



دانشکده علوم پایه

پایان نامه جهت اخذ درجه کارشناسی ارشد

(گرایش شیمی تجزیه)

عنوان:

ساخت الکتروود یون گزین حساس به یون مس (II) بر پایه غشای  
هادی پلی پیروول و ۸- هیدروکسی کینولین - ۵ - سولفونیک اسید

به عنوان دوپنت

استاد راهنما:

دکتر محمد حسین ارباب زوار

دکتر نرجس اشرف

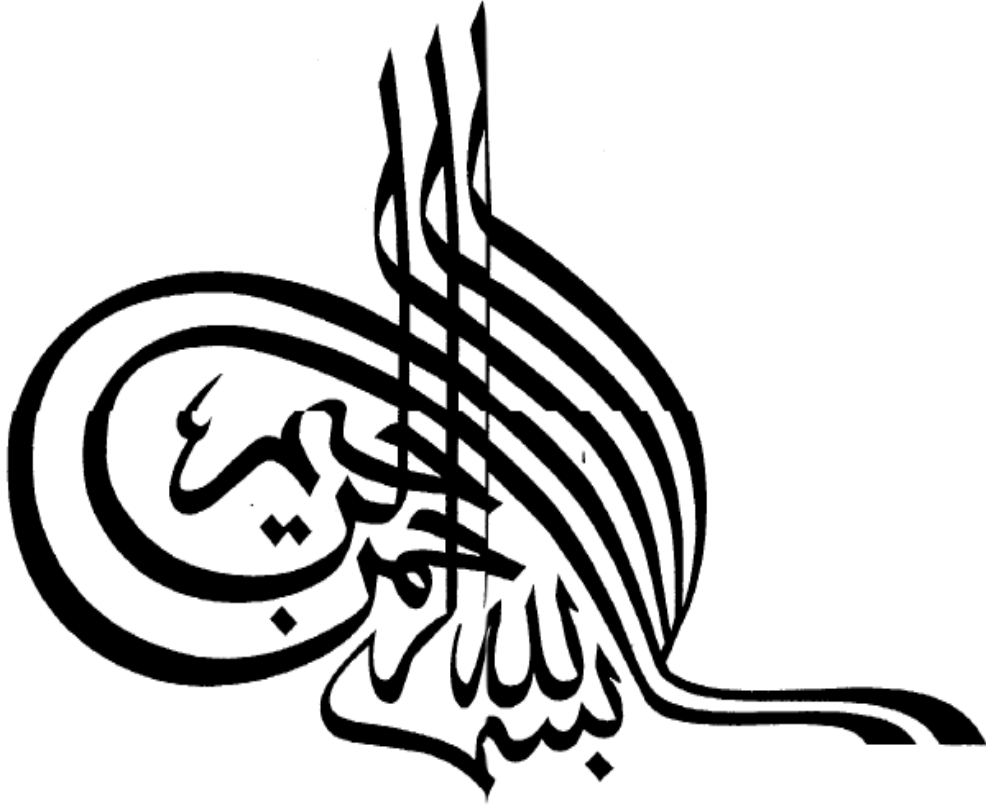
استاد مشاور:

دکتر محمود چمساز

نگارنده:

مجید خیوه گیفان

شهریور ۹۱



## تعهد نامه

عنوان پایان نامه: ساخت الکتروود یون گزین حساس به یون مس (II) بر پایه غشای هادی پلی پیروول و ۸- هیدرووکسی کینولین - ۵ - سولفونیک اسید به عنوان دوپنت.

اینجانب مجید خبوه گیفان دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته شیمی تجزیه دانشکده علوم پایه دانشگاه فردوسی مشهد تحت راهنمایی دکتر محمدحسین ارباب زوار و دکتر نرجس اشرف متعهد می شوم که:

- تحقیقات ارائه شده در این پایان نامه توسط اینجانب انجام شده و مسئول صحت و اصالت مطالب نگارش شده می باشم.
- در استفاده از نتایج پژوهشهای محققان دیگر به مرجع مورد استفاده شده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط اینجانب یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد. مقالات مستخرج با نام دانشگاه فردوسی مشهد و یا Ferdowsi University of Mashhad به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تاثیر گذار بوده اند در مقالات مستخرج از رساله رعایت شده است.
- 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.

تاریخ

نام و امضاء دانشجو

### مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، برنامه های رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده) متعلق به دانشگاه فردوسی مشهد می باشد و بدون اجازه کتبی دانشگاه قابل واگذاری به شخص ثالث نیست.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود و در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نیست.

## پاسکزاری

باسپاس و قدروانی از نعمت و الطاف الهی که توفیق سپردن مرحله‌ی دیگری از دوره تحصیلات علمی را به من عنایت فرمود.

