

# تأثیر شرایط الکتروپلیمر شدن بر رفتار الکتروشیمیایی و شکل شناسی فیلم پلی پیروول

## Influence of Electropolymerization Conditions on the Electrochemical Behaviour and Morphology of Polypyrrole Film

عباسعلی رستمی، حسین عیسی زاده، حسین نیکوفرد

دانشگاه مازندران، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی

دریافت: ۷۵/۱۱/۶۵، پذیرش: ۷۶/۳/۱۸

### چکیده

اکسایش الکتروشیمیایی پیروول در محلول الکترولیت مناسب منجر به تشکیل فیلم پلی پیروول در سطح الکتروود آند می شود. سرعت تشکیل پلیمر و خواص آن مانند فعالیت الکتروشیمیایی و شکل شناسی فیلم به شرایط الکتروپلیمر شدن از جمله روش تهیه، نوع الکتروود کار، نوع و غلظت الکترولیت حامل بستگی دارد.

در این مقاله، تاثیر روشهای الکتروشیمیایی تهیه پلی پیروول در فاز آبی با سه فن پتانسیل پایی، گالوانو پایی و ولتامتری چرخه ای بر رفتار الکتروشیمیایی و شکل شناسی فیلم حاصل در دمای معمولی بررسی و مقایسه شده است. سینتیک رشد پلیمر و ولتاموگرام چرخه ای آن روی الکترودهای کار مختلف نظیر طلا، پلاتین، کربن شیشه ای، گرافیت و فولاد ضد زنگ مقایسه شده است. از آنجا که واکنش اکسایش - کاهش پلیمر به ورود و خروج آیونهای دوپه شده در شبکه پلیمری بستگی دارد، بنابراین اثر نوع و غلظت الکترولیت حامل بر رشد فیلم پلیمری تشکیل شده در سطح الکتروود از روی نتایج منحنیهای ولتاموگرام و کرونو آمپروگرام نیز بررسی شده است. مطالعه تصاویر میکروسکوپ الکترونی بدست آمده از فیلم پلی پیروول، نشان می دهد که ذرات پلی پیروول کروی بوده و اندازه و یکساختی آنها بستگی به شرایط الکتروپلیمر شدن دارد.

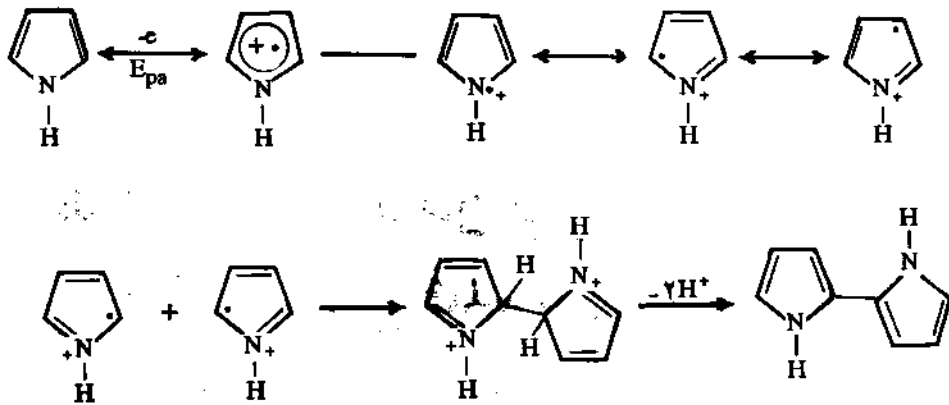
واژه های کلیدی: الکتروپلیمر شدن، پلی پیروول، رفتار الکتروشیمیایی، شکل شناسی، ولتامتری چرخه ای

**Key Words:** *electropolymerization, polypyrrole, electrochemical behaviour, morphology, cyclic voltammetry*

### مقدمه

پلیمرهایی که فعالیت الکتروشیمیایی دارند از جمله موضوعات مورد علاقه و رو به رشد در پژوهشهای دانشگاهی و صنعتی اند. این مواد شامل پلیمرهای با سیستم π مزدوج اند که ساختار الکترونی آنها بطور مشخص با فرایندهای شیمیایی و الکتروشیمیایی اصلاح می شود و عموماً تحت عنوان فرایندهای دوپه شدن مطرح می گردند [۱].

پلیمرهای رسانا با دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی در محیطهای آبی و غیر آبی تهیه می شوند. به کمک روشهای الکترو- شیمیایی سنتز و دوپه کردن پلیمرها بطور همزمان انجام می شود [۲]. در واکنش الکتروپلیمر شدن پیروول، مونومرها به علت غنی بودن بار الکترونیکی حلقه خود در اثر اعمال پتانسیل الکتریکی مناسب به سطح الکتروود مثبت نزدیک می شوند و یک الکترون از هر مولکول خارج



طرح ۱

فیلم حاصل و شکل‌شناسی آن به کمک تصاویر میکروسکوپ الکترون پوششی مطالعه شده است.

### تجربی

در این بخش مشخصات مواد مصرفی، دستگاهها و روشهای مورد استفاده ارائه می‌شود.

### مواد

تمام مواد مصرفی به همان شکلی که تهیه شده بودند و بدون خالص‌سازی بیشتر مورد استفاده قرار گرفتند، به استثنای پیرول که قبل از مصرف با روش تقطیر در دمای  $128^{\circ}\text{C}$  خالص‌سازی شد. این مواد شامل پیرول از شرکت فلوکا، نمکهای سدیم و پتاسیم (شامل نیترات، فلئورید، کلرید، برمید، یدید، سولفات، فسفات) از شرکت مرک بودند.

### دستگاهها

برای مطالعات الکتروشیمیایی از دستگاه پتانسیل پای - گالوانوای نوع ۲-۳ PJT و مولد علامتهای مثنی و مستطیلی نوع ۴ GSTP ساخت شرکت تاکوسل استفاده شده است. پیل الکتروشیمیایی شامل یک سیستم سه الکترودی با الکترودهای کار مختلف (طلا، پلاتین و کربن شیشه‌ای)، الکترود مرجع  $3\text{M Ag/AgCl/KCl}$  همگی از شرکت مترام و الکترود کمکی شامل سیم نازک پلاتین بود.

الکترودهای فولاد ضدزنگ و گرافیت در آزمایشگاه ساخته شدند و مورد استفاده قرار گرفتند. از دستگاه میکروسکوپ الکترون پوششی ژول مدل LSM 50A جهت تهیه تصاویر میکروسکوپی استفاده شده است.

شده، یک کاتیون رادیکال فعال ایجاد می‌شود. در این کاتیون رادیکال بار کاملاً در سطح حلقه نامستقر می‌شود، ولی چگالی بار مثبت در موقعیت  $\alpha$  بیشتر از مکانهای دیگر است. به همین دلیل با نزدیک شدن یک مولکول دیگر پیرول به آند، دیمری طبق طرح ۱ تشکیل می‌شود.

