل (۹-۱): ساختار سورفکتانت و مایسل ۲۰
- شکل (۱۰-۱): ساختار سدیم دودسیل سولفات ۲۱
- شکل (۱۱-۱): شمای کلی از واکنش الکترودی ۲۴
- شکل (۱۲-۱): سه روش انتقال جرم ۲۵
- شکل (۱۳-۱): برنامه پتانسیل-زمان در ولتامتری چرخه ای ۲۹
- شکل (۱۴-۱): ولتاموگرام چرخه ای برای سیستم های (الف) برگشت پذیر (ب) شبه برگشت پذیر (ج) برگشت ناپذیر ۳۰
- شکل (۱۵-۱): اجزا تشکیل دهنده دستگاه ولتامتری چرخه ای ۳۰
- شکل (۱-۲): ولتاموگرام چرخه ای $K_3Fe(CN)_6$ با غلظت ۴/۰ mM در محلول ۱/۰ M KNO_3 در محدوده پتانسیل ۰/۷- تا ۰/۵ ولت بر روی الکترود Pt ۳۸
- شکل (۱-۳): ولتاموگرام چرخه ای رشد PAAQ از محلول AAQ ۴/۰ mM و H_2SO_4 ۶/۰ M با سرعت روبش ۵۰ mV/s در سطح الکترود پلاتین برای ۱۵ چرخه ۴۴
- شکل (۲-۳): ولتاموگرام چرخه ای الکتروپلیمریزاسیون AAQ در محلول AAQ ۵/۰ mM و H_2SO_4 ۶/۰ M با سرعت روبش ۱۰۰ mV/s برای ۱۵ چرخه بر روی سطح الکترودهای (الف) Pt (ب) Au (ج) GC ۴۹

شکل (۳-۳): ولتاموگرام محلول زمینه شامل الکترولیت H_2SO_4 با غلظت $6/0 M$ با سرعت روبش $100 mV/s$ بر روی سطح الکترودهای (الف) Pt (ب) Au (ج) GC ۴۷

شکل (۴-۳): غلظت الکترولیت H_2SO_4 بر جریان پیک آندی الکتروپلیمریزاسیون AAQ در پتانسیل $+0/7$ بر سطح الکتروده Pt با سرعت روبش $100 mV/s$ در چرخه‌ی پانزدهم ۴۸

شکل (۵-۳): ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروپلیمریزاسیون PAAQ در حلال H_2SO_4 با سرعت روبش $100 mV/s$ بر سطح الکتروده Pt برای ۱۵ چرخه برای غلظت‌های مختلف AAQ (الف) $1/0$ (ب) $3/0$ (ج) $5/0$ میلی مولار ۵۰

شکل (۶-۳): جریان آندی مشاهده شده در پتانسیل $0/7$ برای الکتروپلیمریزاسیون AAQ در محلول $6/0 M H_2SO_4$ به روش ولتامتری چرخه‌ای با سرعت روبش $100 mV/s$ بر روی الکتروده Pt برای چرخه پانزدهم برای غلظت‌های مختلف AAQ ۵۱

شکل (۷-۳): ولتاموگرام اثر سرعت روبش پتانسیل بر الکتروپلیمریزاسیون AAQ با غلظت $4/0 mM$ AAQ در محلول $6/0 M H_2SO_4$ بر سطح الکتروده Pt برای ۱۵ چرخه در سرعت روبش (الف) 50 (ب) 100 (ج) $200 mV/s$ ۵۳

شکل (۸-۳): ولتاموگرام فیلم‌های پلیمری تهیه شده از محلول $4/0 mM$ AAQ و $6/0 M H_2SO_4$ به روش ولتامتری چرخه‌ای در محلول $6/0 M H_2SO_4$ فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت (50 ، 100 و 150) ۵۴

