

# تأثیر پایدارکننده‌ها بر فعالیت الکتروشیمیایی و شکل‌شناسی فیلم پلی‌پیرول

Influence of Stabilizers on the Electroactivity and Morphology of Polypyrrole Film

حسین عیسی‌زاده، عباسعلی رستمی، حسین نیکوفرد

دانشگاه مازندران، دانشکده علوم پایه، بخش شیمی

دریافت: ۷۵/۱۱/۲۵، پذیرش: ۷۶/۳/۱۸

## چکیده

الکتروپلیمرشدن پیرول در محلول آبی پتاسیم‌نیترات و در مجاورت پایدارکننده‌های مختلف مانند پلی‌وینیل‌الکل، پلی‌وینیل‌پیرولیدون و پلی‌اتیلن‌گلیکول با فنون متفاوت الکتروشیمیایی بررسی شد. نتایج بررسی رفتار الکتروشیمیایی پلی‌پیرول تهیه شده در مجاورت این پایدارکننده‌ها و بدون آنها به کمک ولتاژتری چرخه‌ای و کرونوآمپرومتری نشان می‌دهد که با افزایش غلظت و جرم مولکولی پایدارکننده، سرعت رشد پلی‌پیرول در سطح الکتروود کاهش می‌یابد. نتایج این مطالعه حاکی از آن است که فعالیت الکتروشیمیایی فیلم حاصل به نوع، غلظت و جرم مولکولی پایدارکننده بستگی دارد. تهیه پلی‌پیرول در مجاورت پایدارکننده موجب تشکیل فیلمی بسیار یکنواخت بر سطح الکتروود می‌شود، بطوری که مطالعه شکل‌شناسی فیلمهای پلی‌پیرول از روی تصاویر میکروسکوپ الکترونی آنها، یکنواختی ذرات پلی‌پیرول را در فیلمهای حاصل تأیید می‌کند.

واژه‌های کلیدی: پلی‌پیرول، پایدارکننده، فعالیت الکتروشیمیایی، شکل‌شناسی، ولتاژتری چرخه‌ای

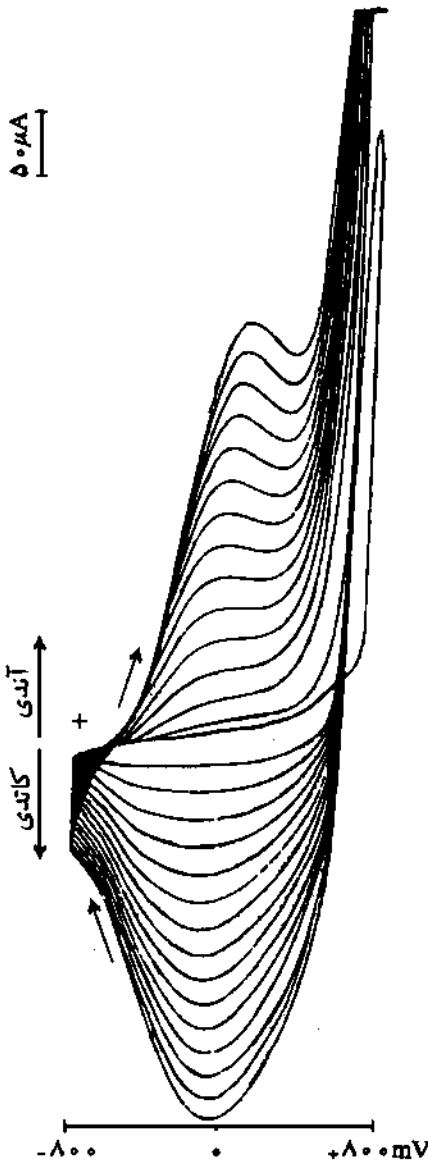
**Key Words:** polypyrrole, stabilizer, electrochemical activity, morphology, cyclic voltammetry

## مقدمه

الکتروود آند رسوب می‌کنند. زنجیرهای پلی‌پیرول تهیه شده، به دلیل افزایش طول سیستم مزدوج  $\pi$  در ادامه فرایند رشد، در پتانسیل کمتری نسبت به پتانسیل اکسایش مونومر اکسید می‌شوند. برای خنثی ماندن رشته‌های پلی‌پیرول اکسید شده مقداری از آنیونهای الکتروولیت به عنوان دوپه‌کننده در بین ذرات پلی‌پیرول جایگیری می‌کنند [۴].

با روشهای الکتروشیمیایی، ستر و دوپه کردن پلیمرهای رسانا بطور همزمان انجام می‌شود. از مهمترین عوامل موثر بر رسانایی پلیمرها، نوع دوپه‌کننده و میزان جهت‌یابی و صف‌آرایی زنجیرهای پلیمری است. بطوری که در اثر عدم تقارن یا ناهمسانگردی، رسانندگی زنجیر از جهتی به جهت دیگر متفاوت می‌شود. با جهت‌یابی زنجیرها

پلیمرهای رسانا مانند پلی‌پیرول را می‌توان به دو روش شیمیایی و الکتروشیمیایی تهیه کرد [۱]. در روش الکتروشیمیایی، مونومر پیرول در اثر اعمال پتانسیل مثبت در سطح الکتروود آند اکسید شده و کاتیون رادیکال فعال پیرول تشکیل می‌شود. محاسبات اوربیتال مولکولی نشان می‌دهد که چگالی الکترون جفت نشده در موقعیت  $\alpha$  در کاتیون رادیکال پیرول بیشتر از سایر موقعیتهاست [۲]. ماهیت هسته‌دوستی مولکولهای حلال و الکتروولیت حامل بر نیروی دافعه کاتیون رادیکالها غلبه کرده و سبب تشکیل دimer و الیگومرهای بالاتر می‌شود [۳]. از آنجا که الیگومرهای پلی‌پیرول تشکیل شده نامحلول‌اند، در سطح



شکل ۱- ولتاموگرامهای چرخه‌ای ضمن الکتروپلیمر شدن محلول شامل پیرول (۰/۰۶ M) و الکترولیت حامل (۰/۵ M)  $KNO_3$  در ۱۵ چرخه متوالی با سرعت پوشش  $100 \text{ mV/s}$  روی الکترود Au.

