وزارت علوم تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

سنتز و شناسایی پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) خالص و نانوکامپوزیت پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)/نقره در حلال‌های آلی دوتایی

توسط :

حسین معرف

استاد راهنما :

دکتر حسین بهنیافر

شهریور ماه ۱۳۹۱

به نام خدایی که در این نزدیکی است

وزارت علوم تحقیقات و فناوری

دانشگاه دامغان

دانشکده شیمی

پایان نامه کارشناسی ارشد شیمی (گرایش آلی)

سنتز و شناسایی پلی(۴،۳-اتیلن دی اکسی تیوفن) خالص و نانو کامپوزیت پلی(۴،۳-اتیلن دی اکسی تیوفن)/ نقره در حلال‌های آلی دوتایی

توسط :

حسین معرف

استاد راهنما :

دکتر حسین بهنیافر

شهریور ماه ۱۳۹۱

به نام خدا

سنتز و شناسایی پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) خالص و نانوکامپوزیت پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)/نقره در حلال‌های آلی دوتایی

به وسیله‌ی:

حسین معرف

پایان نامه

ارائه شده به تحصیلات تکمیلی دانشگاه به عنوان بخشی

از فعالیت‌های لازم برای اخذ درجه کارشناسی ارشد شیمی

در رشته‌ی:

شیمی (گرایش آلی)

از دانشگاه دامغان

ارزیابی و تأیید شده توسط کمیته داوران با درجه : عالی

۱- دکتر حسین بهنیافر، دانشیار شیمی پلیمر- آلی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد راهنما) .....

۲- دکتر علیرضا پورعلی، دانشیار شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور) .....

۳- دکتر حمزه کیانی، استادیار شیمی آلی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (استاد داور) .....

۴- دکتر بیتا شفاعتیان، استادیار شیمی معدنی دانشکده شیمی دانشگاه دامغان (نماینده تحصیلات تکمیلی) .....

شهریور ۱۳۹۱

الهی بر در تو روسیاهی نشسته خسته با حال تباهی

بدرگاه تو با این چشم گریان فکنده سر گدای بی پناهی

ترحم کن بر این محزون نالان نما از مرحمت بر او نگاهی

الهی درجات پدر و مادرم را مزید گردان که اگر ایشان احسن نمی بودند

من حسن نمی شدم

تقدیم به

مادر عزیزم

پدر بزرگوارم

سپاسگزاری

«الحَمدُللهِ غَيرَ مَقنُوطٍ مِن رَحمَتِهِ، وَ لا مَخلُوٍّ مِن نِعمَتِهِ، وَ لا مَأيُوسٍ مِن مَغفِرَتِهِ، وَ لا مُستَنكَفٍ عَن عِبادَتِهِ، الَّذي لاتَبرَحُ مِنهُ رَحمَةٌ، وَ لا تُفقَدُ لَهُ نِعمَةٌ»

نهج البلاغة – الخطب ۴۵

بار خدایا، من انسانم...به آن گونه که تو آفریدی. نمی‌توانم مثل فرشتگانت پاک و آسمانی باشم، گاه فریب می‌خورم و گاه فریب می‌دهم، گاهی ناشکر می‌شوم، و گاهی خودخواهی وجودم را فرا می‌گیرد. اما همیشه پشیمان می‌شوم و به سوی تو باز می‌گردم چون آغوش تو همیشه باز است. پس این بار نیز دست نیاز را به سوی درگاه تو دراز می-کنم و از کسی خواسته‌هایم را طلب می‌کنم، که هیچگاه بر سرم منت نمی‌گذارد...

خدایا شکر به خاطر وجودت و این که همیشه هستی.

اجازه می خواهم با زبانی ساده و بی ریا از زحمات بی وقفه‌ی استاد بزرگوارم جناب آقای دکتر حسین بهنیافر که در طول تحصیل کارشناسی ارشد نسبت به اینجانب داشتند سپاس و قدردانی نمایم و از خداوند منان آرزوی بهترین‌ها را برایشان داشته باشم.

از اساتید داوران ، جناب آقایان دکتر پورعلی و دکتر کیانی به دلیل قبول زحمت مطالعه‌ی دقیق پایان‌نامه و سرکار خانم دکتر شفاعتیان نماینده‌ی تحصیلات تکمیلی به دلیل شرکت در جلسه‌ی دفاعیه، نهایت قدردانی را می‌نمایم.

