

In Situ Spectroelectrochemical Analysis of Electrochemically Synthesized Conductive Nanocomposites Based on Poly(2-aminophenol)/Titanium Dioxide and Zinc Oxide

Jalal Arjomandi^{1,2*} and Elmira Azizi¹

1. Department of Physical Chemistry, Faculty of Chemistry, Bu-Ali Sina University, P.O.Box: 65178, Hamedan, Iran
2. Department of Chemistry, Faculty of Science, Sungkyunkwan University, Suwon 16419, South Korea

Received: 13 January 2017, accepted: 8 July 2017

ABSTRACT

In situ spectroelectrochemistry is utilized as a powerful tool to analyze the development of conductive polymer-based nanocomposite materials. Polymer nanocomposites were obtained based on 2-aminophenol, in separately present nano titanium dioxide and zinc oxide, using gold (Au) and indium tin oxide glass electrodes (ITO). The poly(2-aminophenol) and 2-aminophenol-titanium dioxide and zinc oxide polymer nanocomposite films were characterized by cyclic voltammetry (CV) method, in situ conductivity measurements (resistivity), in situ ultra violet-visible (UV-vis) spectroscopy, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX). During polymer growth on the electrode surfaces and with in situ electropolymerization method, the behaviors and different redox electrode potential values were observed for 2-aminophenol-titanium dioxide and 2-aminophenol zinc oxide polymer nanocomposite films in comparison with poly(2-aminophenol). The same treatments were performed on poly(2-aminophenol) and nanocomposite polymers in blank solutions. In situ spectroelectrochemical properties and in situ conductivity of material products were investigated and compared. In situ UV-vis spectroscopy behaviors were observed for polymer nanocomposites under different applied electrode potentials, which were indications of various optical properties. The results of in situ conductivity of poly(2-aminophenol) in sulfuric acid medium and supporting electrolytes in the presence of nanoparticles were indications of improved electrical conductivity. The structures and morphology of nano oxide metals in poly(2-aminophenol) films were confirmed by FTIR spectroscopy, scanning electron microscopy and transmission electron microscopy images. Finally, the presence of nanoparticles in polymer was also confirmed by EDX analysis.

Keywords:

in situ spectroelectro-chemistry,
in situ conductivity,
nanocomposite,
conductive polymer,
poly(2-aminophenol)

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: j_arjomandi@basu.ac.ir

Please cite this article using:

Arjomandi J. and Azizi E., In Situ Spectroelectrochemical Analysis of Electrochemically Synthesized Conductive Nanocomposites Based on Poly(2-aminophenol)/Titanium Dioxide and Zinc Oxide, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **30**, 325-335, 2017.

مطالعه طیف الکتروشیمیایی در جای نانوکامپوزیت‌های رسانای

سنتز شده الکتروشیمیایی بر پایه پلی (۲-آمینوفنول)-

تیتانیم دی‌اکسید و روی اکسید

جلال ارجمندی^{۱*}، المیرا عزیزی^۱

- ۱- همدان، دانشگاه بوعلی سینا، دانشکده شیمی، گروه شیمی فیزیک، صندوق پستی ۶۵۱۷۸
۲- کره جنوبی، سوون، دانشگاه سون کیونگ کوان، دانشکده علوم، دانشکده شیمی، صندوق پستی ۱۶۴۱۹

دریافت: ۱۳۹۵/۱۰/۲۴، پذیرش: ۱۳۹۶/۴/۱۷

چکیده

در این پژوهش، طیف الکتروشیمی درجا به‌عنوان ابزاری قوی در مطالعه و توسعه نانوکامپوزیت‌های پلیمری رسانای جدید معرفی شده است. نانوکامپوزیت‌های پلیمری از ۲-آمینوفنول با روش ولت‌سنجی چرخه‌ای و الکتروپلیمر شدن درجا با استفاده از نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید و روی اکسید، بر سطح طلا و الکترود ایندیم قلع اکسید شیشه‌ای سنتز و مطالعه شدند. فیلم‌های پلیمری و نانوکامپوزیت‌های پلیمری با روش ولت‌سنجی چرخه‌ای، اندازه‌گیری رسانایی الکتریکی درجا، طیف‌سنجی‌های فرابنفش درجا و زیرقرمز تبدیل فوریه، میکروسکوپی‌های الکترونی پویشی و عبوری و پراش پرتو X بررسی شدند. طی رشد پلیمر بر سطح الکترود با روش الکتروپلیمر شدن درجا، رفتارهای متفاوت و مقادیر مختلف از پتانسیل‌های اکسایش-کاهش برای نانوکامپوزیت‌های پلیمری در مقایسه با پلی (۲-آمینوفنول) مشاهده شد. همین رفتار در محیط عاری از مونومر و نانوذرات برای پلیمرها مشاهده شد. ویژگی‌های طیف الکتروشیمیایی درجا و رسانایی الکتریکی درجای ترکیبات حاصل مطالعه و مقایسه شد. رفتارهای متفاوتی از طیف‌سنجی فرابنفش در جای نانوکامپوزیت‌های پلیمری از ۲-آمینوفنول در مقایسه با پلی (۲-آمینوفنول) با تغییر پتانسیل به‌کار رفته مشاهده شد که حاکی از خواص نوری مختلف است. نتایج حاصل از رسانندگی الکتریکی درجای پلیمرها و نانوپلیمرهای سنتزی در محیط اسیدی و با وجود الکترولیت کمکی، بیانگر بهبود رسانندگی الکتریکی پلی (۲-آمینوفنول) در مجاورت نانوذرات است. همچنین، ساختار و شکل‌شناسی نانوذرات در پلی (۲-آمینوفنول) با طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه و میکروسکوپی‌های الکترونی پویشی و عبوری بررسی شد. در نهایت، وجود نانوذرات در پلیمر با پراش پرتو X تأیید شد.

واژه‌های کلیدی

طیف الکتروشیمی درجا، رسانندگی درجا، نانوکامپوزیت، پلیمر رسانا، پلی (۲-آمینوفنول)

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

j_arjomandi@basu.ac.ir

مقدمه

موضوع رسانایی الکتریکی در پلیمرهای آلی در اوایل دهه هفتاد میلادی آغاز شد. توسعه و پژوهش‌های بیشتر در همین زمینه با ارتقای قابلیت عبور جریان در پلیمر تا سطح جریان عبوری از فلزات را Shirakawa و همکاران ادامه دادند و نتایج به دریافت جایزه نوبل در بخش شیمی در سال ۲۰۰۰ میلادی منجر شد [۱]. پلیمرهای آنیلین، پیرول، تیوفن و سایر مشتقات آن‌ها از مهم‌ترین ترکیبات رسانا هستند که توجه بسیاری از پژوهشگران را جلب کرده است [۵-۲]. سنتز الکتروشیمیایی این ترکیبات به واسطه آلودگی‌های کم محیطی، کارایی انرژی مطلوب، کنترل آسان سامانه سنتزی، خلوص بسیار زیاد و انجام‌پذیری در محیط، نسبت به سنتز شیمیایی ارجحیت دارد. در مقابل، دسترسی به مقادیر کم نمونه سنتزی و هزینه‌های زیاد از معایب آن به‌شمار می‌آید [۶]. امروزه روش‌های طیف‌نگاری و الکتروشیمیایی تجمیع شده به شکل واحد طیف‌الکتروشیمیایی امکان مطالعه پلیمرهای رسانا را ارتقا داده است.