شکل (۹-۳): تغییرات I_{pa} پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای در محدوده پتانسیل $0/0$ تا $+1/3$ ولت در برابر سرعت روبش‌های مختلف پتانسیل در محلول $6/0 M H_2SO_4$ فاقد مونومر ۵۵

شکل (۱۰-۳): کروئوآمپروگرام رشد PAAQ در محلول $4/0 mM$ AAQ و $6/0 M H_2SO_4$ با پتانسیل $0/95 V$ به مدت 20 ثانیه بر سطح الکتروده پلاتین ۵۶

شکل (۱۱-۳): کروئوآمپروگرام رشد PAAQ در محلول $4/0 mM$ AAQ و $6/0 M H_2SO_4$ بر سطح الکتروده پلاتین در مدت 20 ثانیه در پتانسیل‌های مختلف (الف) $0/90$ (ب) $0/95$ (ج) $1/0$ ولت ۵۷

شکل (۱۲-۳): ولتاموگرام چرخه‌ای فیلم‌های پلیمری PAAQ تهیه شده به روش پتانسیل ثابت در پتانسیل $0/95 V$ در محلول $6/0 M H_2SO_4$ فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت (20 ، 50 ، 100) ۵۸

شکل (۱۳-۳): منحنی تغییرات جریان I_{pa} در پتانسیل $+0/7$ ولت در برابر سرعت روبش برای فیلم تهیه شده به روش پتانسیل ثابت با پتانسیل $0/95 V$ از محلول $4/0 mM$ AAQ و $6/0 M H_2SO_4$ بر سطح الکتروده پلاتین ۵۹

شکل (۳-۱۴): منحنی تغییرات جریان I_{pa} در محدوده پتانسیل ۰/۰ تا +۱/۳ ولت در محلول ۴/۰ mM AAQ با غلظت‌های مختلف SDS..... ۶۰

شکل (۳-۱۵): ولتاموگرام رشد PAAQ در محلول ۴/۰ mM AAQ و ۶/۰ M H_2SO_4 (الف) در حضور (ب) عدم حضور ۰/۴ میلی مولار SDS..... ۶۱

شکل (۳-۱۶): مقایسه ولتاموگرام‌های چرخه‌ی چهاردهم فیلم‌های پلیمری تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای (الف) در حضور (ب) در عدم حضور ۰/۴ میلی مولار SDS..... ۶۲

شکل (۳-۱۷): ولتاموگرام فیلم‌های پلیمری تهیه شده از محلول ۴/۰ mM AAQ و ۶/۰ M H_2SO_4 به روش ولتامتری چرخه‌ای طی ۱۵ چرخه در (الف) حضور (ب) عدم حضور SDS در محلول فاقد مونومر..... ۶۳

شکل (۳-۱۸): منحنی تغییرات I_{pa} برحسب سرعت روبش در الکترولیت فاقد مونومر در پتانسیل +۰/۷ ولت برای فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS به روش ولتامتری چرخه‌ای بر سطح الکتروود پلاتین..... ۶۳

شکل (۳-۱۹): زمان لازم برای رسیدن واکنش پلیمریزاسیون به میزان $500 \mu C$ بار الکتریکی به روش پتانسیل ثابت در حضور غلظت‌های مختلف SDS (۰/۱، ۰/۲، ۰/۳، ۰/۴، ۰/۵، ۰/۶، ۰/۷، ۱/۰ و ۱/۵ میلی مولار) خط ممتد نشان دهنده‌ی زمان رسیدن به این میزان بار در غیاب SDS می‌باشد..... ۶۵

شکل (۳-۲۰): رشد PAAQ در محلول ۴/۰ mM AAQ و ۴/۰ mM SDS و ۶/۰ mM H_2SO_4 بر سطح الکتروود پلاتین در پتانسیل‌های مختلف (الف) ۰/۹۰، (ب) ۰/۹۵ و (ج) ۱/۰ ولت..... ۶۶

