



# شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح

بهمن‌ماه ۱۳۹۴

## سنتز ساختارهای نانو پلی پیروول و کامپوزیت آن با نانو لوله کربنی

### و اکسیداسیون الکترو کاتالیستی آسکوربیک اسید

شهرام باقری<sup>۱</sup>، محمد حسینی، عمران کرمی زرنندی، حمیدرضا تفرشی

<sup>۱</sup> شرکت پشتیبانی و نوسازی بالگردهای ایران - پنها (پژوهشگر توسعه فناوری مهندسی سطح)

چکیده:

در تحقیق حاضر، نانوالیاف پلی پیروول به روش های نرمال پالس ولتامتری (NPV) و ولتامتری چرخه ای (CV) در محدوده پتانسیل ۰٫۰ تا ۰٫۸ ولت در الکترولیت بافر فسفات با  $\text{pH}=7.4$  و با حضور لیتیم پرکلرات روی الکتروود گرافیت با ابعاد  $0.5 \text{ cm} \times 2$  سنتز شد. الکتروود رفرنس به کار رفته  $\text{Ag/AgCl}$  و الکتروود مقابل

یک سیم پلاتینی می باشد. فعالیت الکتریکی نانوالیاف سنتز شده با تغییر پارامترهایی موجود در تکنیک نرمال پالس ولتاژتری همچون اثر افزایش پتانسیل و اثر پهنای پالس و همچنین غلظت مونومر مورد بررسی قرار گرفت. به منظور شناسایی نانوالیاف سنتز شده تست های CV و C.A و SEM انجام شد. تصاویر SEM پلیمر سنتز شده با NPV، نانوالیافی با قطر کمتر از ۱۰۰ نانومتر را نشان می دهند. از نمودارهای CV، جریان پیک آندی برای پلیمرهای سنتز شده تحت شرایط خاص بدست آمده و نمودار آن بر حسب تغییر پارامترها رسم شده است و همچنین با فیت کردن منحنی های امپدانس توسط نرم افزار Zviwe مقاومت انتقال بار برای هر پلیمر بدست آمد و منحنی های تغییر مقاومت انتقال بار بر حسب تغییر پارامترها رسم شده است.

#### ۱-۱- تهیه شیمیایی پلی پیرویل :

پلی پیرویل و تعداد زیادی از مشتقات آن، بوسیله روشهای شیمیایی و الکتروشیمیایی ساده تهیه می شوند. [۲]- [۱]، پلیمریزاسیون شیمیایی فرآیندهایی ساده و سریع است که به ابزارهای خاصی نیاز ندارد. پلی پیرویل توده ای می تواند بصورت پودر ریز با استفاده از پلیمریزاسیون اکسیدی از مونومر بوسیله اکسیدان شیمیایی در حلالهای آبی و غیر آبی و یا بوسیله رسوب بخار شیمیایی بدست آید. هر چند استفاده از پلیمریزاسیون شیمیایی به علت اینکه یک تعداد محدود از یونهای مقابل (Counterion) را می توان به کار برد روش محدودی است. کلرید آهن III به عنوان بهترین اکسیدان شیمیایی کشف شده است و آب هم بهترین حلال برای پلیمریزاسیون شیمیایی می باشد [۳]. روی هم رفته نتایج استوکیومتری از پلیمریزاسیون شیمیایی پلی پیرویل با اکسیدان فریک کلرید در شکل زیر نشان داده شده است.

#### ۱-۲- تهیه الکتروشیمیایی پلی پیرویل:

مطابق شکل می باشد.