چکیده

سنتز و شناسایی پلی(۴،۳-اتیلن دی اکسی تیوفن) خالص و نانوکامپوزیت پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)/ نقره در حلال‌های آلی دوتایی

به‌وسیله‌ی

حسین معرف

در این پژوهش تلاش نمودیم روشی جدید، ساده و موثر برای تهیه‌ی پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) (PEDOT) خالص و نیز نانوآمیزه پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)/نقره (PEDOT/Ag) از طریق اکسایش شیمیایی مونومر۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن (EDOT) درسامانه‌ای متشکل از حلال‌های آلی دوتایی امتزاج‌پذیر ارائه دهیم. بکارگیری حلال‌های دوتایی امتزاج‌پذیر این امتیاز ویژه را دارد که حلالیت بالای اکسیدکننده (آهن(III) کلراید) در حلال استونیتریل (CH_3CN) که محلول آن به آرامی تحت شرایط دمایی و زمانی مناسب به ظرف محتوی محلول مونومر در کلروفرم اضافه می‌شود، باعث می‌گردد تا محصول حاصل با ویژگی‌هایی برتر از نظر مورفولوژی و مقاومت‌گرمایی تشکیل شود. در این پژوهش سه محصول تولید شد: (۱) PEDOT خالص در حلال واحد کلروفرم ($CHCl_3$) (۲) PEDOT خالص در حلال دوتایی استونیتریل/کلروفرم ($CH_3CN/CHCl_3$) و (۳) نانوآمیزه‌ی PEDOT/Ag در حلال دوتایی استونیتریل/کلروفرم ($CH_3CN/CHCl_3$). برای تهیه‌ی نانوآمیزه (محصول شماره۳)، در ابتدا PEDOT در حلال دی‌متیل‌سولفوکسید (DMSO) حل شد. در ادامه نانوپودر Ag که قبلا در آزمایشگاه با شروع از $AgNO_3$ آن را تهیه نمودیم با عمل سونیکاسیون در حمام اولتراسونیک در محلول PEDOT در DMSO به طور یکنواخت توزیع شد. با افزودن متانول به عنوان ناحلال رسوب نانوآمیزه پدیدار شد که در ادامه صاف، شستشو و خشک گردید. نتایج طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FT-IR) و فرابنفش‌مرئی (UV-vis) نمونه‌ها ساختار شیمیایی پلیمرهای تهیه شده را مورد تایید قرار داد. از تکنیک میکروسکوپ‌الکترونی‌عبوری (TEM) برای بررسی چگونگی توزیع نانوذره‌ها در بستر نانوآمیزه استفاده شد. از تکنیک‌های میکروسکوپ الکترونی پیمایشی (SEM)، پراکندگی اشعه X (XRD) و گرماوزنی حرارتی (TGA) نیز به ترتیب برای بررسی مورفولوژی سطح، اندازه‌گیری سایز دقیق نانوذره‌ها و مقاومت حرارتی محصول بهره گرفته شد.

فهرست مطالب

عنوان **صفحه**

فصل اول: پیش‌گفتار

۱-۱- پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) (PEDOT)..... ۲

۱-۲- تهیه پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) ۹

۱-۲-۱- سنتز الکتروشیمیایی PEDOT ۹

۱-۲-۲- سنتز شیمیایی PEDOT ۱۵

۱-۳- کاربردهای PEDOT و نانوآمیزه‌های آن..... ۲۳

۱-۳-۱-محرک‌ها..... ۲۴

۱-۳-۲- خازن‌ها..... ۲۶

۱-۳-۳- پیل‌های فوتوولتائیک..... ۲۸

۱-۳-۴- حسگرها ۳۰

۱-۴- نانوذره‌های نقره..... ۳۱

۱-۵- پژوهش‌های اخیر پیرامون PEDOT..... ۳۵

۱-۶- هدف طرح پژوهشی جاری..... ۴۴

فصل دوم: بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی..... ۴۷

۲-۲- دستگاهوری..... ۴۷

۲-۳- تهیه‌ی پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) (PEDOT)..... ۴۹

