

چکیده

در این کار تحقیقاتی، با توجه به قابلیت های الکتروود های بر پایه خمیر کربن حاوی نانو لوله های کربنی، تصمیم گرفته شد پلی (اورتو- تولوئیدین) و پلی (متا- تولوئیدین) را از طریق الکتروپلیمریزاسیون بر روی الکتروود خمیر کربن حاوی نانو لوله های کربنی در حضور تریتون X-100 (TX-100) با سه روش پتانسیودینامیک، پتانسیواستاتیک و گالوانواستاتیک تثبیت و الکتروود های خمیر کربن حاوی نانو لوله های کربنی اصلاح شده پلیمری تهیه کرد، که از بین آنها، روش پتانسیودینامیک به عنوان مناسب ترین روش برای تهیه پلیمر انتخاب گردید. با توجه به اهمیت حضور سورفکتانت در مرحله الکترو پلیمریزاسیون برای ساخت الکتروود های خمیر کربن حاوی نانو لوله های کربنی اصلاح شده پلیمری، از TX-100 در مرحله الکترو پلیمریزاسیون اورتو- تولوئیدین و متا- تولوئیدین استفاده شد. همینطور با توجه به قابلیت کمپلکس شدن برخی کاتیون های عناصر واسطه توسط اورتو- تولوئیدین و پلی (متا- تولوئیدین) موجود بر سطح الکتروود اصلاح شده، یون های نیکل از طریق، شناورسازی PMT/MCNTPE, POT/MCNTPE و POT (TX-100)/MCNTPE در محلول نیکل سولفات M ۰/۱ به مدت ۷ دقیقه، به پیکره پلیمر متصل گردید.

نظر به اهمیت استفاده از فرمالدئید در پیل های سوختی، قابلیت الکتروکاتالیزی الکتروود پلیمری حاوی نیکل در فرایند الکتروکاتالیز فرمالدئید به روش ولتامتری چرخه ای و کرنو آمپرومتری با پله پتانسیل دوگانه بررسی شد. در نهایت برای رسیدن به یک مقدار بالا از شدت جریان و به عبارت دیگر یک الکتروکاتالیز خوب برای اکسایش الکتروشیمیایی فرمالدئید در سطح الکتروود اصلاح شده، تعدادی از عوامل موثر در فرآیند الکتروکاتالیز از قبیل تعداد چرخه ها در ولتامتری چرخه ای، غلظت مونومر، غلظت سورفکتانت، غلظت نیکل و مدت زمان لازم برای تثبیت الکتروشیمیایی نیکل بر روی پلیمر بهینه گردید. نتایج حاصل نشان دادند که $Ni(OH)_2/POT(TX-100)/MCNTPE$ و $Ni(OH)_2/PMT(TX-100)/MCNTPE$ در حدود ۷/۴۴ و ۸/۶ برابری نسبت به

Ni(OH)₂/PMT/MCNTPE و Ni(OH)₂/POT/MCNTPE آن دارد. همچنین مقدار k برای الکترواکسایش فرمالدئید در سطح Ni/PMT(TX-100)/MCNTPE و Ni/POT(TX-100)/MCNTPE با استفاده از روش کرونآمپرومتری به ترتیب $1/10 \times 10^5$ و $1/04 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ تعیین گردید. مقایسه ولتاموگرام های الکتروود در حضور و در غیاب فرمالدئید V 0/2 جابه جایی پتانسیل به سمت مقادیر منفی تر را در شرایط بهینه شدن نشان می دهد.

فصل اول:

مقدمه

مقدمه

اغلب واکنش های ردوکس مورد نظر در سطح یک الکتروود برهنه، دارای سنتیک انتقال الکترون کند می باشند. بنابراین فقط در پتانسیل های بالاتر از پتانسیل ردوکس ترمودینامیکی، با سرعتی قابل توجه انجام می شوند. با استفاده از یک واسطه گر انتقال الکترون و طی فرایندی به نام الکتروکاتالیز، میتوان سرعت انتقال الکترون را بین سطح الکتروود و گونه موجود در محلول تسریع نمود. الکتروکاتالیز واکنش های الکتروشیمیایی کند، یکی از کاربردهای مهم الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی^۱ می باشد [۱]. این فرآیند را میتوان به دو صورت همگن و غیر همگن انجام داد که در نوع همگن، ترکیب واسطه گر به محلول اضافه می شود [۲-۵]. در حالیکه در نوع غیر همگن که از الکتروودهای اصلاح شده استفاده می گردد، واسطه گر به طرق مختلف در سطح الکتروود تثبیت می شود [۶-۱۱].

الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی در اثر پوشاندن سنجیده سطح یک الکتروود با لایه نازکی از یک ماده انتخابی و تسهیل کننده انتقال بار به منظور تغییر و تعدیل بعضی از ویژگی های آنها بدست می آیند که بدین صورت ماهیت الکتروود تغییر کرده و الکتروود از این پس، خواص شیمیایی، نوری و سایر ویژگی های معرف تثبیت شده را ظاهر می سازد [۱۲].

