

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشگاه اصفهان

دانشکده فنی مهندسی

گروه مهندسی شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی شیمی - صنایع پلیمری

ساخت و بررسی خواص فیزیکی پلی آنیلین

به عنوان حسگر شیمیایی گاز آمونیاک

استاد راهنما:

دکتر امیرحسین نوارچیان

استاد مشاور:

دکتر مهدی نیرومند

پژوهشگر:

زهرا حسن زاده

مهر ۱۳۹۱

چکیده

تشخیص و شناسایی گازهای آلاینده همواره موضوعی مهم و اساسی در صنایع و به ویژه صنایع پتروشیمی بوده است. خطرات ناشی از مواد شیمیایی و گازهای سمی سالانه موجب مسمومیت و حتی مرگ بسیاری از انسان‌ها، جانوران و گیاهان می‌شود. حسگرهای شیمیایی گاز بر پایه پلیمرهای رسانا با توجه به خواص ویژه‌ی آن‌ها در طی چند دهه‌ی اخیر رشد چشمگیری داشته است. ساخت آسان، مواد اولیه ارزان، پایداری مناسب و خواص حسگری و انتخاب‌پذیری این مواد باعث استقبال پژوهشگران و صنعتگران از حسگرهای پلیمری شده است.

در این تحقیق از پلی‌آنیلین که پلیمری رسانا است به عنوان حسگر گاز آمونیاک استفاده شده است. به علت وجود عوامل سنتزی تأثیرگذار بسیار، در خواص رسانشی و حسگری پلی‌آنیلین، پس از تحقیقات اولیه و مرور مقالات علمی از بین تمامی عوامل چهار عامل دما (صفر، ۲۰ و ۶۰ درجه سانتی‌گراد) و زمان واکنش (۱، ۲ و ۴ ساعت)، نسبت مولی مونومر به اکسیدکننده (۲، ۴ و ۶) و نوع اسید مصرفی (HCl ، HNO_3 و AMPS) در محیط سنتز، به عنوان عوامل مهم‌تر انتخاب شده‌اند. پس از انتخاب عوامل و سطوح آن‌ها، با استفاده از طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوچی نتایج و اثر این عوامل بر پاسخ‌هایی همچون میزان بازده واکنش، میزان رسانش لایه نازک پلیمری و میزان تغییرات رسانش لایه نازک پلیمر در حضور گاز آمونیاک مورد تحلیل قرار گرفت. نمونه‌ها از روش پلیمریزاسیون با هم زدن شدید سنتز شده‌اند.

نتایج نشان داد که تمام عوامل انتخابی بر میزان بازده موثر هستند و برای رسیدن به بیشینه بازده نیاز است تا از یک اسید قوی (HCl) در زمان پلیمریزاسیون بالا (۴ ساعت) و دمای کم (صفر درجه سانتی‌گراد) استفاده شود. همچنین غلظت بالای اکسیدکننده به مونومر به افزایش بازده کمک خواهد کرد. اگرچه طبق آنچه که سایر پژوهشگران هم گزارش کرده‌اند حتی در شرایط بهینه نیز بازده واکنش در تولید پلی‌آنیلین چندان بالا نیست.

از بین عوامل ذکر شده تنها عامل نسبت مونومر به اکسیدکننده عامل غیر مهم برای تأثیر گذاری بر خواص رسانشی بوده است و سایر عوامل تأثیر بسزایی در میزان رسانش نمونه‌ها داشته‌اند. بطوریکه با انتخاب یک اسید قوی (HCl) و یک زمان میانه (۲ ساعت) برای سنتز پلیمر و دمای بالای واکنش (60°C) می‌توان به حداکثر رسانش دست پیدا کرد.

در حضور گاز آمونیاک تنها عامل مهم برای تأثیر بر تغییرات رسانش (نسبت به حالتی که حسگر در تماس با هوا می‌باشد) نوع اسید بوده است که باعث انتخاب‌پذیری مناسب این پلیمر برای گاز آمونیاک نسبت به هوا می‌شود. پاسخ‌های بدست آمده در این پژوهش در مقایسه با نتایج حاصل از پژوهش‌های قبلی که در مراجع علمی گزارش شده است پاسخ‌های مناسب‌تری بوده‌اند.

همچنین در این پژوهش پلی‌آنیلین از روش پلیمریزاسیون بین سطحی سنتز شده و از کامپوزیت کردن پلی‌آنیلین و پلی (وینیل الکل)، لایه نازکی تهیه شده که برای بررسی تغییرات رسانش در برابر گاز دی‌اکسید کربن از آن استفاده شده است. نتایج نشان داده که این ترکیب پاسخ‌های مطلوبی در حضور این گاز از خود نشان نداده و لذا پلی‌آنیلین حسگر مناسبی برای این گاز به نظر نمی‌رسد.

نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد، پلیمر تولیدی از هر دو روش (هم زدن شدید و پلیمریزاسیون بین سطحی) از لحاظ ریخت شناسی نانو صفحاتی با ضخامت کمتر از 100nm بوده‌اند.

واژگان کلیدی: پلیمرهای رسانا، حسگرهای شیمیایی گاز، پلی‌آنیلین، آمونیاک

فهرست مطالب

صفحه	عنوان
------	-------

فصل اول: مقدمه

۲	۱-۱ حسگرهای شیمیایی گاز.....
۳	۲-۱ ساختار کلی حسگر شیمیایی گاز.....
۴	۳-۱ حسگرهای بر پایه اکسیدهای فلزی.....
۶	۴-۱ حسگرهای بر پایه پلیمرهای رسانا.....
۷	۵-۱ معرفی پلی آنیلین.....
۱۰	۶-۱ اهداف تحقیق.....