پس از پاس به درگاه پروردگار متعال بر خود لازم می‌دانم از حمایت باو زحمات بی‌دریغ خانواده نازنینم و همسر مهربان و دلسوزم که همیشه در همه

حال یاریا و یاورم بوده اند بی‌نیات شکرو قدروانی نمایم. اینجانب صمیمانه از اساتید راهبانی محترم جناب آقای دکتر محمد حسین ارباب زوارو

سرکار خانم دکتر زبیرجی اشرف که ناز راهبانی بی‌دریغشان بهره‌مند گردیدم و افتخار شاگردی را در حضورشان تجربه نمودم، شکر و قدروانی می‌نمایم.

از استاد مشاور محترم جناب آقای دکتر محمود حمساز به خاطر راهبانیهای ارزنده کمال شکر را دارم. از جناب آقای دکتر غلامحسین رونقی و سرکار

خانم دکتر طاهره حیدری که زحمت داورمی این تحقیق را بر عهده داشتند نهایت شکر و قدروانی را دارم.

بر خود لازم می‌دانم که ناگفته نماند در دوران تحصیلم که از حضورشان کسب علم و اخلاق نموده ام کمال سپاس و قدروانی را داشته باشم.

تجربین از دوستانی که هر کدام به نحوی در انجام این پایان نامه مریاری رسانند و راه‌گشای بنده بودند شکر و سپاس دارم.

## چکیده

در میان پلیمرهای هادی، پلی پیرول بدلیل پایداری شیمیایی و گرمایی اش از اهمیت ویژه ای برخوردار است. در این تحقیق، حسگر پتانسیومتری مس (II) با استفاده از پلی پیرول ساخته شد. پلی پیرول با روش ولتامتری چرخه ای بر روی سوزن هایی از جنس استیل تشکیل شد. ۸- هیدروکسی کینولین-۵ سولفونیک اسید (HQS) به عنوان دوپنت در طی فرآیند الکتروپلیمریزاسیون در فیلم پلی پیرول، نشانده شد که نقش یونوفور را بر عهده داشت. چندین عامل که بر عملکرد حسگر ساخته شده تأثیر گذار بودند، از قبیل تعداد چرخه ها، سرعت اسکن و نسبت غلظت پیرول به HQS، بهینه گردید. الکتروُد، پاسخ زیررنستی در محدوده غلظتی  $1 \times 10^{-5}$  تا  $1 \times 10^{-1}$  مولار با شیب  $1 \pm 22$  میلی ولت بر دهگان فعالیت نشان داد. زمان پاسخ دهی الکتروُد، کمتر از ۱۰ ثانیه است. الکتروُد ساخته شده انتخاب پذیری خوبی نسبت به  $Cu^{2+}$  در مقابل سایر یون های فلزی دارد و می تواند در محدوده pH بین ۴ تا ۱۰ مورد استفاده قرار گیرد. الکتروُد به طور موفقیت آمیزی برای تعیین مس در نمونه آب شهری و همچنین به عنوان الکتروُد شناساگر در تیتراسیون پتانسیومتری یون مس (II) بکار گرفته شد.

---

## فهرست مطالب

---

صفحه	عنوان
	فصل اول
۲	۱-۱- مقدمه ای بر الکترودهای یون گزین
۲	۲-۱- ویژگی های الکترودهای یون گزین
۴	۳-۱- حد تشخیص
۴	۴-۱- گزینش پذیری
۴	۱-۴-۱- تعیین گزینش پذیری به روش مقدار ثابت یون اولیه
۵	۵-۱- گستره اندازه گیری
۵	۶-۱- زمان پاسخ دهی
۶	۷-۱- معرفی پلیمرهای هادی
۷	۱-۷-۱- سنتز پلی پیرول
۹	۲-۷-۱- شرایط سنتز الکتروشیمیایی
۹	۱-۲-۷-۱- پتانسیل انتخابی
۹	۲-۲-۷-۱- جنس الکتروده
۱۱	۳-۲-۷-۱- حلال
۱۲	۴-۲-۷-۱- اثر pH
۱۲	۵-۲-۷-۱- اثر یون همراه
۱۳	۳-۷-۱- سنتز شیمیایی پلی پیرول
۱۳	۸-۱- کاربرد پلیمرهای هادی در حسگرهای الکتروشیمیایی
۱۴	۹-۱- چگونگی حساس شدن پلیمرهای هادی نسبت یون ها
۱۵	۱۰-۱- کاربرد پلیمرهای هادی در ساختار الکترودهای یون گزین
۱۶	۱۱-۱- مس

