

# بررسی اثر پروتون دار شدن و دوپه شدن الکتروشیمیایی بر رسانندگی پلی آنیلین بازی

Influence of Electrochemical Protonation and Doping on the Electrical Conductivity of Basic Polyaniline

فاروق نصیری، ناصر ارسلاتی، علی اکبر انتظامی

دانشگاه تبریز، دانشکده شیمی، آزمایشگاه پژوهشی شیمی پلیمر

## چکیده

نتایج دوپه کردن الکتروشیمیایی پلی آنیلین تهیه شده به روش شیمیایی در محیط آبی با بررسی تغییرات رسانندگی پلیمرها نسبت به ولتاژ اعمال شده و pH محیط ارائه شده است. قرص پلی آنیلین بازی به عنوان الکتروود کاتد به کار رفته است و الکتروود مقابل آن صفحه پلاتین می باشد. پتانسیلهای مورد نظر توسط یک پتانسیل پای به الکتروودها اعمال شده و رسانایی پلی آنیلین بازی BPA از محدوده عمیق تا حدود  $10 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  افزایش یافته است. اندازه گیری رسانندگی پلیمرها با روش چهار نقطه‌ای (four-probe) روی قرصهای تهیه شده زیر فشار انجام گرفته است.

واژه‌های کلیدی: پلیمر رسانا، پلی آنیلین، دوپه کردن الکتروشیمیایی، پتانسیل پای، پروتون دار کردن

**Key Words:** conducting polymer, polyaniline, electrochemical doping, potentiostat, protonation

## مقدمه

$10 \text{ ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ، [۵ و ۶] بیشتر مورد توجه و بررسی قرار گرفته است. این پلیمر کاربردهای فراوانی از جمله استفاده در باطریهای پرشدنی و خازنها و محافظت کننده‌های فوتوآندی پیدا کرده است [۷-۱۱]. پلی آنیلین به روشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی تهیه شده [۱۲ و ۱۳] و بسیاری از خواص آن از قبیل خواص نوری [۱۴]، شکل شناسی و فرمهای ساختاری [۱۵-۱۷] و مکانیسم الکتروپلیمر شدن [۱۸] مورد بررسی قرار گرفته است. این پلیمر به علت پایداری در هوا می‌تواند بالاترین سطح دوپه شدن را بپذیرد [۱۹]. الکتروپلیمر شدن آن در محلول آبی دارای اسید، لایه نازک الکتروفعالی را تولید می‌کند

پژوهش در زمینه پلیمرهای رسانا به علت خواص فیزیکی و شیمیایی جالب و کاربردهای متنوع در دو دهه اخیر بیشترین پیشرفت را داشته است [۱]. پلی استیلن ساده‌ترین پلیمر رساناست که مورد مطالعه قرار گرفته است [۲ و ۳]. مطالعات بعدی به علت پایداری شیمیایی خوب پلیمرهای رسانای ناجور اتمی و وابستگی رسانندگی آنها به پلارن و بی پلارن روی این پلیمرها متمرکز شده است. پلی آنیلین، به ویژه، یکی از جالبترین پلیمرهای رساناست که به دلیل ارزانی مونومر و پایداری بسیار خوب در برابر اکسیژن و رطوبت [۴] و رسانندگی بالا، در حدود

الکتریسته است، ولی شکل بازی آن به رنگ قهوه‌ای براق و عایق است. قرص bPA در محلولهای اسیدی با pH معین به شکل پروتون دار و آبی رنگ تبدیل می‌شود. سرعت این تبدیل و تغییر رنگ از pHهای پایین به طرف pHهای بالا کاهش می‌یابد، به طوری که در pH برابر ۴ عملاً تغییر رنگی مشاهده نمی‌شود (شکل ۱). داده‌های تجربی در جدول ۱ ارائه شده است.

جدول ۱ - نتایج حاصل از پروتون دار شدن bPA عایق در محلولهای اسیدی با pH معین (زمان قرار گرفتن قرصها در محلول ۶ دقیقه است).