فصل دوم: مروری بر مقالات قبلی

۱۲	۱-۲ سازوکار سنتز پلی آنیلین.....
۱۴	۲-۲ فرایند تقویت شوندهی اسیدی پلی آنیلین.....
۱۶	۳-۲ ساختار شیمیایی پلی آنیلین.....
۱۷	۴-۲ روش‌های سنتز پلی آنیلین و نانوالیاف پلی آنیلین.....
۱۸	۱-۴-۲ پلیمریزاسیون شیمیایی.....
۲۱	۲-۴-۲ سنتز الکتروشیمیایی.....
۲۴	۳-۴-۲ پلیمریزاسیون امولسیون.....
۲۷	۴-۴-۲ پلیمریزاسیون با هم زدن سریع.....
۲۸	۵-۴-۲ پلیمریزاسیون در سطح مشترک.....
۳۰	۶-۴-۲ پلیمریزاسیون فراصوتی.....
۳۰	۷-۴-۲ پلیمریزاسیون بذری.....
۳۱	۵-۲ عوامل موثر بر خواص حسگری و رسانشی پلی آنیلین.....
۳۱	۱-۵-۲ بلورینگی.....
۳۲	۲-۵-۲ دما.....

۳۲ ۱-۲-۵-۲ دمای واکنش
۳۴ ۲-۲-۵-۲ دمای عملیاتی
۳۵ ۳-۵-۲ غلظت و نوع مونومر
۳۶ ۴-۵-۲ سطح اکسیداسیون
۳۶ ۵-۵-۲ ضخامت لایه نازک
۳۷ ۶-۵-۲ ریخت شناسی
۴۱ ۷-۵-۲ اسید تقویت کننده
۴۵ ۸-۵-۲ اثر رطوبت
۴۷ ۹-۵-۲ خواص مکانیکی
۵۰ ۱۰-۵-۲ اثر کامپوزیت کردن
۵۳ ۱۱-۵-۲ اثر افزودن خاک رس
۵۴ ۶-۲ روش‌های تهیه لایه نازک پلی‌آنیلین
۵۵ ۱-۶-۲ پوشش‌دهی چرخشی
۵۶ ۲-۶-۲ الکتروشیمیایی
۵۶ ۳-۶-۲ پوشش‌دهی غوطه‌وری
۵۷ ۴-۶-۲ پوشش‌دهی قطره‌ای
۵۷ ۵-۶-۲ پوشش‌دهی تبخیر گرمایی

فصل سوم: مواد و روش‌ها

۶۰ ۱-۳ مواد مصرفی
۶۱ ۲-۳ وسایل و تجهیزات:
۶۲ ۳-۳ ساخت سامانه‌ی شناسایی گاز آمونیاک
۶۲ ۱-۳-۳ طراحی آزمایش‌ها برای سنتز پلی‌آنیلین به عنوان حسگر گاز آمونیاک
۶۴ ۲-۳-۳ سنتز پلی‌آنیلین به روش پلیمریزاسیون با هم زدن شدید

.....	۳-۳-۳ تهیه شکل EB از شکل ES	۶۴
.....	۴-۳-۳ تهیه لایه نازک پلی آنیلین	۶۵
.....	۵-۳-۳ سامانه‌ی اندازه‌گیری تغییرات رسانش در حضور گاز آمونیاک	۶۵
.....	۴-۳ ساخت سامانه‌ی شناسایی گاز دی‌اکسید کربن	۶۷
.....	۱-۴-۳ سنتز پلی آنیلین به روش پلیمریزاسیون بین سطحی به عنوان حسگر دی‌اکسید کربن	۶۸
.....	۲-۴-۳ تهیه لایه نازک آلیاژی پلی آنیلین- پلی (وینیل الکل) (PANI-PVA)	۶۹
.....	۳-۴-۳ سامانه‌ی اندازه‌گیری تغییرات رسانش در حضور گاز CO ₂	۶۹
.....	۴-۴-۳ ایجاد رطوبت در گاز	۷۱
.....	۵-۴-۳ سامانه‌ی اندازه‌گیری تغییرات رسانش در حضور گاز دی‌اکسید کربن	۷۲
.....	۵-۳ محاسبه رسانش ویژه	۷۳
.....	۶-۳ اندازه‌گیری بازده	۷۴
.....	۷-۳ آزمون‌های دستگاهی	۷۴
.....	۱-۷-۳ طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه FTIR	۷۴
.....	۲-۷-۳ میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)	۷۴

فصل چهارم: نتایج و بحث

.....	۱-۴ بررسی پلی آنیلین به عنوان حسگر گاز آمونیاک	۷۵
.....	۱-۱-۴ بررسی ساختار پلی آنیلین سنتز شده به روش همزدن سریع	۷۵
.....	۲-۱-۴ ریخت شناسی نمونه‌های پلی آنیلین	۷۷
.....	۳-۱-۴ بررسی میزان بازده در نمونه‌های پلی آنیلین	۷۹
.....	۴-۱-۴ میزان رسانش ویژه در لایه‌های نازک پلی آنیلینی در هوا	۸۳
.....	۵-۱-۴ تغییرات رسانش لایه نازک پلی آنیلین در حضور گاز آمونیاک	۸۷
.....	۲-۴ بررسی عملکرد پلی آنیلین به عنوان حسگر گاز دی‌اکسید کربن	۹۶
.....	۱-۲-۴ بررسی ساختار پلی آنیلین سنتز شده به روش پلیمریزاسیون بین سطحی	۹۶