بدون خالص سازی بیشتر مصرف شدند، به استثنای پیرول که قبل از استفاده با روش تقطیر در دمای  $128^\circ \text{C}$  خالص سازی شد. این مواد عبارتند از: پیرول از شرکت فلوکا؛ PVP با جرم مولکولی ۲۵۰۰۰ و ۴۰۰،۰۰۰ از شرکت آلدريج؛ PVA با جرم مولکولی ۱۵۰۰۰، ۴۹۰۰۰، ۷۲۰۰۰ و ۱۰۰،۰۰۰ از شرکت فلوکا؛ PEG با جرم مولکولی ۶۰۰۰ و پتاسیم نترات از شرکت مرک.

#### دستگاهها

برای مطالعات ولتامتری چرخه‌ای از دستگاه پتانسیل پای-گالوانوپای

در حین رشد پلیمر یا بعد از تهیه آن، رسانندگی به حداکثر مقدار خود می‌رسد [۵].

فرایند الکتروپلیمر شدن پیرول در مجاورت مواد افزودنی شامل پلیمرهای خنثی و محلول در فاز آبی نظیر پلی‌وینیل الکل (PVA)، پلی‌وینیل پیرولیدون (PVP) و پلی‌اتیلن گلیکول (PEG) بطور قابل ملاحظه‌ای موجب تغییر خواص مکانیکی، فعالیت الکتروشیمیایی و ساختار پلی‌پیرول حاصل می‌شود [۶]. این مواد، که به عنوان پایدار کننده برای یکتواختی و پراکندگی ذرات محلول کلوییدی بکار می‌روند، نقش تعیین کننده‌ای در فرایند الکتروپلیمر شدن دارند [۷].

از آنجا که الیگومرهای پلی‌پیرول و همچنین کاتیون رادیکالهای واسطه قبل از رسوب کردن بر سطح الکترود کار محلول کلوییدی تشکیل می‌دهند، بنابراین مواد پایدار کننده می‌توانند موجب یکتواختی و پراکندگی ذرات محلول کلوییدی پیش‌گفته بر سطح الکترود شوند [۸].

آثار قطبی - فضایی مواد پایدار کننده در برهم کنش با کاتیون رادیکالهای واسطه و محصولات واکنش رشد پلیمر، موجب تغییراتی در فعالیت الکتروشیمیایی و شکل‌شناسی پلیمرهای حاصل می‌شود. بعضی از این مواد، به سبب داشتن گروههای عاملی با ماهیت هسته‌دوستی، می‌توانند موجب پایداری کاتیون رادیکالهای واسطه در فرایند رشد پلیمر رسانا شوند [۹].

از آنجا که دامنه کاربرد پلیمرهای رسانا گسترده است (مثلا در باتریهای پرشدنی، خازنها، وسایل نمایش الکترونوری، الکتروکاتالیز، حسگر گازی، شناساگر و سیستمهای الکترونیکی) بنابراین اصلاح و بهبود خواص مکانیکی و فعالیت الکتروشیمیایی این مواد ضروری بنظر می‌رسد [۱۰، ۱۱].

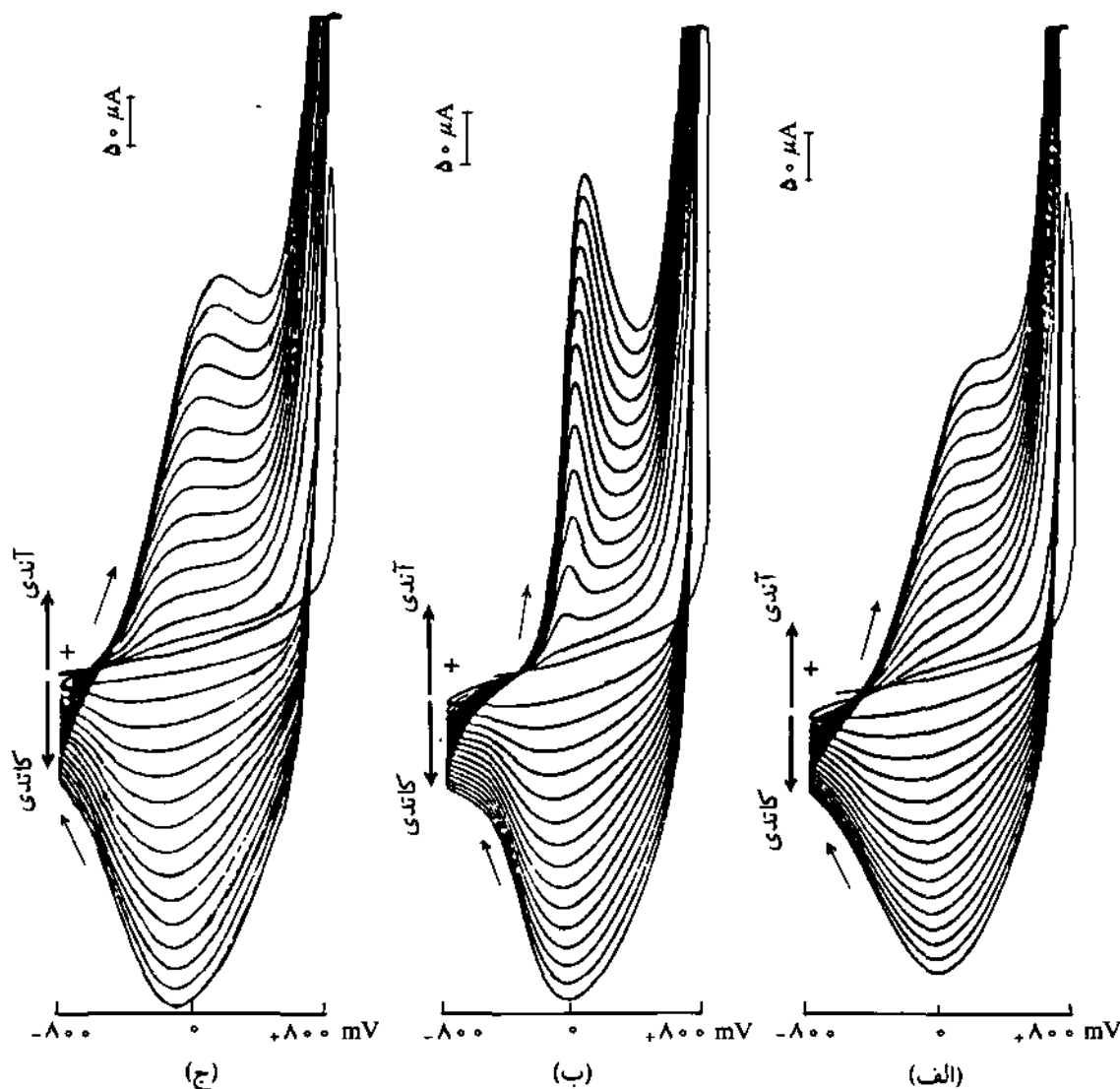
در این مقاله، فعالیت الکتروشیمیایی فیلمهای پلی‌پیرول تهیه شده در مجاورت پایدار کننده‌هایی نظیر PVA، PVP و PEG با جرم مولکولی و غلظتهای متفاوت، از طریق مطالعات الکتروشیمیایی و همچنین از نقطه نظر ساختاری و شکل‌شناسی فیلم حاصل با استفاده از تصاویر میکروسکوپ الکترون پویشی (SEM) بررسی شده است.