دیمر دوباره یک الکترون به آند می‌دهد و به کاتیون رادیکال تبدیل می‌شود و پلیمر شدن ادامه می‌یابد. با خارج شدن الکترونها از الیگومرهای پیرول در پتانسیلی کمتر از پتانسیل اکسایش مونومر، پلیمر بار مثبت پیدا کرده و یونهای منفی دوپه کننده را از محلول جذب می‌کند. بدین ترتیب، لایه نازکی از پلیمر دوپه شده روی الکترود مثبت جمع می‌شود که در مرحله بعد می‌توان آن را جدا کرد [۴، ۲].

روشهای الکتروشیمیایی تهیه پلیمرهای رسانا در مقایسه با سایر روشهای شیمیایی دارای چند مزیت برجسته‌اند، از جمله مشخص بودن استوکیومتری واکنش و به دنبال آن امکان کنترل ضخامت پلیمر بوسیله بار الکتریکی عبوری، عدم نیاز به کاتالیزور، شاخه‌زایی مستقیم پلیمر دوپه شده در سطح الکترود و امکان انجام همزمان بررسی مقدماتی فرایند رشد پلیمر بوسیله فنون الکتروشیمیایی یا طیف‌نمایی [۵].

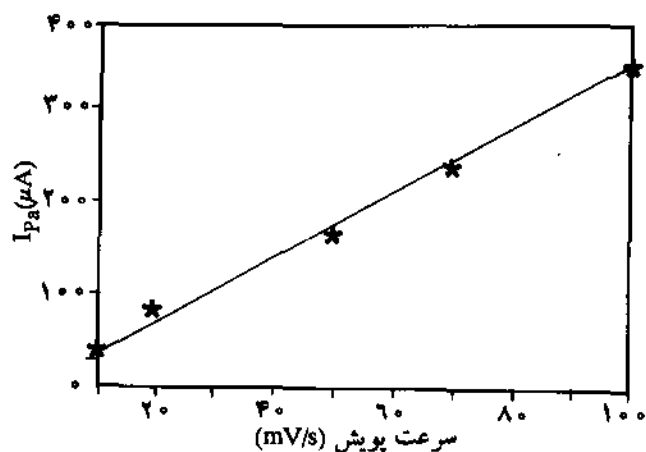
دامنه کاربرد پلیمرهای رسانا شامل استفاده در ساختار باتریهای قابل پر شدن، دستگاههای نمایش الکترونوری، حسگر، شناساگر، الکتروکاتالیز کردن، غشای زیست پزشکی (Biomedical Membrane)، قطعات الکترونیکی و غیره است [۶، ۷]. از این رو، تلاش برای تهیه فیلمی با خواص مکانیکی، رسانایی و فعالیت الکتروشیمیایی مطلوب ضروری به نظر می‌رسد. در این میان، شرایط الکتروپلیمر شدن برای تهیه فیلم پلیمری، تاثیر عمده‌ای بر ساختار و خواص این مواد دارد. در این پژوهش، اثر روشهای مختلف الکتروشیمیایی همراه با نوع و غلظت آنیونهای دوپه کننده و همچنین اثر انواع الکترودهای کار برای تهیه فیلمی از پلی‌پیرول با خواص مورد نظر با بررسی رفتار الکتروشیمیایی

یک گاز شوی در سر راه گاز نیتروژن به محلول استفاده شده است. فیلمهای پلی پیرول با سیستم سه الکترودی بوسیله فنون پتانسیل پایی، گالوانوپایی (ثابت بودن جریان عبوری از الکتروکدکار در حین آزمایش) و ولتامتری چرخه‌ای (پوشش پتانسیل) تهیه شده‌اند. فیلمهای حاصل در سطح الکتروود کار، سه بار با آب مقطر بدون یون شستشو شده و ولتاموگرام آنها در محلول الکتروولیت فاقد مونومر بررسی شده است. به منظور تهیه تصاویر میکروسکوپ الکترونی، فیلمهای پلی پیرول در اتمسفر گاز نیتروژن نگهداری شده است.

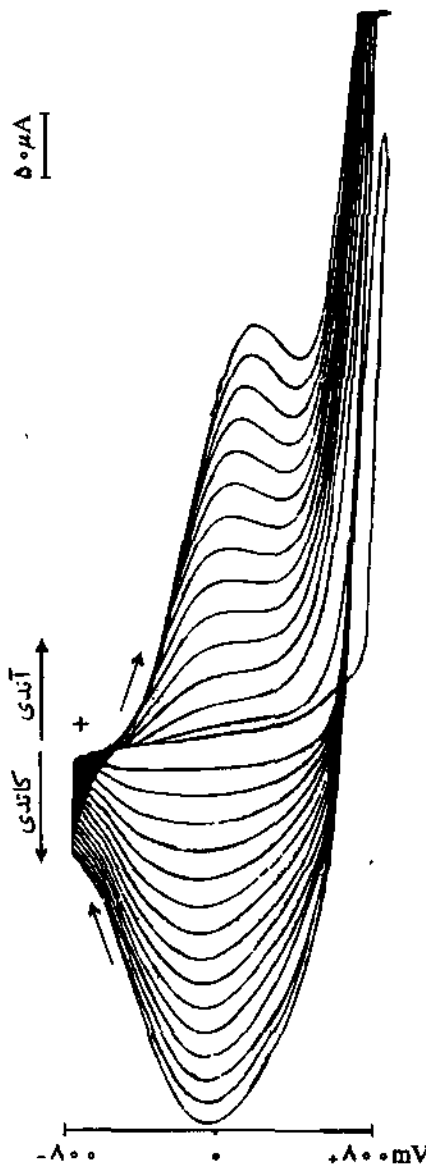
### نتایج و بحث

ولتامتری چرخه‌ای مهمترین فن در شناخت و تحقیق درباره مکانیسم رشد پلیمرهای رساناست. شکل ۱ ولتاموگرامهای چرخه‌ای در حین الکتروپلیمرشدن محلولی شامل پیرول با غلظت  $0.06 M$  و نیترات پتاسیم  $0.8 M$  بر روی الکتروود طلا با سرعت پوشش  $100 \text{ mV/s}$  در  $15$  چرخه متوالی را نشان می‌دهد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود، در اولین چرخه پتانسیل، مونومر پیرول بصورت غیر برگشت پذیر اکسید می‌شود و با تشکیل کاتیون رادیکالهای واسطه و الیگومرهای پلی پیرول، مواضع فعال هسته‌زایی را برای رشد زنجیرهای پلی پیرول فراهم می‌سازد. در چرخه دوم و بالاتر همگام با رشد پلیمر، ارتفاع پیکهای جریان آندی و کاتدی پلی پیرول افزایش می‌یابند و پتانسیل اکسایش و کاهش پلیمر بترتیب به طرف مقادیر مثبت و منفی جابجا می‌شوند. این جابجایی به علت افزایش ضخامت پلیمر و افزایش مقاومت الکتریکی الکتروود پوشیده از پلی پیرول است [۸].