۲-۲-۴ ریخت شناسی پلی آنیلین سنتز شده به روش پلیمریزاسیون بین سطحی..... ۹۸

۳-۲-۴ تغییرات رسانش لایه نازک پلی آنیلین در حضور گاز دی اکسید کربن..... ۹۸

فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادها

۱-۵ نتیجه گیری..... ۱۰۵

۲-۵ پیشنهادها..... ۱۰۶

۱۰۷

منابع و مأخذ

فهرست شکل‌ها

عنوان	صفحه
شکل ۱-۱ یک سامانه آزمایشگاهی حسگر شیمیایی گاز.....	۳
شکل ۱-۲ حسگر اکسید فلزی در حضور گاز	۵
شکل ۱-۳ شمایی از ساختار نیمه بلوری پلی آنیلین.....	۷
شکل ۱-۴ ساختار مولکولی پلی آنیلین.....	۸
شکل ۱-۵ مقایسه سازوکار رسانش در فلزات و پلی آنیلین.....	۹
شکل ۲-۱ تشکیل رادیکال پلی آنیلین از طریق اکسیداسیون.....	۱۳
شکل ۲-۲ رادیکال‌های مختلف پلی آنیلین (شکل میانی پایدارترین حالت را نشان می‌دهد).....	۱۳
شکل ۲-۳ سازوکار تشکیل دimer در پلیمریزاسیون آنیلین.....	۱۳
شکل ۲-۴ سازوکار تشکیل کاتیون دimer در پلیمریزاسیون آنیلین.....	۱۴
شکل ۲-۵ سازوکار پلیمریزاسیون رادیکالی در پلیمریزاسیون آنیلین.....	۱۴
شکل ۲-۶ سازوکار تقویت یافتگی اسیدی پلی آنیلین.....	۱۵
شکل ۲-۷ طیف مادون قرمز تبدیل فوریه برای پلی آنیلین.....	۱۷
شکل ۲-۸ روند تشکیل پلی آنیلین.....	۲۰
شکل ۲-۹ تصاویر TEM از ساختار پلی آنیلین در طول پلیمریزاسیون شیمیایی.....	۲۱
شکل ۲-۱۰ سامانه‌ی پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی.....	۲۲
شکل ۲-۱۱ کنترل ساختار پلی آنیلین با استفاده از قطرات و کانال‌ها.....	۲۶
شکل ۲-۱۲ مراحل سنتز نانوالیاف پلی آنیلین به روش هم زدن سریع.....	۲۷
شکل ۲-۱۳ مراحل ساخت نانو الیافی پلی آنیلین به روش پلیمریزاسیون بین سطحی.....	۲۹
شکل ۲-۱۴ واکنش‌های جانبی در سنتز پلی آنیلین در دمای بالا.....	۳۲
شکل ۲-۱۵ پلیمریزاسیون آنیلین به روش هم زدن شدید، A: در دمای °C ، B: °C ۶۰.....	۳۳
شکل ۲-۱۶ اثر دما بر میزان لگاریتم رسانش در عدم حضور گاز در پلی آنیلین.....	۳۴
شکل ۲-۱۷ اثر ضخامت لایه نازک پلی آنیلین.....	۳۷

عنوان

صفحه

- شکل ۲-۱۸ سازوکار تشکیل نانوساختارهای پلی آنیلین..... ۳۹
- شکل ۲-۱۹ تبدیل نانوصفحات پلی آنیلین به نانولوله‌های پلی آنیلین..... ۴۰
- شکل ۲-۲۰ فرایند خود تقویت یافتگی پلی آنیلین..... ۴۵
- شکل ۲-۲۱ تغییرات مقاومت الکتریکی لایه نازک پلی آنیلین در حضور رطوبت..... ۴۶
- شکل ۲-۲۲ تأثیر رطوبت بر رسانش در 50°C در حضور گاز آمونیاک..... ۴۷
- شکل ۲-۲۳ نمودار کشش-کرنش لایه‌های نازک ترکیبی پلی آنیلین و نانولوله‌های کربن..... ۴۹
- شکل ۲-۲۴ شمایی از پلیمریزاسیون بین سطحی پلی آنیلین. لایه‌ی بالایی یک فاز آبی است..... ۵۱
- شکل ۲-۲۵ رسانش الکتریکی به صورت تابعی از غلظت وزنی نانو الیافی PANI در PSS..... ۵۲
- شکل ۲-۲۶ تغییرات رسانش ترکیب PANI-DBSA و PAN-DBSA/clay..... ۵۳
- شکل ۲-۲۷ رفتار حرارتی خاک رس، پلی آنیلین و ترکیب خاک رس-پلی آنیلین با TGA..... ۵۴
- شکل ۲-۲۸ پوشش‌دهی چرخشی..... ۵۶
- شکل ۲-۲۹ پوشش‌دهی غوطه‌وری..... ۵۷
- شکل ۲-۳۰ پوشش‌دهی تبخیر گرمایی..... ۵۸
- شکل ۳-۱ مراحل کارهای آزمایشگاهی انجام شده..... ۶۰
- شکل ۳-۲ شمایی از روش پلیمریزاسیون با هم‌زدن شدید استفاده شده در سنتز پلی آنیلین..... ۶۵
- شکل ۳-۳ الف) سامانه‌ی اندازه‌گیری تغییرات رسانش در حضور گاز آمونیاک (ب) لایه نازک..... ۶۶
- شکل ۳-۴ شمایی از روش پلیمریزاسیون بین سطحی استفاده شده برای سنتز پلی آنیلین در دمای..... ۶۹
- شکل ۳-۵ محفظه‌ی حاوی لوله‌ی عبوری نیتروژن و اتمسفر دی‌اکسید کربن..... ۷۰
- شکل ۳-۶ اریفیس طراحی شده در مسیر عبور نیتروژن برای مکش دی‌اکسید کربن..... ۷۱
- شکل ۳-۷ سامانه‌ی اندازه‌گیری تغییرات رسانش در حضور گاز دی‌اکسید کربن..... ۷۲
- شکل ۴-۱ طیف FTIR مربوط به پلی آنیلین سنتز شده به روش هم‌زدن شدید (تقویت شده)..... ۷۶
- شکل ۴-۲ طیف FTIR مربوط به پلی آنیلین سنتز شده به روش هم‌زدن شدید (تقویت زدایی شده)..... ۷۶
- شکل ۴-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از پلی آنیلین تهیه شده به روش هم‌زدن سریع..... ۷۸
- شکل ۴-۴ نمودار اثر زمان واکنش بر میزان بازده واکنش..... ۸۱