با پیدایش پلیمر های رسانای الکتریکی، چشم انداز جدیدی برای استفاده از پلیمر ها در زندگی و صنایع، به وجود آمده است که با داشتن خواص منحصر به فرد [۱۰]، در موارد مختلفی از جمله در ساخت الکتروود های اصلاح شده شیمیایی مورد استفاده قرار می گیرند [۱۱]. با بکار گیری لایه پلیمری، به دلیل تراکم بیشتر مکان های فعال نسبت به تک لایه ها، علامت تجزیه ای قویتری تولید می گردد.

ساخت الکترودهای اصلاح شده شیمیایی به تثبیت معرف های شیمیایی (حد واسط انتقال الکترون) بر سطح الکتروود نیاز دارد، از اینرو برای تهیه الکترودهای اصلاح شده از روش های مختلفی نظیر ایجاد پیوند کووالانسی، جذب سطحی شیمیایی و یا تثبیت فیلم پلیمری استفاده می شود. فیلم های پلیمری نیز با روش های مختلفی نظیر، فرسوزی^۱ [۱۳،۱۴]، پوشش با چرخش سریع^۲ [۱۵]، تبخیر قطره^۳ [۱۶،۱۷]، ترسیب الکتروشیمیایی [۱۸]، پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی^۴، پلیمریزاسیون با تخلیه در پلاسمای فرکانس رادیویی^۵ و پلیمریزاسیون در خلا^۶ [۱۹-۲۲] بر سطح الکترودهای مختلف تثبیت می شوند.

روش های الکتروشیمیایی تهیه پلیمر نسبت به روش های شیمیایی تهیه آن دارای چندین مزیت می باشد، از جمله می توان به استوکیومتری مشخص واکنش و امکان کنترل ضخامت پلیمر بوسیله بار الکتریکی عبوری، عدم نیاز به کاتالیزور و امکان بررسی مقدماتی فرآیند رشد پلیمر توسط روش های الکتروشیمیایی اشاره کرد [۱۲]. بنابراین پلیمرهای پلیمرهای الکتروفعلی نظیر پلی آنیلین [۱۲،۱۳]، پلی پیرول [۱]، پلی تیوفن [۱] و غیره را معمولاً از طریق الکتروپلیمریزاسیون بر سطوح بسترهای مختلف الکتروودی تثبیت می کنند. اخیراً مشاهده شده است که الکترودهای پلیمری واجد ذرات فلزی (نظیر نیکل، کبالت، مس و غیره) پخش شده در آنها، قابلیت های جالب توجهی را در الکتروکاتالیز فرآیندهای الکتروودی برخی از سیستم های کند نشان می دهند [۲۳،۲۴].

ماهیت بستر الکتروودی مورد استفاده برای تهیه الکترودهای اصلاح شده پلیمری نیز ویژگی ها، خواص و رفتار الکتروشیمیایی لایه پلیمری تهیه شده را تحت تاثیر قرار می دهد. بسترهایی که معمولاً مورد استفاده قرار می گیرند، شامل فلزاتی نظیر طلا، پلاتین و کربن شیشه ای یا اکسید فلزی می باشند. امروزه علاوه بر این ها، خمیر کربن نیز به علت ویژگی های منحصر به فرد از جمله: سادگی تهیه و قیمت

1. Dip-coating
 2. Spin coating
 3. Droplet evaporation
 4. Electropolymerization
 5. Radio-frequency plasma discharge

ارزان، قابلیت تجدید سطح الکتروود، منطقه پتانسیل های وسیع آندی، نفوذپذیری و تخلخل سطح الکتروود، به عنوان بستر مناسب برای تهیه الکتروشیمیایی و تثبیت پلیمرها مورد توجه قرار گرفته است [۲۵].

تاکنون از الکتروودهای اصلاح شده پلیمری استفاده های متعددی شده است که می توان به محافظت در برابر خوردگی، باتری های قابل شارژ، انواع حسگرهای شیمیایی و الکتروشیمیایی، ابزارهای الکترو نوری، پیش تغلیظ گونه های شیمیایی، الکتروکاتالیز فرایند های الکتروودی و اندازه گیری های الکتروشیمیایی اشاره کرد [۲۵-۲۸]. در الکتروکاتالیز فرآیندهای کند که یکی از کاربردهای بسیار مهم الکتروودهای اصلاح شده پلیمری می باشد، پلیمر یا زوج ردوکس تثبیت شده در سطح الکتروود به عنوان حد واسط در واکنش الکتروودی بین الکتروود و سوبسترا دخالت کرده و مبادله الکترون را تسریع می کند، یعنی الکتروودهای پلیمری اصلاح شده می توانند با کاهش سطح انرژی فعال سازی به عنوان حد واسط عمل کرده و واکنش های مبادله الکترون را کاتالیز کنند. اما گاهی اوقات پلیمر به تنهایی قادر به الکتروکاتالیز برخی فرآیندهای الکتروشیمیایی کند نیست. بنابراین در این حالت، می توان با وارد کردن ذرات فلزات واسطه به درون لایه پلیمری تثبیت شده بر سطوح الکتروودها، الکتروودهای اصلاح شده با لایه پلیمری حاوی ذرات پخش شده فلزی نظیر نیکل، مس و پلاتین را تهیه کرد و برای کاتالیز فرآیندهای الکتروودی کند، به کار برد.