پژوهش‌های مزبور با استفاده از روش‌های طیف‌الکتروشیمیایی به‌ویژه در حالت درجا، پژوهشگران را به سمت بررسی هم‌زمان فعالیت گونه‌های الکتروفعال شیمیایی، تغییرات هم‌زمان غلظت گونه‌ها با زمان، رسانایی و مقاومت الکتریکی، تغییرات هم‌زمان جریان-پتانسیل-جابه‌جایی‌های طیفی، سازوکارهای انتقال الکترون، روند رشد و پیشرفت تولید مواد در هر لحظه از زمان و حالت‌های حد واسط هدایت می‌کند [۷]. همچنین، افزودن نانوذرات ساختار معدنی درون ترکیبات آلی (پایه پلیمری رسانا) به تولید ترکیبات و گونه‌های جدید مواد آلی-معدنی منجر می‌شود که سبب تغییرات خواص و توسعه مواد جدید سنتزی برای استفاده‌های گوناگون در صنایع می‌شود [۸]. از میان مواد معدنی، اکسیدهای آهن، منگنز، نیکل، تیتانیم و روی با ابعاد نانو برای سنتز ترکیبات نانوکامپوزیتی برخی از پلیمرها و پلیمرهای رسانا انتخاب و گزارش شده است [۹-۱۴]. پژوهشگران انتظار دارند، استفاده از نانوذرات به دلیل زیادبودن نسبت سطح آن‌ها در تغییر و اصلاح خواص نوری، الکتریکی، دی‌الکتریکی و سایر خواص مربوط به پلیمرهای رسانا مؤثر باشند. از مهم‌ترین پارامترهای جذاب برای پژوهشگران این رشته، مطالعه و بررسی رسانایی ترکیبات نانو ساختار با آمیزه پلیمری است که به شدت به چگالی و تحرک حامل‌های بار، نوع و غلظت یون‌های دوپه‌کننده و دما وابسته است.

گزارش‌های زیادی درباره سنتز و مطالعه طیف‌الکتروشیمیایی درجای پلیمرهای رسانای آنیلین، پیرول و برخی مشتقات آن‌ها در بود و نبود نانوذرات اکسید معدنی ارائه شده است. همچنین،

سنتز پلی (۲-آمینوفنول) در مجاورت نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید با روش الکتروشیمیایی روی الکتروود کربن شیشه به همراه مطالعات الکتروشیمیایی گزارش شده است [۱۵]. اگر چه، مطالعات مربوط به طیف‌الکتروشیمی درجای این نوع ترکیبات به نسبت کمتری گزارش شده است [۷]. روش الکتروپلیمرشدن درجا برای سنتز نانوکامپوزیت‌های پلیمری رسانا به علت ایجاد محصول یکنواخت با توزیع مناسب‌تر ذرات نسبت به سایر روش‌ها ترجیح داده می‌شود. در واقع، با روش چرخه به چرخه و با وجود نانوذرات در هر مرحله در کنار مونومر در حال اکسایش، نانوکامپوزیت یکنواخت‌تری با توزیع مناسب‌تر حاصل می‌شود. در پژوهش حاضر و برای اولین بار به‌عنوان پژوهشی جدید، الکتروسنتز و مطالعه طیف‌الکتروشیمیایی درجای پلیمرهای جدیدی از نانوکامپوزیت‌های ۲-آمینوفنول با نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید و روی اکسید بر سطح طلا و ایندیم قلع اکسید گزارش شده است. با استفاده از روش درجا و اعمال پتانسیل به روش چرخه به چرخه می‌توان مراحل رشد پلیمر بر سطح الکتروود را در مجاورت نانوذرات مطالعه کرد. همچنین، به روش طیف‌الکتروشیمیایی درجا، مطالعات طیفی پلیمرها در پتانسیل‌های مختلف به‌کار گرفته شده و بررسی حالت‌ها و رفتارهای بینابینی پلیمر روی سطح الکتروود ممکن می‌شود. ویژگی‌های طیف‌الکتروشیمیایی در جای فرابنفش، رسانایی الکتریکی درجا، بررسی ویژگی‌های ساختاری به‌کمک طیف‌نگاری زیرقرمز و شکل‌شناسی پلیمرها با وجود ذرات تیتانیم دی‌اکسید و روی اکسید و بدون آن‌ها مطالعه و مقایسه شده است. همچنین، محاسبات و نتایج مربوط به شارژ و دشارژ الکتریکی ترکیبات سنتز شده به‌عنوان مواد کاتدی فعال الکتریکی در باتری‌های شارژشدنی در حال مطالعه است که در کارهای بعدی گزارش می‌شود.

تجربی

مواد

۲-آمینوفنول ۹۹٪ بدون خالص‌سازی بیشتر، سولفوریک اسید ۹۸٪ (حلال) و لیتیم پرکلرات (الکترولیت کمکی) همگی از شرکت Merck آلمان تهیه و استفاده شدند. نانوذرات پودری تیتانیم دی‌اکسید (با قطر حدود ۳۰ nm) به ترتیب با ۸۰٪ و ۲۰٪ از فازهای آناتاز و روتیل از شرکت Degussa آلمان و بلور روی اکسید با شکل کوارتزیت شش‌وجهی و متوسط اندازه ۴۰-۲۰ nm به روش سل-ژل تهیه و استفاده شد.

دستگاه‌ها

ولت‌سنجی چرخه‌ای با دستگاه مدل BHP/2062 ساخت شرکت مهندسی به‌پژوه و استفاده از پتانسیوستات-گالوانوستات Autolab مدل PGSTAT 20 انجام شد. طیف‌سنجی زیرقرمز نمونه‌ها با دستگاه PerkinElmer مدل FT-IRGX با استفاده از نمونه‌های جدا شده از الکتروود و روش قرص پتاسیم برمید انجام شد. طیف‌سنجی فرابنفش در جا با طیف‌نورسنج PerkinElmer مدل OSD 55 و تنظیم اتصالات پتانسیوستات-گالوانوستات انجام شد. مطالعه شکل‌شناسی نمونه‌ها با میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM) مدل S-4160 ساخت Hitachi با استفاده از پوشش طلا و میکروسکوپ الکترونی عبوری Philips XL (TEM) انجام شد.

روش‌ها

تهیه پلیمرها و نانو کامپوزیت‌های پلیمری به روش درجا

پلی (۲-آمینوفنول) به روش ولت‌سنجی چرخه‌ای روی الکتروود طلا سنتز شد. طی سنتز و در محیط مونومری از ۲-آمینوفنول ۰/۱ مولار، سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، لیتیم پرکلرات ۰/۱ مولار، با الکتروود کمکی طلا، الکتروود استاندارد جیوه اشباع و اعمال پتانسیل در محدوده ۰/۲۰ V- تا ۰/۹۵ V با سرعت روبش ۵۰ mV/s استفاده شد. همچنین، سلول سه‌الکتروودی الکتروشیمیایی ساخت آلمان با جداکننده شیشه‌ای بخش‌های سه‌گانه و نام عمومی H-cell در ولت‌سنجی به کار گرفته شد. از گاز نیتروژن برای اکسیژن‌زدایی محلول مونومری و الکتروولیت درون سلول سه‌خانه‌ای استفاده شد. الکتروودهای کار و کمکی هر دو از صفحه‌های طلا به ترتیب با ابعاد سطحی ۰/۴ و ۱/۰ cm² و الکتروود مرجع Ag/AgCl پر شده با KCl اشباع به‌عنوان مرجع همگی از شرکت آذرالکتروود تهیه شد. پلیمر مزبور در مجاورت مقدار بسیار کم از نانوذرات با همان شرایط سنتز شدند. برای یکنواختی محلول دارای نانوذرات از همزن الکتریکی کوچکی برای همزدن استفاده شد. برای مطالعه ترکیبات با استفاده از طیف‌سنجی فرابنفش-مرئی درجا از الکتروود کار ایندیم قلع اکسید با مقاومت ۲۰ Ωcm⁻² و سطح ۷×۴/۵ cm² و ضخامت ۰/۱ cm²، ساخت شرکت Precision Optics آلمان استفاده شد. همچنین در این طیف‌سنجی، به ترتیب از سیم نازک طلا و الکتروود استاندارد جیوه اشباع به‌عنوان الکتروودهای کمکی و مرجع استفاده شد. پلیمرها با نانوذرات اکسیدی و بدون آن روی الکتروود کار شیشه‌ای ایندیم قلع اکسید در محیط محلول الکتروولیتی با روش ولت‌سنجی چرخه‌ای سنتز شدند. پس از قراردادن الکتروود کار شیشه‌ای دارای نمونه‌های سنتزی، الکتروود درون سلول کوارتز دستگاه طیف‌سنج قرار