#### تجربیه

در این بخش مشخصات مواد مصرفی و دستگاههای مورد استفاده برای انجام آزمایشها ارائه می‌شود.

#### مواد

تمام مواد مصرفی در این پژوهش به همان شکل که تهیه شده بودند و



شکل ۲- ولتاموگرامهای چرخه‌ای رشد پلی‌پیرول در مجاورت پایدار کننده‌های مختلف (۶/۰ g/L) با حفظ شرایط شکل ۱: (الف) PVP با جرم مولکولی ۴۰,۰۰۰، (ب) PEG با جرم مولکولی ۶۰۰۰ و (ج) PVA با جرم مولکولی ۴۹۰۰۰.

تقطیر شده محلولهای رقیق‌تر از آن تهیه شدند. محلول الکترولیت نیز از طریق رقیق کردن محلول  $\text{KNO}_3$ ، ۱M تهیه شد. قبل از انجام آزمایش، برای یکنواختی محلول الکترولیت شامل مونومر و پایدارکننده از همزن مغناطیسی به مدت سه دقیقه استفاده شد. سپس، محتوای پیل الکتروشیمیایی شامل پیرویل (۰/۰۶ M)، پتاسیم نترات (۰/۵ M) و مقادیر مختلف از پایدار کننده، به مدت ۱۰ دقیقه بوسیله گاز نیتروژن اکسیژن زدایی شد. برای جلوگیری از تبخیر محلول از یک گاز شوی در سر راه گاز نیتروژن به محلول استفاده شد. فیلمهای پلی‌پیرویل با فنون پتانسیل پایی و ولتامتری چرخه‌ای در مجاورت مواد پایدار کننده و بدون آنها تهیه شدند.

نوع ۲-۳۵ PJT و مولد علامتهای مثلثی و مستطیلی نوع ۴ GSTP ساخت شرکت تاکوسل استفاده شده است. پیل الکتروشیمیایی شامل یک سیستم سه الکترودی با الکترودهای کار (طلا، پلاتین و کربن شیشه‌ای) و الکترود مرجع  $[\text{Ag}/\text{AgCl}, \text{KCl}(3 \text{ M})]$  همگی از شرکت مترام و الکترود کمکی شامل سیم نازک پلاتین بود. از دستگاه میکروسکوپ الکترون پویشی ژول مدل LSM ۵۰ A برای تهیه تصویرهای میکروسکوپی استفاده شد.

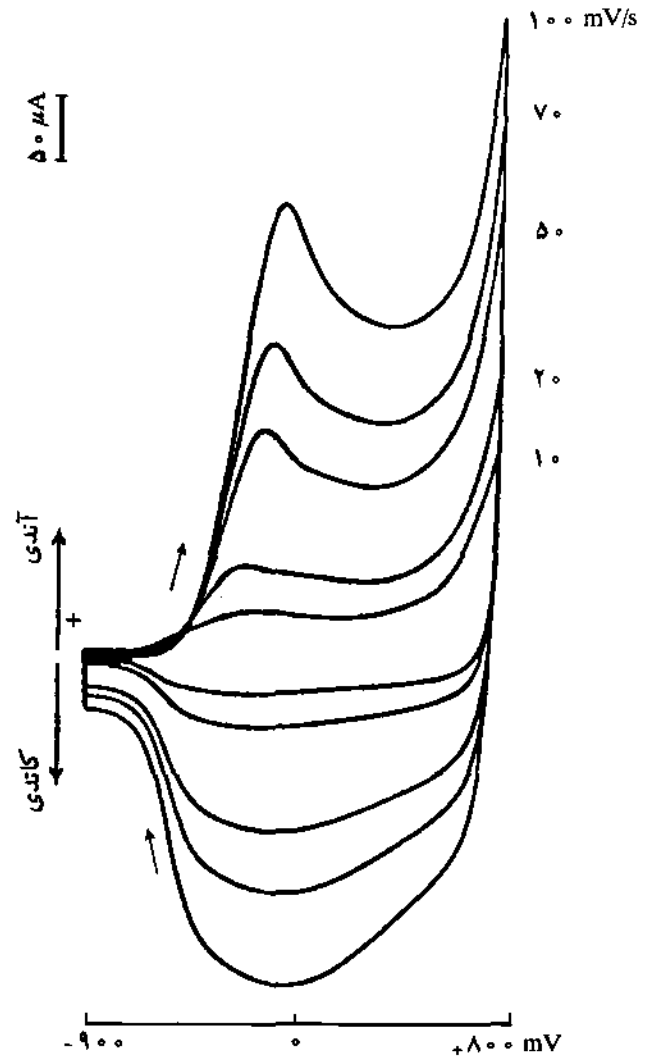
روش

برای تهیه محلول پایدار کننده، ابتدا محلول مادر با غلظت ۱۲/۰ g/L در دمای  $70-80^\circ \text{C}$  تهیه شد و سپس با آب یون‌زدوده دو بار

اکسایش الیگومرهای اولیه پلی‌پیرول در پتانسیل  $200\text{ mV}$  - شروع به رشد می‌کند که با افزایش پوشش‌های متوالی، ارتفاع آن افزایش می‌یابد. همگام با رشد پلی‌پیرول، جریان پیکهای آنودی و کاتدی پلیمر افزایش می‌یابد، ولی پتانسیلهای پیک اکسایش و کاهش پلی‌پیرول بترتیب به طرف مقادیر مثبت و منفی جابجا می‌شوند. این جابجایی به علت افزایش ضخامت پلیمر و افزایش مقاومت الکتریکی الکتروود پوشیده از پلی‌پیرول است [۱۲، ۱۳].