از طرف دیگر بررسی ها نشان می دهد که الکتروشیمی برگزیده ترین روش برای تبدیل انرژی شیمیایی به انرژی الکتریکی و پیل های سوختی مهم ترین ابزار الکتروشیمیایی برای رسیدن به این خواسته می باشند و فرمالدئید از جمله ترکیبات مهمی می باشد که به دلیل اهمیت در این نوع پیل ها همواره مورد توجه محققین بوده است [۲۹]. اکسایش این ترکیب در سطح الکتروودهای متداول به دلیل بالا بودن میزان پتانسیل اضافی آن خیلی مشکل است. از اینرو از الکتروودهای اصلاح شده شیمیایی با اصلاحگرهای متفاوتی برای الکتروکاتالیز فرآیند اکسایش این ملکول کوچک آلی استفاده شده است. استفاده از محلول های قلیایی در پیل های سوختی مزایای فراوانی مانند افزایش کارایی [۳۲-۲۹]، امکان استفاده از مواد الکتروودی مختلف و همچنین کاهش اثرات آلودگی را در پی دارد [۳۲]. همچنین نشان داده شده که حضور

سورفکتانت ها و نانو لوله های کربنی [۴۳] در تهیه الکتروود های اصلاح شده پلیمری بر خواص پلیمر ایجاد شده بر بستر الکتروودی موثر بوده و منجر به نتایج الکتروکاتالیزی بهتری می شود [۳۳].

بنابراین با توجه به مزایای ذکر شده تریتون X-100 ، نانولوله های کربنی و پلیمرها در این پروژه تحقیقاتی، الکتروود خمیر کربن اصلاح شده با پلی (اورتو- تولوئیدین) و (متا- تولوئیدین) واجد یون نیکل (II) بر روی سطح الکتروود خمیر نانو لوله کربنی در غیاب و در حضور تریتون X-100 (TX-100) تهیه شد و رفتار الکتروشیمیایی این الکتروودها در غیاب و حضور فرمالدئید با استفاده از روش های ولتامتری چرخه ای و کرنوآمپرومتری با پله پتانسیل دوگانه مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این تحقیقات توانمندی این نوع الکتروودهای اصلاح شده را در الکتروکاتالیز فرآیند اکسایش این ترکیب نشان می دهند.

فصل دوم:

تئوری

۲-۱- الکترودهای اصلاح شده شیمیایی

یکی از زمینه های تحقیقاتی جدیدی که در سیستم های الکترودی می تواند نگرشی اساسی ایجاد کند، موضوع الکترودهای اصلاح شده شیمیایی می باشد. الکترودها در اغلب روش های الکتروشیمیایی، با پدیده های نامطلوبی همراه هستند که این امر قابلیت کاربرد آنها را برای مقاصد سنتزی و تجزیه ای کاهش می دهد. از میان این پدیده ها می توان به آلوده شدن سطح الکترودها به موجب رسوب گذاری ناخواسته در اثر فرآیند جذب سطحی [۳۴]، سرعت کند واکنش الکتروشیمیایی برخی از نمونه ها که اعمال یک ولتاژ اضافی را در جهت انجام آن واکنش الکترودی طلب می کند [۳۷-۳۵]، اشاره کرد. چون واکنش های الکتروشیمیایی به مبادله الکترون بین گونه های الکتروفعال و سطح الکترودها مربوط می شود و در سطح الکترودهای مختلف، خواص الکتروشیمیایی متفاوتی می تواند برای یک ترکیب الکتروفعال مشاهده گردد، بنابراین الکترودهای اصلاح شده شیمیایی می توانند بسیاری از مشکلات الکتروشیمی تجزیه ای را حل کنند. هر الکترودی که ساختار مولکولی سطح آن بتواند به گونه ای تغییر کند که باعث بهبود در پاسخ های ولتامتری و آمپرومتری گردد را می توان یک الکترودها اصلاح شده دانست [۱۲]. با چنین الکترودهایی می توان به خواص مطلوبی نظیر الکتروکاتالیز، حذف اثرات جذب سطحی، خواص ویژه نوری و گزینش پذیری جهت اندازه گیری گونه مورد تجزیه دست یافت [۱۲] که در این راستا از ترکیبات مختلف به عنوان اصلاحگر استفاده می شود.