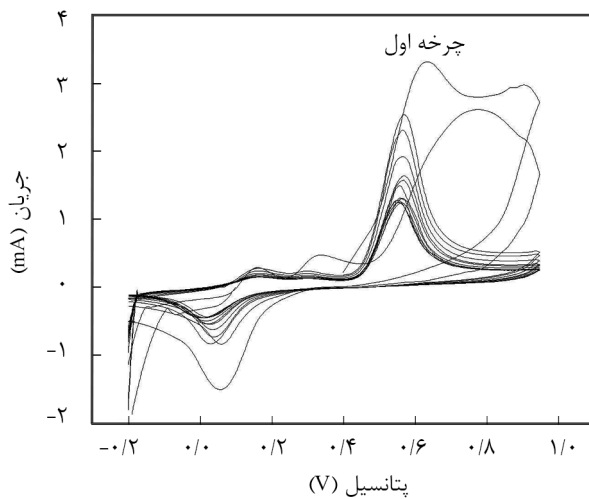
داده شد و با وجود محلول الکتروولیتی به همراه الکتروود کمکی (سیم نازک طلا) و الکتروود مرجع با اعمال پتانسیل متغیر از ۰/۲۰ V- تا ۰/۷۰ V، طیف‌های فرابنفش-مرئی درجا ثبت شدند. پایداری طیف‌های حاصل در محدوده پتانسیل اعمالی به‌طور متناوب و در جهت مثبت و منفی پتانسیل کنترل شده است. با توجه به ریزش نمونه‌ها از روی الکتروود شیشه‌ای به محلول الکتروولیتی در زمان‌های طولانی آزمون‌های طیف‌سنجی به روش درجا، لازم است تا در هر مرحله از طیف‌سنجی و برای کنترل صحت نتایج، نمونه‌های تازه روی الکتروودهای شیشه‌ای تهیه شود. در همه نمونه‌ها و در شرایط یکسان سنتزی، هیچ اختلاف قابل توجهی در طیف‌های حاصل دیده نشد که بیانگر قابل قبول بودن طیف‌های به‌دست آمده است. الکتروود مرجع در بیرون دستگاه طیف‌سنج با اتصال از راه لوله انعطاف‌پذیر نازک و ویژه به سلول شیشه‌ای کوارتز درون دستگاه طیف‌سنج مرتبط می‌شود. برای اندازه‌گیری رسانایی درجا، از الکتروود دونواری طلا ساخت آلمان به‌عنوان الکتروود کار استفاده شد. روش و مشخصات کامل سامانه اندازه‌گیری رسانایی درجای نمونه‌های پلیمری، کوپلیمری و نانو کامپوزیت‌های پلیمری به‌طور کامل در مقاله‌های متعدد گزارش شده است [۱۶-۱۸]. با به‌کاربردن الکتروود دونواری طلا و نمونه سنتز شده روی هر دو نوار با استفاده از مقادیر ولتاژ اندازه‌گیری شده (Ux) و معادله $R_x = 0.01 F_{ac} / U_x$ ، مقادیر مقاومت نمونه‌ها (Rx)، عکس رسانایی) با پتانسیل به کار گرفته شده به‌دست می‌آید [۱۹،۲۰]. در این معادله، F_{ac} ضریب ثابت و در محدوده ۱۰ تا ۱×۱۰^۵ است. مقادیر ولتاژ اندازه‌گیری شده روی نمونه‌های یکسان سنتزی در همان شرایط چند مرتبه تکرار و کنترل شده است.

نتایج و بحث

ولت‌سنجی چرخه‌ای

ولتاموگرام چرخه‌ای پلی (۲-آمینوفنول) در سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، پرکلرات لیتیم ۰/۱ مولار و ۲-آمینوفنول ۰/۱ مولار در محدوده پتانسیل متغیر از ۰/۲۰ V- تا ۰/۹۵ V با سرعت روبش ۵۰ mV/s روی الکتروود طلا در شکل ۱ نشان داده شده است. سنتز الکتروشیمیایی پلی (۲-آمینوفنول) به روش درجا در کار پیشین گزارش شده [۷] و برای مقایسه با پلی (۲-آمینوفنول) در مجاورت نانوذرات اکسیدی در ادامه آورده شده است.

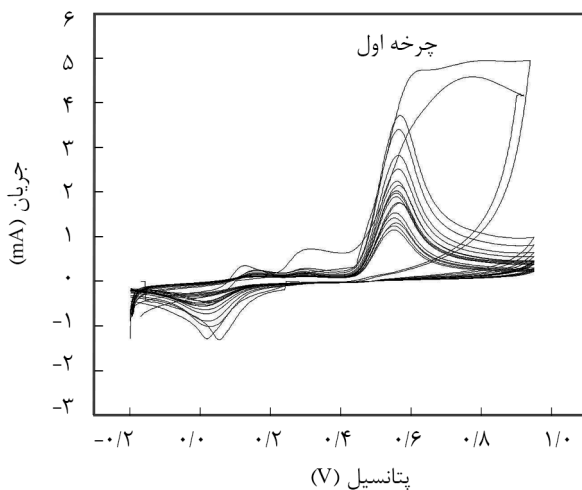
اولین ولتاموگرام چرخه‌ای ۲-آمینوفنول دو پیک آندی را در ۰/۶۱ و ۰/۸۱ V نشان می‌دهد. پیک‌ها به ترتیب به اکسایش گروه هیدروکسیل و



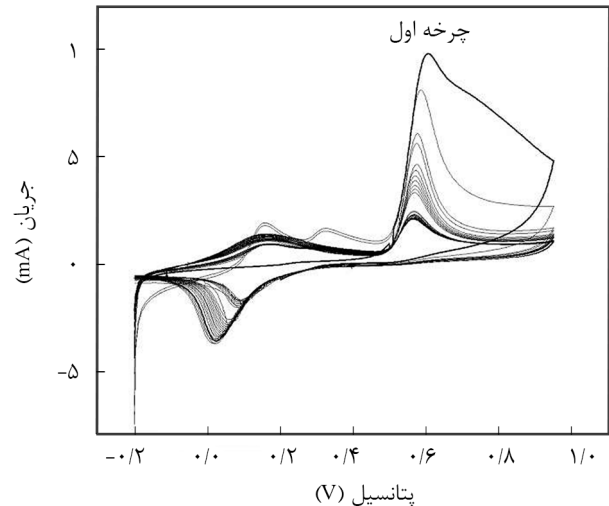
شکل ۲- ولتاموگرام چرخه‌ای در جاسطی تشکیل پلی (۲-آمینوفنول)- سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، لیتیم پرکلرات ۰/۱ مولار و ۲-آمینوفنول ۰/۱ مولار به همراه نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید روی الکتروود طلا در محدوده پتانسیل متغیر از -0.20 V تا 0.95 V با سرعت روبش 50 mV .

مولار با وجود ۲-آمینوفنول و نانوذرات روی الکتروود طلا را در محدوده پتانسیل متغیر از -0.20 V تا 0.95 V با سرعت روبش 50 mV/s نشان می‌دهند.

شبهه به پلی (۲-آمینوفنول)، اولین ولتاموگرام چرخه‌ای در جاسطی پلی (۲-آمینوفنول)-تیتانیوم دی‌اکسید (شکل ۲) دو پیک آندی



شکل ۳- ولتاموگرام چرخه‌ای در جاسطی تشکیل پلی (۲-آمینوفنول)- سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، لیتیم پرکلرات ۰/۱ مولار و ۲-آمینوفنول ۰/۱ مولار به همراه نانوذرات روی الکتروود طلا در محدوده پتانسیل متغیر از -0.20 V تا 0.95 V با سرعت روبش 50 mV .