رسانندگی، $\text{ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$	pH محلول
$3/153 \times 10^{-2}$	0/82
$5/79 \times 10^{-2}$	1/70
$1/4 \times 10^{-2}$	2/7
$< 10^{-2}$	4/0

قرص bPA تهیه شده به شکل اکسیده و عایق امرالدین است [۱۲]. با اعمال پتانسیل و کاهش جزئی آن می‌توان آن را به شکل اکسیده جزئی رسانا تبدیل کرد. با توجه به نتایج آمده در جدول ۱ می‌توان در pHی که حداکثر رسانندگی مشاهده شده است تغییرات رسانندگی را برحسب ولتاژ اعمال شده در این pH مورد بررسی قرار داد. با بررسی آثار اختلاف پتانسیل اعمال شده بین آند و کاتد مشاهده می‌شود که منحنی دارای یک ماکسیمم است (شکل ۲). با توجه به نتایج آمده در جدول ۲ حداکثر رسانندگی در پتانسیل حدود یک ولت مشاهده می‌شود.

در آزمایش بعدی تغییرات میزان دوپه شدن در ولتاژی که حداکثر رسانندگی در آن مشاهده شده است با تغییرات pH مورد بررسی قرار گرفته و نتایج تجربی حاصل در جدول ۳ ارائه شده است. با توجه به نتایج حاصل از آزمایشهای بالا میزان رسانندگی حاصل از اعمال

[۲۰] که خواص الکتروشیمیایی آن مورد مطالعه قرار گرفته است [۲۱]. براین اساس یانگ و همکارانش با الکتروپلیمر کردن آنیلین و دوپه کردن فیلم تهیه شده روی الکتروده، حالتی اکسیده و پروتون دار آن را مورد بررسی قرار داده‌اند. ضخامت فیلمهای مطالعه شده در حدود  $50 \text{ nm}$  تا  $100 \text{ nm}$  است. طبق مطالعات آنها پلی آنیلین از بین سه شکل کاهیده کامل (دوپه نشده)، اکسیده متوسط و اکسیده کامل تنها در شکل اکسیده متوسط رسانای الکتریسته است. در این زمینه همزمان اثر پروتون دار شدن و اکسایش را بر رسانندگی فیلم پلی آنیلین تهیه شده به روش الکتروشیمیایی مورد مطالعه قرار داده‌اند [۲۲].

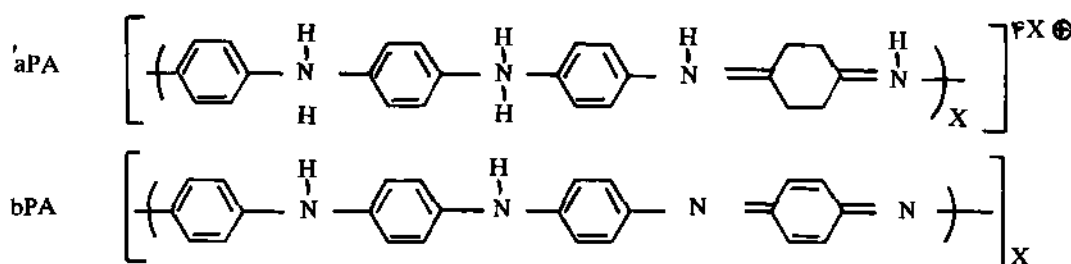
در این مقاله مقادیر کمی از پلی آنیلین به روش شیمیایی تهیه شده و مورد مطالعه قرار گرفته و داده‌های تجربی در شرایط مختلف دوپه کردن ارائه شده است.