۲-۲- اصلاحگرها

برای اصلاح سطوح الکترودها از ترکیبات آلی، معدنی و آلی-فلزی مختلف استفاده می شود [۴۲-۳۸ و ۳۳]. که اغلب این ترکیبات الکتروفعال می باشند. البته الکتروفعال بودن شرط ضروری برای انتخاب معرف اصلاح کننده نمی باشد و در مواردی می توان از ترکیبات غیر الکتروفعال به عنوان اصلاحگر نیز بهره گرفت [۴۳]. در این حالت، گونه آزمایشی مورد نظر بر اساس نفوذ انتخابی می تواند خود را به سطح الکترودها

رسانده و در مبادله الکترون در سطح الکتروود شرکت نماید. البته طبیعت شیمیایی ماده متصل شونده و میزان تمایل آن به الکتروود، در ایجاد اتصال بین معرف اصلاحگر و سطح الکتروود نقش مهمی دارد [۳۳].

۲-۲-۱- الکتروودهای اصلاح شده توسط لایه خود-انباشته^۱

این چنین الکتروودهایی معمولاً از شناور سازی الکتروود طلا به مدت یک شب در محلول های اتانولی با غلظت های میلی مولار از آلکان تیول ها به دست می آیند . با این روش، تک لایه های آلکان تیول به طور خود به خودی بر روی سطح الکتروود تثبیت می شوند. که این امر ناشی از بر همکنش قوی طلا و گوگرد می باشد [۴۴]. از این تک لایه ها در ساخت حسگر های شیمیایی و زیست حسگر ها و ابزار های ذخیره سازی اطلاعات یا لیتوگرافی نیز استفاده شده است [۴۴-۴۸].

۲-۲-۲- الکتروود های اصلاح شده با نانو لوله های کربنی^۲

با استفاده از فناوری نانو می توان الکتروودهایی سبک، نازک و ارزان قیمت تهیه کرد که نسبت به الکتروودهای معمولی بازده بهتری دارند [۵۲ و ۴۹]. در این زمینه می توان از نانولوله های کربنی و یا سایر نانو ذرات نام برد که در این میان نانولوله های کربنی بیش از سایرین مورد توجه واقع شده اند چون نانو لوله های کربنی به خاطر آرایش هندسی، خواص مکانیکی، شیمیایی و الکترونیکی منحصر به فرد، یکی از مهم ترین نانو مواد محسوب می شوند. در سال ۱۹۹۱ دانشمندی به نام ایجیما^۳ به طور کاملاً اتفاقی، ساختار های غیرعادی کربن شامل صفحات گرافیکی پیچیده را با استفاده از میکروسکوپ الکترونی مشاهده نمود. او این ترکیبات متشکل از استوانه های متحدالمرکز را نانو لوله نامید. نانولوله های کربنی به دو دسته کلی تک دیواره (SWCNTs)^۴ و چند دیواره (MWCNTs)^۵ تقسیم می شوند. چنانچه نانولوله کربنی فقط شامل یک لوله گرافیتی باشد، نانولوله تک دیواره و اگر شامل تعدادی از لوله های متحد المرکز باشد نانولوله چند

1. Self-Assembled monolayer
2. Carbon nanotubes
3. Ijima
4. Single-wall carbon nanotubes
5. Multi-wall carbon nanotubes

دیواره نامیده می شود. این مواد دارای خواص جالبی (نسبت طول به عرض بالا، مقاومت زیاد در برابر خوردگی، هدایت الکتریکی خوب و سطح موثر زیاد خاصیت الکتروکاتالیزی بالا و...) هستند [۴۹-۵۱].

یکی از کاربردهای جذاب نانوذرات و نانولوله‌های کربنی، تسهیل واکنش‌های انتقال الکترون است. به همین دلیل به عنوان یک واسطه‌گر در ساخت حسگرها و زیست حسگرها استفاده می‌شود که سینتیک واکنش‌های الکتروشیمیایی کند را طی فرایندی به نام الکتروکاتالیز، تسریع کرده و راهی برای اندازه‌گیری الکتروشیمیایی آنها فراهم نمود [۵۲].

۲-۲-۳- الکترودهای اصلاح شده با فیلم های معدنی

خاک رس [۵۳]، زئولیت ها [۵۴-۵۶]، اکسید های فلزی [۵۷-۵۹] و هگزا سیانید های فلزات واسطه [۶۰-۶۲] از جمله فیلم های معدنی هستند که برای اصلاح سطوح الکترودها استفاده می شوند. پایداری زیاد، قیمت ارزان و خاصیت کاتالیزوری خاک رس و زئولیت ها باعث شده تا از آنها به عنوان کاتالیزور های ناهمگن استفاده شود [۶۳].

۲-۲-۴- الکترودهای اصلاح شده با فیلم های پلیمری

در حال حاضر، یکی از روش های بسیار مهم جهت اصلاح سطوح الکترودها، ایجاد فیلم های پلیمری بر سطوح آنها می باشد. زیرا، علاوه بر اینکه نشانندن پلیمر ها بر سطح الکترودها در مقایسه با تک لایه های تثبیت شده با پیوند های کووالانسی راحت تر می باشد، این الکترودها مکان های الکتروشیمیایی بیشتری دارند که این خود باعث تسهیل مطالعات الکتروشیمی می شود [۱]. به طور کلی فیلم های پلیمری در مقایسه با فیلم های تک لایه از پایداری بیشتری برخوردارند. خواص منحصر به فرد پلیمر های هادی از جمله تغییر زیاد و قابلیت کنترل هدایت الکتریکی و مبادله سریع یون دوپه کننده آنها، باعث شد تا از آنها

در ساخت باتری های قابل شارژ، پیل های سوختی، حفاظت از خوردگی و یا ساخت حسگر های شیمیایی استفاده گردد [۶۴].