شکل ۱- ولتاموگرام چرخه‌ای در جاسطی تشکیل پلی (۲-آمینوفنول) سولفوریک اسید ۰/۵ مولار، لیتیم پرکلرات ۰/۱ مولار و ۲-آمینوفنول ۰/۱ مولار در محدوده پتانسیل متغیر از -0.20 V تا 0.95 V با سرعت روبش 50 mV .

گروه آمین در حلقه فنیلی ۲-آمینوفنول مربوط است [۷]. در چرخه دوم، دو جفت پیک اکسایش-کاهش در 0.17 V و 0.33 V مربوط به تشکیل حلقه دیمری ۲-آمینوفنول (آمینوفنوکسازون) دیده می‌شود. وجود این دو جفت پیک اکسایش-کاهش به علت اکسایش-کاهش ۲-آمینوفنول بوده که حاکی از تشکیل پلیمر است. با ادامه روبش پتانسیل و افزایش تعداد چرخه‌ها جریان اکسیدی کاهش یافته و فیلم پلیمری روی سطح الکتروود با گذشت زمان رشد می‌کند. بنابراین، در مرحله اول مونومر اکسید شده و تشکیل دیمر می‌دهد. سپس، دیمر ایجاد شده نقش مونومر یافته و تا رسیدن به پلیمر این فرایند دنبال می‌شود. پس از ۳۰ چرخه، فیلم سبز لجنی (کمی متمایل به سیاه) روی سطح الکتروود کار پدیدار می‌شود. در پتانسیل‌های بیش از 0.95 V با تعداد بیشتر چرخه‌های ولت‌سنجی، فیلم ضخیم‌تری روی سطح الکتروود ایجاد نمی‌شود. در این حالت، رنگ محلول الکتروولیتی درون سلول به سمت تیره‌شدن پیش می‌رود که نشان‌دهنده انحلال پلیمری یا ریزش پلیمر حاصل از روی سطح الکتروود به درون محلول است. مشاهدات بیان شده درباره کاهش جریان آندی و عدم رشد و ضخیم شدن پلیمر به تخریب هم‌زمان گونه‌های اولیگومری یا پلیمری در پتانسیل‌های آندی بیشتر از حد معمول نسبت داده شده است [۷].

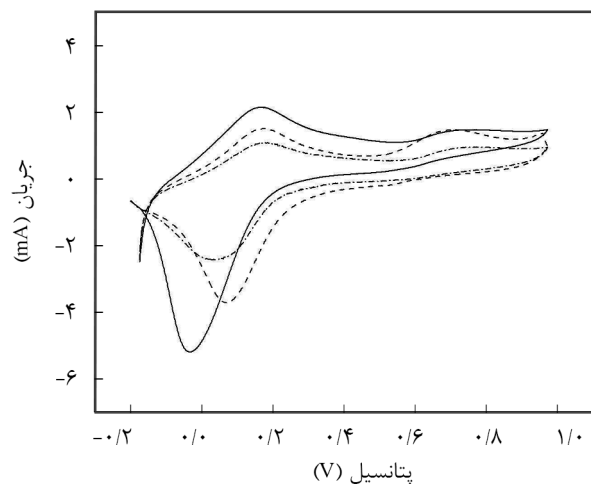
شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب ولتاموگرام چرخه‌ای در جاسطی تشکیل پلی‌نانو (۲-آمینوفنول)-تیتانیوم دی‌اکسید و پلی‌نانو (۲-آمینوفنول)- روی اکسید در سولفوریک اسید ۰/۵ مولار و لیتیم پرکلرات ۰/۱

قرار دارد. مقادیر پتانسیل در اولین پیک کاتدی به ترتیب در 0.03 ، پلی (۲-آمینوفنول)، 0.04 ، پلی (۲-آمینوفنول)-تیتانیم دی‌اکسید و 0.07 V، پلی (۲-آمینوفنول)-روی اکسید است. اختلاف پتانسیل‌های آندی-کاتدی برای اولین چرخه‌ها به ترتیب 0.19 ، 0.12 و 0.09 V برای نمونه‌های پلی (۲-آمینوفنول)، پلی (۲-آمینوفنول)-تیتانیم دی‌اکسید و پلی (۲-آمینوفنول)-روی اکسید است. کم بودن اختلاف پتانسیل در نانو کامپوزیت‌های پلیمری نسبت به پلی (۲-آمینوفنول) نشان‌دهنده برگشت پذیری بهتر است. اختلاف موقعیت و مقادیر پیک‌های پتانسیل کاتدی و آندی در نمونه‌ها ممکن است، به اختلاف غلظت مؤثر مونومر با وجود نانوذرات و بدون آن و آثار نانوذرات طی فرایند الکتروپلیمر شدن وابسته باشد [۸]. همچنین، جریان آندی در چرخه‌های پلیمر نانو کامپوزیت نسبت به پلی (۲-آمینوفنول) کاهش یافته است. نتایج متفاوت ولت‌سنجی چرخه‌ای و رفتارهای اکسایش-کاهش نمونه‌ها به خوبی اثر نانوذرات اکسیدی در اسکلت پلیمری ۲-آمینوفنول را نشان می‌دهد. برای بررسی صحت نتایج حاصل از سنتز نمونه‌ها و ولتاموگرام‌های چرخه‌ای، تمام آزمون‌های مربوط به چرخه‌ها و نمونه‌های تهیه شده چند مرتبه تکرار شده است. در تمام آزمون‌ها و در شرایط یکسان از پتانسیل به کار گرفته شده و سرعت روبش، هیچ تفاوتی در چرخه‌ها، پتانسیل‌های اکسایش-کاهش مواد سنتزی دیده نشد که بیانگر درستی داده‌های تجربی است.

طیف‌سنجی الکتروشیمیایی فرابنفش-مرئی در جا

طیف‌های فرابنفش-مرئی در جای فیلم‌های پلیمری با وجود نانوذرات اکسیدی و بدون آن در سولفوریک اسید 0.5 مولار و در پتانسیل‌های مختلف به کار رفته از 0.2 V تا 0.7 V در شکل ۵-الف تا ۵-ج نشان داده شده است. فیلم‌های پلیمری در محدوده پتانسیل از 0.2 V تا 0.95 V روی سطح پوشیده شده الکتروود شیشه‌ای از ایندیم تیتانیم اکسید در محلول مونومری ۲-آمینوفنول 0.1 مولار و سولفوریک اسید 0.5 مولار بدون وجود (۵-الف) و با وجود نانوذرات تیتانیم دی‌اکسید (۵-ب) و روی اکسید (۵-ج) سنتز شدند. در شکل ۵-الف با افزایش پتانسیل به کار رفته سه نوار جذبی در حدود 355 ، 410 و 600 nm دیده می‌شود که در گزارش پیشین نیز به آن اشاره شده است [۷]. نوار اول در 350 nm مربوط به حالت کاهشی پلیمر است که با افزایش پتانسیل به کار رفته تا 0.7 V به سمت 410 nm جابه‌جا می‌شود. این نوار (410 nm) به حالت فنوکسازین پلیمر مربوط است. نوار جذبی حدود 600 nm فقط در حالت کاهشی پلیمر بین 0.2 V تا 0.7 V ظاهر شده و با افزایش پتانسیل به کار رفته تا 0.7 V دیده نمی‌شود [۷]. درباره نانو کامپوزیت پلیمری ۲-آمینوفنول-