عنوان

صفحه

- شکل ۴-۵ نمودار اثر نوع اسید مصرفی در واکنش بر میزان بازده واکنش..... ۸۲
- شکل ۴-۶ نمودار اثر مقدار نسبت مولی مونومر به اکسیدکننده بر میزان بازده واکنش..... ۸۲
- شکل ۴-۷ نمودار اثر دمای واکنش بر میزان بازده واکنش..... ۸۳
- شکل ۴-۸ اثر زمان واکنش بر تغییرات رسانش لایه نازک پلی‌آنیلین در حضور گاز آمونیاک..... ۸۵
- شکل ۴-۹ اثر نوع اسید بر تغییرات رسانش لایه نازک پلی‌آنیلین در حضور گاز آمونیاک..... ۸۶
- شکل ۴-۱۰ اثر دمای واکنش بر تغییرات رسانش لایه نازک پلی‌آنیلین در حضور گاز آمونیاک..... ۸۶
- شکل ۴-۱۱ نمودار تغییرات رسانش با زمان در غلظت ۳۰۰ ppm از گاز آمونیاک برای نمونه ۱..... ۸۷
- شکل ۴-۱۲ نمودار تغییرات ΔI بر حسب غلظت گاز آمونیاک برای نمونه ۱..... ۸۸
- شکل ۴-۱۳ نمودار تغییرات ΔI بر حسب غلظت گاز آمونیاک برای نمونه ۲..... ۸۹
- شکل ۴-۱۴ نمودار تغییرات ΔI بر حسب غلظت گاز آمونیاک برای نمونه ۳..... ۸۹
- شکل ۴-۱۵ نمودار تغییرات ΔI بر حسب غلظت گاز آمونیاک برای نمونه ۴..... ۸۹
- شکل ۴-۱۶ نمودار تغییرات ΔI بر حسب غلظت گاز آمونیاک برای نمونه ۵..... ۹۰
- شکل ۴-۱۷ نمودار تغییرات ΔI بر حسب غلظت برای نمونه ۶..... ۹۰
- شکل ۴-۱۸ نمودار تغییرات ΔI بر حسب غلظت گاز آمونیاک برای نمونه ۷..... ۹۰
- شکل ۴-۱۹ نمودار تغییرات ΔI بر حسب غلظت گاز آمونیاک برای نمونه ۸..... ۹۱
- شکل ۴-۲۰ نمودار تغییرات ΔI بر حسب غلظت گاز آمونیاک برای نمونه ۹..... ۹۱
- شکل ۴-۲۱ نمودار مقایسه تغییرات ΔI بر حسب غلظت برای تمامی نمونه‌ها..... ۹۲
- شکل ۴-۲۲ تأثیر نوع اسید مصرفی بر تغییرات رسانش لایه نازک پلی‌آنیلین در حضور گاز آمونیاک..... ۹۵
- شکل ۴-۲۳ طیف FTIR مربوط به پلی‌آنیلین سنتز شده به روش پلیمریزاسیون بین سطحی..... ۹۷
- شکل ۴-۲۴ طیف FTIR مربوط به پلی‌آنیلین سنتز شده به روش پلیمریزاسیون بین سطحی..... ۹۷
- شکل ۴-۲۵ تصویر میکروسکوپ الکترونی از پلی‌آنیلین تهیه شده به روش پلیمریزاسیون..... ۹۸

فهرست جداول

عنوان	صفحه
جدول ۱-۱ مقایسه‌ی خواص چند پلیمر رسانا.....	۶
جدول ۲-۱ شکل‌های مختلف پلی‌آنیلین با درجات اکسیداسیون متفاوت.....	۸
جدول ۱-۲ پیوندهای جذبی مشخصه ساختاری در طیف سنجی FTIR پلی‌آنیلین.....	۱۶
جدول ۲-۲ مقایسه رسانش و بازدهی لایه نازک پلی‌آنیلین تولید شده در انواع الکترولیت.....	۲۳
جدول ۳-۲ پلیمریزاسیون امولسیون معکوس آب در روغن برای ساخت نانو دانه پلی‌آنیلین.....	۲۶
جدول ۴-۲ پلیمریزاسیون امولسیون مستقیم برای تولید نانوالیاف پلی‌آنیلین.....	۲۷
جدول ۵-۲ اثرات دمای واکنش بر خواص پلی‌آنیلین.....	۳۳
جدول ۶-۲ اثر نوع مونومر در رسانش پلی‌آنیلین.....	۳۵
جدول ۷-۲ اثر نوع مونومر بر پایداری حرارتی پلی‌آنیلین.....	۳۶
جدول ۸-۲ اثر نسبت مولی تقویت کننده به مونومر در ریخت‌شناسی و سائز ذرات.....	۳۹
جدول ۹-۲ اثر نوع تقویت کننده و روش تقویت‌کنندگی در رسانش و فرایندپذیری پلی‌آنیلین.....	۴۲
جدول ۱۰-۲ اثر نوع اسید تقویت‌کننده غیر آلی بر خواص پلی‌آنیلین.....	۴۳
جدول ۱۱-۲ اثر میزان ولتاژ بر رسانش نمک‌های مختلف پلی‌آنیلین.....	۴۴
جدول ۱۲-۲ اثر نوع مونومر بر زمان واکنش بر پلی‌آنیلین خود تقویت یافته.....	۴۵
جدول ۱۳-۲ رفتار الکتروشیمیایی و رسانش لایه نازک پلی‌آنیلین خود تقویت شده در دمای اتاق.....	۴۵
جدول ۱۴-۲ تأثیر غلظت آنیلین در محلول پلیمریزاسیون.....	۴۸
جدول ۱۵-۲ تأثیر غوطه‌ور کردن پلی‌آنیلین در حلال‌های آلی بر خواص مکانیکی.....	۴۹
جدول ۱۶-۲ تغییرات خواص الیافی پلی‌آنیلین تحت کشش در دمای ۳۶۳K در طول زمان.....	۵۰
جدول ۱۷-۲ رسانش لایه نازک پلی‌آنیلین بهبود نیافته با توجه به روش تهیه لایه نازک.....	۵۵
جدول ۱۸-۲ حساسیت پلی‌آنیلین به گازهای مختلف با روش‌های متفاوت تهیه لایه نازک.....	۵۵
جدول ۱-۳ مواد شیمیایی مورد استفاده.....	۶۱