۲-۲-۴-۱- روش های تثبیت فیلم پلیمری بر سطوح الکترودها

با استفاده از یک محلول واجد پلیمر یا مونومر می توان فیلم های پلیمری را بر سطوح الکترودها نشانده. روش هایی نظیر، پوشش با فرساز، تبخیر قطره، پوشش با چرخش سریع و ترسیب الکتروشیمیایی معمولاً در زمان استفاده از محلول واجد پلیمر به کار می روند [۱۷-۱۳]. در حالیکه روش های دیگر نظیر، الکتروپلیمریزاسیون، پلیمریزاسیون با تخلیه در پلاسمای فرکانس رادیویی و پلیمریزاسیون در خلاء مبتنی بر بکارگیری محلول واجد مونومر می باشند [۶۵].

۲-۲-۴-۱-۱- پوشش با فرساز

در این روش الکتروده در محلول رقیقی از پلیمر در یک حلال آلی فرار چند بار فرو برده می شود، که لایه پلیمری پس از تبخیر حلال، بر سطح الکتروده جذب سطحی شده و تثبیت می گردد [۶۶]. در اینجا ممکن است خود پلیمر واجد مراکز ردوکس باشد و یا اینکه این مراکز متعاقباً به وسیله تشکیل کمپلکس های فلزی [۲] یا ایجاد پیوند های آمیدی به وجود آیند [۱۴].

۲-۲-۴-۱-۲- پوشش با تبخیر قطره

در این روش چند میکرولیتر از محلول رقیق یک پلیمر [۱۶،۶۷] یا کوپلیمر [۶۸،۶۹] را بر سطح الکتروده با مساحت نسبتاً کوچک قرار می دهند و سپس حلال را تبخیر می کنند این عمل سبب ایجاد

فیلم نازکی از پلیمر می شود. این لایه ها معمولاً ناهموارند. بنابر این برای ایجاد فیلم های هموار باید عمل تبخیر به آهستگی صورت پذیرد [۶۷]. همچنین مقدار پوشش پلیمر نیز از غلظت محلول پلیمر اصلی و حجم قطره متأثر می شود.

۲-۲-۴-۱-۳- پوشش با چرخش سریع

برای ایجاد فیلم پلیمری در این روش، ابتدا پلیمر در حلال مخصوصی حل می شود و سپس این محلول با غلظت معین وارد دستگاهی به نام تابنده^۱ می شود که در هر دقیقه ۴۰۰۰-۲۰۰۰ دور می چرخد. در نهایت پلیمر در سطح الکتروود پاشیده می شود و در اثر تبخیر شدن حلال، لایه ای از پلیمر با ضخامتی بین ۱۰ نانومتر و ۱ میکرومتر به سطح الکتروود ایجاد می گردد [۱۴].

۲-۲-۴-۱-۴- ترسیب الکتروشیمیایی

با توجه به اینکه حلالیت پلیمر به حالت یونی آن بستگی دارد که با اکسایش یا کاهش می تواند تغییر کند. زمانی که پلیمر به حالت نامحلول خود اکسایش یا کاهش یابد، پلیمر بر سطح الکتروود تثبیت می شود. رسوبگیری لایه های پلی (وینیل فروسن)^۲ از محلول آن در دی کلرو متان نمونه ای از این فرآیند است [۱۸،۷۰].

1. Spin Coating
2. poly vinyl ferosen

۲-۲-۴-۱-۵- الکتروپلیمریزاسیون

در این روش، الکتروود در محلولی از مونومر شناور می شود. سپس با اکسایش یا کاهش مونومر از طریق اعمال پتانسیل مناسب (پتانسیواستاتیک^۱)، شدت جریان مناسب (گالوانواستاتیک^۲) و یا روبش پتانسیل در محدوده معین (پتانسیودینامیک^۳)، حد واسطه هایی ایجاد می شوند که شروع به تشکیل پلیمر می کنند و این پلیمر ها بر سطح الکتروود می نشینند [۷۱]. این روش جهت تهیه پلیمر های رسانای الکتروسیسته مناسب می باشد.

۲-۲-۴-۱-۶- پلیمریزاسیون با تخلیه در پلاسمای فرکانس رادیویی

در این روش، تشکیل لایه های پلیمری با قرار دادن بخارات مونومر در معرض میدان تخلیه پلاسمای فرکانس رادیویی می شود. انرژی تخلیه فرکانس رادیویی ممکن است به مونومر آسیب شیمیایی وارد کند و در نتیجه باعث ایجاد گروه های عاملی ناشناخته شود [۷۲].