را در 0.63 و 0.90 V نشان می‌دهد. این مقادیر برای پلی (۲-آمینوفنول)-روی اکسید (شکل ۳) به ترتیب در 0.61 و 0.81 V دیده می‌شود. در چرخه دوم پلی (۲-آمینوفنول)-تیتانیم دی‌اکسید و پلی (۲-آمینوفنول)-روی اکسید به ترتیب دو جفت پیک اکسایش و کاهش در 0.16 ، 0.32 ، 0.12 و 0.30 V مربوط به تشکیل حلقه دیمری دیده می‌شود. با ادامه روبش پتانسیل و افزایش تعداد چرخه‌ها جریان اکسیدی کم شده و فیلم‌های پلیمر-نانوذرات روی سطح الکتروود با گذشت زمان رشد می‌کند. پلی (۲-آمینوفنول) در مجاورت نانوذرات در جریان‌ها و در نواحی اکسایشی کمتری نسبت به پلی (۲-آمینوفنول) فیلم نانوپلیمری تشکیل می‌دهد. نتایج ولت‌سنجی چرخه‌ای در این حالت و اختلاف رفتار ولتاموگرام‌ها به خوبی اثر نانوذرات را بر الکتروپلیمر شدن ۲-آمینوفنول نشان می‌دهد. با افزایش تعداد چرخه‌های ولت‌سنجی بیشتر از 30 ، فیلم‌های ضخیم‌تری روی سطح الکتروود ایجاد نمی‌شود که نشان‌دهنده انحلال پلیمر در مجاورت نانوذرات اکسیدی به درون محلول است. چرخه‌های ولت‌سنجی پلی (۲-آمینوفنول) و پلیمر نانو کامپوزیت‌ها در سولفوریک اسید 0.5 مولار-پرکلرات لیتیم 0.1 مولار بدون وجود مونومر آمینوفنول و نانوذرات با سرعت روبش 50 mV/s به ترتیب در شکل ۴ نشان داده شده است. دو پیک آندی و دو پیک کاتدی در مقادیر مختلف از پتانسیل و جریان در ولتاموگرام‌ها دیده می‌شود. اولین و دومین پیک آندی در هر سه نمونه در 0.16 و 0.72 V

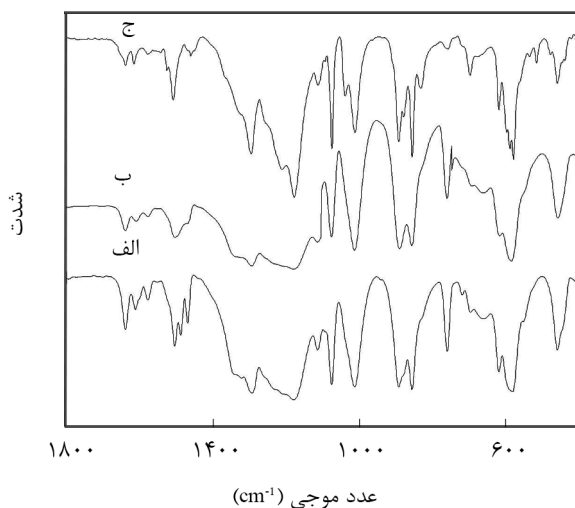


شکل ۴- ولتاموگرام چرخه‌ای پلی (۲-آمینوفنول) (خط پر)، پلی (۲-آمینوفنول)-تیتانیم دی‌اکسید (خط چین) و پلی (۲-آمینوفنول)-روی اکسید (نقطه چین) در سولفوریک اسید 0.5 مولار و لیتیم پرکلرات 0.1 مولار روی الکتروود طلا در محدوده پتانسیل متغیر از 0.2 V تا 0.95 V با سرعت روبش 50 mV.

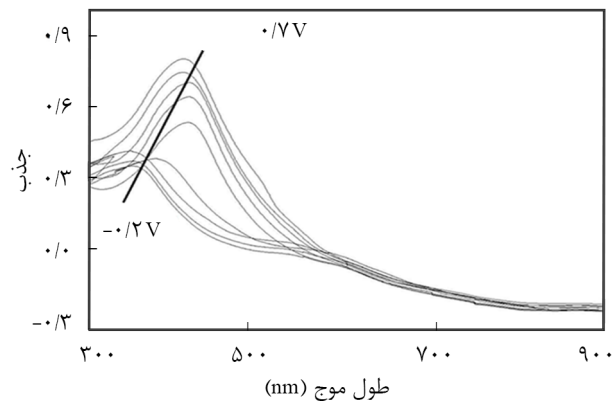
تیتانیم دی‌اکسید (شکل ۵-ب) یک نوار جذبی در 435 nm مربوط به حالت کاهش فیلم در 0.2 V دیده می‌شود. این نوار جذبی در پتانسیل‌های بیشتر به مقادیر جذبی کمتر تا 425 nm جابه‌جا می‌شود. دومین و سومین نوار جذبی در 515 nm و 615 nm در پتانسیل‌های مختلف کمتر و نه در همه پتانسیل‌های به کار رفته دیده می‌شود که جابه‌جایی آن‌ها نسبت به پلی (۲-آمینوفنول) به احتمال قوی به آثار نانوذرات روی زنجیر پلیمری مربوط است. پلی (۲-آمینوفنول)- روی اکسید (شکل ۵-ج) دو نوار جذبی در 388 nm و 527 nm نشان می‌دهد. نوار اول با افزایش پتانسیل تا 0.7 V به سمت مقادیر بیشتر تا 397 nm جابه‌جا می‌شود. افزایش مقادیر جذبی با ازدیاد پتانسیل به کار رفته در محدوده طول موج بین 300 nm تا 600 nm در همه نمونه‌ها دیده می‌شود. در نانوکامپوزیت‌های پلیمری و در محدوده 700 nm تا 900 nm ، با ازدیاد پتانسیل به کار رفته مقدار جذب به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد که این افزایش در شدت بسیار کمتری در پلی (۲-آمینوفنول) دیده می‌شود.

طیف‌سنجی زیرقرمز

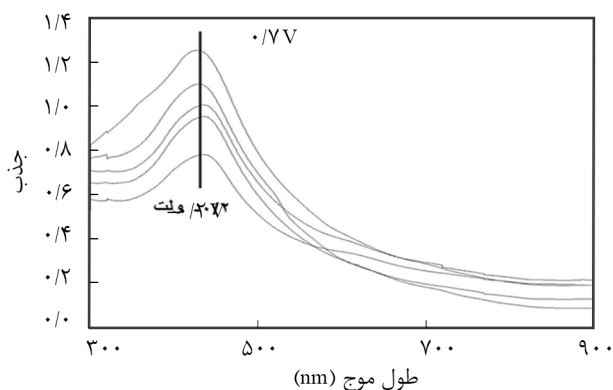
طیف‌های زیرقرمز فیلم‌های پلیمری با و بدون وجود نانوذرات اکسیدی در محدوده 400 cm^{-1} تا 1800 cm^{-1} در شکل ۶ (الف تا ج) نشان داده شده است. طیف زیرقرمز پلی (۲-آمینوفنول) سنتزی با روش‌های شیمیایی یا الکتروشیمیایی در محیط‌های مختلف و دوپه‌کننده‌های گوناگون در سایر کارهای پژوهشی نیز گزارش شده



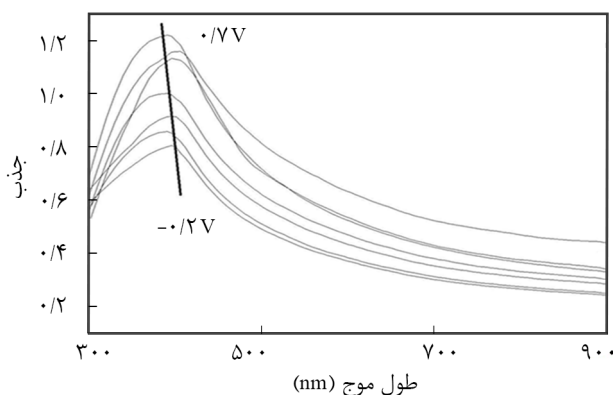
شکل ۶- طیف‌های FTIR فیلم‌های: (الف) پلی (۲-آمینوفنول)، (ب) پلی (۲-آمینوفنول)-تیتانیم دی‌اکسید و (ج) پلی (۲-آمینوفنول)- روی اکسید در محدوده 400 cm^{-1} تا 1800 cm^{-1} .