عوامل تعیین کننده در استفاده از این فن، گستره پتانسیل اعمال



شکل ۲ - منحنی تغییرات  $I_{pa}$  ولتاموگرامهای چرخه‌ای فیلم پلی پیرول تهیه شده بر سطح الکتروود طلا در محلول الکتروولیت فاقد مونومر  $(KNO_3, 0.8 M)$  بر حسب سرعت پوشش.



شکل ۱ - ولتاموگرامهای چرخه‌ای در حین الکتروپلیمرشدن محلول شامل پیرول  $(0.06 M)$  و الکتروولیت حامل  $(0.8 M KNO_3)$  در  $15$  چرخه متوالی با سرعت پوشش  $100 \text{ mV/s}$ ، روی الکتروود Au.

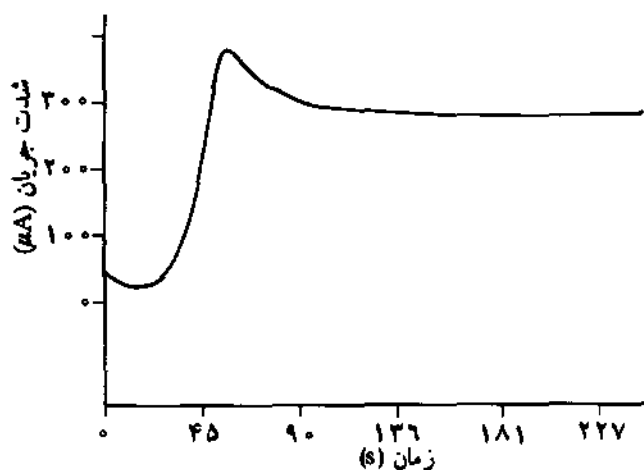
### روش

برای تهیه محلولهای الکتروولیت، نمکهای سدیم و پتاسیم (شامل نیترات، فلوئورید، کلرید، برمید، یدید، سولفات و فسفات) ابتدا یک محلول مادر با غلظت  $2.0 M$  از هر نمک تهیه شده است. قبل از شروع آزمایش برای یکنواختی محلول الکتروولیت شامل مونومر از همزن مغناطیسی بمدت ۳ دقیقه استفاده شده است. سپس، محتوای پیل الکتروشیمیایی شامل پیرول و الکتروولیت بمدت ۱۰ دقیقه بوسیله گاز نیتروژن، اکسیژن زدایی شده است. برای جلوگیری از تبخیر محلول از

بدین معنی که مکانیسم واکنش اکسایش-کاهش پلیمر زیر کنترل فرایند جذب است. به عبارت دیگر، محصولات واکنش الکتروپلیمر شدن و مواد واسطه الکتروفعلال جذب سطح الکتروود می‌شوند و فرایند نفوذ نقشی در مکانیسم رشد پلیمر ندارد [۹].

در فن پتانسیل پایی، پلیمر شدن پیروول در اثر اعمال پتانسیل ثابتی نسبت به الکتروود مرجع انجام می‌شود. خواص مکانیکی و فعالیت الکتروشیمیایی پلی پیروول حاصل به پتانسیل اعمال شده بستگی دارد [۷]. نمونه‌ای از کروئوآمپروگرام رشد پلی پیروول در محلولی شامل پیروول (۰/۰۶ M) و نیترات پتاسیم (۰/۸ M) با اعمال پتانسیل ۰/۷۵ V (نسبت به الکتروود مرجع) بر سطح الکتروود کربن شیشه‌ای در شکل ۳ نشان داده شده است.

رشد پلی پیروول به روش پتانسیل پایی بصورت فیلمی یکنواخت و همگن حتی در ضخامتهای کم بر سطح الکتروود مشاهده می‌شود. فیلمی از پلی پیروول در پتانسیل ثابت ۰/۷۵ V تهیه و ولتاموگرام چرخه‌ای آن بر حسب سرعت‌های پوشش مختلف در محلول الکتروولیتی فاقد مونومر بررسی شد (شکل ۴). نتایج نشان می‌دهد که تغییرات  $I_{pa}$  ولتاموگرامها در برابر سرعت پوشش پتانسیل برای این نوع فیلمها، که به روش پتانسیل پایی تهیه شده‌اند، بصورت خطی و با ضریب همبستگی ۹۹/۹۹ درصد است.

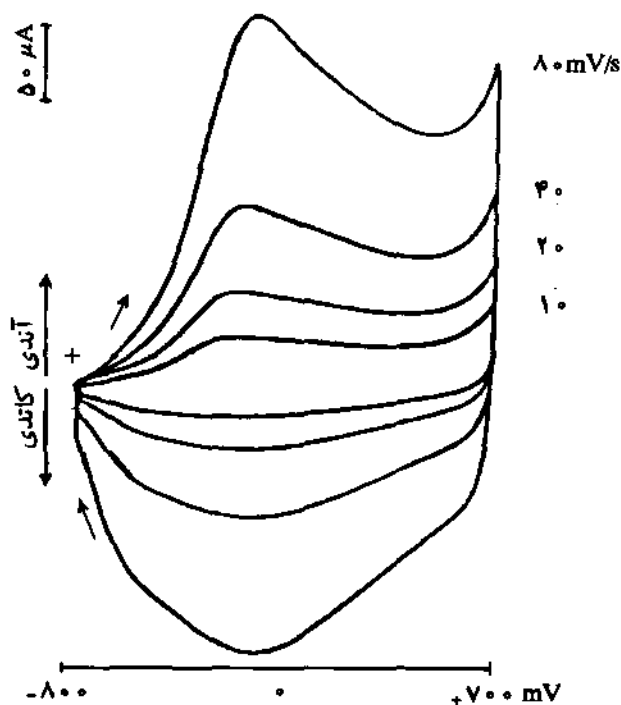


شکل ۳- کروئوآمپروگرام رشد پلی پیروول از محلولی شامل پیروول (۰/۰۶ M) و الکتروولیت حامل (۰/۸ M)  $KNO_3$  روی الکتروود کربن شیشه‌ای (در پتانسیل اعمال شده ۰/۷۵ V نسبت به الکتروود مرجع).

شده و سرعت پوشش پتانسیل است. از آنجا که اکسایش زنجیرهای پلی پیروول در پتانسیل کمتر از پتانسیل اکسایش مونومر انجام می‌گیرد، افزایش دامنه پتانسیل اکسایش ضروری نیست. زیرا، با اعمال پتانسیل اکسایش بیشتر از ۱/۲ V، فعالیت الکتروشیمیایی پلی پیروول کاهش می‌یابد و فیلم حاصل بصورت پودر و دانه دانه با چسبندگی کم بر سطح الکتروود رشد می‌کند. بدین علت در سطوح زیاد اکسایش ممکن است کاتیون رادیکالهای واسطه با مولکولهای آب یا آنیونهای الکتروولیت واکنش دهند.