۲-۲-۴-۱-۷- پلیمریزاسیون در خلاء

در این روش مونومر، به صورت یکنواخت روی سطح شیشه پوشیده شده با اکسید قلع- ایندیوم (ITO)^۴ تحت فشار زیر 10^{-3} تور قرار می گیرد و با اعمال پتانسیل ثابت به الکتروود ITO، پلیمریزاسیون اتفاق می افتد [۷۳].

1.Potansiostatic
2.Galvanostatic
3.Potansiodynamic
4. Indium-tin-oxide

۲-۳- انواع لایه های پلیمری

فیلم های پلیمری ایجاد شده در سطح الکتروود ها به چهار گروه پلیمر های ردوکس، تعویض یون^۱، کئوردینه کننده^۲ و هادی الکترونی تقسیم می شوند. در اینجا هر یک را به طور خلاصه شرح می دهیم.

۲-۳-۱- پلیمرهای ردوکس

این نوع پلیمر ها از طریق مراکز الکتروفعال خود نقش واسطه گر را ایفا می کنند. بطوریکه هر کدام از این مراکز با تبدیل شدن از شکل کاهشی به شکل اکسایشی یا بالعکس می توانند بار را بین مکان های مجاور جابجا کنند که این مبادله الکترون سبب ایجاد هدایت الکتریکی می شود [۶۴]. پلیمر های ایجاد شده از کمپلکس های فلزی، فروسن و پلیمر های واجد مراکز ردوکس آلی نظیر دوپامین ، آزوبنزن ، کینون ها، پورفیرین ها، پیرول استخلاف شده با پورفیرین [۷۴] و ارتوکینون [۷۶] نمونه ای از این دسته اند.

۲-۳-۲- پلیمر های کئوردینه کننده

پلیمرهای کئوردینه کننده یا پلیمرهای واجد لیگاند^۳ دارای گروه هایی هستند که می توانند یون های فلزی را کئوردینه و آنها را وارد ساختار پلیمر نمایند. به عنوان مثال می توان از پلی (۴- وینیل پیریدین) نام برد [۶۴].

1. Ion exchange polymers
2. Coordinating polymers
3. Ligand bearing

۲-۳-۳- پلیمرهای تعویض یون یا پلی الکترولیت ها

این پلیمرها الکتروفعال بوده و دارای مراکز بارداری هستند که توسط یون های مخالف جبران کننده بار درون محلول از طریق نیرو های الکتروستاتیک احاطه می شوند که این امر منجر به خنثی شدن بار الکتریکی فیلم پلیمری می شود. برخی از این یون های موجود، در داخل محلول قابل مبادله می باشند و اگر یون های الکتروفعال در جریان تبادل مبادله شوند و نیز در اثر اختلاف پتانسیل موجود بین الکتروود و داخل محلول بتواند حالت های اکسایشی خود را عوض نمایند، می توانند جریان انتقال بار را برقرار کنند و در نهایت فیلم پلیمری می تواند خاصیت هدایت الکتریکی پیدا کند [۷۶]. از این توانایی پلیمرها برای پیش تغلیظ و اندازه گیری گزینشی استفاده می شود. نافیون، پلی استایرن سولفات و پلی (۴- وینیل پیریدین) پروتونه شده از این دسته اند [۶۴].

۲-۳-۴- پلیمرهای هادی الکترونی

پلیمر های رسانای الکتریکی به عنوان مهم ترین معرف های اصلاح کننده مطرح می باشند. این نوع پلیمر ها به دلیل داشتن الکترون های π ، دارای ویژگی های الکترونی خاصی نظیر : پایین بودن انرژی انتقالات نوری، پایین بودن پتانسیل یونش و الکترون دوستی بالا می باشند این سیستم π در پلیمرهای هادی به طور مزدوج بصورت پیوندهای دوگانه و یگانه یک در میان (متناوب) در طول زنجیر پلیمری توسعه می یابد. نزدیک بودن هدایت الکتریکی این پلیمرهای آلی به فلزات منجر به این شد که به آنها، نام فلزات سنتزی اطلاق شود [۷۷،۷۸]. میزان رسانایی پلیمر، بسته به تعداد حاملین بار به وجود آمده (الکترون ها یا حفرات) و میزان تحرک آنها در طول پلیمر متفاوت است. از این نوع پلیمر ها در الکتروکاتالیز، باتری های قابل شارژ، نمایشگرهای نوری، ساخت حسگرها، ساخت غشاهای جداسازی و کروماتوگرافی استفاده های زیادی شده است [۷۷-۷۹]. همچنین این نوع پلیمرها به علت سادگی در تهیه به روش پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی بر روی سطوح الکتروودها، از رشد و توسعه چشمگیری برخوردار شده اند [۸۰]. تحقیق در

زمینه پلیمرهای هادی، بعد از کشف پلی (سولفور نیتریل ها) $[(SCN)_x]$ ¹ در سال ۱۹۷۵ که ابر رساناها در دمای پایین بودند، افزایش یافت [۸۱]. اگر چه پلیمرهای هادی در شکل کمپلکس تترا سیانو و تترا اگسالاتو-پلا تینات^۲ و کمپلکس های انتقال دهنده پیش تر شناخته شده اند [۸۲]، اما مطالعه مجدد پلی آنیلین در سال ۱۹۷۷، اهمیت بررسی را بیشتر کرد [۸۳].