(الف)

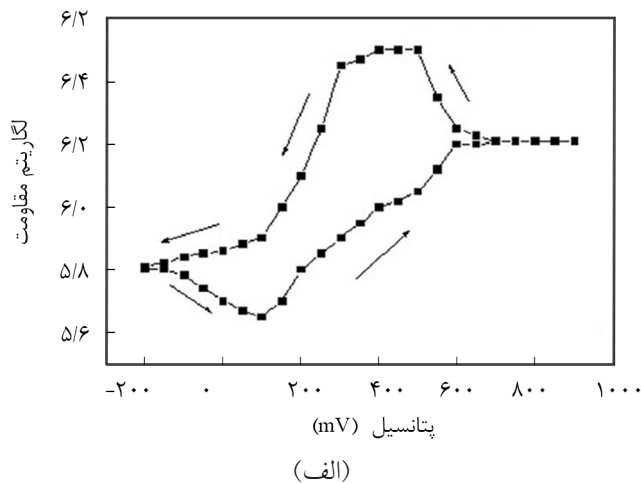


(ب)

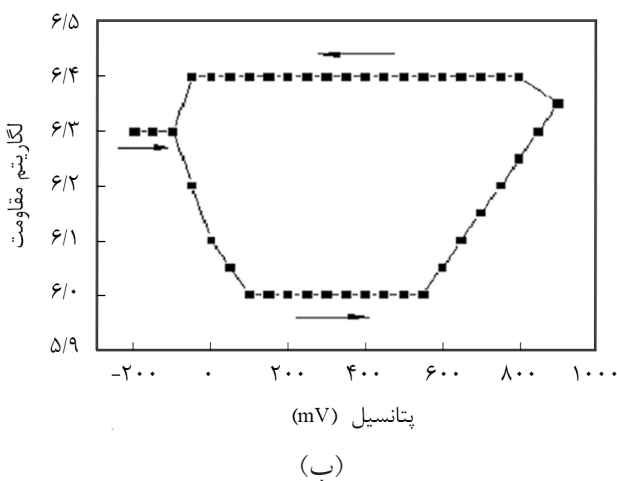


(ج)

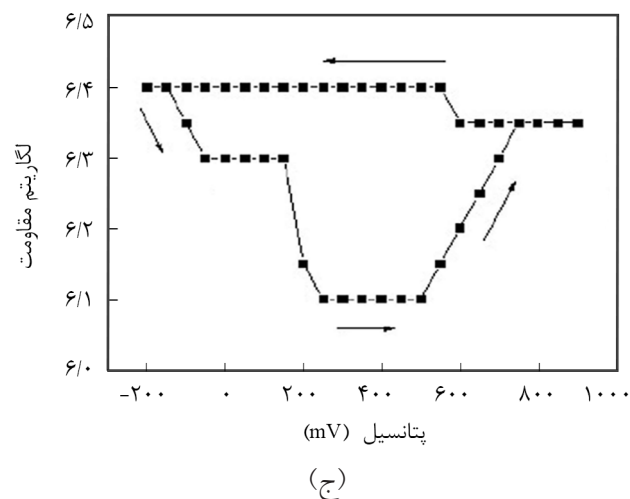
شکل ۵- طیف‌های فرابنفش-مرئی در جای: (الف) پلی (۲-آمینوفنول)، (ب) پلی (۲-آمینوفنول)-تیتانیم دی‌اکسید و (ج) پلی (۲-آمینوفنول)- روی اکسید روی الکتروود شیشه‌ای ایندیم قلع اکسید در سولفوریک اسید 0.5 M در پتانسیل‌های مختلف به کار رفته از 0.20 V تا 0.70 V .



(الف)



(ب)



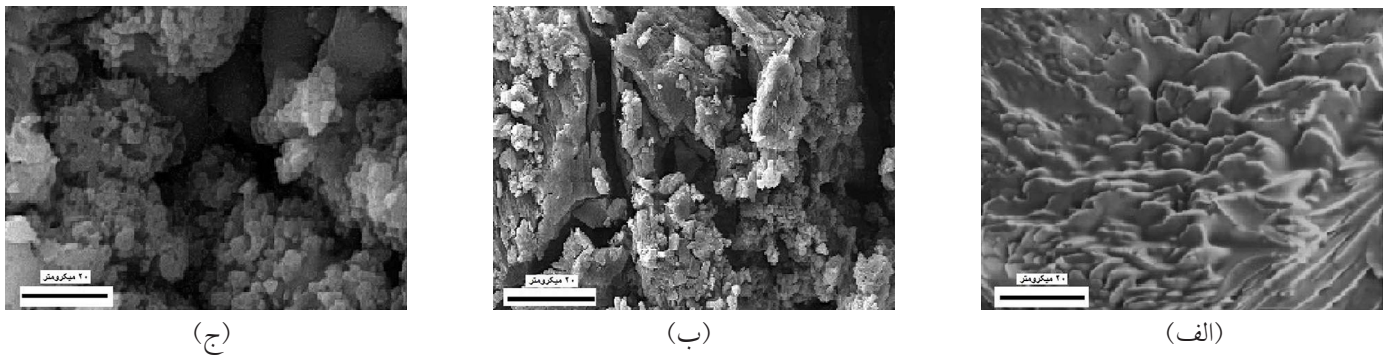
(ج)

شکل ۷- نمودار لگاریتم مقاومت (Ω) در جای فیلم‌های: (الف) پلی (۲-آمینوفنول)، (ب) پلی (۲-آمینوفنول)-تیتانیم دی‌اکسید و (ج) پلی (۲-آمینوفنول)-روی اکسید در سولفوریک اسید ۰/۵ مولار و لیتیم پرکلرات ۰/۱ مولار در برابر پتانسیل‌های مختلف از ۰/۲۰ V تا ۰/۹۰ V روی الکتروود دو نوار طلا.

که در اینجا برای مقایسه با پلیمر در مجاورت نانوذرات آورده شده است [V]. طیف پلی (۲-آمینوفنول) (شکل ۶-الف) در ۱۴۸۱، ۱۵۰۲ و 1462 cm^{-1} سه پیک تیز را نشان می‌دهد که بیانگر تشکیل پلیمر اکسیدی و مربوط به ارتعاش‌های کششی $C=C$ آروماتیک یا $C=C$ حلقه بنزنی است. پیک در 1292 cm^{-1} مربوط به ارتعاش تغییر شکل یافته O-H فنول و در 1340 cm^{-1} همراه با 1296 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی $C=N$ یا $C-N$ حلقه کینوئیدی است [V]. یک پیک تیز حدود 1605 cm^{-1} همراه با دو پیک در 1574 و 1633 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی حلقه کینوئیدی در واحدهای محصول فنوکسازینی حاکی از اکسایش کامل پلیمری است. هیچ پیک قابل توجهی در 1680 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل دیده نمی‌شود که نشان‌دهنده توسعه و تشکیل پلی (۲-آمینوفنول) از گروه آمینی است. سه پیک تیز در نواحی ۱۱۷۴، ۱۱۰۹، و 1066 cm^{-1} مربوط به ارتعاش‌های کششی یون‌های HSO_4^- و SO_4^{2-} دیده می‌شود. این پیک‌ها نشان می‌دهد، یون‌ها در فرایند الکتروپلیمر شدن درون پلیمر دوپه شدند. پیک‌های FTIR فیلم‌های پلیمری با وجود نانوذرات اکسیدی با تفاوت‌های قابل توجهی در مقادیر بسامدها همراه است. جابه‌جایی بسامدهای ارتعاش کششی نوارهای اصلی پلیمر و تغییرات در شدت نسبی آن‌ها به‌وضوح در طیف‌ها دیده می‌شود (شکل ۶-ب و ج). همچنین به‌نظر می‌رسد، تفکیک و شدت پیک‌ها در پلیمر نانوکامپوزیت‌ها به علت اثر نانوذرات کاهش قابل ملاحظه‌ای به‌ویژه در نواحی مربوط به ارتعاش‌های حلقه‌ای (1200 cm^{-1} تا 1600 cm^{-1}) پیدا کرده است. مشابهت زیاد طیف‌های FTIR نانوکامپوزیت‌های پلیمری تیتانیم دی‌اکسید و روی اکسید با پلی (۲-آمینوفنول) ممکن است، به‌خوبی بیانگر سنتز پلیمرها با حفظ ساختار پلیمری در مجاورت نانوذرات باشد.