شکل ۲ و لتاموگرامهای چرخه‌ای رشد فیلم پلی‌پیرول را با حفظ شرایط تهیه و لتاموگرام شکل ۱، ولی در مجاورت پایدار کننده‌های PVA، PVP و PEG با غلظت  $6/0\text{ g/L}$  نشان می‌دهد. مطابق این شکل و لتاموگرام تهیه پلی‌پیرول در مجاورت مواد پایدار کننده تغییرات زیادی نسبت به و لتاموگرام تهیه پلی‌پیرول بدون وجود آنها نشان می‌دهد، بطوری که شکل و لتاموگرام و ارتفاع جریان پیکهای آنودی و کاتدی پلی‌پیرول و همچنین پهنای و کشیدگی آنها به نوع پایدار کننده بستگی دارد. و لتاموگرام رشد پلی‌پیرول در مجاورت PVA و PVP موجب کاهش جریان پیکهای آنودی و کاتدی پلیمر و افزایش پهنای و کشیدگی آنها می‌شود، ولی و لتاموگرام چرخه‌ای رشد پلی‌پیرول در مجاورت PEG، افزایش جریان پیکهای آنودی و کاتدی پلیمر را همراه با کاهش پهنای و کشیدگی آنها نشان می‌دهد. در و لتاموگرامهای چرخه‌ای تهیه پلی‌پیرول در مجاورت هر یک از پایدارکننده‌ها (شکل ۲)، جابجایی پتانسیل پیک آنودی و کاتدی پلی‌پیرول بترتیب به طرف مقادیر مثبت و منفی مشاهده می‌شود.

پس از تهیه پلی‌پیرول در مجاورت مواد پایدار کننده، و لتاموگرام چرخه‌ای فیلمهای حاصل، در محلول الکترولیت فاقد

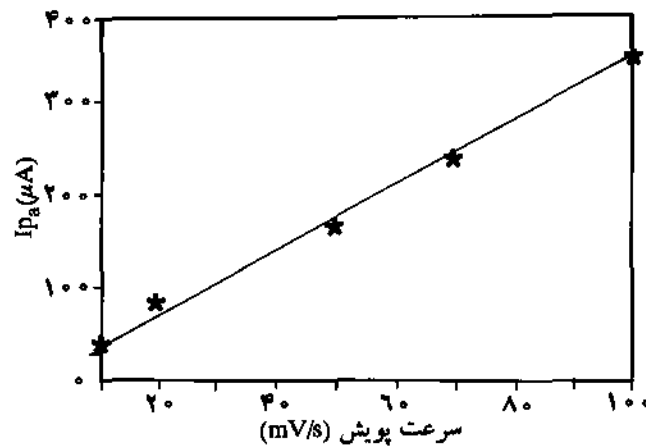


شکل ۳- و لتاموگرام چرخه‌ای پلی‌پیرول تهیه شده در مجاورت PVA ( $3/0\text{ g/L}$ )، در الکترولیت بدون مونومر و با سرعتهای پوشش مختلف.

### نتایج و بحث

شکل ۱ و لتاموگرام تهیه پلی‌پیرول را به روش و لتامتری چرخه‌ای از محلول الکترولیت حاوی پیروول ( $0/06\text{ M}$ ) و پتاسیم نیترات ( $0/5\text{ M}$ ) در گستره پتانسیل  $800\text{ mV}$  تا  $800\text{ mV}$  - (نسبت به الکتروود مرجع) با سرعت پوشش  $100\text{ mV/s}$  در جهت آنودی بر سطح الکتروود طلا نشان می‌دهد. با توجه به این شکل معلوم می‌شود که در اولین چرخه پوشش، اکسایش مونومر پیروول در  $600\text{ mV}$  آغاز می‌شود. تشکیل کاتیون رادیکالهای واسطه و الیگومرهای پلی‌پیرول، نقاط هسته‌زایی را برای رشد زنجیرهای پلیمر فراهم می‌سازد و در برگشت پتانسیل، پیک کاهش پهن و وضعیفی دیده می‌شود که مربوط به فرایند کاهش الیگومرهای اولیه پلی‌پیرول است.

در چرخه دوم پوشش پتانسیل، پیک پهن آنودی مربوط به



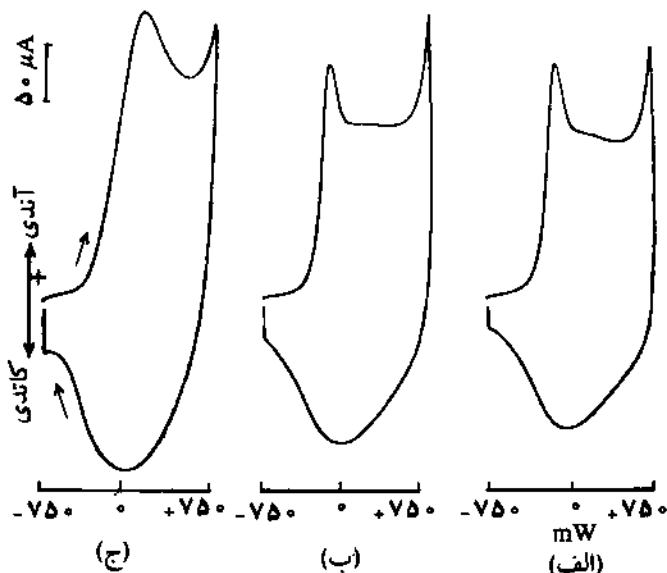
شکل ۴- منحنی تغییرات  $I_{pa}$  و لتاموگرام پلی‌پیرول تهیه شده در مجاورت پایدار کننده بر حسب سرعتهای پوشش مختلف در محلول الکترولیت بدون مونومر.