شکل (۳-۲۱): ولتاموگرام چرخه‌ای فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور SDS به روش پتانسیل ثابت در پتانسیل ۰/۹۵ ولت در محلول الکترولیت فاقد مونومر با سرعت روبش‌های متفاوت (۲۰، ۵۰، ۱۰۰)..... ۶۷

شکل (۳-۲۲): تغییرات I_{pa} فیلم‌های پلیمری تهیه شده به روش پتانسیل ثابت در برابر سرعت روبش مختلف در الکترولیت فاقد مونومر..... ۶۸

شکل (۳-۲۳): تصاویر SEM فیلم‌های پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای از محلول ۴/۰ mM AAQ در محدوده پتانسیل ۰/۰ تا +۱/۳ ولت با تعداد ۱۵ چرخه در سرعت روبش ۵۰ mV/s در محیط (الف) فاقد SDS، (ب) حاوی SDS..... ۶۹

شکل (۳-۲۴): بزرگنمایی تصاویر SEM پلیمر تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای از محلول ۴/۰ mM AAQ در ۶/۰ M H_2SO_4 (الف) فاقد SDS، (ب) حاوی SDS..... ۷۰

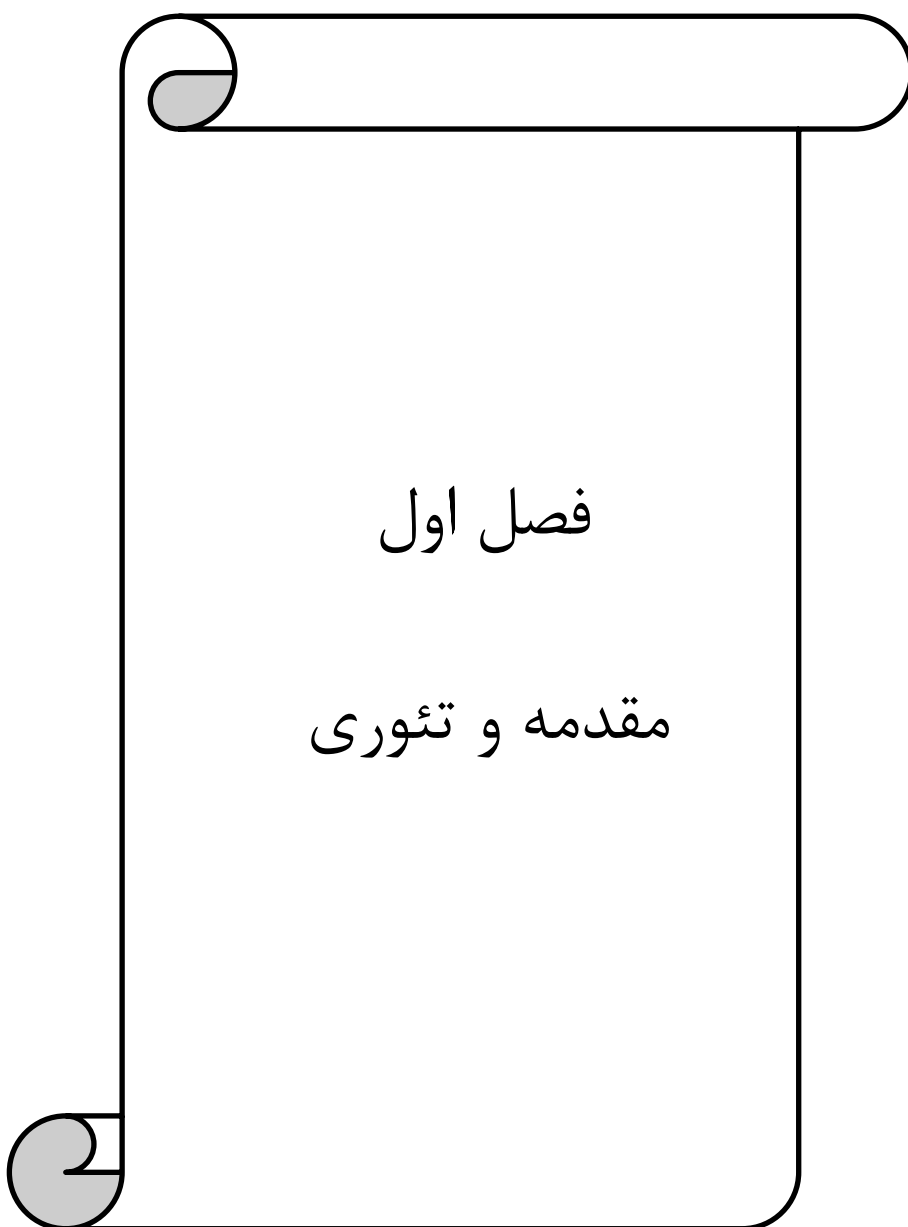
شکل (۳-۲۵): ولتاموگرام اکسایش الکتروشیمیایی ۲/۰ mM کتکول در محلول فسفات (pH=۲) روی الکترودهای PAAQ/Pt و PAAQ/SDS در محدوده پتانسیل -۰/۳ تا ۰/۹ V با سرعت روبش ۵۰ mV/s..... ۷۳