### تجربی

پلی آنیلین اسیدی ابتدا با استفاده از روش اکسایش مونومر با آمونیم پرسولفات در محیط اسیدی تهیه و سپس توسط محلول آمونیاکی به شکل بازی تبدیل می‌شود [۱۲]. در این آزمایشها با استفاده از پلی آنیلین بازی، قرصهایی به وزن  $0.05 \text{ g}$  و ضخامت  $0.345 \text{ mm}$  و سطح مقطع  $128/2 \text{ mm}^2$  زیر فشار  $4 \text{ ton/cm}^2$  تهیه شده و به عنوان کاتد در پیل الکتروشیمیایی به کار رفته است. الکتروده دیگر پلاتین و فاصله الکترودهها  $2 \text{ cm}$  است. قرصها بعد از دوپه شدن الکتروشیمیایی زیر خلاء دینامیک به مدت ۳ تا ۴ ساعت خشک شده و سپس رسانندگی آنها اندازه‌گیری می‌شود. دوپه کردن الکتروشیمیایی پلی آنیلین با استفاده از محلولهای کلریدریک اسید در pHها و پتانسیلهای معین که بین آند و کاتد اعمال می‌شود در زمان معین صورت می‌گیرد. تمامی آزمایشها زیر اتمسفر نیتروژن به منظور زدایش اکسیژن از محلول انجام می‌گیرد.

### نتایج و بحث

قرص پلی آنیلین به دو شکل اسیدی aPA و بازی bPA تهیه می‌شود که ساختار آنها به صورت زیر است [۲۲ و ۱۲].



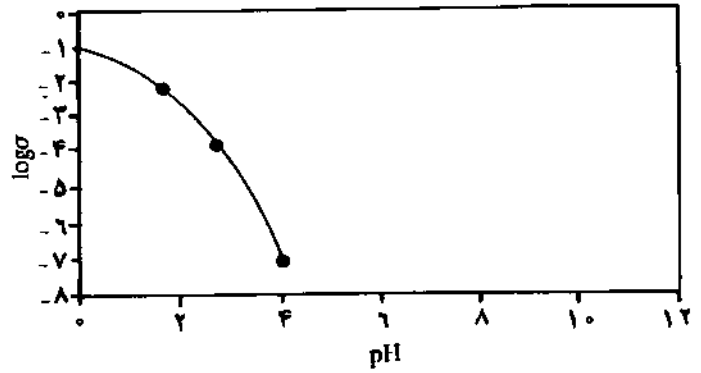
پتانسیل را می‌توان مشاهده کرد (شکل ۳).

همان طور که از نتایج پیداست در pHهای ۴ به بالا با وجود

aPA و bPA به ترتیب به امرالدین (Emeraldine) اسیدی و امرالدین بازی مرسوم‌اند. قرص aPA آبی رنگ و رسانای جریان

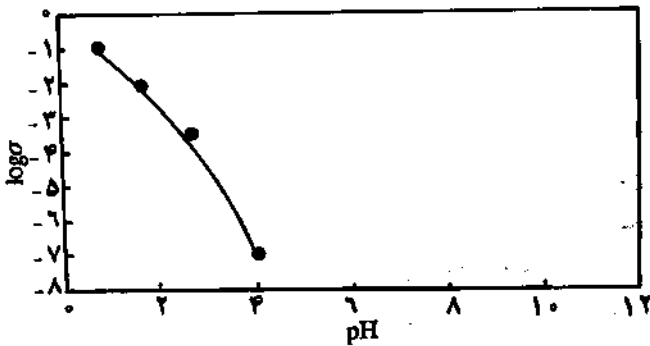
جدول ۳- نتایج حاصل از کاهش bPA عایق در ولتاژ ۱/۰۸ و در محلولهایی با pH معین (زمان اعمال پتانسیل ۶ دقیقه است).

رسانندگی ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	pH محلول
۱/۰۵ × ۱۰ <sup>-۱</sup>	۰/۸۲
۱۰ <sup>-۲</sup>	۱/۷۰
۳/۴ × ۱۰ <sup>-۲</sup>	۲/۷۰
< ۱۰ <sup>-۷</sup>	۴/۰



شکل ۱- منحنی تغییرات لگاریتم رسانندگی bPA (log sigma) بر حسب pH بدون اعمال پتانسیل