۲-۳-۱- تهیه‌ی PEDOT در تک حلال کلروفرم ۴۹

۲-۳-۲- تهیه‌ی PEDOT درحلال‌های دوتایی کلروفرم/استونیتریل..... ۴۹
۲-۴- تهیه‌ی نانوپودر نقره..... ۵۰
۲-۵- تهیه نانوآمیزه پلی(۳،۴- اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)/نقره..... ۵۰
فصل سوم: بحث و نتیجه‌گیری
۳-۱- PEDOT تهیه‌شده در تک حلال کلروفرم..... ۵۴
۳-۱-۱- FT-IR ۵۵
۳-۱-۲- UV-vis ۵۶
۳-۱-۳- XRD ۵۷
۳-۱-۴-SEM..... ۵۸
۳-۱-۵- TGA..... ۶۰
۳-۲- PEDOT تهیه‌شده در حلال‌های دوتایی کلروفرم/استونیتریل..... ۶۰
۳-۲-۱- FT-IR ۶۲
۳-۲-۲- UV-vis ۶۳
۳-۲-۳- XRD ۶۴
۳-۲-۴-SEM..... ۶۵
۳-۲-۵- TGA..... ۶۷
۳-۳- نانوآمیزه‌ی PEDOT/Ag در حلال‌های دوتایی کلروفرم/استونیتریل ۶۸
۳-۳-۱- FT-IR ۷۰
۳-۳-۲- UV-vis ۷۱
۳-۳-۳- XRD ۷۲
۳-۳-۴-SEM..... ۷۳
۳-۳-۵-TEM..... ۷۴
۳-۳-۶- TGA..... ۷۶
۳-۴- نتیجه‌گیری..... ۷۷
منابع ۸۳

پیوست۱ ..... ۹۶
پیوست۲..... ۹۷

فهرست جدول‌ها

عنوان **صفحه**

جدول۱-۱: نیم‌واکنش کاهش برای تعدادی از اکسیدکننده‌ها..... ۱۶

جدول۱-۲: مقایسه سامانه‌های مختلف پلیمری‌شدن ۲۲

جدول۳-۱: انالیز حرارتی در دماهای متفاوت ۷۸

فهرست شکل‌ها

عنوان **صفحه**

شکل۱-۱: ساختار شیمیایی PEDOT ۳

شکل۱-۲: الف) ساختار آروماتیک ب) ساختار کینوئید ۳

شکل۱-۳: طیف FT-IR مربوط به پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) ۵

شکل۱-۴: طیف UV-vis مربوط به پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) تهیه شده با روش الکتروشیمیایی در پتانسیل‌های الف) **V** ۰/۸- و ب) **V** ۰/۸+ ۷

شکل۱-۵: ترموگرام TGA مربوط به پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) ۷

شکل۱-۶: دیفرکتوگرام XRD پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) ۸

شکل۱-۷: تصویر SEM برای پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) تهیه‌شده با روش الکتروشیمیایی در حلال استونیتریل و الکترولیت آبی ۸

شکل ۱-۸: سامانه‌ی سه-الکترودی برای یک سنتز الکتروشیمیایی: الکترودکار، الکترودکمکی والکترود مرجع ۱۱

شکل۱-۹: مکانیسم تهیه‌ی الکتروشیمیایی پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) ۱۴

شکل۱-۱۰: نمایش سنتز عمومی شیمیایی PEDOT..... ۱۵

شکل۱-۱۱: مکانیسم اکسایش شیمیایی PEDOT ۱۷

شکل۱-۱۲: الف) ساختار بنزوئید ب) ساختار کینوئید ۱۸

شکل۱-۱۳: الف) تغییر طول در سیگنال خروجی محرک سه-لایه ۵ میلی‌متری با ولتاژهای چرخه‌ای