عنوان

صفحه

جدول ۲-۳ عوامل و سطوح در طراحی آزمایش‌های سنتز پلی‌آنیلین برای گاز آمونیاک.....	۶۳
جدول ۳-۳ طراحی آزمایش‌ها برای سنتز پلی‌آنیلین در حسگر گاز آمونیاک.....	۶۳
جدول ۴-۱ نتایج طیف‌ها FTIR برای نمونه‌های پلی‌آنیلین.....	۷۷
جدول ۴-۲ میزان بازده در نمونه‌های پلی‌آنیلین.....	۷۹
جدول ۴-۳ تحلیل واریانس برای بررسی تأثیر عوامل سنتزی بر میزان بازده تولید پلی‌آنیلین.....	۸۰
جدول ۴-۴ شرایط بهینه برای رسیدن به بیشینه بازده پلی‌آنیلین.....	۸۰
جدول ۴-۵ میزان رسانش در لایه‌های نازک پلی‌آنیلین.....	۸۳
جدول ۴-۶ تحلیل واریانس برای بررسی تأثیر عوامل سنتزی بر میزان رسانش.....	۸۴
جدول ۴-۷ شرایط بهینه برای بیشینه سازی رسانش در لایه نازک پلی‌آنیلین.....	۸۴
جدول ۴-۸ تحلیل واریانس برای بررسی تأثیر عوامل سنتزی بر میزان خاصیت حسگری.....	۹۳
جدول ۴-۹ تحلیل واریانس برای بررسی تأثیر عوامل سنتزی بر میزان خاصیت حسگری.....	۹۴
جدول ۴-۱۰ شرایط بهینه برای رسیدن به بیشترین رسانش در لایه نازک پلی‌آنیلین در غلظت.....	۹۴
جدول ۴-۱۱ شرایط بهینه برای رسیدن به بیشترین رسانش در لایه نازک پلی‌آنیلین در غلظت.....	۹۵
جدول ۴-۱۲ مقایسه حساسیت در نمونه‌های لایه نازک پلی‌آنیلین.....	۹۶
جدول ۴-۱۳ نتایج طیف‌ها FTIR برای نمونه‌های پلی‌آنیلین.....	۹۷
جدول ۴-۱۴ تأثیر تقویت‌شدگی (با HCl) و تقویت زدایی بر روی عملکرد لایه نازک پلی‌آنیلین.....	۹۹
جدول ۴-۱۵ تأثیر تقویت‌شدگی (با AMPS) و تقویت زدایی بر روی عملکرد لایه نازک پلی‌آنیلین.....	۱۰۰
جدول ۴-۱۶ تأثیر نوع حلال مصرفی در تولید لایه نازک پلی‌آنیلین به عنوان حسگر گاز CO ₂	۱۰۲

فصل اول

مقدمه

با پیشرفت علم در دنیا و پیدایش تجهیزات الکترونیکی و تحولات عظیمی که در چند دهه‌ی اخیر و در خلال قرن بیستم به وقوع پیوست، نیاز به ساخت حسگرهای دقیق‌تر، کوچک‌تر و دارای قابلیت‌های بیشتر احساس شد. امروزه از حسگرهایی با حساسیت بالا استفاده می‌شود به طوری که در برابر مقادیر ناچیزی از گاز، گرما و یا تشعشع حساسند. بالا بردن درجه‌ی حساسیت، بهره و دقت این حسگرها به کشف مواد و ابزارهای جدید نیاز دارد. در اواخر دهه ۱۹۷۰ دسته‌ای جدید از پلیمرها کشف شد که هادی الکتروسیسته بودند. رسانایی الکتریکی به دلیل شکل ساختمانی خاص این گونه پلیمرها است که وقتی به حالت خاصی از اکسیداسیون در می‌آیند به بارهای الکتریکی اجازه می‌دهند در طول زنجیر پلیمری انتقال یابند. این پلیمرها همچنین قابلیت تحریک به وسیله‌ی بار را نیز دارند و می‌توانند با اعمال کمی انرژی به حالت‌های مختلفی در آیند. چنین پلیمرهای سبکی می‌توانند جایگزین فلزات هادی در سامانه‌های ارتباطی و توسعه ابزارهای الکترونیکی مانند دیودها، کلیدها شوند.

۱-۱ حسگرهای شیمیایی گاز

حسگر دستگامی است که مقدار یک کمیت فیزیکی را اندازه گیری کرده و آن را به یک پیام^۱ قابل تشخیص توسط یک نمایشگر تبدیل می کند (Bhadra, et al. 2009). حسگرهای شیمیایی و حسگرهای زیستی از جالب ترین شاخه های شیمی تجزیه مدرن هستند. این موضوع را می توان از روی حجم مطالعات انجام گرفته و همچنین تنوع روش های بکار گرفته شده در این زمینه طی سال های اخیر نتیجه گرفت. این امر خصوصاً به خاطر نیازهای جدیدی است که در تشخیص های طبی، شناسایی گازهای حاصل از تجزیه های محیطی، تجزیه مواد غذایی و نظارت بر تولید برخی فرآورده های نفتی به وجود آمده است. به عنوان نمونه حسگرها می توانند در تشخیص داروهای غیر مجاز که حاوی مواد مضر هستند و یا مواد سمی و مواد شیمیایی و خطرناک استفاده شده در جنگ های شیمیایی مورد استفاده قرار گیرند.

قسمت اصلی یک حسگر شیمیایی عنصر حسگر (شناساگر) آن است که در حضور گاز مورد بررسی دچار تغییر خاصیت می شود. حسگرهای گازی بر اساس کارکردشان به دو دسته ی آشکارساز وجود گاز و تشخیص دهنده ی نوع گاز تقسیم می شوند. دسته ی اول صرفاً وجود گاز را احساس می کنند و در مورد ماهیت آن اطلاعی نمی دهند. دسته دوم علاوه بر احساس گاز، نوع و تراکم آن را نیز مشخص می کنند. در حال حاضر، کامل ترین دستگاه های تشخیص گاز رنگ سنجها^۲ هستند که دستگاه های حجیم و گران قیمتند و به کارگیری آنها به کاربرانی مجرب و کار آزموده نیاز دارند. زمان تشخیص گاز توسط این سامانه ها طولانی بوده و در حدود چند دقیقه است. اساساً کلیه حسگرهای گاز موجود به جز حسگرهای حالت جامد، پیچیده، گران، حجیم و سنگین هستند و به کارگیری آنها در بسیاری از موارد مقرون به صرفه نیست.