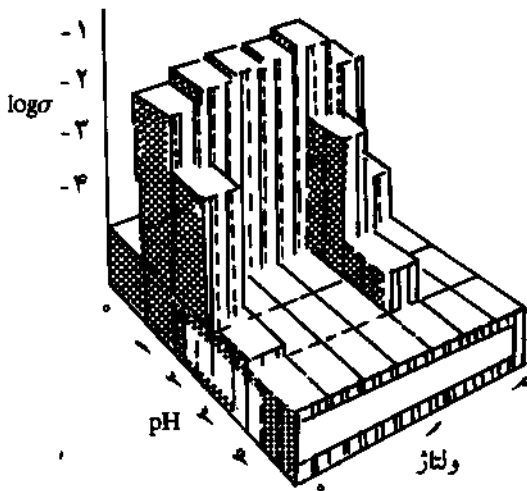
جدول ۲- نتایج حاصل از کاهش bPA عایق در pH=۰/۸۲ و در پتانسیلهای معین (زمان اعمال پتانسیل ۶ دقیقه است).



شکل ۲- نتایج حاصل از کاهش bPA عایق در pH=۰/۸۲ و در پتانسیلهای معین (زمان اعمال پتانسیل ۶ دقیقه است).

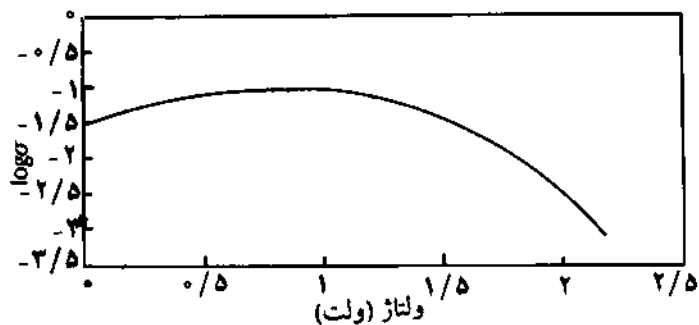
رسانندگی ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	اختلاف پتانسیل اعمال شده
۳/۱۵۳ × ۱۰ <sup>-۲</sup>	۰/۰۰
۵/۸۲ × ۱۰ <sup>-۲</sup>	۰/۳۴۵
۶/۰۱ × ۱۰ <sup>-۲</sup>	۰/۴۴۴
۸/۲۶ × ۱۰ <sup>-۲</sup>	۰/۶۵۰
۱/۰۵ × ۱۰ <sup>-۱</sup>	۱/۰۸
۴/۳۶ × ۱۰ <sup>-۲</sup>	۱/۶۲۵
۶/۷ × ۱۰ <sup>-۲</sup>	۲/۱۲

عمل پتانسیل افزایشی در رسانندگی مشاهده نمی‌شود، بنابراین دوپه کردن bPA با اعمال پتانسیل در pHهای پایین که همراه با پروتون دار شدن است انجام می‌گیرد (شکل ۴).

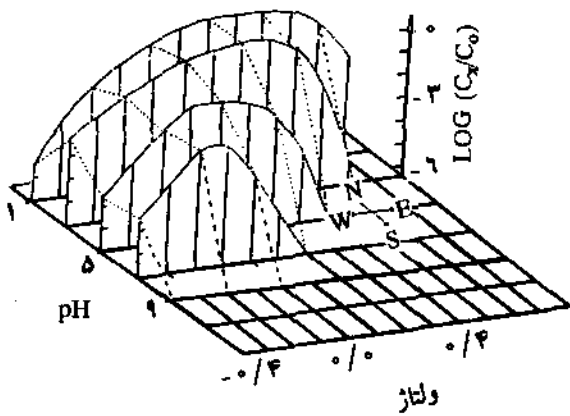


شکل ۳- منحنی تغییرات رسانندگی bPA با pH و ولتاژ

در محدوده عایق واقع می‌شود، و با قرار گرفتن در محلولهای کلریدریک اسید با pHهای معین همراه با تغییر رنگ پروتون دار و تا حدودی رسانا می‌شود که چگونگی واکنش در شکل ۵ نشان داده شده است [۱۶].