سرعت پوشش پتانسیل عامل مهمی در نوع ساختار و فعالیت الکتروشیمیایی فیلمهای تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای است. پلی پیروول تهیه شده در سرعت پوشش کمتر از ۱۰۰ mV/s بصورت فیلمی همگن با چسبندگی زیاد روی الکتروود رشد می‌کند. این فیلمها دارای ولتاموگرامهایی با پیکهای جریان آندی و کاتدی متقارن با پهنای کم‌اند، ولی پلیمر تهیه شده در سرعت‌های پوشش بیشتر از ۲۰۰ mV/s، بصورت دانه دانه و پودر بر سطح الکتروود رشد می‌کنند. این فیلمها دارای ولتاموگرامهایی با پیکهای جریان پهن و حتی فاقد قله پیک‌اند، زیرا کاتیون رادیکالهای واسطه فرصت کافی برای انجام واکنش شیمیایی همراه (زوج شدن کاتیون رادیکالهای واسطه) و در نتیجه ادامه مکانیسم رشد پلیمر را نمی‌یابند.

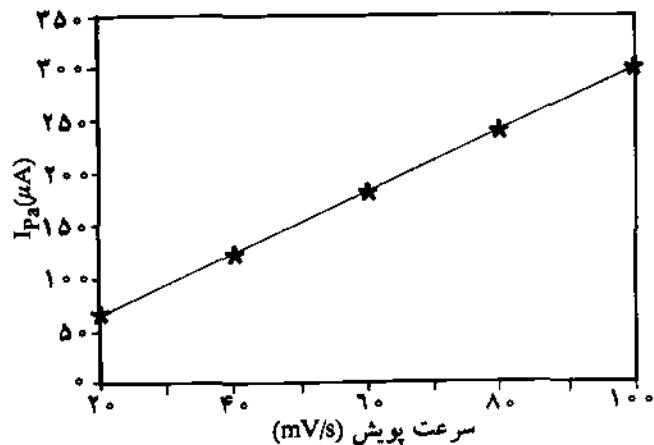
فیلم پلی پیروول به روش ولتامتری چرخه‌ای بر سطح الکتروود کار تهیه و سپس ولتاموگرام چرخه‌ای فیلم حاصل در محلول الکتروولیت فاقد مونومر در سرعت‌های پوشش مختلف بررسی شد، نتایج حاصل در شکل ۲ نشان می‌دهد که منحنی تغییرات  $I_{pa}$  ولتاموگرام چرخه‌ای بر حسب سرعت پوشش، (با ضریب همبستگی ۹۹/۱۰ درصد) خطی است.



شکل ۴- ولتاموگرامهای چرخه‌ای الکتروود طلای پوشیده شده با فیلم پلی پیروول (در پتانسیل اعمال شده ۰/۷۵ V نسبت به الکتروود مرجع) در الکتروولیت (۰/۸ M)  $KNO_3$  فاقد مونومر با سرعت‌های پوشش مختلف.

پلی پیرویل با ضخامت مشابه با فیلمهای تهیه شده به روشهای CV و پتانسیل پایی، در چگالی جریان ثابت ( $0/75 \text{ mA/cm}^2$ ) تهیه شد و ولتاموگرام فیلم حاصل در محلول الکترولیت فاقد مونومر بررسی شد. نتایج نشان می‌دهد که مطابق شکل ۵ منحنی تغییرات  $I_{pa}$  ولتاموگرامهای چرخه‌ای این نوع فیلمها بر حسب سرعت پوش پتانسیل، خطی و با ضریب همبستگی  $99/95$  درصد است (همان‌طور که در بخشهای بعدی به آن اشاره خواهد شد، کنترل ضخامت فیلم پلی پیرویل با مقدار بار الکتریکی عبوری در فرایند الکتروپلیمرشدن عملی است). بنابراین، مکانیسم واکنش الکتروپلیمرشدن پلی پیرویل به روش گالوانوپایی نیز زیر کنترل فرایند جذب است.

شکل شناسی فیلم پلی پیرویل از روی تصاویر SEM آنها نشان دهنده این واقعیت است که ذرات پلی پیرویل بصورت کروی رشد می‌کند و اندازه و یکنواختی ذرات بستگی به نوع فن و الکترولیت بکار رفته دارد [۱۰]. تصاویر SEM فیلمهای تهیه شده با فنون مختلف الکتروشیمیایی در محلولی شامل پیرویل ( $0/06 \text{ M}$ ) و الکترولیت پتاسیم نیترات ( $0/8 \text{ M}$ ) در شکلهای ۶، ۷ و ۸ نشان داده شده است. در فیلم تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای (پتانسیل  $0/8$  - تا  $0/87$  V با سرعت پوش  $0/1 \text{ V/s}$  پس از  $20$  چرخه متوالی) ذرات پلی پیرویل با قطر بزرگتر ولی پراکنده دیده می‌شوند، بطوری که فیلم حاصل شکننده و از چسبندگی کمتری بر سطح الکتروود برخوردار است (شکل ۶). بیشترین یکنواختی ذرات پلیمر در فیلم تهیه شده با فن پتانسیل پایی (در پتانسیل  $0/75 \text{ V}$  نسبت به الکتروود مرجع) مشاهده



شکل ۵- منحنی تغییرات  $I_{pa}$  ولتاموگرامهای چرخه‌ای فیلم پلی پیرویل رسوب کرده بر سطح الکتروود طلا (در چگالی جریان  $0/75 \text{ mA/cm}^2$ ) بر حسب سرعت پوش در الکترولیت ( $0/8 \text{ M}$   $\text{KNO}_3$ ) فاقد مونومر.

این موضوع نشان دهنده جذب کامل مواد واسطه و محصولات الکتروفعال بر سطح الکتروود کار و رفتار الکتروشیمیایی خوب در فیلمهای تهیه شده به روش پتانسیل پایی است.

در فن گالوانوپایی، پلیمرشدن پیرویل در چگالی جریان ثابت مطالعه شد. هر چند پلی پیرویل تهیه شده با این روش سطح الکتروود را بطور یکنواخت نمی‌پوشانید، ولی در چگالی جریان  $0/75 \text{ mA/cm}^2$  فیلمی همگن با فعالیت الکتروشیمیایی مناسب از محلولی شامل پیرویل ( $0/06 \text{ M}$ ) و نیترات پتاسیم ( $0/8 \text{ M}$ ) تهیه شد. فیلمی از



شکل ۶- تصویر SEM فیلم پلی پیرویل تهیه شده به روش ولتامتری چرخه‌ای از محلولی شامل پیرویل ( $0/06 \text{ M}$ ) و الکترولیت ( $0/8 \text{ M}$   $\text{KNO}_3$ ) پس از  $20$  چرخه متوالی از پتانسیل  $0/8$  - تا  $0/87 \text{ V}$  با سرعت پوش  $0/1 \text{ V/s}$ .