شکل (۳-۲۶): منحنی کالیبراسیون برای تعیین الکتروآنالیز کتکول روی الکتروود اصلاح شده PAAQ/SDS در محیط

آبی در پتانسیل +۰/۵ ولت (غلظت ۰/۱ تا ۸/۰ میلی مولار کتکول) ۷۳

فهرست جداول

| صفحه | عنوان |
|------|---|
| ۲۲ | جدول (۱-۱): طبقه بندی سورفکتانت‌ها..... |
| ۳۵ | جدول (۱-۲): مواد مصرفی مورد استفاده در این پایان نامه..... |
| ۳۶ | جدول (۲-۲): مشخصات دستگاه‌های مورد استفاده در این تحقیق..... |
| ۳۸ | جدول (۳-۲): نتایج آزمایش مربوط به فری سیانید پتاسیم در سرعت‌های روبش مختلف..... |
| ۰/۹۵ | جدول (۱-۳): مقادیر Ipa فیلم‌های پلیمری تهیه شده در حضور و عدم حضور SDS به روش پتانسیل ثابت (۰/۹۵) |
| ۶۷ | ولت) در سرعت‌های روبش متفاوت در محلول ۶/۰ مولار اسید سولفوریک..... |



فصل اول

مقدمه و تئوری

تصور جهان پیشرفته‌ی کنونی بدون وجود مواد پلیمری مشکل می‌باشد. امروزه این مواد جزئی از زندگی انسان‌ها شده‌اند و در ساخت اشیای مختلف، از وسایل زندگی و مورد مصرف عمومی گرفته تا ابزارهای دقیق و پیچیده‌ی پزشکی و علمی به کار می‌روند.