برای ردوکس۳۰۰، ۱۵۰۰ و ۶۰۰ ثانیه‌ای ب) کشش محرک برای فیلم‌های پلی‌پیرول، دولایه و سه-
لایه بعنوان تابعی از سرعت پیمایش ۲۵
شکل۱-۱۴: خازن‌های به‌کاربرده شده از PEDOT با پوشش Ta/Ta_2O_5 ..... ۲۷
شکل۱-۱۵: دولایه‌ی نیمه‌رسانای پیل فوتوولتائیک ۲۸
شکل۱-۱۶: نمونه‌ای از پیل‌های انرژی خورشیدی ۲۹
شکل۱-۱۷: استفاده‌ی PEDOT:PSS در پیل‌های انرژی خورشیدی ۳۰
شکل۱-۱۸: تصاویر TEM نانوذرات نقره خالص در ۱۰۰ nm و ۲۰ nm ۳۳
شکل۱-۱۹: طیف UV-vis مربوط به نانوذره نقره ۳۳
شکل ۱-۲۰: دیفرکتوگرام XRD نقره خالص..... ۳۴
شکل ۱-۲۱: تصویر TEM نانوآمیزه پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)/نقره..... ۳۴
شکل ۱-۲۲: میکروگراف SEM نانوآمیزه پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)/نقره ۳۵
شکل۱-۲۳: ساختار دوپه‌شده PSS **با** PEDOT ۳۶
شکل۱-۲۴: الف) پلی(استایرن‌سولفونیک‌اسید) ب) پلی(استایرن-بوتادی‌ان-استایرن) ۳۷
شکل۱-۲۵: طیف FT-IR، SBS الف) قبل ب) بعد از سولفونه کردن..... ۳۸
شکل۱-۲۶: طیف ^{1}H-NMR، SBS الف) قبل ب) بعد از سولفونه شدن..... ۳۸
شکل۱-۲۷: تصاویر میکروسکوپی نانولوله‌ی الف) SEM ب) TEM ۳۹
شکل۱-۲۸: نانوذرات نقره پخش شده روی نانولوله‌ی PEDOT ۴۰
شکل۱-۲۹: شماتیکی از سنتز نانوفیبر PEDOT در مایسل‌های سورفکتانت استوانه‌ای..... ۴۱
شکل ۱-۳۰: الف) تصاویر SEM ب) تصاویر TEM نانوفیبرپلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) .. ۴۲
شکل۱-۳۱: مکانیسم تهیه‌ی نانوآمیزه Ag/PEDOT ۴۳
شکل ۱-۳۲: تصاویر SEM الف) نانوذره Ag ب) نانوآمیزه Ag/PEDOT ۴۳
شکل۱-۳۳: تصاویر TEM الف) نانوذره Ag ب) نانوآمیزه Ag/PEDOT ۴۴
شکل۳-۱: نمایش فرمولی از تهیه‌ی شیمیایی PEDOT ۵۴

شکل ۳-۲: مسیر تهیه‌ی PEDOT خالص در تک حلال کلروفرم..... ۵۵

شکل ۳-۳: طیف FT-IR پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)تهیه شده در تک حلال کلروفرم..... ۵۶

شکل ۳-۴: طیف UV-vis پلی (۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) تهیه شده در تک حلال کلروفرم.. ۵۷

شکل ۳-۵: دیفرکتوگرام XRD، PEDOT تهیه شده در تک حلال کلروفرم ۵۸

شکل ۳-۶: میکروگراف SEM پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)تهیه شده در حلال کلروفرم ۵۹

شکل ۳-۷: ترموگرام پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)تهیه شده در تک حلال کلروفرم ۶۰

شکل ۳-۸: مسیر تهیه‌ی PEDOT خالص درسامانه‌ی دو حلالی کلروفرم/استونیتریل ۶۱

شکل ۳-۹: طیف FT-IR پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) تهیه‌شده در حلال‌های کلروفرم/استونیتریل ۶۳

شکل ۳-۱۰: طیف UV-vis پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) تهیه‌شده در حلال‌های کلروفرم/استونیتریل ۶۴

شکل ۳-۱۱: دیفرکتوگرام XRD پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) تهیه‌شده در حلال‌های کلروفرم/استونیتریل ۶۵

شکل ۳-۱۲: میکروگراف SEM پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) تهیه‌شده در حلال‌های کلروفرم/استونیتریل ۶۶

شکل ۳-۱۳: ترموگرام TGA پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) تهیه‌شده در حلال‌های کلروفرم/استونیتریل ۶۷