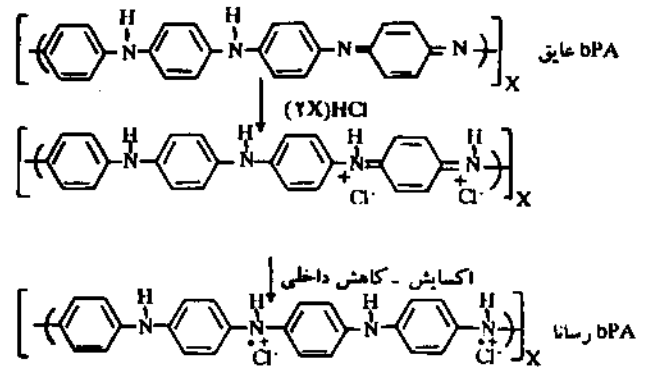
شکل ۴- منحنی تغییرات لگاریتم رسانندگی bPA بر حسب ولتاژ در pH=۰/۸۲



شکل ۶ - نتایج حاصل از پروتون دار شدن و اکسایش پوشش پلی آنیلین روی الکتروود

با استفاده از نتایج حاصل از شکل بالا بیانگ و همکارانش حالت‌های پروتون دار و با اکسایش ارائه شده در شکل ۷ را برای پوشش آنیلین پیشنهاد کرده‌اند.

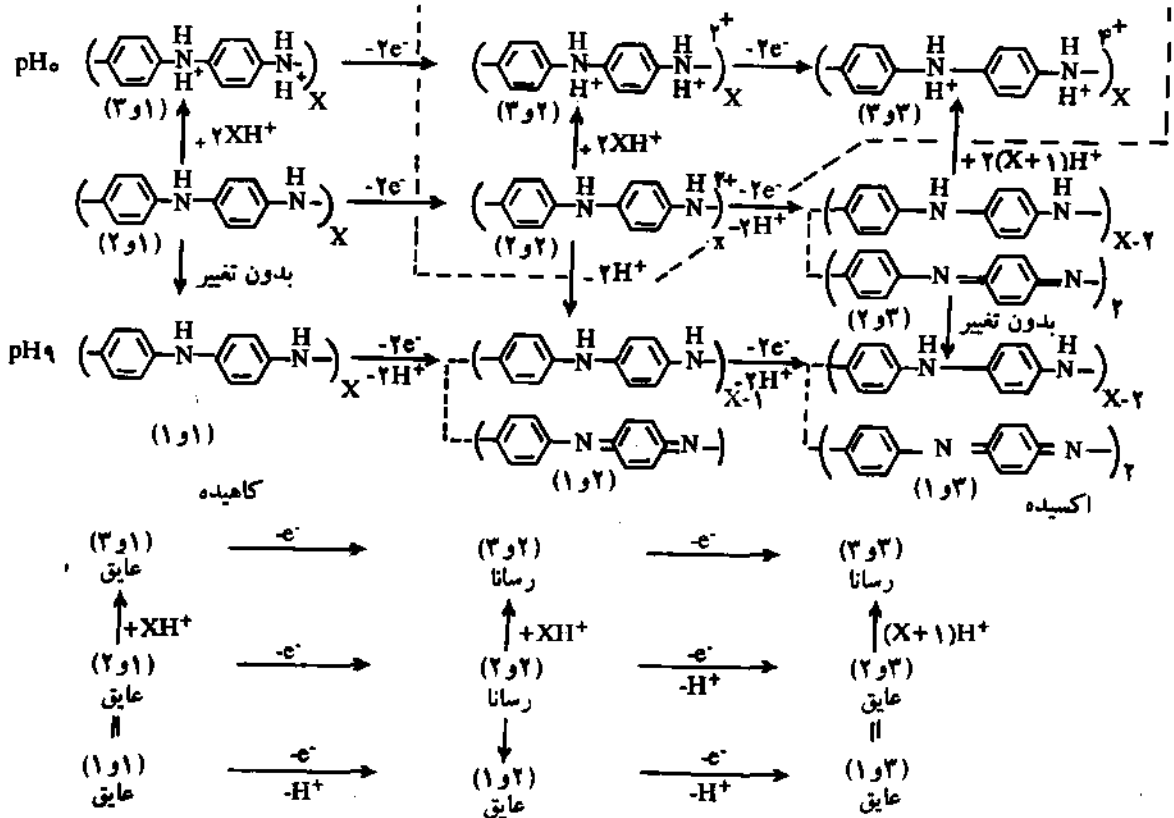
در پژوهش حاضر ابتدا پلی آنیلین اسیدی sPA با اکسایش مونومر به وسیله آمونیم پرسولفات در محیط اسیدی تهیه و سپس با افزایش pH به وسیله محلول آمونیاکی تا pH برابر ۹ به پلی آنیلین بازی