حسگرهای موجود در بازار برای شناسایی گازها غالباً مواد نیمه رسانایی هستند که با توجه به میزان غلظت ماده ی حس شونده، مقاومت آنها تغییر می کند. این حسگرها معمولاً اکسیدهای فلزی همچون دی اکسید قلع^۳ و تری اکسید ایندیوم^۴ هستند که در زمره مواد عالی از نقطه نظر تشخیص گاز هستند. به طور کلی یک حسگر ایده آل باید خصوصیات زیر را داشته باشد:

۱. پیام خروجی باید متناسب با نوع و میزان جزء شناسایی شونده مورد نظر باشد.

^۱Signal

^۲Chromatographs

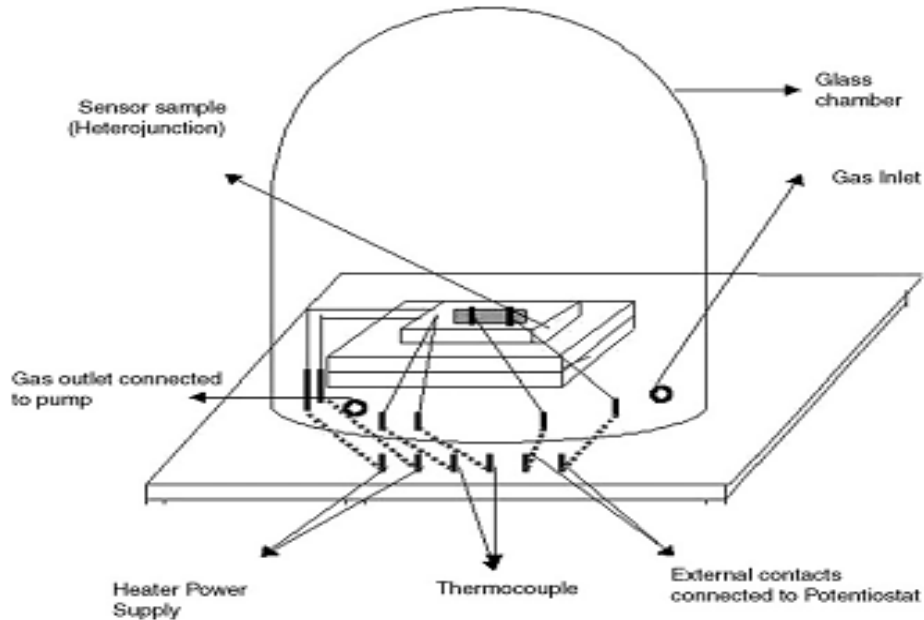
^۳SnO_۲

^۴In_۲O_۳

۲. نسبت به ماده مورد بررسی انتخاب پذیری داشته باشد.
۳. آستانه^۱ تشخیص مناسب داشته باشد.
۴. تکرار پذیری و صحت بالایی در اندازه گیری داشته باشد.
۵. سرعت پاسخ دهی سریعی داشته باشد.
۶. عدم پاسخ دهی به عوامل مزاحم محیطی نظیر دما، محیط شیمیایی، pH و قدرت یونی محیط.

۲-۱ ساختار کلی حسگر شیمیایی گاز

شمایی ساده از یک سامانه آزمایشگاهی حسگر شیمیایی گاز را می توان در شکل ۱-۱ مشاهده کرد. همان طور که از شکل مشخص است عنصر حسگر به عنوان جزئی از یک مدار الکتریکی و در داخل یک محفظه ی بسته ی شفاف، شامل یک ورودی و خروجی برای گاز مورد بررسی قرار می گیرد، بسته بودن محیط به منظور حذف اثرات احتمالی ناشی از هوا، گازهای محیطی و رطوبت است. با توجه به احتمال اثر گذاری دما بر خاصیت حسگری عنصر حسگر، از گرمکن و ترموکوپل برای تثبیت دما در محفظه استفاده شده است.



شکل ۱-۱ یک سامانه آزمایشگاهی حسگر شیمیایی گاز (Joshi, Lokhande and Han 2007)

^۱Threshold

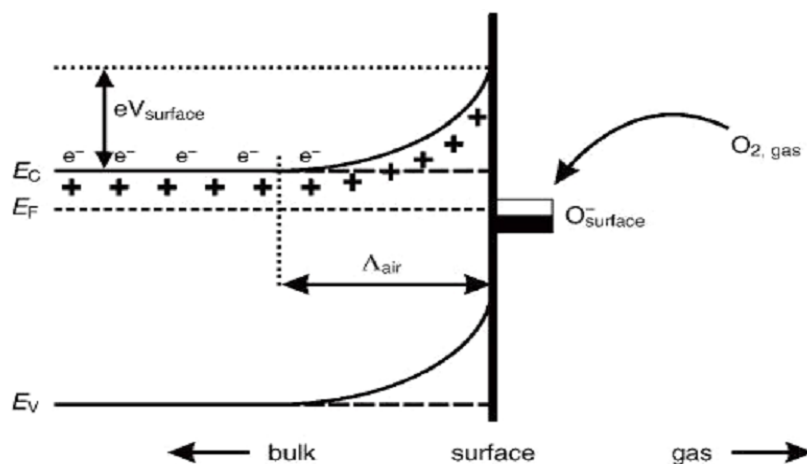
با ورود گاز به محفظه و پخش مناسب آن در فضای محفظه، عنصر شناساگر در اثر برهمکنش با گاز، دچار تغییر در خواص فیزیکی و شیمیایی می‌شود. تغییرات شیمیایی انجام شده در اثر حضور گاز مورد بررسی غالباً باعث ایجاد تغییر در خواصی از جمله رنگ، اندازه و یا رسانش در عنصر حسگر می‌شود، این تغییرات که ممکن است در اثر کمیت‌های فیزیکی مانند فشار، حرارت، رطوبت، دما و یا در اثر وجود گازهای شیمیایی باشد را به کمیت‌های الکتریکی تبدیل می‌کند. در واقع حسگر یک وسیله الکتریکی است که تغییرات فیزیکی یا شیمیایی را اندازه‌گیری می‌کند و آن را به پیام الکتریکی تبدیل می‌نماید که از طریق یک صفحه‌ی نمایش به تصویر کشیده می‌شود.