شکل ۳-۱۴: دیفرکتوگرام XRD نانوذره جامد نقره ۶۹

شکل ۳-۱۵: مسیر تهیه‌ی PEDOT/Ag در سامانه‌ی دو حلالی کلروفرم/استونیتریل ۷۰

شکل ۳-۱۶: طیف FT-IR نانوآمیزه‌ی پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)/نقره ۷۱

شکل ۳-۱۷: طیف UV-vis نانوآمیزه‌ی پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)/نقره ۷۲

شکل ۳-۱۸: دیفرکتوگرام XRD پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)/نقره ۷۳

شکل ۳-۱۹: میکروگراف SEM نانوآمیزه‌ی پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)/نقره ۷۴

شکل ۳-۲۰: میکروگراف TEM نانوآمیزه‌ی پلی(۳،۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)/نقره ۷۵

شکل ۳-۲۱: ترموگرام TGA نانوآمیزه‌ی پلی(۳،۴-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)/نقره ۷۶

شکل ۳-۲۲: مقایسه‌ی TGA (الف) PEDOT خالص تک حلاله (ب) PEDOT خالص دو حلاله (ج) PEDOT/Ag در سامانه‌ی دو حلاله ۷۸

شکل ۳-۲۳: مقایسه SEM الف) PEDOT خالص در تک حلال کلروفرم ب) PEDOT خالص در حلال‌های دوتایی کلروفرم/استونیتریل ج) نانوآمیزه‌ی PEDOT/Ag در حلال‌های دوتایی ۸۰

شکل ۳-۲۴: مقایسه‌ی XRD (الف) PEDOT خالص تک حلاله (ب) PEDOT خالص دو حلاله (ج) PEDOT/Ag دو حلاله ۸۱

شکل ۳-۲۵: مقایسه‌ی FT-IR (الف) PEDOT خالص تک حلاله (ب) PEDOT خالص دو حلاله (ج) PEDOT/Ag در سامانه‌ی دو حلاله ۸۲

شکل ۳-۲۶ مقایسه‌ی طیف فرابنفش-مرئی الف) PEDOT خالص در تک حلال کلروفرم ب)PEDOT خالص در حلال دوتایی و ج) نانوآمیزه‌ی PEDOT/Ag در حلال دوتایی ۸۲

فصل اول

مقدمه

پیش‌گفتار

در چند دهه‌ی گذشته تقسیم‌بندی رفتار الکتریکی اجسام محدود به این بود که مواد آلی به‌طور معمول نارسانا هستند. عنوان پلیمرهای رسانای الکتریسیته در سی سال پیش زمانی که اغلب افراد پلیمرها را در رده‌ی اجسام نارسانا طبقه‌بندی می‌کردند غیر قابل باور بود. طی قرن‌ها، خواصی همچون سختی، مقاومت، شکل‌پذیری و رسانایی منحصر به فلزها بود، اما امروزه این خواص، بسیاری از پلیمرها را نیز در بر می‌گیرد. به خاطر توانایی بارز پلیمرها در تولید فیلم، ورق و یا الیاف و خواص انعطاف‌پذیری، شکل‌پذیری و سبک بودن آنها، امکان تولید اجسام پلیمری که رسانشی مشابه با فلزها داشته باشند از زمان‌های گذشته از آرزوهای بشر بوده است. پلیمرهای رسانای واقعی زمانی پا به عرصه نهادند که یکی از دانشجویان تسوکوبا[1] به نام شیراکاوا[2] در انیستیتو تکنولوژی توکیو سعی در تولید پلی‌استیلن از گاز استیلن داشت. پلی‌استیلن برای اولین بار به صورت پودر سیاهی در سال ۱۹۵۵ تولید شده بود. شیراکاوا به طور ناخواسته تحت شرایط خاص به جای فیلم سیاه رنگ پلی‌استیلن، فیلم نقره‌ای رنگی از آن تهیه کرده بود. زمانی که وی دستورالعمل شیمیایی را به دقت بررسی نمود متوجه شد که به اشتباه به مقدار هزار مرتبه از کاتالیزگر بیشتر استفاده کرده است [۱]. آن زمان بیشتر کارها چه عملی و چه نظری روی پلی‌استیلن صورت می‌گرفت. اما به دلیل عدم کارایی این ماده از نظر خواص مکانیکی و شیمیایی درخور کاربردهای تکنولوژیکی زیادی نبوده است. از چند سال گذشته