---

۱۶	۱-۱۱-۱- اهمیت اندازه گیری مس
۱۶	۲-۱۱-۱- روش های اندازه گیری مس
۱۷	۳-۱۱-۱- انواع الکترودهای یون گزین مس
۱۹	۱۲-۱- هدف پروژه
<b>فصل دوم</b>	
۲۱	۱-۲- محلول ها و مواد شیمیایی
۲۲	۲-۲- دستگاه ها و وسایل مورد استفاده
۲۳	۳-۲- ساخت الکتروود انتخابگر مس (II) بر پایه فیلم پلی پیروول
۲۳	۱-۳-۲- روش ساخت و آماده سازی الکتروود
۲۵	۲-۳-۲- بررسی عوامل مختلف بر کارایی الکتروود
۲۵	۱-۲-۳-۲- بررسی اثر سرعت اسکن بر روی لایه ppy-Ox
۲۶	۲-۲-۳-۲- بررسی اثر سرعت اسکن بر روی لایه ppy-HQS
۲۷	۳-۲-۳-۲- بررسی تأثیر pH محلول HQS
۲۹	۴-۲-۳-۲- بررسی اثر غلظت محلول HQS
۳۰	۵-۲-۳-۲- بررسی زمان آماده سازی الکتروود
۳۲	۶-۲-۳-۲- بررسی اثر تعداد چرخه ها بر روی لایه ppy-Ox
۳۳	۷-۲-۳-۲- بررسی اثر تعداد چرخه ها بر روی لایه ppy-HQS
۳۵	۳-۳-۲- منحنی کالیبراسیون و اطلاعات آماری
۳۶	۴-۳-۲- بررسی اثر pH
۳۷	۵-۳-۲- زمان پاسخ دهی الکتروود
۳۸	۶-۳-۲- محاسبه ضرایب گزینش پذیری پتانسیومتری
۳۹	۷-۳-۲- بررسی رفتار الکتروود در محلول های غیر آبی
۴۰	۸-۳-۲- کاربرد

---

۴۰	۲-۳-۸-۱- تعیین یون مس (II) در نمونه های مختلف
۴۱	۲-۳-۸-۲ کاربرد الکتروود به عنوان الکتروود شناساگر
۴۲	۲-۴- بحث و نتیجه گیری
۴۴	۲-۵- پیشنهادات
۴۵	منابع

---



---

## فهرست شکل ها

---

صفحه	عنوان
۸	شکل (۱-۱) چگونگی تشکیل فیلم پلی پیرول
۱۴	شکل (۲-۱) نمایی از چگونگی حساس شدن پلی پیرول به آنیون ها و کاتیون ها
۲۵	شکل (۱-۲) اثر سرعت اسکن بر روی لایه ppy-Ox
۲۷	شکل (۲-۲) اثر سرعت اسکن بر روی لایه ppy-HQS
۲۸	شکل (۳-۲) تأثیر pH برای محلول HQS
۳۰	شکل (۴-۲) اثر غلظت محلول HQS
۳۱	شکل (۵-۲) بررسی زمان آماده سازی الکتروود
۳۳	شکل (۶-۲) اثر تعداد چرخه ها بر روی لایه ppy-Ox
۳۴	شکل (۷-۲) اثر تعداد چرخه ها بر روی لایه ppy-HQS
۳۵	شکل (۸-۲) منحنی کالیبراسیون حسگر مس (II)
۳۷	شکل (۹-۲) اثر pH روی پتانسیل الکتروود یون گزین مس (II)
۳۸	شکل (۱۰-۲) منحنی زمان پاسخ دهی الکتروود حساس به مس (II)
۴۲	شکل (۱۱-۲) منحنی تیتراسیون ۲۵ میلی لیتر محلول ۰/۰۰۱ مولار از $Cu^{2+}$ با محلول ۰/۰۱ مولار EDTA با استفاده از الکتروود یون گزین حساس به $Cu^{2+}$

---

---

## فهرست جداول

---

صفحه	عنوان
۱۸	جدول (۱-۱) انواع الکترودهای یون گزین مس
۲۱	جدول (۱-۲) مواد شیمیایی مورد استفاده در این تحقیق
۲۵	جدول (۲-۲) بررسی اثر سرعت اسکن بر روی لایه ppy-Ox
۲۶	جدول (۳-۲) بررسی اثر سرعت اسکن بر روی لایه ppy-HQS
۲۸	جدول (۴-۲) بررسی تأثیر pH برای محلول HQS
۲۹	جدول (۵-۲) بررسی اثر غلظت محلول HQS
۳۱	جدول (۶-۲) بررسی زمان آماده سازی الکتروود
۳۲	جدول (۷-۲) بررسی اثر تعداد چرخه ها بر روی لایه ppy-Ox
۳۴	جدول (۸-۲) بررسی اثر تعداد چرخه ها بر روی لایه ppy-HQS
۳۹	جدول (۹-۲) ضرایب گزینش پذیری یون های مزاحم
۴۰	جدول (۱۰-۲) تأثیر محلول های غیر آبی بر روی پاسخدهی الکتروود
۴۱	جدول (۱۱-۲) تعیین یون مس در نمونه های حقیقی