۳-۱ حسگرهای بر پایه اکسیدهای فلزی

پژوهشگران در اوایل سال‌های ۱۹۵۹ دریافتند که تغییر در ترکیب گازهای اطراف نیمه‌هادی می‌تواند در هدایت الکتریکی آن‌ها تأثیر بگذارد. در آن زمان این اثر را در مورد ژرمانیوم تک کریستال بررسی کردند و آن را برای گازهای مختلف اندازه‌گیری کردند و دریافتند که ژرمانیوم حساسیت کمتری نسبت به گازهای محیط دارد. این بحث تحقیقات وسیعی را طلب می‌کرد و به دنبال آن نیمه‌هادی‌های مختلف برای حسگرها پیشنهاد شد. به دلیل مشکلات اندازه‌گیری حساسیت در حسگرهای ساخته شده با این نیمه‌هادی‌ها، دانشمندان به این نتیجه رسیدند که دمای کار حسگر را بالا برده و در دمایی بالاتر از دمای اتاق شرایط کار را برای حسگر فراهم کنند. با بالا بردن دمای سطح حسگرهای گازی، حساسیت الکتریکی آن‌ها نسبت به گازها افزایش پیدا کرد و به دنبال آن مشکلات دیگری از جمله اکسید شدن سطح نیمه‌هادی پدیدار شد. با بروز این مشکل نیمه‌هادی‌های دیگری شناسایی شدند که نیمه‌هادی‌های اکسیدی در الویت آن‌ها بودند. از جمله این نیمه‌هادی‌های اکسیدی می‌توان VO_3 ، WO_3 ، In_2O_3 ، SnO_2 ، TiO_2 ، MgCr_2O_4 ، V_2O_5 را نام برد که برای حسگرهای گازی نظیر CO ، CO_2 ، O_2 ، H_2 ، SO_2 ، H_2S ، H_2SO_4 و آشکار سازی نشتی آمونیاک در یخچال و نشتی گاز خانگی به کار می‌روند. این حسگرها تغییرات در سطح مقاومت را اندازه‌گیری می‌کند.

عملکرد یک حسگر اکسید فلزی مانند SnO_2 به این قرار است که اکسید فلزی در دمای بالا گرم می‌شود، اکسیژن روی سطح کریستال، با یک بار منفی به صورت سطحی جذب می‌شود. سپس الکترون‌های دهنده در سطح کریستال با اکسیژن جذب شده‌ی سطحی مبادله می‌شود، که منجر به ازدست رفتن بارهای مثبت در فضای لایه بار می‌شود. بنابراین پتانسیل سطحی برای فراهم کردن یک سد پتانسیل در خلاف شارش الکترون‌ها ایجاد می‌شود.

درون حسگر، در قسمت اتصال مرز ذرات میکرو کریستال های SnO_2 ، یک جریان الکتریکی شارش می یابد. در مرزهای ذرات، اکسیژن جذب شده سطحی، یک سد پتانسیل برای جلوگیری از حرکت آزادانه حامل های بار به وجود می آورد. مقاومت الکتریکی حسگر نیز با این سد نسبت دارد. در صورت وجود یک گاز احیاء کننده چگالی سطحی اکسیژن باردار شده با بار منفی کاهش می یابد که منجر به کاهش ارتفاع سد پتانسیل در مرز ذرات می شود. کاهش ارتفاع سد نیز مقاومت حسگر را کاهش می دهد برای یک گاز اکسید کننده افزایش مقاومت حسگر با افزایش ارتفاع سد پتانسیل اتفاق خواهد افتاد (شکل ۱-۲). (Wang, et al. 2010)



شکل ۱-۲ حسگر اکسید فلزی در حضور گاز (Wang, et al. 2010)

این حسگرها سهولت ساخت و در نتیجه قیمت بسیار پایینی را به همراه خود دارند، از طرفی در این نوع حسگرها نیاز به گرم شدن سطح اکسید فلزی است و مشکل اساسی در توان بالای گرمکن این حسگرهاست، بطوریکه به عنوان مثال برای تشخیص برخی گازها نیاز به تولید دمای بیش از 250°C درجه سانتی گراد توسط گرمکن است. در نتیجه در بهترین حالت طراحی و با حداقل هزینه، تلفات توان گرمکن باز هم بسیار قابل توجه خواهد بود. (Wang, et al. 2010)

استفاده از حسگرهای پلیمری به علت فرایندپذیری خوب برای اهداف حسگری، قیمت مناسب، انتخاب پذیری خوب و توانایی استفاده در دمای محیط بسیار مورد استقبال قرار گرفته است (Bhadra, et al. 2009, Debarnot and Epailard 2003).

۴-۱ حسگرهای بر پایه پلیمرهای رسانا

پلیمرهای رسانا دسته‌ای از پلیمرها هستند با خواص رسانایی همچون یک شبه فلز که غالباً در طی یک فرایند اکسیداسیون و احیا می‌توانند به شکل رسانا تبدیل شوند. این پلیمرها البته دارای رسانایی کمتری نسبت به فلزات هستند. با اکتشاف پلیمرهای رسانا در سال ۱۹۶۰، به علت خواص جالب و کاربردهای فراوان این پلیمرها، زمینه‌های جدیدی برای تحقیق در مورد این پلیمرها آغاز شد. این دسته از پلیمرها در بسیاری از زمینه‌ها همانند کاربردهای الکتریکی، الکترونیکی، الکترومکانیکی، الکتروشیمیایی، الکترومغناطیسی، ترموالکتریک، الکترورنولوژی، غشاءها و حسگرها مورد استفاده قرار می‌گیرند (Bhadra, et al. 2009). پلی‌پیرول اولین پلیمر رسانا بوده که در زمینه‌های کاربردی به عنوان حسگر مورد استفاده قرار گرفت، ولی در آن زمان این پلیمر به علت حساسیت کم و زمان پاسخگویی بالا، مورد استقبال قرار نگرفت. در جدول (۱-۱) می‌توان مقایسه‌ای بین انواع پلیمرهای رسانا را مشاهده کرد (Debarnot and Epailard 2003).