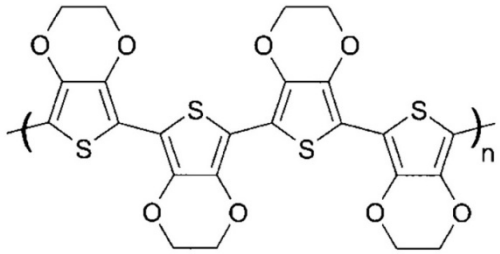
[1] Tesokoba
[2] Shirakawa

ترکیب‌های پلی‌هتروآروماتیک به ویژه پلی‌تیوفن و مشتقاتش مورد توجه بیشتری قرار گرفته‌اند. زیرا این ترکیب‌ها انعطاف‌پذیری، رسانش‌الکتریکی، پایداری‌گرمایی زیاد، آسانی پلیمرشدن، واکنش‌پذیری، خصوصیات مغناطیسی، نوری و پایداری شیمیاییِ به نسبت بیشتری در مقایسه با پلی‌استیلن دارند [۲]. یکی از مشتقات بسیار مهم تیوفن، ۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن می‌باشد که در ادامه به بحث و بررسی این مشتق تیوفن می‌پردازیم.

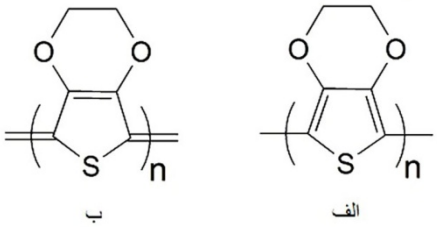
۱-۱- پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن)

اگر چه پلی‌تیوفن در مقایسه با سایر پلیمرهای رسانا پایدار است اما کاهش هدایت آن، در طی یک زمان طولانی، کاربردهای صنعتی آن را محدود می‌کند. توانمندی تیوفن برای اکسایش را می‌توان با کاهش پتانسیل اکسایشی آن بهبود بخشید که این کار می‌تواند با معرفی گروه‌های آلکوکسی (گروه‌های اتری) که خاصیت الکترون‌دهندگی دارند انجام شود. تیوفنِ استخلاف‌دار می‌تواند با پتانسیلی بسیار کم‌تر از خود تیوفن پلیمر شود. پلیمرهای حاصل در حالت دوپه-شده‌ی آنیونی، به‌ویژه وقتی اطراف زنجیر اصلی استخلاف بلند نباشد، بسیار رساناتر هستند. تیوفن استخلاف‌شده با اتر بیشتر ترکیب‌هایی مانند ۳-آلکوکسی‌تیوفن، ۴،۳-دی‌آلکوکسی‌تیوفن و ۴،۳-(کراون‌اتر)تیوفن را در بر می‌گیرد. پلی‌تیوفن‌های شامل استخلاف‌های بلند مانند *n*-هگزیل یا دودسیل دارای زنجیرهای درشت‌مولکولیِ پیچ‌خورده می‌باشند که در نتیجه‌ی آن هدایت الکتریکی کمتری مشاهده می‌شود. از این‌رو، یک زنجیر پلیمری تیوفن با استخلاف جانبی کوتاه‌ترِ اتری مانند ۴،۳-(کراون‌اتر)تیوفن توجه بسیاری از دانشمندان را به خود جلب کرده است [۳]. در نیمه دوم سال ۱۹۸۰، دانشمندانی که در پژوهشکده‌ی بایر در آلمان به کار مشغول بودند، مشتق جدیدی از پلی تیوفن به نام پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) را ساختند. این پلیمر که با نام اختصاری PEDOT (یا PEDT) نمایش داده می‌شود در ابتدا پلیمری غیر-