شکل ۵ - چگونگی تغییرات bPA به هنگام پروتون دار شدن

همچنین با اعمال پتانسیل در محلول‌های با pH اسیدی همراه با پروتون دار شدن کاهش یافته و رنگ آن تغییر می‌یابد. در ضمن رسانایی قابل ملاحظه‌ای پیدا می‌کند که با ادامه اعمال پتانسیل به شکل کاهش یافته کامل و عایق تبدیل می‌شود.

پلی آنیلین که به روش الکتروشیمیایی روی الکتروود پوشش داده شده بود در محیط اسیدی مورد بررسی قرار گرفته و نتایج به صورت منحنی‌های سه بعدی در شکل ۶ ارائه شده است.

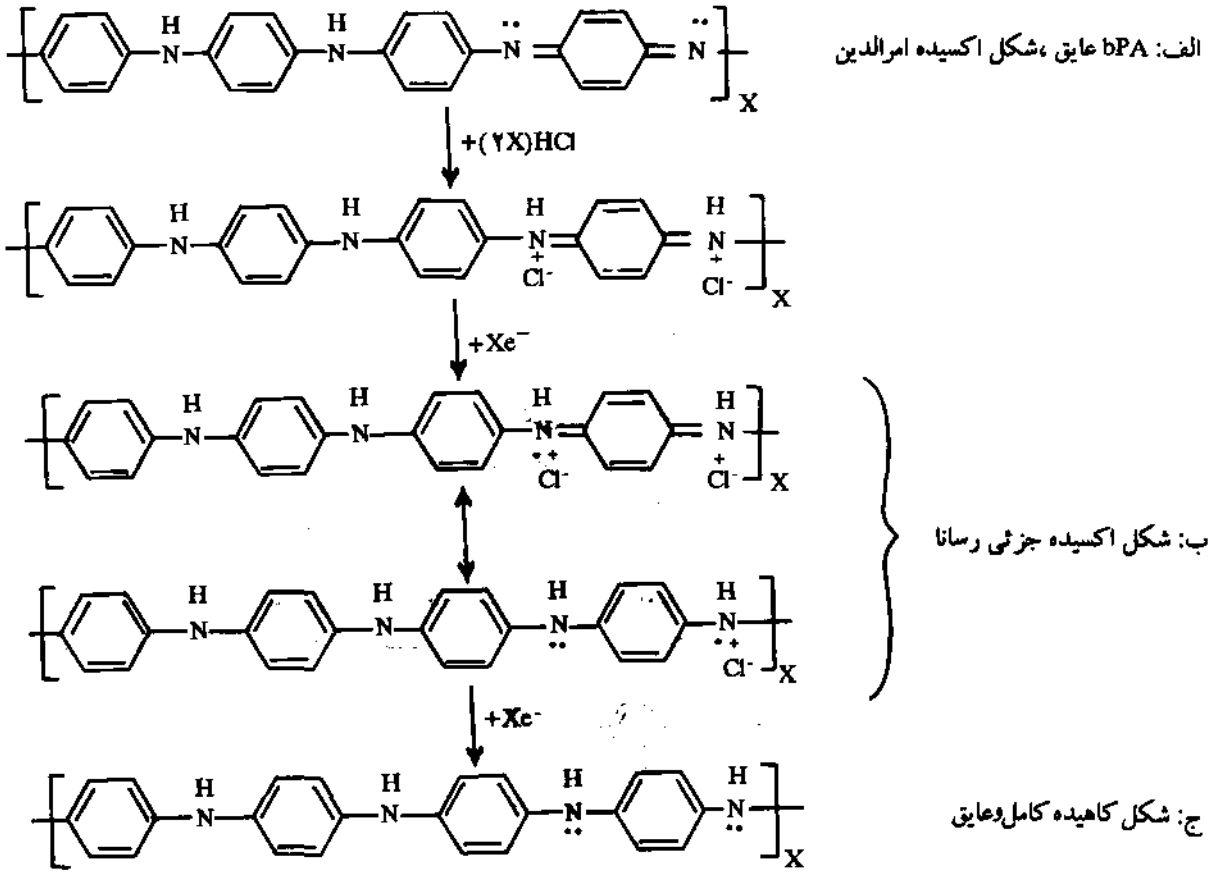


شکل ۷ - حالت‌های پروتون دار و اکسایش پوشش پلی آنیلین تهیه شده به روش الکتروشیمیایی

مراجع

1 Skothein T.A. (ED.), "Hand book of Conducting Polymers", I, Marcel Dekker, New York 1986.

(bPA) تبدیل شده است. با توجه به شکل ۷، bPA ساختاری مشابه شکل ۱ و ۳ دارد که بعد از کاهش و پروتون دار شدن به شکل‌های ۲ و ۳، ۲ و ۳ رسانا و در نهایت به شکل کاهش یافته کامل ۱ و ۲ تبدیل می‌شود. طرح زیر برای این تغییرات پیشنهاد می‌شود.



شکل ۸ - چگونگی تغییرات bPA به هنگام پروتون دار شدن و کاهش

2 Etemad S., Heeger A.J., Mc Diarmid A.G., *Annu. Rev. Phys. Chem.*, **33**, 443, 1982.

3 Chien J.C.W., *Polyacetylene*, Academic: Orlando, 1984.