---

مقدمه

---

# فصل اول

## ۱-۱- مقدمه ای بر الکترودهای یون گزین

الکترودهای یون گزین عمدتاً ابزارهایی بر پایه غشاء هستند که از یک ماده رسانای یون با نفوذ پذیری انتخابی تشکیل شده اند و نمونه را از قسمت درونی الکتروده جدا می کنند. در سال ۱۹۳۳ طی تحقیقاتی برای اولین بار نشان داده شد که غشای مایع نیز مانند غشای شیشه ای می تواند به ترکیب نمونه حساس باشد [۱]. این کشف منجر به تهیه و توسعه الکترودهای یون گزین برای فلزات قلیایی گردید [۲]. پدرس<sup>۱</sup> نیز که به طور همزمان بر روی پلی اترهای حلقوی کار می کرد، نشان داد که این ترکیبات نیز می توانند به عنوان عوامل کمپلکس دهنده، با یون های فلزات قلیایی و قلیایی خاکی وارد برهمکنش شوند و گزینش پذیری خاصی را موجب شوند [۳].

## ۱-۲- ویژگی های الکترودهای یون گزین

طی سالیان اخیر الکترودهای یون گزین، در بسیاری از زمینه ها از قبیل فیزیولوژی، کنترل فرآیندها و آنالیزهای محیطی کاربرد بسیاری یافته اند. کاربرد روز افزون این الکترودها به علت مزیت هایشان نسبت به سایر تکنیک های تجزیه ای می باشد که عبارتند از:

- کار کردن با این الکترودها ساده است.
  - تجهیزات مختصری می خواهند و کم هزینه اند.
  - می توانند در سیستم های در حال جریان بکار روند.
  - براحتی قابل حمل و نقل هستند.
  - تحت تأثیر رنگ و کدورت محلول قرار نمی گیرند.
  - موجب تخریب نمونه نمی شوند.
- بخش اساسی در این الکترودها عامل کمپلکس دهنده می باشد که قادر است با یونی خاص به طور برگشت پذیر کمپلکس دهد. این عوامل به عنوان یون دوست یا حامل یون، شناخته می شوند. گونه های یون دوست، در حالت کمپلکس نشده می توانند به شکل خنثی یا باردار در محلول وجود داشته باشند. غشای الکترودها، معمولاً غیر متخلخل، نامحلول در آب و از نظر مکانیکی پایدار است. ترکیب غشاء طوری طراحی می شود که پتانسیلی را که در اصل به یون مورد نظر وابسته است، بوجود آورد.

---

1 Pedersen

پتانسیل حاصل برای الکتروود انتخابی یون، که منعکس کننده توزیع نابرابر یون های مورد آزمایش در خلال نواحی مرزی غشا است، معمولاً نسبت به پتانسیل یک الکتروود مرجع بررسی می شود. نظر به اینکه پتانسیل الکتروود مرجع ثابت است، پتانسیل اندازه گیری شده پیل، به فعالیت یون مورد نظر در محلول نمونه بستگی دارد. در حالت ایده آل پاسخ الکتروودهای انتخابگر یون از معادله زیر تبعیت می کند.

$$E = K + (RT/Z_i F) \ln a_i \quad (1-1)$$

که در آن E، پتانسیل،  $Z_i$  و  $a_i$  به ترتیب بار و فعالیت یونی می باشند. ثابت K شامل تمام پتانسیل های مستقل از نمونه است و تابع عوامل گوناگون می باشد. باید توجه داشت که الکتروودهای انتخابگر یون، فعالیت یون ها را به جای غلظت آن ها در محلول احساس می کنند. عبارت فعالیت برای بیان غلظت مؤثر یون بکار می رود. اختلاف بین غلظت و فعالیت به دلیل برهمکنش های یونی بوجود می آید. فعالیت یک یون i در محلول،  $a_i$ ، با غلظت آن،  $C_i$ ، از طریق معادله زیر مربوط می شود:

$$a_i = f_i C_i \quad (2-1)$$

که در آن،  $f_i$  ضریب فعالیت است. ضریب فعالیت تابع انواع یون های موجود در محلول و قدرت یونی کل محلول است. ضریب فعالیت با استفاده از معادله دبی-هوکل<sup>1</sup> تعیین می شود:

$$\log f_i = -0.511 Z_i^2 \frac{\mu^{0.5}}{1+1.5\mu^{0.5}} - 0.02\mu \quad (3-1)$$

که در آن،  $\mu$  قدرت یونی محلول و  $Z$  بار یون می باشد. معادله ۱-۱ با این فرض نوشته شده است که الکتروود، تنها به یون مورد نظر i جواب می دهد. در عمل، الکتروود منحصرأ به یون خاص پاسخ نمی دهد. در مخلوط دو گونه ای از یون های اصلی و مزاحم (به ترتیب i و j) با معادله نیکولسکی - آیزمن داده می شود:

$$E = K + (RT/Z_i F) \ln (a_i + K_{ij} a_j^{Z_i/Z_j}) \quad (4-1)$$

---

1 Debye - Huckel

که در آن  $K_{ij}$  ضریب گزینش پذیری، معیاری کمی از توانایی الکتروود برای اندازه گیری یون اصلی در حضور یون مزاحم است. بطور طبیعی، شدیدترین مزاحمت ها از سوی یون های دارای بار یکسان با یون اصلی است، بطوریکه  $Z_i/Z_j$  برابر با یک است. در عمل، مشارکت تمام یون های مزاحم خاص در بافت نمونه باید در معادله نیکولسکی - آیزمن<sup>۱</sup> وارد شود [۴].