قابل‌حل بود ولی ویژگی‌های جالب زیادی داشت. به‌عنوان مثال می‌توان به رسانایی بالا، شفافیت فیلم پلیمر در حالت اکسیدشده، خواص الکتروشیمیایی و ساختار منظم آن اشاره نمود [۴]. با توجه به تقارنی که در ساختار مونومر یعنی ۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن دیده می‌شود تنها یک موقعیت برای جفت شدنِ واحدهای مونومری و تبدیل آن‌ها به پلیمر وجود دارد. به‌علاوه، PEDOT از نظر شیمیایی و گرمایی استحکام بالایی دارد که این استحکام بالا به ساختار حلقه‌ای واحدهای تکراری در پلیمر نسبت داده می‌شود. ضمن اینکه، الکترون‌دهندگی اتم‌های اکسیژن متصل به حلقه‌های تیوفنی باعث پایداری بار مثبت در ساختار پلیمر می‌شود. بنابراین انتظار می‌رود PEDOT دارای معایب کمتری در قیاس با خود پلی‌تیوفن باشد. به همین دلیل مطالعات گسترده‌ای نیز پیرامون این پلیمر انجام شده است که به دنبال آن نتایج زیادی به‌دست آمده است. ساختار پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) را می‌توان در شکل۱-۱ مشاهده نمود. شکل۱-۲ نمایشی دیگر از دو ساختار شیمیایی برای PEDOT است [۳].



شکل ۱-۱ ساختار شیمیایی PEDOT



شکل ۱-۲ الف) ساختار آروماتیک ب) ساختار کینوئید

اگرچه مطالعات انجام شده توسط لاپکوسکی[1] و پرون[2] بر اساس داده‌های طیف‌سنجی نشان می‌دهد که حالت پایه‌ی PEDOT با فرم کینوئیدیِ آن مطابقت دارد [۵] ولی نتیجه‌ی پژوهش انجام شده توسط دکیسی[3] نشان داد که حالت پایه‌ی PEDOT دارای ساختار آروماتیک است که چنین حالتی برای پلی‌تیوفنِ استخلاف‌نشده نیز تأیید می‌شود [۶].

از حدود پنجاه سال قبل که نظریه‌پرداز کوانتوم و برنده‌ی جایزه نوبل، فیمن[4] جرقه‌های رویکرد به سمت فناوری‌نانو را زد [۷]، علاوه بر فرم خالص PEDOT، نانوآمیزه‌های آن که امروزه کاربرد گسترده‌ای در تکنولوژی برتر دارند مورد اقبال پژوهشگران زیادی قرار گرفته‌اند. درواقع نانوآمیزه‌ها، مواد مرکبی هستند که ابعاد لااقل یکی از اجزای تشکیل‌دهنده‌ی آن‌ها در محدوده‌ی نانومتر قرار گرفته باشد. دو خاصیت منحصربه‌فرد نانوآمیزه‌ها شامل موارد زیر می‌باشد: (الف) در یک نانوآمیزه به شکل نانوپودر نسبت سطح به حجم بسیار زیاد است و به‌طور معمول ریزساختارها شکل یکنواختی دارند. (ب) نانوآمیزه‌ها خواص فیزیکی و مکانیکی نظیر استحکام، سختی و مقاومت حرارتی بالایی دارند [۸]. تاکنون نانوآمیزه‌های فراوانی از PEDOT تهیه و معرفی شده‌اند. در این راستا تلاش‌های زیادی جهت تلفیق این پلیمر با انواع نانوذره‌ها شامل فلزها و اکسی‌فلزها صورت گرفته است. فلزهایی که معمولاً برای این منظور بررسی می‌شوند شامل فلزهای نجیب همچون طلا، پلاتین، پالادیم و در موارد زیادی نیز نقره می‌باشند. از سوی دیگر اکسی‌فلزهای رایج نیز شامل نانوپودرهایی از تیتانیوم‌دی‌اکسید (TiO_2) و یا سیلیکا (SiO_2) می‌باشند. به‌طور معمول پلی(۴،۳-اتیلن‌دی‌اکسی‌تیوفن) و نانوآمیزه‌های آن با آنالیزهایی همچون FT-IR، UV-vis، TGA، XRD و SEM شناسایی می‌شوند. در ادامه به ارائه و بررسی تصاویری می‌پردازیم که PEDOT خالص را مورد شناسایی قرار می‌دهد. شکل۱-۳ طیف فروسرخ PEDOT را نشان می‌دهد.

[1] Lapkowski
[2] Pron
[3] Dkhissi
[4] Feymen