۱-۱- زمینه و تاریخچه‌ی پلیمرهای رسانا^۱

پلیمرهای رسانا زیر مجموعه‌ای از یک گروه بزرگ و قدیمی به نام رساناهای الکتریکی آلی و معدنی هستند که خواص الکتریکی و مغناطیسی آن‌ها (با حفظ خواص عمومی مانند خواص فرایند پذیری و مکانیکی) شباهت زیادی با خواص مذکور فلزات دارند. تهیه‌ی پلیمرهای رسانا اولین بار در سال ۱۹۷۷ میلادی با تهیه پلی‌استیلن آغاز شد. هیدکی شیراکاوا^۲ و همکارانش قصد تهیه‌ی پلی‌استیلن به روش زیگلر-ناتا را داشتند. این پلیمر به صورت گردی تیره رنگ در سال ۱۹۵۵ برای اولین بار تهیه شده بود اما هیچ‌کس چیز زیادی در مورد آن نمی‌دانست [۱-۳]. آن‌ها به جای گرد سیاه رنگ، یک ورقه‌ی براق نقره‌ای تهیه کردند که بیشتر شبیه ورقه‌ی آلومینیوم بود ولی مانند سلوفان کش می‌آمد. اشتباه این دانشجویان در اضافه کردن مقدار هزار برابری بیشتر از کاتالیزور بود. آن‌ها پلی‌استیلن تهیه کرده بودند اما در شکلی کاملاً متفاوت با هر گونه پلی‌استیلنی که قبل‌تر تهیه شده بود. در ادامه با به کار بردن هالوژن‌هایی مانند ید مشاهده کردند که هدایت الکتریکی ترکیب تا 10^9 برابر افزایش می‌یابد. این کشف مهم منجر به افزایش تحقیقات در زمینه پلیمرهای رسانا شد و باعث شد در سی سال گذشته کاربردهای فراوانی در زمینه‌های مختلف تکنولوژی پیدا کند. به پاس فعالیت‌های سه دانشمند شیراکاوا، آلن مک دیارمید^۳ و آلن جی هیگر^۴ در زمینه پلیمرهای رسانا در سال ۲۰۰۰ میلادی، جایزه‌ی نوبل در شیمی به آنان اهدا گردید [۴-۷]. شکل (۱-۱) ساختار تعدادی