جدول ۱-۱ مقایسه‌ی خواص چند پلیمر رسانا (Debarnot and Epailard 2003)

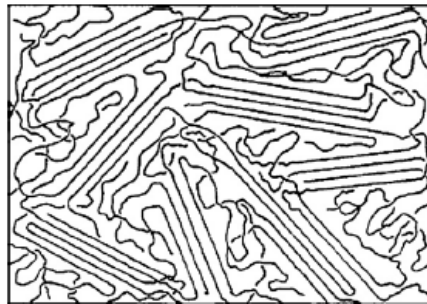
ساختار	فرایندپذیری	پایداری شیمیایی	رسانش (S/cm)	پلیمر رسانا
	محدود	ضعیف	10^5-10^3	پلی-استیلن
	محدود	ضعیف	۱۰۰۰	پلی-فنیلن
	محدود	ضعیف	۱۰۰۰	پلی (فنیلن وینیلن)
	عالی	ضعیف	۱۰۰	پلی (فنیلن-سولفید)
	خوب	خوب	۱۰۰	پلی-پیرول
	عالی	خوب	۱۰۰	پلی-تیوفن
	خوب	خوب	۱۰	پلی آنیلین

با وجود خواص ویژه پلیمرهای رسانا، بسیاری از کاربردهای این پلیمرها به علت وجود موانع بسیار مانند پایداری حرارتی و محیطی کم و فرایندپذیری پایین نسبت به رساناهای فلزی نیاز به بررسی‌های بیشتر و غلبه بر این موانع دارد. از بین پلیمرهای رسانا، پلی‌آنیلین به علت بازه‌ی بالای تغییرات رسانش بین حالت‌های رسانا و نارسانا (تغییرات رسانش در پلی‌آنیلین گستره‌ی وسیعی را شامل می‌شود)، خاصیت اکسیداسیون و احیای ویژه‌ی خود، پایداری محیطی و حرارتی خوب، قیمت ارزان، روش‌های متعدد و آسان سنتز بسیار مورد توجه بوده است (Zhang and Wang 2006).

مشکل اساسی در مورد تمامی پلیمرها و پلی‌آنیلین پایین بودن سطح رسانش در آن‌ها نسبت به فلزات و پایداری نسبتاً کم در حلال‌های مختلف است که باعث محدودیت استفاده از این پلیمرها می‌شود (Chiou and Epstein, 2005, Bhadra, et al. 2009).

۱-۵ معرفی پلی‌آنیلین

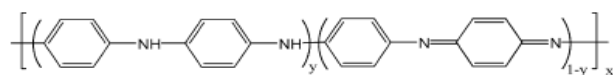
پلی‌آنیلین پلیمری نیمه رسانا است که از مجموعه‌ای غیر همگن از بلورها در بین مناطق آمورف تشکیل شده است. در شکل ۱-۳ بلورها را می‌توان به عنوان مناطق فلزی و قسمت آمورف را به عنوان نافلز در نظر گرفت (Bhadra, et al. 2009, Debarnot and Epailard 2003).



شکل ۱-۳ شمایی از ساختار نیمه بلوری پلی‌آنیلین (Bhadra, et al. 2009)

پلی‌آنیلین به علت خواص ویژه اکسیداسیون-احیای خود دارای خواصی منحصر به فرد در شناسایی و حسگری دارد. این پلیمر بسته به میزان درجه اکسیداسیون دارای ساختارهای متفاوتی است. مطابق شکل (۱-۴) مشاهده می‌شود که در شاخه‌های پلی‌آنیلینی حلقه‌های بنزنی به وسیله‌ی نیتروژن به هم متصل شده‌اند. این نیتروژن‌ها به دو دسته تقسیم می‌شوند، در دسته‌ی اول نیتروژن‌هایی با پیوند یگانه به حلقه‌ی بنزنی موجود است که

یک هیدروژن متصل به آن نیز مشاهده می‌شود (آمین‌ها)، این نیتروژن‌ها احیا شده بوده و به عنوان حفره‌های^۱ بار از آن‌ها یاد می‌شود، دسته‌ی دوم نیتروژن، نیتروژن‌هایی با پیوند دوگانه به حلقه‌ی کینونی هستند (ایمین‌ها) که اکسید شده‌اند و منابعی از بار الکتریکی به حساب می‌آیند (Debarnot and Epailard 2003). مطابق با جدول ۱-۲ با تغییر مقدار y از ۰ تا ۱ میزان اکسیداسیون در این پلیمر تغییر کرده و در نتیجه رسانش نیز تغییر می‌کند با اکسید شدن بیشتر نمونه مقدار y کمتر می‌شود و حالت‌های مختلفی از پلی‌آنیلین با درجه اکسیداسیون متفاوت را به وجود می‌آورد (Debarnot and Epailard 2003, Bhadra, et al. 2009, Hosseini, Oskooei and Entezami 2005, Huang, 2006).



شکل ۱-۴ ساختار مولکولی پلی‌آنیلین (Debarnot and Epailard 2003).

از بین تمامی شکل‌های پلی‌آنیلین، این پلیمر تنها در شکل ایمرآلدین بازی^۲ (EB) است که قابلیت رسانایی دارد در این حالت ۵۰٪ اکسیداسیون داریم و حداکثر میزان رسانش برای پلی‌آنیلین ایجاد می‌شود (Huang, 2006, Debarnot and Epailard 2003, Bhadra, et al. 2009).

جدول ۱-۲ شکل‌های مختلف پلی‌آنیلین با درجات اکسیداسیون متفاوت (Debarnot and Epailard 2003)

مقدار y [*]	نام	نماد	رنگ	رسانش S/cm
۱	پلی لیوکومرالدین بازی ^۳	LB	شفاف	10^{-5}
۰	پلی پیرینگرآنیلین ^۴	PB	ارغوانی	10^{-5}
۰/۵	پلی امرالدین بازی	EB	آبی	10^{-5}
	پلی امرالدین نمکی ^۵	ES	سبز	۱۵

*مقدار y کسر مولی واحد ساختاری در شکل ۱-۴ است

^۱Holes

^۲Polyemeraldine base

^۳Polyleucoemeraldine base

^۴Polypernigraniline base

^۵Polyemeraldine salt