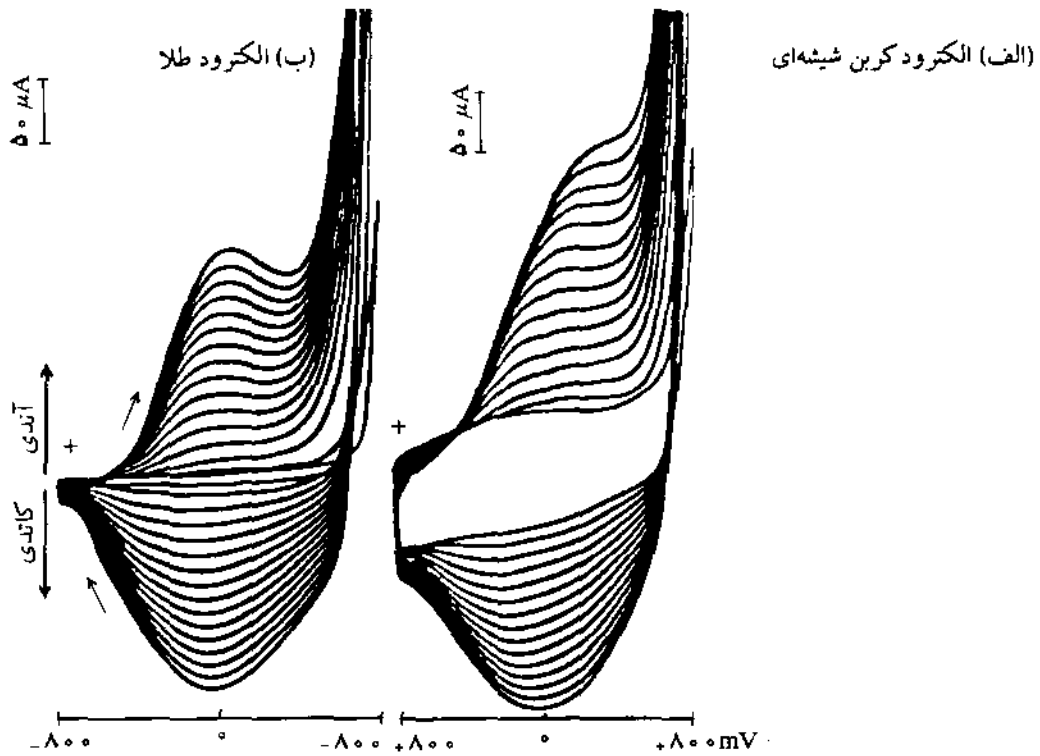
شکل ۷- تصویر SEM فیلم پلی‌پیرول تهیه شده به روش پتانسیل پایی (پتانسیل اعمال شده  $0.75\text{ V}$  نسبت به الکترود مرجع به مدت ۴ دقیقه) از محلولی شامل پیرول ( $0.06\text{ M}$ ) و الکترولیت حامل ( $0.08\text{ M KNO}_3$ ).

کار تشکیل می‌شوند، انتخاب الکترود مناسب عامل مهمی است [۱۱]. شکل ولتاموگرامهای چرخه‌ای رشد پلی‌پیرول در محلول شامل پیرول ( $0.06\text{ M}$ ) و الکترولیت حامل ( $0.08\text{ M KNO}_3$ ) در گستره پتانسیل  $0.8 - 0.87\text{ V}$  با سرعت  $0.1\text{ V/s}$  روی الکترودهای طلا، پلاتین، کربن شیشه‌ای، فولاد ضدزنگ و گرافیت متفاوت است. دلیل این

می‌شود (شکل ۷) که با فعالیت الکتروشیمیایی زیاد این نوع فیلمها نیز مطابقت دارد. ذرات پلی‌پیرول در فیلم حاصل از روش گالوانوپایی (در چگالی جریان  $0.75\text{ mA/cm}^2$ ) بصورت توده‌های متراکم ولی پراکنده رشد می‌یابند (شکل ۸). از آنجاکه فیلمهای پلی‌پیرول در فرایند آندی در سطح الکترود



شکل ۸- تصویر SEM فیلم پلی‌پیرول تهیه شده به روش گالوانوپایی (در چگالی جریان  $0.75\text{ mA/cm}^2$  به مدت ۴ دقیقه) از محلولی شامل پیرول ( $0.06\text{ M}$ ) و الکترولیت حامل ( $0.08\text{ M KNO}_3$ ).