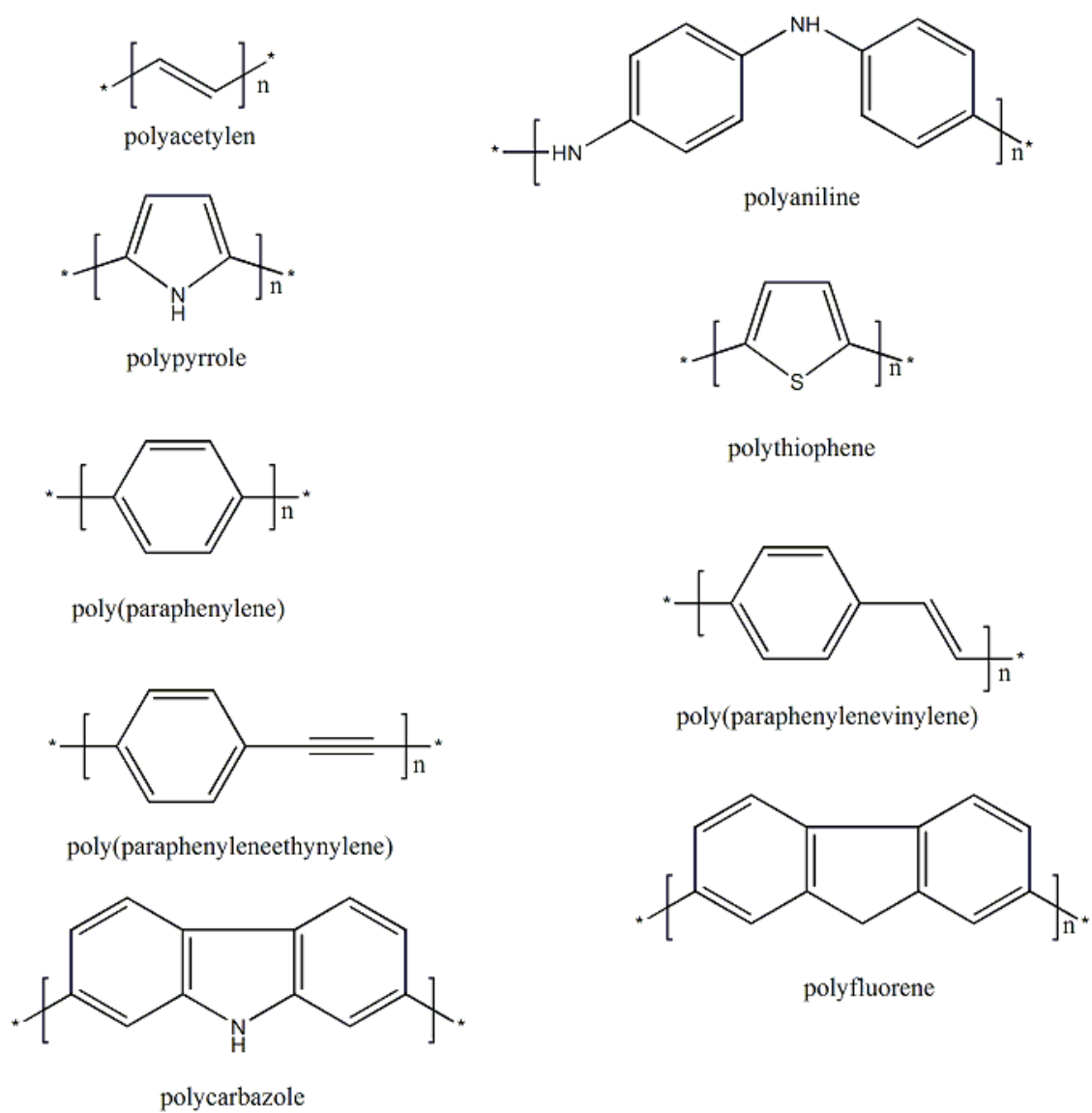
¹ Conducting polymers

² Hideki Shirakawa

³ Alan MacDiarmid

⁴ Alen J. Heeger

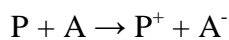
از پلیمرهای رسانا را نشان می‌دهد.



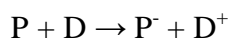
شکل (۱-۱): ساختار برخی از پلیمرهای رسانا [۸]

۱-۱-۱- فرایند تقویت^۱ پلیمرهای رسانا

پلیمرها در حالت خنثی^۲ (تقویت نشده) نیمه‌رسانا هستند اما با انجام فرایند تقویت می‌توان رسانایی این مواد را از محدوده‌ی عایق تا فلز کنترل کرد [۹]. اصطلاح تقویت کردن از لغت نامه‌ی اجسام نیمه‌رسانا گرفته شده است، زیرا مواد پذیرنده و دهنده الکترون می‌توانند موجب افزایش رسانایی پلیمرهایی با سیستم π مزدوج شوند. بنابراین، عمل تقویت کردن فراتر از انحلال ساده‌ی یک ناخالصی در پلیمر است. تقویت کردن می‌تواند به عنوان یک روش اکسایش یا کاهش در حالت جامد مورد توجه قرار گیرد. تقویت کردن به دو صورت برداشتن الکترون از نوار والانس (تقویت کردن مثبت) و یا افزودن الکترون به نوار هدایت (تقویت کردن منفی) انجام می‌گیرد. تقویت کردن پلیمر خنثای P با یک الکترون پذیرنده^۳ A همراه با اکسایش زنجیره‌ی پلیمری به صورت زیر نشان داده می‌شود:



در صورتی که تقویت کردن با یک الکترون دهنده^۴ D انجام شود پلیمر خنثی مطابق واکنش زیر کاهش می‌یابد:



تقویت کردن می‌تواند با دو روش شیمیایی و یا الکتروشیمیایی انجام شود. همانند نیمه‌رساناها در روش تقویت پلیمرها از روش تقویت شدن با بخار استفاده می‌شود که یکی از قدیمی‌ترین روش‌ها می‌باشد [۱۰]. تقویت شدن در حالت فاز بخار وقتی عملی است که واکنش دهنده شامل مولکول‌های خنثی بوده و فشار بخار که با تنظیم دما قابل کنترل است به قدر کافی بالا باشد.