این بررسی ها نشان می دهد که هدایت الکتریکی پلی آنیلین به کمک دوپه کردن توسط عوامل اکسندۀ نظیر $NoPF_6-AsF_6-I_2$ (برای دوپه کردن مثبت) و یا عوامل کاهندۀ نظیر سدیم نفتالید (برای دوپه کردن منفی) از $10^{-9} S cm^{-1}$ به چندین ده برابر یعنی $10^5 S cm^{-1}$ می رسد [۸۳]. این روش جدید، مورد توجه جامعه علمی قرار گرفت و آنها را به مطالعه و کشف سیستم های هادی سوق داد. بدین ترتیب، تعداد زیادی از پلیمرهای هادی نظیر پلی فوران، پلی ایندول، پلی کاربازول، پلی آنیلین و غیره سنتز شدند [۸۴].

۲-۴- سنتز پلیمرهای هادی

سنتز این پلیمرها به روش های متنوعی مانند روش های شیمیایی و روش های الکتروشیمیایی انجام می شود که سنتز الکتروشیمیایی، ترجیحاً یک روش عمومی جهت تشکیل پلیمرهای هادی الکتریکی می باشد. از مزایای این روش می توان به تکرارپذیری، سادگی انجام آن، عدم نیاز به معرف ردوکس و همچنین انجام انتخابی تر عمل اکسایش اشاره کرد [۸۴]. همچنین از امتیازهای دیگر پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی این است که در دمای اتاق قابل انجام است و ضخامت فیلم با تغییر میزان پتانسیل یا جریان اعمالی قابل کنترل می باشد. رفتار فیلم های پلیمری حاصل می تواند با شرایط پلیمریزاسیون یعنی نوع الکترولیت حامل (از نظر ماهیت و غلظت آنیون بکار رفته به عنوان دوپه کننده)، حلال، غلظت مونومر، پتانسیل یا

1.Poly(sulphur nitriles)

2.Tetracyano and tetraoxalato-platinates

جریان اعمال شده و مدت زمان اعمال پتانسیل یا جریان (مقدار بار عبوری در حین تشکیل فیلم) و سرعت روبش پتانسیل، کنترل شود [۸۳، ۸۴].

در روش الکتروشیمیایی از یک سل شامل الکتروود کار، الکتروود کمکی و الکتروود مرجع استفاده می شود که معمولاً جنس آند به کار رفته، کروم، طلا، نیکل، تیتانیوم، پلاتین، صفحه طلای پوشیده شده با اکسید ایندیم-قلع و غیره می باشد [۸۳]. مواد نیم هادی نظیر: سیلیکون n- دوپه شده، گالیم- آرسنید، کادمیوم- سولفید و نیز گرافیت شبه فلز جهت رشد پلیمر نیز استفاده می گردد [۸۳، ۸۴]. پلی تیوفن، پلی (۱-نفتیل آمین)، پلی آنیلین، پلی کربازول و دیگر پلیمرها توسط این روش سنتز شده اند [۸۳].

۲-۴-۱- بررسی الکتروشیمیایی پلیمرهای هادی

به علت وجود ساختار سیستم مزدوجی بالای پیوندهای π در پلیمرهای هادی، این نوع پلیمرها در حلال های متداول غیرقابل حل می باشند. از اینرو از روش های معمول که جهت بررسی پلیمرها استفاده می شود، نمی توان برای بررسی پلیمرهای هادی بهره گرفت. بر این اساس روش های مطالعه پلیمرهای هادی معمولاً شامل فنون بررسی سطح می باشد و بررسی های الکتروشیمیایی به ویژه ولتامتری چرخه ای از اهمیت خاصی برخوردارند [۸۳].

روش های الکتروشیمیایی علاوه بر اینکه روش های جالبی برای سنتز پلیمرهای هادی می باشند، وسیله مناسبی برای بررسی آنها نیز هستند. ولتامتری چرخه ای [۸۵] یک روش ساده و با ارزش برای مطالعه پلیمرهای هادی است. با استفاده از این روش می توان اطلاعات کیفی و کمی به دست آورد. همچنین از این روش برای مطالعه اولیه ترکیباتی که برای اولین بار سنتز شده اند، نیز استفاده می گردد. ولتامتری چرخه ای نشان می دهد که فرآیند اکسایش- کاهش در چه پتانسیلی انجام می شود، پلیمر در چه محدوده ای از پتانسیل پایدارتر است و میزان برگشت پذیری فرآیند الکتروودی چقدر می باشد [۸۵].