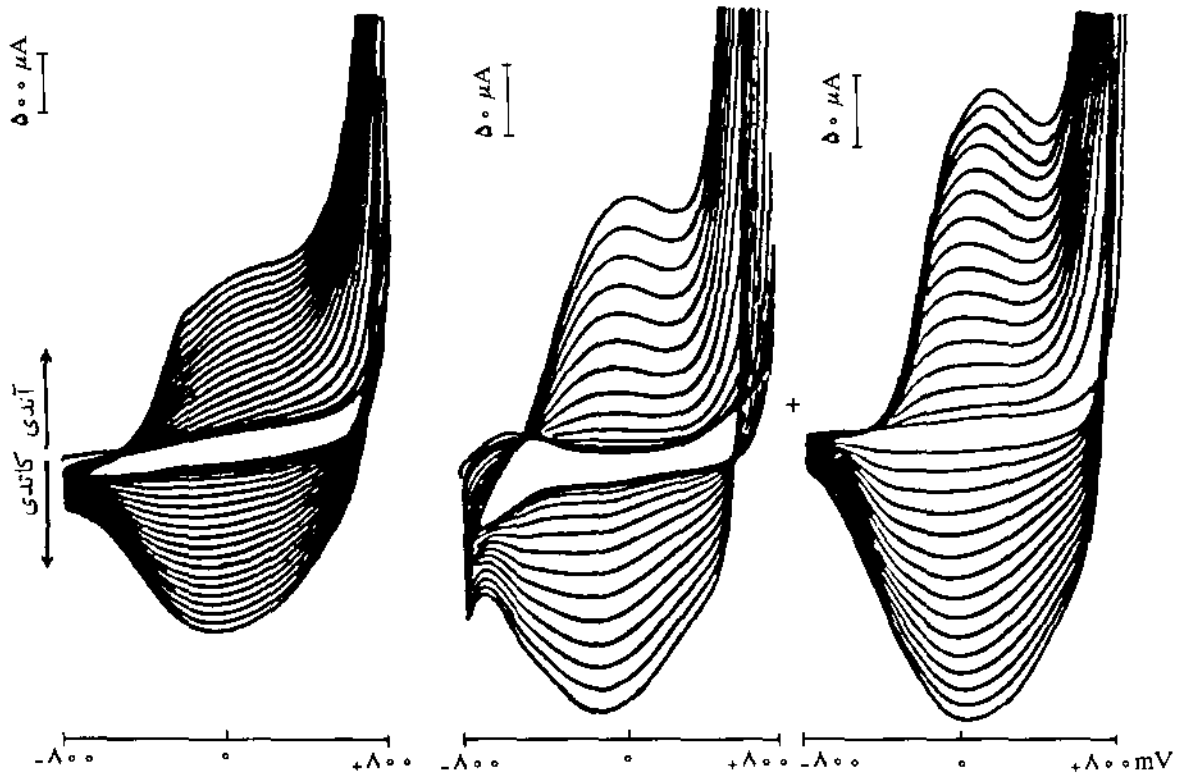


(ب) الکتروود طلا

(الف) الکتروود کربن شیشه‌ای

(د) الکتروود فولاد ضد زنگ

(ج) الکتروود پلاتین



(ه) الکتروود گرافیت

شکل ۹- ولتاموگرامهای چرخه‌ای در حین الکتروپلیمرشدن محلول پیرول (۰/۰۶ M) و الکترولیت حامل (KNO<sub>3</sub>, ۰/۸ M) در سطح الکترودهای کار مسطح (با سرعت پوشش ۱۰۰ mV/s): (الف) الکتروود کربن شیشه‌ای، (ب) الکتروود طلا، (ج) الکتروود پلاتین، (د) الکتروود فولاد ضد زنگ و (ه) الکتروود گرافیت.

رشد پلی‌پیرول از محلولی شامل پیرول (0/06 M) و الکترولیت پتاسیم نیترات در غلظتهای مختلف نشان می‌دهد که اولاً وجود مقدار معینی از الکترولیت برای از بین بردن مقاومت الکتریکی محلول و تشکیل فیلم پلی‌پیرول ضروری است (بیش از 0/1 M) و ثانیاً در غلظتهای بالاتر از مقدار یادشده سرعت رشد پلیمر افزایش می‌یابد، ولی این ارتباط خطی نیست و در غلظتهای بیشتر از 0/8 M تغییر محسوسی در سرعت رشد پلیمر مشاهده نمی‌شود (شکل ۱۰).

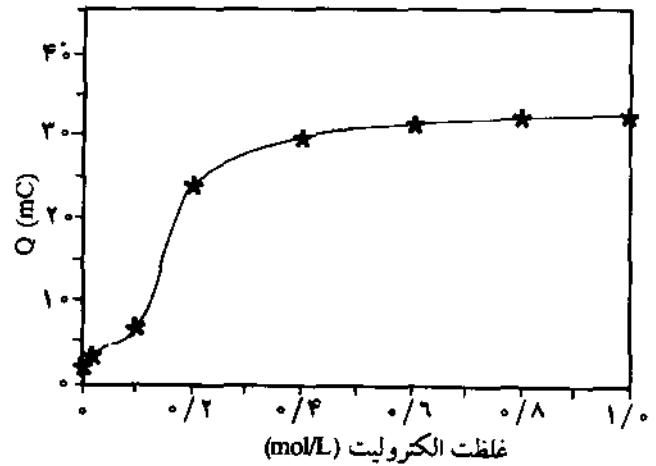
ولتاموگرام رشد پلی‌پیرول در مجاورت الکترولیتهای مختلف در شکل ۱۱ نشان داده شده است. هر چند برای هر نوع الکترولیت بکار رفته مقادیر  $IP_a$  بطور خطی با سرعت پوشش پتانسیل تغییر می‌کند، ولی اختلاف موجود به صورت تغییر در شیب  $IP_a$  در برابر سرعت پوشش دیده می‌شود که با پهن شدن پیکهای جریان، مقدار این شیب کاهش می‌یابد.

در ولتاموگرامهای چرخه‌ای در مجاورت برخی از الکترولیتهای ممکن است پیکهای چندگانه نیز دیده شود. این پیکها احتمالاً ناشی از برهم کنشهای خاص بین سیستم  $\pi$ -مستقر در پلیمر با آنیون متعلق به جفت یون الکترولیت یا تشکیل محصولات جانبی است [۱۳].

در مقایسه‌ای که بین الکترولیتهای چند ظرفیتی در تهیه پلی‌پیرول به روش پتانسیل پایی (در پتانسیل 0/75 V نسبت به الکتروود مرجع) از محلولی شامل پیرول (0/06 M) و الکترولیت (0/8 M) به عمل آمد، مشخص شد که فرایند پلیمرشدن پیرول در مجاورت آنیونهای چند ظرفیتی به کندی صورت می‌گیرد. مثلاً مطابق نتایج جدول ۱ رشد پلی‌پیرول بر اساس مقدار بار عبوری در فرایند الکتروپلیمرشدن در مجاورت نمکهای فسفات ( $PO_4^{3-}$ ) ناچیز و قابل چشم‌پوشی است. البته، در مورد نمکهای سولفات ( $SO_4^{2-}$ ) نیز پلیمرشدن به کندی انجام می‌گیرد. در عین حال با حفظ شرایط یکسان در تهیه پلی‌پیرول، واکنش پلیمرشدن در مجاورت نمکهای نیترات ( $NO_3^-$ ) به تشکیل فیلمی یکنواخت در سطح الکتروود منجر می‌شود. بنابراین، شعاع بزرگ یون فسفات یا سولفات باعث پدما افتادن آنها در بین مولکولهای زنجیر پلیمر می‌شود و از فرایند ورود و خروج آنیونهای دوپه‌کننده به درون فیلم پلیمر جلوگیری می‌کند.

جدول ۱- میزان رشد پلی‌پیرول بر اساس مقدار بار عبوری در مجاورت آنیونهای چند ظرفیتی با غلظت یکسان.