4 Chang J.C. and Mc Diarmid A.G., *Synth Meth*, **13**, 1986; *Jpn.* **57**, 2254, 1984; Genies E.M. and Tsintavis C., *J. Electro and Chem.*; Akitani, Yano J., Hiromato Y. and Sazaki K., *Bull. Chem.Soc.*, **195**, 109, 1985.

5 Mc Diarmid A.G., Chiang J.C., Halpern M., Huang W.S., Mu S.L., Somasiri N.L.D., Wu W., Yaniger S.I., *Mol.Cryst.Liq. Cryst.*, **121**, 173, 1985.

6 Genies E.M., Syed A.A., Tsintavis C., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*,

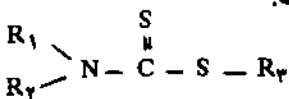
نتیجه گیری

در این مقاله اثر همزمان پروتون دار شدن و کاهش در محیط امییدی بر حالت‌های عایق و رسانای قرص bPA که به روش شیمیایی تهیه شده مورد بررسی قرار گرفته است. دوپه شدن الکتروشیمیایی سه حالت اکسیده کامل و عایق (شکل ۸- الف) اکسیده جزئی رسانا (شکل ۸- ب) و شکل کاهش یافته کامل و عایق (شکل ۸- ج) را نشان می‌دهد. کاتیون رادیکال تولید شده حالت رسانای پلیمر است. ولی آمین آروماتیک خنثی (شکل ۸- ج) و کینون دی ایمین خنثی (شکل ۸- الف) حالت عایق پلیمر می‌باشند. ارتباط بین ساختار و خواص در شکل‌های ۵ و ۶ و ۷ خلاصه شده است که با آنچه در شکل ۴ آمده است مطابقت می‌کند.