### ۱-۳- حد تشخیص<sup>۲</sup>

بر اساس تعریف آیوپاک که در سال ۱۹۷۵ پذیرفته شد، حد تشخیص، کمترین غلظتی از آنالیت است که می تواند با یک روش تجزیه ای به طور اطمینان بخشی تعیین شود [۵]. برای یک الکتروود یون گزین معمولاً یک حد تشخیص بالا و یک حد تشخیص پایین تعریف می شود. یعنی از جایی که رابطه خطی در منحنی کالیبراسیون شروع می شود تا جایی که انحراف از رابطه خطی بوجود می آید [۶].

### ۱-۴- گزینش پذیری<sup>۳</sup>

گزینش پذیری یکی از مهمترین خصوصیات یک حسگر می باشد که میزان اعتبار اندازه گیری یک گونه خاص را در حضور گونه های دیگر تعیین می کند. این ویژگی در کاربردهای کلینیکی از اهمیت بسیاری برخوردار است زیرا در اندازه گیری های انجام شده بر روی نمونه های خون یا سرم، اغلب میزان خطاها نباید بیش از ۰/۱ میلی ولت باشد [۷]. حسگرهای کاملاً گزینش پذیر تقریباً وجود ندارند. معمولاً خصوصیت گزینش پذیری یک حسگر با بیان مجموعه ای از پارامترها تحت عنوان ضرایب گزینش پذیری<sup>۴</sup> بیان می شود که بسته به روش های مختلف دستورالعمل های متفاوتی برای تعیین آن وجود دارد.

### ۱-۴-۱- تعیین گزینش پذیری به روش مقدار ثابت یون اولیه<sup>۵</sup>

در این روش در غلظت ثابتی از یون مورد نظر غلظت گونه مزاحم را تغییر داده و پتانسیل ها اندازه گیری می شوند و مقدار  $K_{ij}$  از رابطه زیر بدست می آید:

1 Nikolsky - Eisenman

2 Limit of detection

3 Selectivity

4 Selectivity coefficient

5 Fixed primary method (FPM)

$$K_{ij} a_j^{Z_i/Z_j} = a_i \{ \exp[(E_2 - E_1)F/RT] \} - a_i \quad (5-1)$$

ضرایب فعالیت نیز از معادله دبای- هوکل بدست می آیند. در رابطه بالا  $E_1$  و  $E_2$  به ترتیب پتانسیل الکتروود برای یون  $i$  بدون حضور یون مزاحم و همراه با یون مزاحم  $j$  می باشند. همچنین  $Z_i$  بار یون اصلی و  $Z_j$  بار یون مزاحم می باشد.

مقادیر  $K_{ij}$  از شیب خط نمودار  $a_i \{ \exp[(E_2 - E_1)F/RT] \} - a_i$  بر حسب  $a_j^{Z_i/Z_j}$  بدست می آید [۸].

#### ۱-۵- گستره اندازه گیری ۱

گستره اندازه گیری الکتروود یون گزین برابر است با محدوده بین فعالیت حد تشخیص بالا و فعالیت حد تشخیص پایین و تقریباً بین گستره ای از فعالیت است که الکتروود، پاسخ نرنستی دارد. حد تشخیص بالایی بستگی به ثابت تشکیل کمپلکس لیگاند- یون اولیه، چربی دوستی نسبی نمک استخراج شده و غلظت اجزای نمونه دارد و حد تشخیص پایین نیز تحت تاثیر مزاحمت کاتیون های دیگر است [۹].

#### ۱-۶- زمان پاسخ دهی ۲

زمان پاسخ حالت ایستا یکی از خصوصیات الکترودهای یون گزین است که آن را برای کاربردهای مختلف، مفید می سازد. این پارامتر یک کمیت نسبی است که مناسب بودن آن وابسته به نوع کاربردی است که از آن انتظار می رود. یعنی بایستی با مقیاس زمانی اتفاقات شیمیایی که طی آن گونه های قابل تشخیص بوجود می آیند، سازگاری داشته باشد. اما کلاً زمان پاسخ انعکاس دهنده خصوصیات الکترودهای یون گزین نیست، بلکه علاوه بر خصوصیات غشا، بیان کننده کیفیت تکنیک اندازه گیری و لوازم الکترونیکی نیز می باشد. عوامل موثر بر زمان پاسخ دهی عبارتند از:

- نوع غشا: غشاهای حالت جامد نسبت به سایر غشاها بسیار سریع پاسخ می دهند.
- بزرگی تغییر غلظت هر بیشتر باشد به همان نسبت زمان پاسخ طولانی تر می شود.
- حجم کلی محلول و سرعت هم زدن نیز بر زمان پاسخ تاثیر می گذارد.