الکترولیت (0/8 M)	Q(mC)
$Na_4PO_4$	0/8
$Na_2SO_4$	5/3
$NaNO_3$	62/8



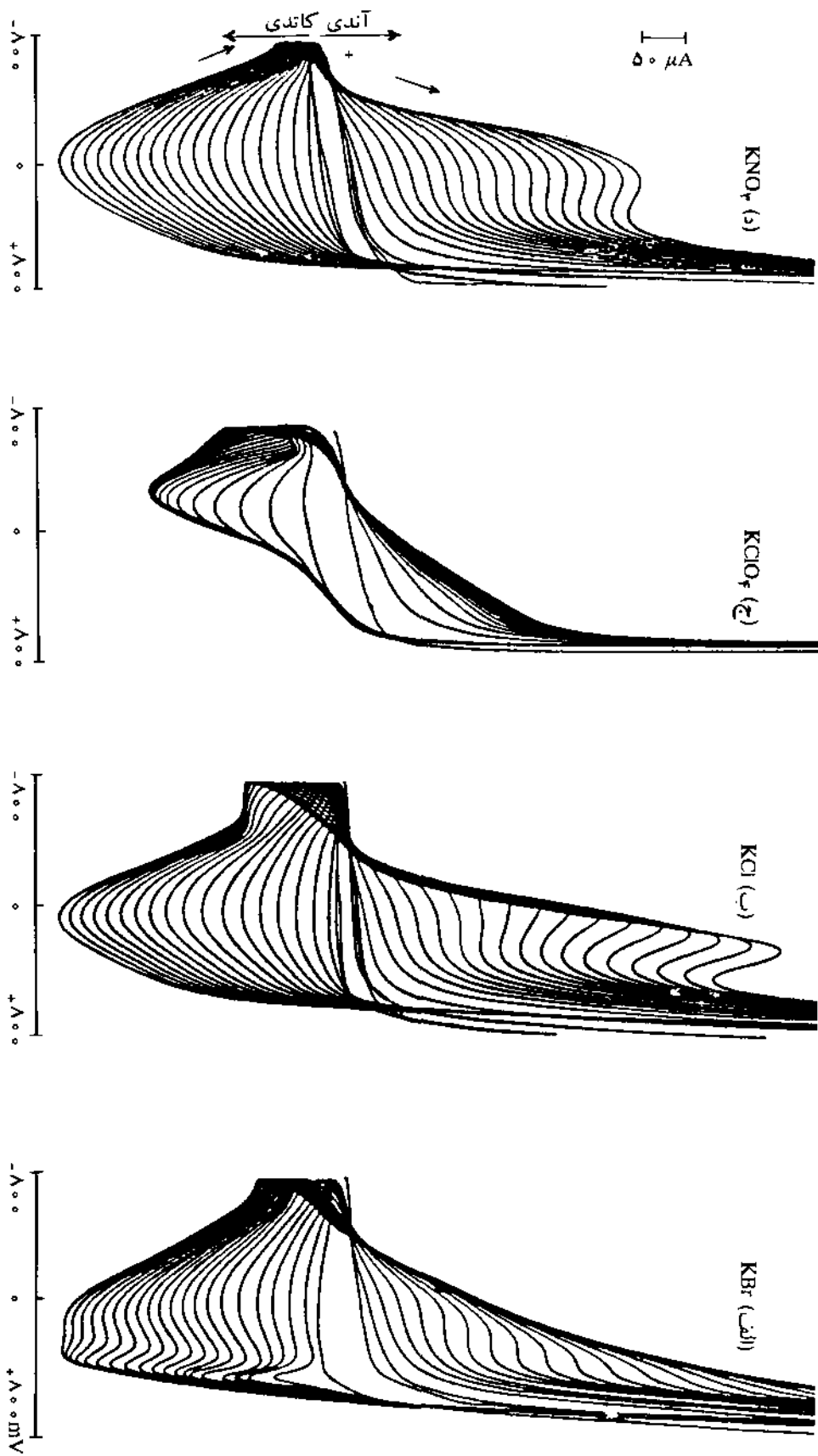
شکل ۱۰- میزان رشد پلی‌پیرول متناسب با بار الکتریکی عبوری (در پتانسیل 0/75 V) بر حسب غلظت الکترولیت حامل ( $KNO_3$ ).

اختلافها کاملاً روشن نیست، ولی ممکن است به عواملی چون مراکز فعال در سطح هر الکتروود که در سرعت واکنش انتقال الکترون بین نمونه و الکتروود تاثیر دارد، بستگی داشته باشد (شکل ۹).

با توجه به ولتاموگرامهای چرخه‌ای شکل ۹ ملاحظه می‌شود که پتانسیل اکسایش و سرعت واکنش الکتروودی مونومر و پلیمر روی هر الکتروود متفاوت است. کمترین جریان زمینه روی الکتروود طلا و بیشترین آن روی الکتروود گرافیت است. افزایش جریان روی الکتروود گرافیت، به عنوان یک الکتروود متخلخل، در اثر افزایش رسانایی خود الکتروود در محدوده پتانسیل اعمال شده است (ولتاموگرام الکترولیت فاقد مونومر جریان زمینه‌ای زیادی را روی الکتروود گرافیت نشان می‌دهد). بنابراین، استفاده از الکتروود گرافیت به عنوان الکتروود کار در الکتروپلیمرشدن پیرول مناسب نیست. کرونوآمپروگرامهای رشد پلی‌پیرول روی الکتروودهای مختلف نشان می‌دهد که سرعت رشد پلی‌پیرول روی الکتروود کربن شیشه‌ای بیشتر از سایر الکتروودهاست که احتمالاً به دلیل اجزای سازنده کربن شیشه‌ای و نیز نیروی بین مولکولی پلیمر و سطح الکتروود است. در نتیجه، الکتروود کربن شیشه‌ای در مقایسه با سایر الکتروودها می‌تواند به عنوان یکی از بهترین بسترها در تهیه پلی‌پیرول بکار رود.

فرایند الکتروپلیمرشدن پیرول به ماهیت هسته دوستی حلال و الکترولیت حامل حساس است. به همین دلیل برای تبدیل شکل کاهش یافته به شکل اکسید شده پلیمر وجود مقداری از الکترولیت ضرورت دارد، چون آنیونها در فرایند چرخه اکسایش-کاهش به داخل منافذ پلیمری وارد و از آن خارج می‌شوند [۱۲]. از آنجا که واکنش الکتروپلیمرشدن پلیمرهای رسانا دارای استوکیومتری مشخص است، میزان رشد پلیمر با بار الکتریکی عبوری در فرایند الکتروپلیمرشدن متناسب است [۳]. نتایج حاصل از ولتاموگرامها و کرونوآمپروگرامهای





شکل ۱۱- رفتار الکتروشیمیایی جریمنی تهیه پلی پیروول در محلول‌های الکترولیت‌های حامل مختلف با غلظت ۸ M / در سطح الکتروود طلا با سرعت پویش ۱۰۰ mV/s (الف) KBr، (ب) KCl، (ج) KClO<sub>4</sub> و (د) KNO<sub>3</sub>.

جدول ۲- اثر شعاع هالیدها بر مقدار بار الکتریکی عبوری در فرایند الکتروپلیمر شدن.