مطابق این ولتاموگرامها، تهیه پلی‌پیرول به روش پتانسیل پایایی در مجاورت PVA (با غلظتهای کمتر از ۳/۰ g/L) موجب کاهش پهنای پیک جریان آندی پلی‌پیرول و همچنین کاهش ارتفاع این پیکها می‌شود. بنابراین، وجود پایدارکننده‌ها در تهیه پلی‌پیرول در پتانسیل ثابت موجب افزایش میزان جهت‌یابی و صف‌آرایی رشته‌های پلی‌پیرول می‌شود، بطوری که با افزایش نظم و آرایش زنجیرهای پلیمری از پهنای پیکهای آندی ولتاموگرام چرخه‌ای پلی‌پیرول کاسته می‌شود.

با افزایش غلظت پایدارکننده از ارتفاع پیکهای جریان کاسته می‌شود و پهنای آنها نیز افزایش می‌یابد (مقایسه ولتاموگرام شکل ۵ ج نسبت به ولتاموگرام شکل ۵ ب) که علت آن مقدار پایدارکننده خنثای جذب شده روی سطح ذرات پلیمر [۱۵] یا احتمالاً تماس پایدارکننده خنثی با سطح الکتروود است.

از آنجاکه واکنش الکتروپلیمر شدن پلیمرهای رسانا دارای استوکیومتری است، ضخامت فیلم تهیه شده با مقدار بار الکتریکی عبوری در فرایند الکتروپلیمر شدن متناسب است [۳، ۱۶]. بدین منظور برای بررسی اثر غلظت پایدارکننده‌ها بر سرعت رشد فیلم پلی‌پیرول از آزمایشهای کروئوکولومتری استفاده شد.

نتایج مربوط به منحنیهای کروئوآمپروگرام تهیه پلی‌پیرول در پتانسیل اعمال شده ۰/۷۵ V به مدت زمان سه دقیقه از محلول شامل پیرول (۰/۰۶ M) و پتاسیم‌نترات (۰/۸ M) در مجاورت PVP (با جرم مولکولی ۴۰،۰۰۰) با غلظتهای مختلف و با استفاده از الکتروود کربن شیشه‌ای در شکل ۶ نشان داده شده‌است. مطابق نمودار این شکل، میزان بار الکتریکی عبوری از فرایند الکتروپلیمر شدن (متناسب با سرعت رشد پلی‌پیرول) با افزایش غلظت پایدارکننده کاهش می‌یابد، بطوری که بیشترین تغییر سرعت رشد پلیمر در غلظت ۳/۰ g/L از

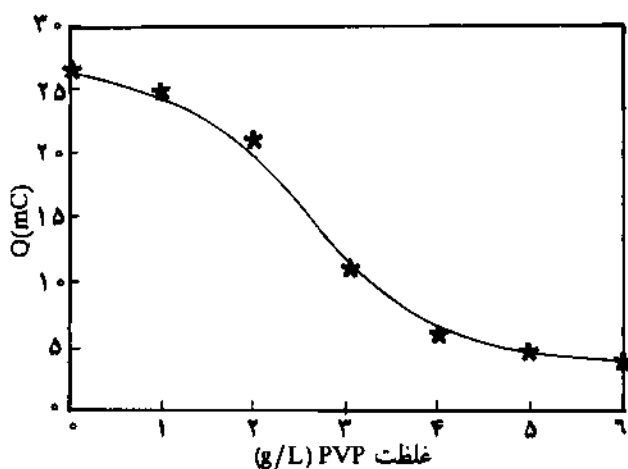


شکل ۵- ولتاموگرام چرخه‌ای پلی‌پیرول تهیه شده در مجاورت PVA به روش پتانسیل پایایی (۰/۷۵ V نسبت به الکتروود مرجع) در الکترولیت بدون مونومر: (الف) PVA با غلظت ۳/۰ g/L (ب) و PVA با غلظت ۱/۰ g/L (ج) بدون PVA.

مونومر، بر حسب سرعت پوشش پتانسیل بررسی شد. در شکل ۳ ولتاموگرام فیلمی از پلی‌پیرول، که در مجاورت PVA (۳/۰ g/L) تهیه شده بود، در محلول الکترولیت فاقد مونومر بر حسب سرعت پوششهای مختلف نشان داده شده است.

نتایج حاصل از ولتاموگرام شکل ۳ (شکل ۴) نشان می‌دهد که منحنی تغییرات  $I_p$  ولتاموگرام فیلمهای تهیه شده نسبت به سرعت پوشش خطی است. بدین مفهوم که مکانیسم واکنش اکسایش-کاهش پلی‌پیرول در مجاورت مواد پایدارکننده نیز زیر کنترل فرایند جذب است. به عبارت دیگر، محصولات و مواد واسطه الکتروفعال در فرایند الکتروپلیمر شدن جذب سطح الکتروود می‌شوند و فرایند نفوذ نقشی در مکانیسم واکنش اکسایش-کاهش پلی‌پیرول و در نتیجه رشد پلیمر ندارد [۱۴].

ابتدا فیلمهای پلی‌پیرول به روش پتانسیل پایایی (در پتانسیل ثابت ۰/۷۵ V نسبت به الکتروود مرجع) در مجاورت یکایک پایدارکننده‌ها با غلظتهای مختلف بر سطح الکتروود طلا تشکیل شد. آن‌گاه، ولتاموگرام چرخه‌ای فیلمهای حاصل در محلول الکترولیت بدون مونومر بررسی شد. به عنوان نمونه، ولتاموگرام چرخه‌ای فیلمهایی که در پتانسیل ثابت ۰/۷۵ V در مجاورت PVA با غلظتهای ۱/۰ و ۳/۰ g/L تهیه شده بود، با سرعت پوشش ۱۰۰ mV/s در محلول الکترولیت بدون مونومر در شکل ۵ ب و ج نشان داده شده است.