¹ Doping

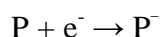
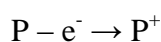
² Neutral

³ Acceptor

⁴ Donor

در این روش الکترون گیرنده‌هایی مثل آلومینیم (III) تری کلرید، زرکونیم (IV) تترا کلرید، مولیبدن (V) پنتا کلرید، وانادیم (V) پنتا کلرید، آرسنیک (V) پنتا فلوراید و سرب (V) پنتا فلوئورید می‌توانند به عنوان تقویت کننده مورد استفاده قرار گیرند [۱۱]. عمومی ترین روش برای تقویت کردن، تماس پلیمر با محلول حاوی عامل تقویت کننده است [۱۲]. سرعت تقویت کردن و ماکزیمم مقدار تقویت شدگی را می‌توان به وسیله‌ی غلظت تقویت کننده به هنگام استفاده از فاز مایع یا فشار جزئی آن در صورت کاربرد فاز گازی کنترل کرد. مقدار متوسط تقویت شدگی به صورت تابعی از زمان برای بسیاری از تقویت کننده‌ها در غلظت‌های متفاوت و در پلیمرهای مختلف اندازه‌گیری می‌شود [۱۳].

تقویت کردن الکتروشیمیایی در یک سلول الکتروشیمیایی انجام می‌گیرد و پلیمر به عنوان یکی از الکترودهای آن عمل می‌کند [۱۴]. در این روش پلیمر به وسیله‌ی مواد خارجی و به طریق الکتروشیمیایی اکسید و یا کاهش می‌شود. به عبارت دیگر مطابق با معادلات زیر در این حالت الکترون‌های موجود در سطح الکترودها عامل اکسنده یا کاهشنده هستند.



۱-۲-۱- مکانیسم هدایت الکتریکی

تنها تعداد محدودی از پلیمرهای رسانا کاربردهای تجاری پیدا کرده‌اند چرا که بسیاری از آن‌ها مانند پلی‌استیلن پس از مدتی در نتیجه‌ی عوامل محیطی همچون رطوبت و اکسیژن، هدایت الکتریکی خود را از دست می‌دهند. اکثر این پلیمرها هدایت الکتریکی کمتری نسبت به فلزات دارند و با تقویت کردن آن‌ها می‌توان موادی با هدایت الکتریکی نزدیک به فلزات به دست آورد. به همین دلیل به این مواد "فلزات سنتزی" می‌گویند [۱۱]. خواص الکتریکی مواد به کمک ساختار الکترونی آن‌ها قابل توضیح می‌باشد. نظریه‌ی پیوند رفتار هدایت الکتریکی فلزات، نیمه‌رساناها و عایق‌ها را به

خوبی تفسیر می نماید.

نوار یا شکاف انرژی^۱ به صورت فاصله بین بالاترین سطح انرژی اشغال شده (HOMO)^۲ و پایین ترین سطح انرژی اشغال نشده (LUMO)^۳ تعریف می شود. فلزات دارای جدایی نوار صفر بوده و در نیمه رساناها جدایی نوار معادل $1/5$ تا $2/5$ الکترون ولت می باشند. اگر جدایی نوار بیشتر از 3 الکترون ولت باشد در آن صورت آن ماده عایق است. هدایت در صورتی ایجاد می شود که الکترون از لایه ظرفیت^۴ به لایه هدایت^۵ منتقل شود. در نیمه رساناها جدایی نوار انرژی قدری کمتر از نارساناهاست برای همین الکترون ها با جذب انرژی از یک منبع حرارتی یا نوری می توانند از این نوار عبور کنند.

هدایت الکتریکی پلیمرهای رسانا مثل پلی فنیلن، پلی استیلن، پلی پیرول و غیره را نمی توان توسط نظریه پیوند توضیح داد. هدایت در پلیمرهای رسانا از طریق نظریه ی پلارون^۶ و بای پلارون^۷ تفسیر می شود [۱۵، ۱۶]. یک پلارون، یک کاتیون رادیکال است که بار به طور جزئی روی آن غیر مستقر شده است. یک بای پلارون، یک دی کاتیون است که در اثر برداشتن یک الکترون از تراز پلارون اولیه (حذف الکترون جفت نشده) بوجود می آید. به عبارت دیگر تقویت شدن پلیمرها در سطح جزئی، تولید پلارون و تقویت شدن در سطوح بالاتر، تولید بای پلارون می نماید. هم پلارون و هم بای پلارون، در طول رشته پلیمری حرکت می کنند ولی مکانیسم انتقال الکترون به طور کامل مشخص نیست. شکل (۱-۲) ساختار پلارون و بای پلارون را در پلیمر رسانای پلی پیرول نشان می دهد.