- 16 Alcacer L. (ed.), "Conducting Polymers", by D.Reidel Publishing Company, 105-120, 1987.
- 17 *J. Electro and Chem.*, **161**, 399-405, 1984.
- 18 *J. Electroanal. Chem.*, **269**, 63-75, 1989.
- 19 Genies E.M., Lapkowski M. and Tsintavis C., *New J. Chem.*, **12**, 181, 1988.
- 20 Diaz A.F. and Logan J.A., *J. Electroanal. Chem.*, **111**, 111, 1980.
- 21 Genies E.M. and Lapkowski M., *Synth.Met.*, **24**, 61, Stilwell D.E. and Park S.M., *J. Electrochem. Soc.*, **135**, 1988 2254; Mc Diarmid A.G., Chiang J.C., Richter A.F. and Epstein A.J. *Synth.Met.*, **18**, 285, 18, 285, 1987.
- 22 *J. Phay., Chem.*, **91**, 744-747, 1987.
- 121, 181, 1986.
- 7 *J.CHEM.SOC.CHEM.COMMUN.* , 1131, 1982.
- 8 *J.CHEM.SOC.CHEM.COMMUN.* , 361, 1982.
- 9 Mc Diarmid A.G., Mu S.L., Somasiri N.L.D., Wu W., *Mol. Cryst.Liq.Cryst.*, **121**, 187, 1985.
- 10 Kobayashi T., Yaneyama H., Tamura H., *J.Electroanal. Chem.*, **161**, 419, 1984.
- 11 Paul E.W., Ricco A.J., Wrighton M.S., *J.Phys.Chem.*, **89**, 1441, 1985.
- 12 *J. Chem.Soc.Faraday Trans.1*, **82**, 2385-2400, 1986.
- 13 *J.Electroanal. Chem.*, **255**, 97-110, 1988.
- 14 *J.Electroanal. Chem.*, **292**, 93-102, 1990.
- 15 *J. Electroanal. Chem.*, **262**, 289-295, 1989.

### تکات ایمنی دی تیوکاربامات

دی تیوکاربامات‌ها مشابه‌های دی سولفور کاربامات‌ها هستند. فرمول عمومی دی تیوکاربامات‌ها به صورت زیر است:



#### خواص، کاربرد و روشهای تجزیه

دی تیوکاربامات‌ها با گروه‌های آبدوست کمپلکس‌های فلزی سنگین و محلول در آب تشکیل می‌دهند، و بعضی از کمپلکس‌های فلزی دی تیوکاربامات که به عنوان قارچ کش مصرف می‌شوند در آب حل نمی‌شوند، ولی در حلال‌های ناقطبی انحلال پذیرند. الکیلان بیس دی تیوکاربامات‌ها (شامل دو گروه الکترون دهنده CS<sub>2</sub>)، که تشکیل کی لیت‌های پلیمری می‌دهند، در آب و حلال‌های ناقطبی نامحلول‌اند.

نمک‌های فلزات سنگین اتیلن بیس دی تیوکاربامیک اسید پلیمر می‌شوند. دی تیوکاربامات‌ها در شرایط خاصی به تعدادی از ترکیبات مانند سولفور، ۵، ۶- دی هیدرو H<sub>2</sub>-ایمیدازول [۲] و [۱-C] - ۱، ۲، ۴، دی تiazول - ۳- تیون، اتیلن تیواوره (ETU)، و اتیلن دی آمین (EDA) تجزیه می‌شوند. ETU نسبتاً پایدار و دارای انحلال پذیری بالا در آب است و به دلیل سمیت خاص خود اهمیت ویژه دارد.

کاربرد عمده دی تیوکاربامات‌ها در کشاورزی و به صورت آفت کش، علف کش و قارچ کش است. به علاوه از این ماده به عنوان آفت کش در کاربردهای صنعتی یا تجاری و محصولات خانگی استفاده می‌شود. بعضی از این مواد برای کنترل ناقل بیماری در بهداشت همگانی به کار می‌روند.

بر اساس انواع مونو آمین‌های مورد استفاده در ستر این مواد، مونو- یا دی الکیل دی تیوکاربامات‌ها تشکیل می‌شوند. واکنش با دی آمین‌ها دو گروه دی تیوکاربامات انتهایی را نتیجه می‌دهد که توسط یک پلی الکیلان (اتیلن) به هم متصل شده‌اند. هر دو ترکیب الکیل و اتیلن دی تیوکاربامات با فلزات نمک تشکیل می‌دهند و هر دو می‌توانند به دی سولفیدهای وابسته اکسید شوند. بیش از ۱۵ دی تیوکاربامات شناخته شده‌اند.

بقیه در پاورقی صفحه ۲۵۲