شکل ۶- اثر غلظت پایدارکننده PVP با جرم مولکولی ۴۰،۰۰۰ بر سرعت رشد پلی‌پیرول در پتانسیل اعمال شده ۰/۷۵ V.

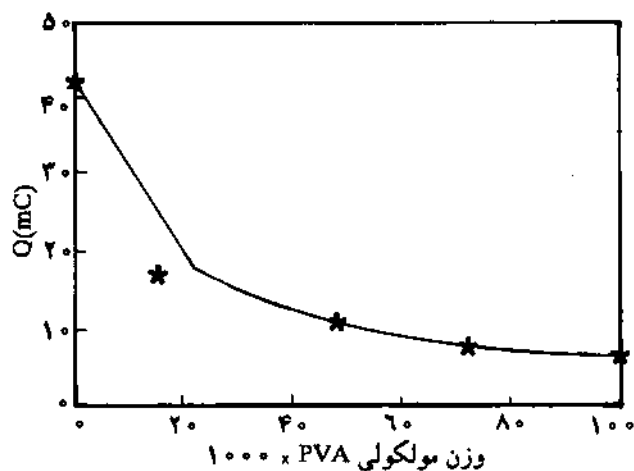
فیلمی را در سطح الکتروود می‌دهند.

در شکل ۱۰ تصویر SEM فیلم تهیه شده در مجاورت پایدار کننده PEG (۳/۰ g/L)، با همان شرایط تهیه پلی‌پیرول بدون وجود پایدارکننده، یکنواختی ذرات پلی‌پیرول با کاهش اندازه و همچنین کاهش تجمع آنها در فیلم پلیمری نشان داده شده است. یکنواختی قابل مشاهده در فیلم تهیه شده در مجاورت پایدارکننده مربوط به تشکیل محلول کلوییدی یکنواخت و همگن ذرات پلی‌پیرول قبل از رسوب شدن آنها در سطح الکتروود است.

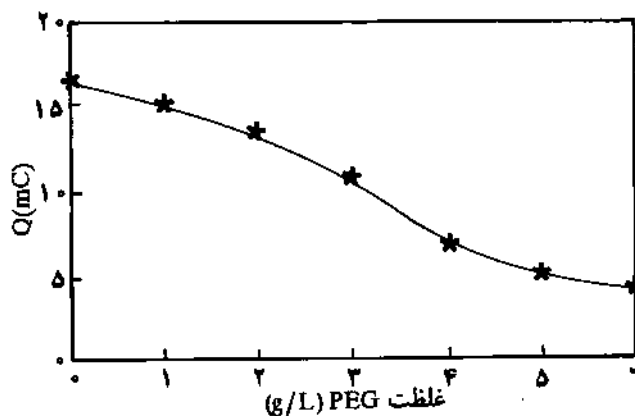
با توجه به نتایج مطالعه الکتروشیمیایی فیلم پلی‌پیرول تهیه شده در مجاورت پایدارکننده و بررسی ولتاموگرام چرخه‌ای فیلم حاصل در محلول الکترولیت فاقد مونومر (شکل ۵) مشخص می‌شود که رفتار الکتروشیمیایی این نوع فیلمها با شکل‌شناسی و ساختار آنها مطابقت دارد [۹].

تصاویر فیلمهای تهیه شده در مجاورت پایدارکننده‌های پلی‌وینیل الکل (شکل ۱۱) و پلی‌وینیل پیرولیدون (شکل ۱۲) نشان می‌دهد که فیلمهای تهیه شده در مجاورت پایدارکننده‌ها از یکنواختی بیشتری نسبت به فیلمهای تهیه شده بدون وجود آنها برخوردارند.

همچنین، مقایسه تصاویر میکروسکوپ الکترونی فیلمهای پلی‌پیرول تشکیل شده در مجاورت پایدارکننده‌ها با فیلمهای تشکیل شده بدون وجود آنها، نشان می‌دهد که قطر ذرات پلی‌پیرول کاهش می‌یابد و فیلمهای همگنتری حاصل می‌شود. این یکنواختی در مورد فیلمهای تهیه شده در مجاورت پلی‌وینیل الکل بیشتر از فیلمهای تهیه شده در مجاورت پلی‌اتیلن گلیکول و پلی‌وینیل پیرولیدون است.



شکل ۸- اثر جرم مولکولی پایدارکننده PVA (۳/۰ g/L) بر سرعت رشد پلی‌پیرول در پتانسیل اعمال شده ۰/۷۵V.



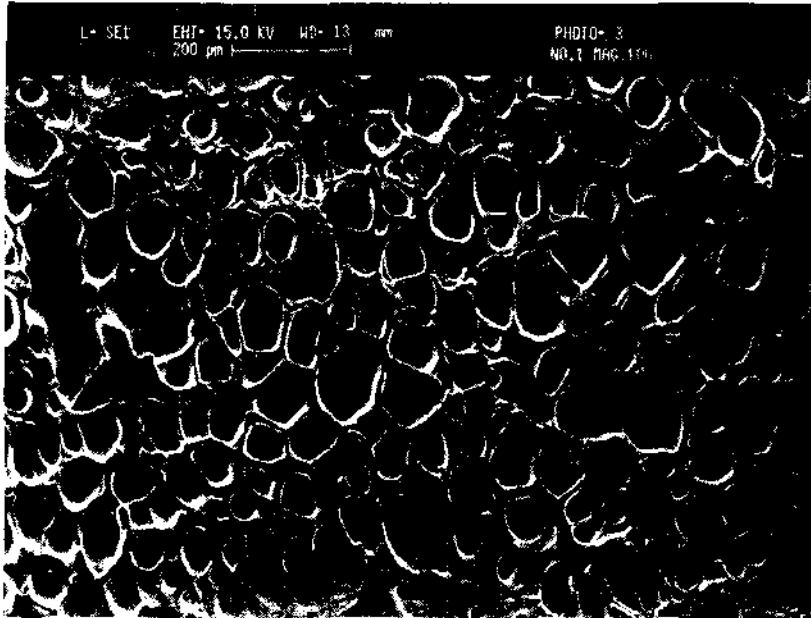
شکل ۷- اثر غلظت پایدار کننده PEG بر سرعت رشد پلی‌پیرول در پتانسیل اعمال شده ۰/۷۵V.