اندازه‌گیری‌های رسانایی درجا

رسانایی در جای فیلم‌های پلیمری با و بدون وجود نانوذرات اکسیدی در سولفوریک اسید ۰/۵ مولار در پتانسیل‌های مختلف از ۰/۲۰ V تا ۰/۹۰ V در سولفوریک اسید ۰/۵ مولار و لیتیم پرکلرات ۰/۱ مولار روی الکتروود دو نوار طلا در شکل ۷ (الف تا ج) نشان داده شده است. نمونه‌ها همگی دو تغییر در مقاومت را در مقادیر مختلف پتانسیل نشان می‌دهند. با افزایش پتانسیل مقاومت پلی (۲-آمینوفنول) (شکل ۷-الف) به مقدار ۰/۱۵ به بزرگی از مرتبه ده (لگاریتمی) در ۰/۱۰ ولت کاهش یافته و سپس در ۰/۶۰ V افزایش می‌یابد. در برگشت پتانسیل از ۰/۹۰ V تا ۰/۲۰ V، مقاومت (عکس رسانایی) پلیمر تا ۰/۶۰ V ثابت می‌ماند و تا ۰/۳۰ V زیاد می‌شود و سپس به مقدار ۰/۶۰ به بزرگی از مرتبه ده کاهش می‌یابد. کمترین مقدار



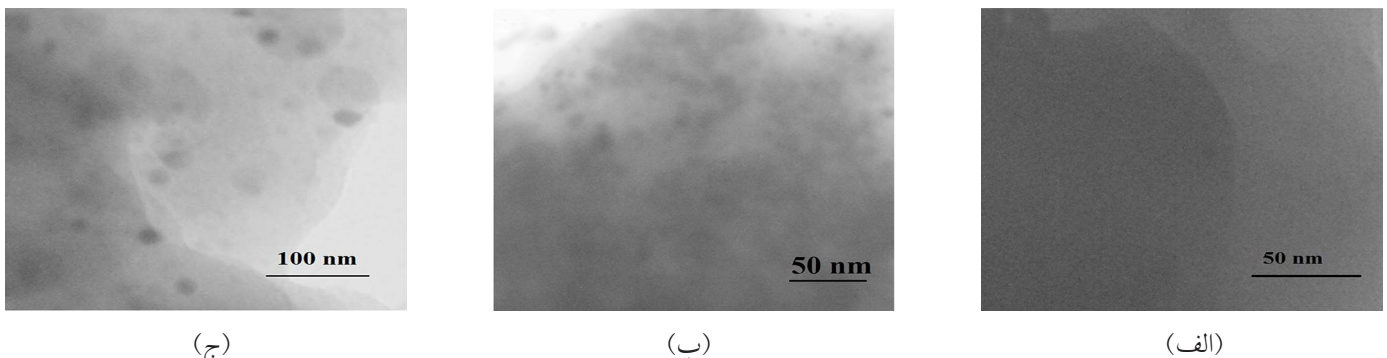
شکل ۸- تصاویر SEM فیلم‌های: (الف) پلی (۲-آمینوفنول)، (ب) پلی (۲-آمینوفنول)-تیتانیوم دی‌اکسید و (ج) پلی (۲-آمینوفنول)-روی اکسید.

چرخه‌ای گرفته شده در شکل ۱، تنها یک زوج پیک آندی و کاتدی در چرخه‌ها مشاهده می‌شود که می‌تواند کم بودن مقدار رسانایی پلیمر را تا حدودی توجیه کند.

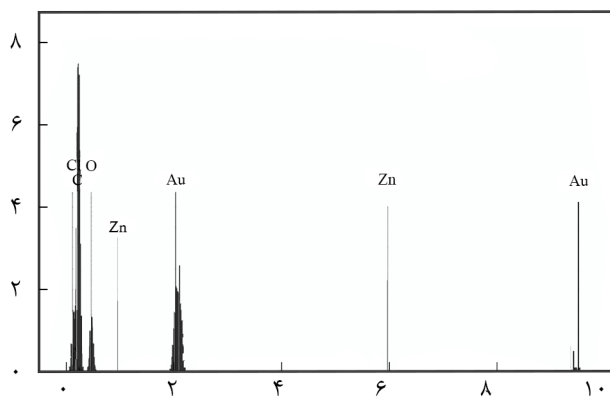
مطالعه شکل‌شناسی و الگوی انرژی پراش پرتو X (EDAX)

تصاویر شکل‌شناسی میکروسکوپی‌های الکترونی پویشی و عبوری مربوط به پلی (۲-آمینوفنول)، پلی (۲-آمینوفنول)-تیتانیوم دی‌اکسید و پلی (۲-آمینوفنول)-روی اکسید به ترتیب در شکل‌های ۸ و ۹ نشان داده شده است. تصاویر SEM نمونه‌ها بیانگر ساختار درهم‌آمیخته لیفی با شکل‌ها، طول و قطر مختلف است. تفاوت تصویری پلیمری با پلیمرها در مجاورت نانوذرات، احتمال اثر نانوذرات در پیکره پلیمری را نشان می‌دهد. وجود فضاهای خالی درون لیفی در ساختار پلیمر با وجود نانوذرات در مقایسه با پلی‌آمینوفنول، اجازه ورود آنیون‌ها را طی فرایند دوپه آسان می‌کند. وجود نانوذرات اکسیدی در ساختار پلیمری نیز در تصاویر مربوط به TEM (شکل ۹) دیده و تأیید شد. در ساختار نانومتری پلی (۲-آمینوفنول)-تیتانیوم دی‌اکسید و پلی (۲-آمینوفنول)-روی اکسید، فضاهای کم‌رنگ ممکن است، نشان‌دهنده حالت لیفی مانند پلیمری باشد. پراکندگی نانوذرات با اندازه‌هایی حدود ۲۰ nm تا ۳۰ nm به شکل تیره‌تری دیده می‌شوند. نتایج