<sup>1</sup> Linear range

<sup>2</sup> Response time

- نحوه تغییر غلظت نیز بر زمان پاسخ دهی موثر است. وقتی الکتروود را بین دو ظرف با یون های یکسان ولی غلظت های مختلف منتقل می کنیم، الکتروود خیلی سریع جواب می دهد. پاسخ سریع به این علت است که محلول جدید همگن است و قسمتی از محلول که در تماس با غشاست، نماینده تمام محلول است. اما اگر الکتروود در محلولی فرو برده شود و بخواهیم با افزایش حلال، محلول را ۱۰ برابر رقیق کنیم، زمان پاسخ بسیار طولانی خواهد بود. علت این امر افزایش زمان همگن شدن محلول می باشد.

- با افزایش دما، زمان پاسخ دهی کاهش می یابد که علت آن افزایش سریع به تعادل رسیدن محلول است.

- غلظت جایگاه های آنیونی در غشا که هر چه بیشتر باشد هم استخراجی کاهش یافته و زمان پاسخ دهی کاهش می یابد [۱۰-۱۲].

بر اساس توصیه آیوپاک، زمان پاسخ حالت ایستا ( $t_r$ ) برابر است با زمان لازم برای رسیدن پاسخ حسگر به ۹۰٪ از پاسخ حالت پایدارش، زمانی که غلظت از  $10^{-X}$  به  $10^{-(X+1)}$  تغییر کند. این دو مقدار غلظت باید در گستره خطی حسگر قرار داشته باشند [۱۳].

#### ۷-۱- معرفی پلیمرهای هادی

پلیمر های هادی از قبیل پلی پیروول، پلی تیوفن و پلی آنیلین با ساختار منحصر به فردشان ذهن بسیاری از پژوهشگران را به خود معطوف داشته اند. مهمترین مسئله ای که این ترکیبات را متمایز می نماید، ساختار شیمیایی آنهاست. ساختار این پلیمرها به نحوی است که گروه های استخلافی، یون های همراه یا مولکول های خنثی می توانند درون پلیمر جای گیرند [۱۴-۱۸].

در میان پلیمر های هادی، پلی پیروول و مشتقاتش بیشتر مورد توجه اند؛ از این جهت که هم سنتز آسان تری دارند و هم پایداری گرمایی و محیطی بسیار خوبی دارند [۱۹].

پلیمرهای هادی در حالت خنثی، تقریباً هدایتی ندارند. هدایت ذاتی آنها از طریق تشکیل شدن حامل های بار به محض اکسیداسیون و یا احیای آنها، پدید می آید. می توان پلیمرهای هادی با خصوصیات شیمیایی متنوعی خلق کرد. برای مثال، خواص شیمیایی پلیمر را می توان دستکاری نمود تا موادی با خاصیت به دام اندازی آنیون های ساده تولید شود. خواص الکتریکی این پلیمر ها را نیز می توان از



طریق تولید موادی با قابلیت های هدایتی گوناگون و ویژگی های اکسایشی - کاهش متفوت تنظیم نمود. پس از سنتز، ساختارها می تواند از طریق روش های اکسایش - کاهش، بیشتر دستکاری شود. به کارگیری تحریک الکتریکی می تواند منتج به تغییرات شدید در ویژگی های شیمیایی، الکتریکی و مکانیکی پلیمرهای هادی گردد. در صورتی که ماهیت فرآیند هایی که این ویژگی ها را در طی سنتز پلیمرهای هادی کنترل می کند و نیز محدوده ای که این خواص با به کارگیری تحریک الکتریکی تغییر می کند؛ معلوم باشد، می توان خصوصیات این پلیمر ها را کنترل نمود [۲۰].

### ۱-۷-۱- سنتز پلی پیرو

پلی پیرو به وسیله اکسیداسیون پیرو یا پیروکسید های استخلاف دار تشکیل می شود. این اکسیداسیون به وسیله دو روش عمده زیر انجام می گیرد:

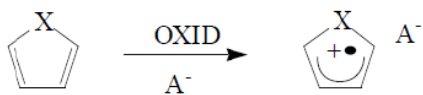
الف- الکتروپلیمریزاسیون با اعمال پتانسیل مثبت به الکتروکود

ب- پلیمریزاسیون شیمیایی در محلول با استفاده از اکسند های شیمیایی

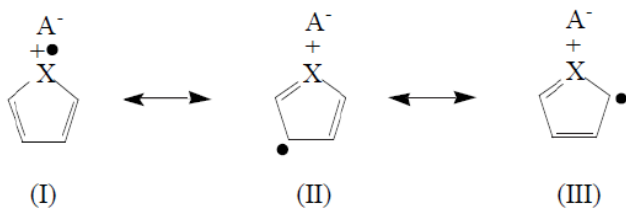
اکسایش شیمیایی معمولا پلیمری پودری تولید می کند، در حالی که سنتز الکتروشیمیایی منجر به تشکیل فیلم پلیمر بر روی الکتروکود می شود.