پایدار کننده مشاهده می‌شود و در غلظتهای بیشتر تغییر سرعت رشد پلیمر محسوس نیست و در غلظتهای بیشتر از ۶/۰ g/L، بار الکتریکی مشاهده شده مربوط به جریان زمینه است و پلیمری بر سطح الکتروود رسوب نمی‌کند.

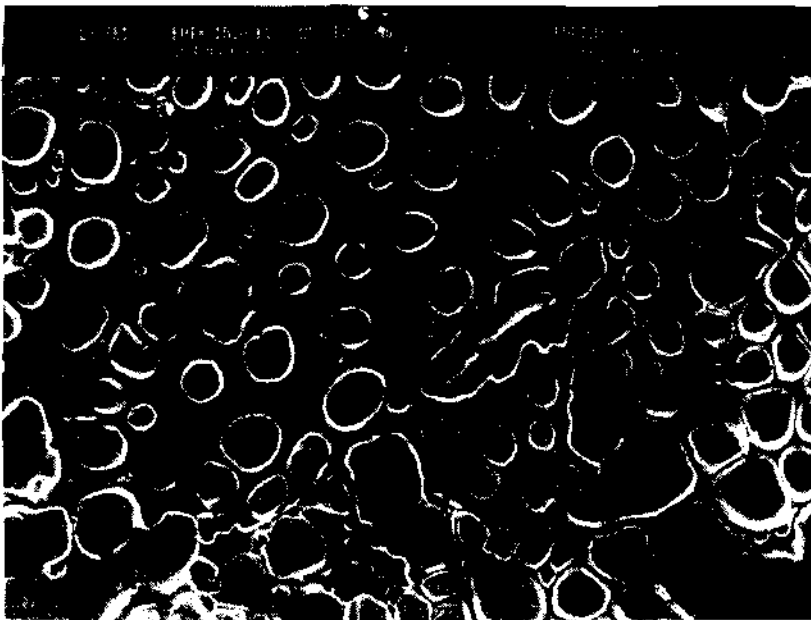
همچنین، در شرایط آزمایش یکسان، همانند وجود پایدارکننده PVP، تغییرات غلظت PEG بر سرعت رشد فیلم پلی‌پیرول بررسی شد که نتایج در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که از این شکل پیداست سرعت رشد فیلم پلی‌پیرول خطی نیست و بیشترین تغییر در حدود غلظت ۳ g/L است و در غلظتهای بیشتر به دلیل کاهش نفوذپذیری پلیمر تغییر قابل ملاحظه‌ای در رشد پلی‌پیرول دیده نمی‌شود.

جرم مولکولی پایدارکننده‌ها نیز بر فرایند الکتروپلیمر شدن مؤثر است. نتایج منحنیهای کروماتوگراف رشد پلی‌پیرول در مجاورت PVA (۳/۰ g/L) با جرم مولکولهای متفاوت نشان می‌دهد که با افزایش جرم مولکولی پایدار کننده، سرعت تشکیل فیلم پلی‌پیرول کاهش می‌یابد. این تغییر تا جرم مولکولی ۴۰,۰۰۰ g/mol قابل ملاحظه و در جرم مولکولی بیشتر از ۷۰,۰۰۰ g/mol یکنواخت و نامحسوس است (شکل ۸)؛ زیرا با افزایش جرم مولکولی مواد پایدار کننده نفوذپذیری فیلم پلی‌پیرول نسبت به آنیونهای دوپه کننده کاهش می‌یابد.

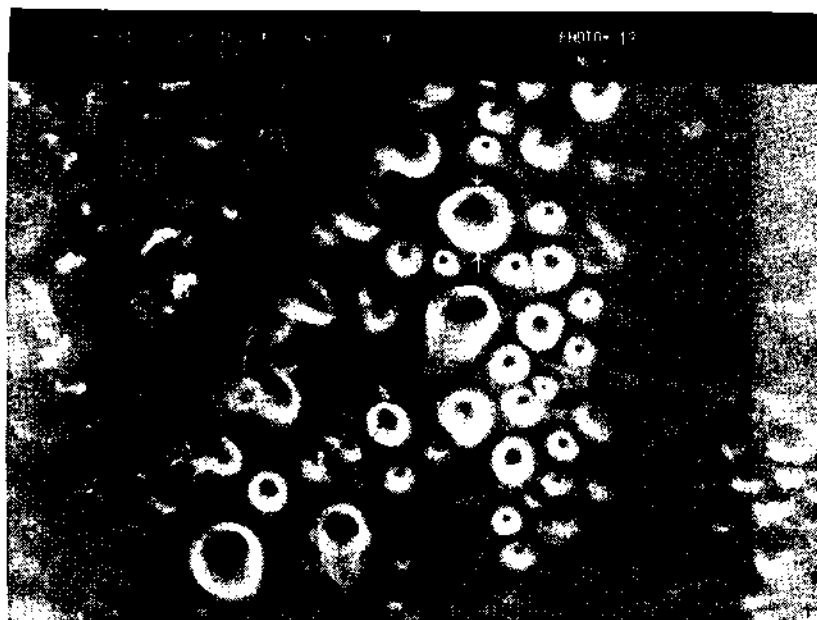
شکل‌شناسی فیلم پلی‌پیرول تهیه شده در مجاورت پایدارکننده‌ها بدون وجود آنها، با استفاده از تصاویر SEM فیلمهای حاصل مطالعه شد که نتایج حاصل در شکلهای ۹ تا ۱۲ نشان داده شده است. مطابق شکل ۹ فیلم تهیه شده به روش پتانسیل پایی (۰/۷۵V) بدون وجود پایدار کننده نشان می‌دهد که پلی‌پیرول از ذرات متخلخل و کروی شکل تشکیل شده است. این ذرات روی یکدیگر انباشته شده و تشکیل



شکل ۹- تصویر SEM فیلم پلی پیرول تهیه شده به روش پتانسیل پایی و بدون وجود پایدارکننده (فیلم در پتانسیل  $0.75 \text{ V}$ ، الکتروود Au، پیرول با غلظت  $0.6 \text{ M}$  و  $\text{KNO}_3$  با غلظت  $0.8 \text{ M}$  تهیه شده است).