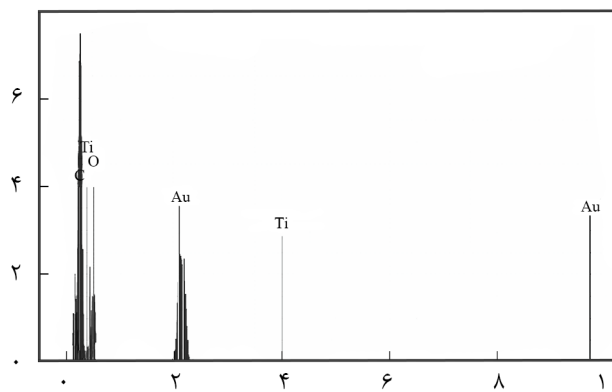
مقاومت در محدوده پتانسیل ۰/۱۰ V تا ۰/۱۰ V دیده می‌شود. مقاومت در جای پلی (۲-آمینوفنول)-تیتانیوم دی‌اکسید و پلی (۲-آمینوفنول)-روی اکسید (شکل ۷-ب و ۷-ج) به مقدار ۰/۳۰ به بزرگی از مرتبه ده به ترتیب در ۰/۱۰ V و ۰/۲۵ V کاهش می‌یابد و سپس تا ۰/۶۰ V و ۰/۵۰ V ثابت می‌شود. در ادامه تا ۰/۹۰ V و ۰/۷۵ V به مقدار ۰/۳۵ و ۰/۲۵ به بزرگی از مرتبه ده افزایش می‌یابد. مقاومت پلیمرهای نانوکامپوزیتی در برگشت پتانسیل از ۰/۹۰ V تا ۰/۲۰ V به مقدار ۰/۰۵ به بزرگی از مرتبه ده افزایش می‌یابد. کمترین مقادیر مقاومت در جای پلی (۲-آمینوفنول)-تیتانیوم دی‌اکسید و پلی (۲-آمینوفنول)-روی اکسید به ترتیب در محدوده پتانسیل ۰/۱۰ V تا ۰/۶۰ V و ۰/۲۵ V تا ۰/۵۵ V دیده می‌شود. زیاد بودن مقاومت یا کم بودن رسانایی در جای نانوکامپوزیت‌های پلیمری در مقایسه با پلی (۲-آمینوفنول) نشان‌دهنده اثر نانوذرات تیتانیوم دی‌اکسید و روی اکسید بر انتقال الکترون در ساختار پلیمری است. کم بودن مقادیر رسانایی پلی‌نانو (۲-آمینوفنول) در پژوهش‌های مختلف گزارش شده است [۷]. بر این اساس، کم بودن رسانایی پلیمر به این دلیل است که برخی از ایمین‌های پروتون‌دار شده در پلیمر اکسیدی عامل حمل بار در ساختار پلی ۲، ۳-دی‌آمینوتولوئن در فرایند اکسایش - کاهش با یک زوج پیک پهن هستند. همچنین، با توجه به ولتاموگرام‌های



شکل ۹- تصاویر TEM فیلم‌های: (الف) پلی (۲-آمینوفنول)، (ب) پلی (۲-آمینوفنول)-تیتانیوم دی‌اکسید و (ج) پلی (۲-آمینوفنول)-روی اکسید.



(ب)



(الف)

شکل ۱۰- الگوی پراش پرتو X فیلم‌های: پلی (۲-آمینوفنول)-تیتانیوم دی‌اکسید و پلی (۲-آمینوفنول)-روی اکسید.

خواص نوری خوبی را با به‌کار بردن پتانسیل‌های متفاوت نشان می‌دهد. ساختار نانوکامپوزیتی و شکل‌شناسی نانوکامپوزیت‌های پلیمری تفاوت ساختار پیکره پلی (۲-آمینوفنول) را با نانوکامپوزیت‌های پلیمری نشان داد که حاکی از بهبود خواص الکتروشیمیایی و شیمیایی پلی (۲-آمینوفنول) است.

قدردانی

از حمایت‌های مالی دانشگاه بوعلی سینا همدان و فدراسیون علوم و فناوری کره جنوبی با برنامه (KOFST) Brain Pool Programs 2017 قدردانی می‌شود.

مراجع

- Low M., From Einstein to Shirakawa: the Nobel Prize in Japan, *Minerva*, **39**, 445-460, 2001.
- Han J., Liu Y., and Guo R., A Novel Templateless Method to Nanofibers of Polyaniline Derivatives with Size Control, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**, 740-746, 2008.
- Sawall D.D., Villahermosa R.M., Lipeles R.A., and Hopkins A.R., Interfacial Polymerization of Polyaniline Nanofibers Grafted to Au Surfaces, *Chem. Mater.*, **16**, 1606-1608, 2004.
- Li G., Pang S., Peng H., Wang Z., Cui Z., and Zhang Z., Templateless and Surfactantless Route to the Synthesis of Polyaniline Nanofibers, *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.*, **43**, 4012-4015, 2005.
- Li W. and Wang H.L., Oligomer-assisted Synthesis of Chiral Polyaniline Nanofibers, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 2278-2279, 2004.
- Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., and Reynolds J.R., *Handbook of Conducting Polymers*, 2nd ed., Marcel Dekker, USA, 1998.
- Arjomandi J. and Kakaei Z., Electrosynthesis and In Situ Spectroelectrochemistry of Conducting *o*-Aminophenol-*p*-Aminophenol Copolymers in Aqueous Solution, *J. Electrochem. Soc.*, **161**, 53-60, 2014.
- Parvin M.H., Pirnia M., and Arjomandi J., Electrochemical Synthesis, In Situ Spectroelectrochemistry of Conducting Indole-Titanium Dioxide and Zinc Oxide Polymer Nanocomposites for Rechargeable Batteries, *Electrochimica Acta*, **185**, 276-287, 2015.

9. Arjomandi J. and Tadayyonfar S., Electrochemical Synthesis and In Situ Spectroelectrochemistry of Conducting Polymer Nanocomposites. I. Polyaniline/TiO₂, Polyaniline/ZnO, and Polyaniline/TiO₂ + ZnO, *Polym. Compos.*, **35**, 351-363, 2014.
10. Arjomandi J., Keramat Irad Mossa N., and Jaleh B., Electrochemical Synthesis and In Situ Spectroelectrochemistry of Conducting NMPy-TiO₂ and ZnO Polymer Nanocomposites for Li Secondary Battery Applications, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 2015, DOI: 10.1002/app.41526.
11. Yu C., Zhai J., Li Z., Wan M., Gao M., and Jiang L., Water-assisted Self-assembly of Polyaniline/Fe₃O₄ Composite Honeycomb Structures Film, *Thin Solid Films*, **516**, 5107-5110, 2008.
12. Ehsani A., Mohammad Shiri H., Kowsari E., Safari R., Shabani Shayeh J., and Barbary M., Electrosynthesis, Physioelectrochemical and Theoretical Investigation of Polyortho Aminophenol/Magnetic Functional Graphene Oxide Nanocomposites as Novel and Hybrid Electrodes for Highly Capacitive Pseudocapacitors, *J. Coll. Int. Sci.*, **490**, 695-702, 2017.
13. Yavuz A.G. and Gök A., Preparation of TiO₂/PANI Composites in the Presence of Surfactants and Investigation of Electrical Properties, *Synth. Met.*, **157**, 235-242, 2007.
14. Jafarzadeh Y., Yegani R., and Sedaghat M., Effects of TiO₂ and ZnO Nanoparticles on the Structure and Fouling Behavior of Polyethylene Membranes, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **28**, 477-493, 2016.
15. Ehsani A., Mahjani M.G., Bordbar M., and Moshrefi R., Poly2-aminophenol/TiO₂ Nanocomposite: Electrosynthesis and Characterization, *Synth. Met.*, **165**, 51-55, 2013.
16. Arjomandi J. and Holze R., Electrochemical Preparation and In Situ Characterization of Poly(3-methylpyrrole) and Poly(3-methylpyrrole-cyclodextrin) Films on Gold Electrodes, *Cent. Eur. J. Chem.*, **6**, 199-207, 2008.
17. Arjomandi J. and Holze R., In Situ Characterization of N-Methylpyrrole and (N-methylpyrrole-cyclodextrin) Polymers on Gold Electrodes in Aqueous and Nonaqueous Solution, *Synth. Met.*, **157**, 1021-1028, 2007.
18. Arjomandi J., Safdar S., and Malmir M., In Situ UV-Visible Spectroelectrochemistry and Cyclic Voltammetry of Conducting N-Methylpyrrole: Indole Copolymers on Gold Electrode, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, E73-E81, 2012.
19. Holze R. and Lippe J., A Method for Electrochemical In Situ Conductivity Measurements of Electrochemically Synthesized Intrinsically Conducting Polymers, *Synth. Met.* **39**, 99-105, 1990.
20. Lippe J. and Holze R., Electrochemical, in Situ Conductivity and Polaron Concentration Measurements at Selected Conducting Polymers, *Synth. Met.* **41-43**, 2927-2930, 1991.