الکترولیت	Q(mC)	
	الکترولیت (۰/۲ M)	الکترولیت (۰/۴ M)
NaI	-	-
NaBr	۷/۶۲	۳۷/۷
NaCl	۱/۹۰	۱۰/۵
NaF	۰/۷۰	۱/۷۳

برای بررسی بیشتر اثر شعاع آنیونها از نمکهای هالوژن دار سدیم نیز استفاده شده است، زیرا تنها تفاوت محلولهای مورد آزمایش اختلاف شعاع آنیون الکترولیت است و بقیه شرایط یکسان انتخاب شده اند. بزرگی شعاع آنیون هالوژنها با اندازه گیریهای پاولینگ دارای ترتیب  $F^- > Cl^- > Br^- > I^-$  است [۱۴].

نتایج آزمایشهای کروئوکولومتری (جدول ۲) که با استفاده از محلول شامل پیروول (۰/۰۶ M) و الکترولیت (۰/۸ M) از نمکهای هالید سدیم بدست آمده است، افزایش رشد پلی پیروول را متناسب با افزایش شعاع هالیدها نشان می دهد. این طور تصور می شود که نتایج حاصل با نتایج مورد انتظار (یعنی کاهش بار الکتریکی حاصل از الکتروپلیمر شدن با افزایش شعاع آنیون دوپه کتنده) مغایرت دارد، ولی واقعیت این است که ترتیب شعاع هالیدها در حلال آبی، به دلیل حلال پوشی آنیونها، عکس رابطه پاولینگ در جامدات بلوری است [۱۵].

از آنجا که بار متمرکز روی یک یون کوچک (سخت) نسبت به بار پراکنده روی یک یون بزرگتر (نرم) به پیوند یون-دو قطبی قویتری می انجامد، در نتیجه  $F^-$  قویتر از  $Cl^-$  حلال پوش می شود و با بزرگ شدن شعاع یون حلال پوش شده، ماهیت هسته دوستی آن نیز کاهش می یابد. بنابراین، نمکهای فلئوئورید نمی توانند الکترولیت مناسبی برای الکتروپلیمر شدن پیروول باشند، چون پلیمری در مجاورت آنها تشکیل نمی شود. در این میان، نمکهای یدید نیز به دلیل اکسید شدن آنیون  $I^-$  در محدوده پتانسیل رشد پلی پیروول و تغییر رنگ محلول نمی تواند برای تهیه پلی پیروول بکار برده شود.

### نتیجه گیری

با توجه به کاربرد گسترده پلیمرهای رسانا، تحقیقات زیادی جهت اصلاح و بهبود خواص این دسته از مواد ادامه دارد. در این زمینه، بیشترین فعالیت برای دستیابی به فیلمی با خواص مکانیکی بهتر و فعالیت الکتروشیمیایی و پایداری بیشتر انجام شده است.

در بین فنون الکتروشیمیایی تهیه پلی پیروول، فن پتانسیل پای با اعمال پتانسیل ۰/۷۵ تا ۰/۸۵ V نسبت به الکتروود مرجع (نقره - کلرید نقره) برای تهیه فیلمی همگن با فعالیت الکتروشیمیایی بیشتر برتری دارد. تصویر SEM فیلم حاصل و خطی بودن (ضریب همبستگی ۹۹/۹۹ درصد) منحنی تغییرات  $I_p$  در برابر سرعت پویش پتانسیل در ولتاموگرامهای چرخه ای این فیلم، مؤید کارایی زیاد این روش است. نتایج آزمایشهای کروئوکولومتری نشان می دهد که سرعت رشد پلی پیروول روی الکتروود کربن شیشه ای بیش از الکترودهای فلزی است، علی رغم اینکه الکتروود طلا در بین الکترودهای مختلف دارای کمترین جریان زمینه است و سرعت واکنش اکسایش-کاهش پلیمر روی آن بیشتر از سایر الکترودهاست.

استفاده از گرافیت به عنوان نمونه ای از الکترودهای متخلخل برای این منظور مناسب نیست، زیرا علاوه بر بالا بودن جریان زمینه روی این نوع الکترودها جریان زیادی طی فرایند الکتروپلیمر شدن از آنها عبور می کند که در اثر نفوذ ذرات پلی پیروول به درون این الکترودهاست. بنابراین، الکتروود کربن شیشه ای به عنوان مناسبترین الکتروود برای تهیه پلی پیروول پیشنهاد می شود.

برای الکتروپلیمر شدن پیروول در فاز آبی، نمکهای نیترات و کلرید از نظر بازده فرایند رشد پلیمر و عدم برهم کنش با گونه های واسطه و محصولات واکنش برتری دارند. فرایند الکتروپلیمر شدن در مجاورت آنیونهای بزرگ شامل آنیونهای چند ظرفیتی ( $PO_4^{3-}$ ) و آنیونهایی که به مقدار زیاد حلال پوش می شوند، نظیر  $F^-$ ، بکندی و قابل چشم پوشی انجام می گیرد. هر چند مقدار معینی از الکترولیت برای انجام واکنش پلیمر شدن لازم است، ولی با افزایش غلظت الکترولیت سرعت رشد پلیمر افزایش می یابد که این ارتباط خطی نیست و در غلظتهای بیشتر از ۰/۸ M تغییری در سرعت رشد پلی پیروول مشاهده نمی شود.

### قدردانی

از آقای دکتر جهانبخش رشوف جهت بازبینی مقاله سپاسگزاریم.

### مراجع

- 1 Diaz A. F., Castillo J. I. and Logan J. A.; *J. Electroanal. Chem.*; **129**, 115, 1981.
- 2 Roncali J.; *J. Chem. Rev.*; **92**, 711, 1992.
- 3 Genies E. M., Bidan G. and Diaz A. F.; *J. Electroanal. Chem.*; **149**, 101, 1983.
- 4 Diaz A. F. and Lacroix J. C.; *New J. Chem.*; **12**, 171, 1988.

- 1991.
- 11 Tanaka K. et al.; *Synth. Met.*; **24**, 203, 1988.
- 12 Duic L., Mandic Z. and Kovacicsek F.; *J. Polym. Sci.*; **32**, 105, 1994.
- 13 D'Eramo F. and Arevalo A. H.; *J. Electroanal. Chem.*; **382**, 85, 1995.
- 14 Lagowski J. J.; *Modern Inorganic Chemistry*; Marcel Dekker, New York, Chap. 5, 1973.
- 15 Henton J.F. and Amis E.S.; *J. Chem. Rev.*; **71**, 627, 1971.
- 5 Scrosati B.; *Application of Electroactive Polymers*; Chapman & Hall, New York, USA, 1993.
- 6 Pron A. and Faulques E.; *Polym. Commun.*; **28**, Jan 1987.
- 7 Robert J., Diaz A. F. and Jouchim B.; *J. Electrochem. Soc.*; **131**, 1452, 1984.
- 8 Asvapiryanout S. et al.; *J. Electroanal. Chem.*; **177**, 229, 1984.
- 9 Gosser D. K.; *Cyclic Voltammetry*; VCH, Chap. 3, 1993.
- 10 Cai Z. and Martin C. R.; *J. Electroanal. Chem.*; **35**, 300,