شکل ۱۰- تصویر SEM فیلم پلی پیرول تهیه شده در مجاورت پایدارکننده PI-G با غلظت  $0.3 \text{ g/l}$  (شرایط تهیه فیلم مطابق با شکل ۹ است).



شکل ۱۱ - تصویر SEM فیلم پلی پیرول تهیه شده در مجاورت پایدارکننده PVA با غلظت  $3/0 \text{ g/L}$  (شرایط تهیه فیلم مطابق با شکل ۹ است).



شکل ۱۲ - تصویر SEM فیلم پلی پیرول تهیه شده در مجاورت پایدارکننده PVP با غلظت  $3/0 \text{ g/L}$  (شرایط تهیه فیلم مطابق شکل ۹ است).



## مراجع

- 1 Roncali J.; *J. Chem. Rev.*; **92**, 711, 1992.
- 2 Cao Y., Guo D., Pany M. and Qian R.; *Synth. Met.*; **18**, 189, 1987.
- 3 Genies E.M., Bidan G. and Diaz A.F.; *J. Electroanal. Chem.*; **149**, 101, 1983.
- 4 Cai Z. and Martin C.R.; *J. Electroanal. Chem.*; **35**, 300, 1991.
- 5 Diaz A.F. and Bargon J.; *Hand Book of Conducting Polymers*; Skotheim (Ed.), **1**, Chap.1, 1986.
- 6 Diaz A.F. and Lacroix J.C.; *New J. Chem.*; **12**, 171, 1988.
- 7 Hunter R.J.; *Foundations of Colloid Science*; Oxford University, New York, **1**, 1989.
- 8 Arms S.P. and Vincent B.; *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*; **288**, 1987.
- 9 Eisazadeh H., Wallace G.G. and Spinks G.; *Polymer*, **35**, 1754, 1994.
- 10 Kaner R.B. and Mac Diarmid A.G.; *Scientific American*; Feb. 1988.
- 11 Pron A. and Faulques E.; *Polymer Communications*; **28**, Jan 1987.
- ۱۲ - رستمی عباسعلی، عیسی‌زاده حسین، نیکوفرد حسین؛ مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، سال دهم، شماره دوم، مجله ۳۶، صفحه ۹۷، تابستان ۱۳۷۶.
- 13 Asvapiryanout S. et al.; *J. Electroanal. Chem.*; **177**, 229, 1984; Aldissi M.; *Adv. Mater.*; **5**, 60, 1993.
- 14 Gosser D. K.; *Cyclic Voltammetry*; VCH, Chap. 3, New York, USA, 1993.
- 15 Aldissi M.; *Adv. Mater.*; **5**, 60, 1993.
- 16 D'Eramo F. and Arevalo A.H.; *J. Electroanal. Chem.*; **382**, 85, 1995.

## نتیجه‌گیری

وجود مواد پایدارکننده در فرایند الکتروپلیمرشدن پیروول موجب یکنواختی پراکندگی ذرات محلول کلوییدی حاصل از تشکیل کاتیون-رادیکالهای واسطه و الیگومرهای پلی‌پیروول قبل از رسوب کردن آنها بر سطح الکترود می‌شود. با بررسی اثر غلظت و جرم مولکولی پایدارکننده‌های PVA، PVP و PEG در فرایند الکتروپلیمرشدن پیروول مشخص می‌شود که سرعت رشد پلی‌پیروول در مجاورت هر یک از پایدارکننده‌ها با افزایش غلظت و جرم مولکولی مواد پایدارکننده کاهش می‌یابد، ولی این رابطه خطی نیست و بیشترین تغییر در مجاورت مقدار  $2/0 \text{ g/L}$  از پایدارکننده دیده می‌شود و در غلظتهای بیشتر از  $6/0 \text{ g/L}$  رشد پلیمر محسوس نیست. نتایج بررسی فرایند الکتروپلیمرشدن در غلظتهای یکسان پلی‌وینیل‌الکل با جرم مولکولی متفاوت نشان می‌دهد که کاهش رشد پلی‌پیروول تا جرم مولکولی  $40,000 \text{ g/mol}$  قابل ملاحظه و از جرم مولکولی بیشتر از  $70,000 \text{ g/mol}$  یکنواخت و قابل چشم‌پوشی است. علاوه بر تاثیر غلظت و جرم مولکولی مواد پایدارکننده، ساختار و آثار قطبی-فضایی این مواد در برهم کنش با کاتیون-رادیکالهای واسطه و محصولات مکانیسم رشد پلیمر بر فعالیت الکتروشیمیایی و شکل ولتاموگرام چرخه‌ای پلی‌پیروول حاصل اثر می‌گذارد.

فیلمهای تهیه شده در مجاورت هر یک از پایدارکننده‌ها نسبت به فیلمهای تهیه شده بدون وجود آنها، از یکنواختی بیشتری در سطح الکترود بر خوردارند، حتی فیلمهایی با ضخامت کم نیز تمام سطح الکترود را بطور یکنواخت می‌پوشانند. بنابراین، نتایج حاصل از بررسی شکل شناسی فیلمهای پلی‌پیروول از روی تصاویر میکروسکوپ الکترون پوشی، یکنواختی ذرات پلی‌پیروول را در فیلم پلیمری مطابق با نتایج حاصل از مطالعات الکتروشیمیایی این نوع فیلمها تایید می‌کند. بنابراین، استفاده از مواد پایدارکننده سیستمهای کلوییدی در طول سنتز الکتروشیمیایی پلیمرهای رسانا مفید است، زیرا سبب بهبود خواص این مواد از نظر شکل‌شناسی و فعالیت الکتروشیمیایی می‌شود.