¹ Band gap

² Highest Occupied Molecular Orbital

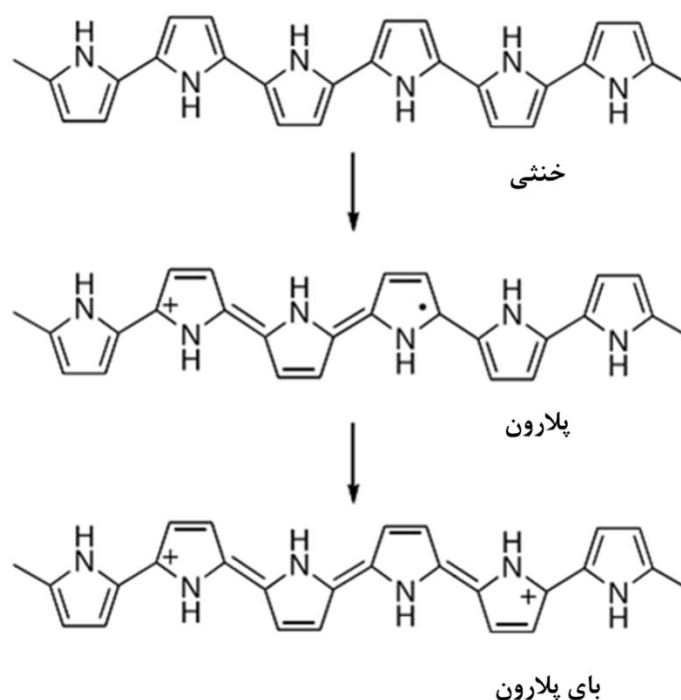
³ Lowest Unoccupied Molecular Orbital

⁴ Valance Band

⁵ Conduction Band

⁶ Polarone

⁷ Bipolarone



شکل (۳-۱): ساختار پلارون و بای پلارون در پلیمر رسانای پلی پیرول [۴]

رسانایی الکتریکی در پلیمرهای رسانا نتیجه‌ی القای حامل‌های بار است که در اثر تقویت در سیستم الکترونی π مزدوج حاصل می‌شوند. به عبارت دیگر، با فرایند تقویت کردن، یعنی برداشتن الکترون‌ها از نوار والانس (تقویت کردن مثبت) یا افزودن الکترون به نوار هدایت (تقویت کردن منفی)، بار الکتریکی به پیکره‌ی زنجیره‌ی پلیمری القا می‌شود که موجب یک تغییر جزئی ولی مهم در موقعیت اتم‌های محل القای بار می‌شود. در نتیجه‌ی فرایند اکسیداسیون و یا احیای پلیمر، فاصله‌ی بین نوار ظرفیت و نوار هدایت کاهش یافته و در نتیجه، انرژی نوار کاهش و در پی آن افزایش در هدایت الکتریکی پلیمر رخ می‌دهد. بنابراین هر پلیمری که انرژی نوار کمی داشته باشد رسانایی الکتریکی بالایی خواهد داشت (شکل (۳-۱)). پلیمرهای رسانا به دلیل توانایی آن‌ها در تعویض برگشت پذیر بین حالت رسانا با بار مثبت و حالت خنثی (عایق) و همچنین ورود و خروج گونه‌های آنیونی در حین اکسیداسیون و احیا، به طور قابل ملاحظه‌ای مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۷، ۱۸].