پلی پیرو می تواند با اکسیداسیون پیروکسید بر روی یک آند مناسب تشکیل شود. به محض اعمال پتانسیل مثبت، ماده پلیمری نا محلولی بر روی آند تشکیل می شود. حضور آنیون همراه برای تعادل بار بر روی ساختمان پلیمر لازم است. مقدار یون همراه باید بیشتر از ۵۰ درصد وزنی - وزنی باشد که معمولا بین صفحات پلی پیروکسید حضور دارد. زمانی که اولین لایه پلی پیروکسید بر روی الکتروکود تشکیل شد، این لایه مسیر باقیمانده پلیمریزاسیون را تعیین می کند. بدین ترتیب که پلیمریزاسیون با سهولت بیشتری (در پتانسیل پایین تر) بر روی لایه اولی نسبت به سطح آند تشکیل می شود. تشکیل فیلم تا زمانی که واکنش متوقف شود ادامه پیدا می کند. در شکل ۱-۱، معادله مربوط به اکسیداسیون پیروکسید و تشکیل پلی پیروکسید، نشان داده شده است [۲۰].

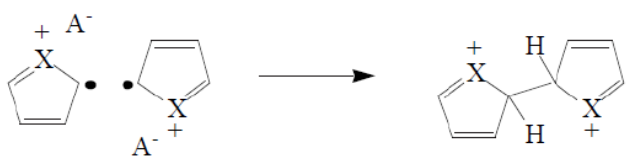
مرحله اول: اکسیداسیون مونومر



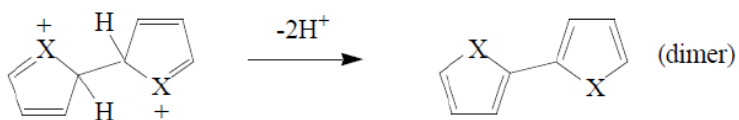
فرم های رزونانسی:



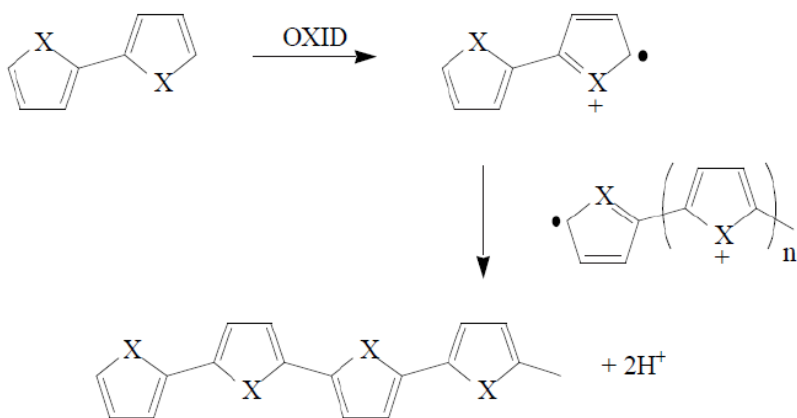
مرحله دوم: جفت شدن رادیکال - رادیکال



مرحله سوم: از دست دادن پروتون



مرحله چهارم: انتشار زنجیره



شکل ۱-۱: چگونگی تشکیل فیلم پلی پیرول

شرایط الکتروشیمیایی، جنس الکتروود، حلال، یون همراه و غلظت مونومر بر روی سنتز پلیمر اثر می گذارد. برای مثال اگر پتانسیل اعمالی خیلی پایین باشد، سرعت پلیمریزاسیون خیلی پایین می آید و در این صورت فیلم تشکیل نمی شود. اگر حلال خاصیت نوکلئوفیلی داشته باشد یا دارای اکسیژن حل شده باشد، در این صورت حد واسط های رادیکالی آزاد وارد واکنش می شوند. اگر جنس الکتروود به شدت قطبی باشد، در پتانسیلی که برای پلیمریزاسیون نیاز است تشکیل فیلم خوب انجام نمی شود. شرایط هیدروپنایمیکی سیستم الکتروشیمیایی و همچنین دما هم عوامل مهمی می باشند که سرعت انتقال واکنش دهنده ها و محصولات را از منطقه واکنش الکتروشیمیایی کنترل می کنند. این دو عامل بر روی راندمان پلیمریزاسیون اثر می گذارند و راندمان را تعیین می کنند. دما، مقدار واکنش های جانبی ناخواسته که اتفاق می افتند را تعیین می کند [۲۰-۲۱].