ولتامتری چرخه ای پلیمرهای هادی می تواند پیچیده باشد که این پدیده نشان دهنده وابستگی رفتار الکتروشیمیایی پلیمر به ماهیت آنیون دوپه کننده است [۸۶]. چرخه تبدیل پلیمرهای خنثی به پلیمرهای دوپه شده را می توان بارها در محلول های غیر آلی تکرار نمود، بدون اینکه تغییری در شکل ولتاموگرام چرخه ای آن حاصل شود [۸۷]. از ولتامتری چرخه ای می توان برای نشان دادن توانایی فیلم پلیمری جهت ذخیره بار و پاسخگویی به پتانسیل اعمالی نیز استفاده کرد. برابری سطح زیر منحنی دماغه های اکسایشی و کاهشی در هر چرخه، نشان دهنده برابری بار مبادله شده در فرآیندهای اکسایش و کاهش و در نتیجه نشانگر میزان برگشت پذیری فرآیند الکتروشیمیایی و بازده فرآیند ردوکس می باشد [۸۹]. با این حال، وجود جریان های خازنی زیاد در سرعت روبش های پتانسیل بالا، تعیین مقدار اکسایش (دوپه شدن) را تقریباً ناممکن می سازد [۸۹]. ولی مطالعات تجزیه عنصری و طیف سنجی فوتوالکترون اشعه X می تواند نشان دهنده وقوع تغییرات جزئی در ترکیب فیلم در طی فرآیند روبش پتانسیل باشد به گونه ای که مقداری از آنیون دوپه کننده اولیه با مقداری اکسیژن که می تواند به عنوان دوپه کننده اصلی عمل کند، جایگزین می شود [۸۹،۹۰]. از آنجاییکه بستر الکترودی نقش کلیدی در ساخت الکترودهای اصلاح شده پلیمری دارد از اینرو به بررسی آن به طور مختصر پرداخته می شود.

۲-۵- بستر الکترودی

بستر الکترودی به سطح صاف و همواری گفته می شود که اصلاحگر بر روی آن قرار می گیرد. بسترها باید از نظر فیزیکی و شیمیایی، پایداری قابل قبولی داشته باشند. فلزاتی همچون طلا و پلاتین و نافلزاتی همچون کربن از جمله موادی اند که میتوانند به عنوان بستر الکترودی استفاده شوند [۹۱]. از کربن می توان به صورت های مختلف گرافیت، کربن شیشه ای و خمیر کربن به عنوان الکتروود استفاده کرد. در اینجا به شرح الکتروود خمیر کربن پرداخته می شود.

۲-۵-۱- الکتروود خمیر کربن

تهیه و ساخت این الکتروود برای اولین بار در سال ۱۹۵۸ توسط آدامز^۱ صورت گرفت [۹۲]. بعد از آن در سال ۱۹۶۰، این الکتروود برای مطالعه واکنش های اکسایش ترکیباتی که نمی توان از الکتروود جیوه جهت بررسی فرآیند الکتروودی آنها استفاده کرد، مطرح شد. خواص بی نظیری از قبیل دامنه پتانسیل آندی مطلوب، جریان باقیمانده ناچیز [۵۶]، توانایی عمل استخراج [۵۷] و همچنین سطح قابل تجدید، باعث کاربرد روزافزون این الکتروود گردیده است. این الکتروود ها از پایداری خوبی برخوردارند و بر خلاف دامنه آندی مطلوب، دامنه کاتدی محدودی دارند. از اینرو نمی توان یون های سنگینی نظیر Zn^{2+} ، Ni^{2+} ، Co^{2+} ، Mn^{2+} و Cd^{2+} را به طور کاتدی با یک حساسیت مناسب بر روی سطح الکتروود خمیر کربن جمع آوری کرد [۷۵].

این الکتروود از نظر ساختمانی شامل یک لوله تفلونی، شیشه ای یا کوارتزی با قطرهای متفاوت و نگهدارنده های الکتروودی مخصوص می باشد که درون آن پلاتین، مس یا گرافیت جهت اتصال الکتریکی قرار گرفته و یک سمت این لوله از خمیر کربن پر می شود. خمیر کربن از مخلوط پودر گرافیت با انواع ترکیبات آلی غیر محلول در آب (مایعات خمیر کننده) تهیه می شود. دامنه وسیعی از مایعات خمیر کننده وجود دارند، اما در عمل به دلیل وجود محدودیت هایی نظیر فراریت کم، خلوص بالا و اقتصادی بودن، تعداد آنها محدود می گردد که شامل نوجول^۲ (روغن معدنی) [۹۵،۹۶]، روغن پارافین [۹۷-۹۸]، روغن سیلیکون [۹۵،۹۶] و برموفتالین [۹۵] می باشند. البته از نوجول بیشتر استفاده می شود، زیرا تعدادی از محققین نشان داده اند که این ترکیب دارای بسیاری از ویژگی های مورد نیاز برای حصول شرایط بهینه جهت رفتار الکتروشیمیایی ترکیبات می باشد [۹۶،۹۹].

یکی از کاربرد هایی که برای الکتروود خمیر کربن ذکر شده است، استفاده از آن در بررسی فرایند های الکتروودی می باشد. محققین از سیستم های $Fe(CN)_6^{4-}/Fe(CN)_6^{3-}$ و کینون/ هیدروکینون که رفتار

1. Adamz
2. Nujol