#### ۱-۲-۷-۲- شرایط سنتز الکتروشیمیایی

##### ۱-۲-۷-۱- پتانسیل انتخابی

سنتز الکتروشیمیایی پلی پیرول می تواند از طریق روش های سنتز در پتانسیل ثابت، سنتز در جریان ثابت و روش ولتامتری چرخه ای صورت پذیرد که در این روش ها پتانسیل اعمالی نقش مهمی ایفا می کند. پتانسیل انتخابی بر سرعت اکسیداسیون و در نهایت پلیمریزاسیون اثر می گذارد. اگر سرعت پلیمریزاسیون خیلی پایین باشد، اکسیداسیون مونومر پیرول بدون تشکیل فیلم انجام می شود. با این وجود، مقدار پتانسیل اعمالی به وسیله فرآیندی که منتج به اکسیداسیون بیش از حد<sup>۱</sup> پلیمر می گردد؛ محدود می شود. نتیجه آن تولید پلیمری متخلخل، با هدایت کمتر و خواص مکانیکی نا مرغوب می باشد [۲۰].

##### ۱-۲-۷-۲- جنس الکتروود

ماهیت الکتروود، میزان جذب مونومر، الیگومر و پلیمر را در خلال پلیمریزاسیون تعیین می کند. جنس الکتروود به ویژه در مراحل اولیه رشد فیلم بسیار حائز اهمیت است. جنس الکتروود تعیین می کند که مونومر پیرول با چه سهولتی اکسید می شود. ترسیب پلیمر به انرژی سطح الکتروود بستگی دارد و همچنین خاصیت آبدوستی / آبگریزی پلیمر تشکیل شده را نیز کنترل می کند. مواد الکتروودی که

<sup>1</sup> overoxidation

حاوی گروه های اکسیدی هستند با پلیمر پیوند کووالانسی برقرار می کنند و یک فیلم بسیار چسبنده تشکیل می دهند. ترسیب فیلم بر روی موادی که با اعمال پتانسیل مثبت بر روی آن ها لایه های اکسید فلزی غیر هادی تشکیل می شود؛ دشوار است. این الکترودها شامل استیل، تانتال و آلومینیوم می باشند. هرچند، سرعت تشکیل لایه اکسیدی نیز بسیار مهم است، زیرا نشان داده شده که استیل یک ماده ایده آل برای ترسیب برخی از پلیمرهاست. سرعت تشکیل اکسید، به محلول و شرایط الکتروشیمیایی بستگی دارد. اگر پلیمر بتواند قبل از شروع تشکیل اکسید فلزی ترسیب شود، فیلم های پایدار و با کیفیت عالی بوجود می آید. نشان داده شده است که استفاده از دوپنت های ویژه به منظور تسریع در ترسیب پلیمر یا کم اثر سازی فلزهای فعال می تواند در دستور کار قرار گیرد. چسبندگی پلیمر به سطح الکتروود نیز از دیگر نکات مورد توجه می باشد [۲۰].

در مورد فلز های غیر فعال در طی فرآیند الکتروپلیمریزاسیون، یک سیستم اکسایشی - کاهش در سطح مشترک فلز/ پلیمر ایجاد می شود؛ پلیمر کاهش پیدا می کند و فلز در همان حالت غیر فعالش باقی می ماند. در طی این فرآیند خیلی مهم است که یک برهمکنش قوی بین فلز و پلیمر برقرار باشد بنابراین سنتز پلیمر های هادی در محیط آبی بر روی فلز های اکسید شونده آسان نمی باشد.

در واقع، فاصله زیاد بین پتانسیل اکسیداسیون مونومر و پتانسیل اکسیداسیون آهن، منجر به انحلال فلز قبل از تشکیل شدن پلیمر بر روی سطح می شود [۲۲-۲۳]. بنابراین انتخاب مناسب شرایط الکترولیز از قبیل استفاده از الکتروود محافظت شده در برابر خوردگی یا الکترولیت پشتیبان مانند نمک های اگزالات، سنتز پلیمر های هادی را بر روی فلز های اکسید شونده، بهبود می بخشد [۲۴-۲۵].

دوپنت های ویژه به سرعت تشکیل فیلم یا به عبارت دیگر به کم اثر سازی فلزهای فعال می توانند کمک کنند. برای مثال، الکترولیت های اسید اگزالیک برای تسهیل تشکیل فیلم پلی پیروول بر روی آلومینیوم به کار رفته اند. چسبندگی پلیمر به سطح الکتروود نیز مورد توجه است. برای مثال، تشکیل فیلم بر روی تانتال، سخت است ولی تشکیل فیلم بر روی سطوح پذیرنده (ذره سیلیکا) آسان می باشد. نتیجه جالب بدست آمده در سال ۱۹۹۵ نشان داد که جنس الکتروود مورد استفاده، ویژگی های سطح فیلم به ویژه ضخامت فیلم را تعیین می کند. تحقیقات نشان داده است که یون همراه فعال در سطح، قادر است خواص آبدوستی و آبگریزی پلیمر را تحت تأثیر قرار دهد که این هم به جنس