#### ۱-۳- فاکتورهای مؤثر بر خواص پلی پیرویل :

##### ۱-۳-۱- تأثیر نوع الکتروود:

فیلم های پلی پیروول می توانند روی رنج وسیعی از الکترودهای فلزی، گلاسی کربن، پلاتین، طلا، الکتروپلیمریزه شود. هر چند (ITO)<sup>1</sup>، تیتانیم، آلومینیم، فولاد نرم و نقره هم استفاده شده است. [۴]. در مقایسه با الکتروود Pt، وقتی از Ti، Fe یا Al استفاده می شود، پتانسیل اکسیداسیون پیروول افزایش و دانسیته جریان کاهش می یابد. فلزاتی مانند نقره یا آلومینیوم که راحت تر از مونوپيروول اکسید می شوند، واضح است که انتخاب مناسبی نیستند و در نهایت خواص فیلم های تولید شده و همچنین جزئیات مکانیسم تشکیل آنها، تابعی از شرایط استفاده شده برای سنتز مثل پتانسیل بار، PH و آنیون می باشد.

#### ۴-۱- هدایت الکتریکی در پلی پیروول :

هدایت الکتریکی پلیمر هادی پلی پیروول یکی از مهمترین خواص برای کاربردهای آنالیتیکی می باشد. پلی پیروول پلیمر هادی است که یک باند هدایت غیر همتراز در حالت پایه دارد. پلارون و بای پلارون غالباً حاملین بار در پلیمرهای هادی هستند. مکانیسم هدایت در پلی پیروول به دلیل اصرار بر ساختار نامنظم پلیمر به طور یقین ارائه نشده است. هدایت در این سیستم شامل انتقال بار در طول زنجیر پلیمری توسط حاملین بار (حفره ها، بای پلارون و ...) می باشد. پلیمرهای هادی الکتریکی نیمه هادیهای هستند که والانس باند آنها پر شده و یک باند هدایت خالی دارند. این باندها بوسیله گپ انرژی از هم جدا شده اند.

دوینگ این پلیمرها یک سری باندهای جدید در گپ انرژی ایجاد می کند و در نتیجه حرکت الکترون ها به این باندها افزایش می یابد. در فرم کاهیده یا به عبارتی آندوپ، پلیمر عایق است. بای پلارون (رادیکال-دی-یون) نشان داده شده در شکل زیر نقش مهمی را در خواص الکترونیک و انتقال پلیمرهای هادی بازی می کند. بارهای مثبت که روی اسکلت پلیمر تشکیل شده، حاملین بار برای هدایت الکتریکی هستند (معمولاً پلارون). شکل ۱-۳ ساختارهای پیشنهادی برای پلارون و بای پلارون را نشان می دهد.

انتقال از طریق تحرک در طول قطعات کانبوله زنجیر پلیمر و رقص بار از زنجیر به زنجیر رخ می دهد. تعدادی از این بارها در ماده باقی می ماند و تحرک نسبی آنها هدایت الکتریکی بالک را کنترل می کند. بنابراین این پلیمرها هادیهای الکترونیک هستند و نه هادی یونی، هدایت الکتریکی پلی پیروول توسط دو فاکتور مهم تولید می شود، تعداد حاملین بار (الکترون یا حفره) و تحرک حامل بار، هدایت با کاهش دما کاهش می یابد درست

شبه نیمه هادیها. در مقابل هدایت فلزات نوعی مثل نقره با کاهش دما افزایش می یابد. هدایت الکتریکی فیلم های پلی پیروول شدیداً تحت تاثیر شرایط تهیه مثل نوع ، غلظت الکترولیت یا یون متقابل ، میزان دوپینگ ، دانسیته جریان ، دمای ستنز و حلال می باشد.[5]. این نشان می دهد که فیلم های پلی پیروول خیلی هادی با هدایت الکتریکی بالاتر از 500 S/Cm با روش الکتروشیمیایی با انتخاب شرایط پلیمریزاسیون مناسب تهیه می شوند . برای مثال استفاده از تکنیک پالس پتانسیل در رشد فیلم های پلی پیروول منجر به افزایش در هدایت الکتریکی ، آنیزوتروپی مولکولی و یکنواختی سطح می شود در مقایسه با فیلم های یکسانی که بوسیله روش

پتانسیل ثابت ستنز شده اند. هدایت الکتریکی فیلم های پلی پیروول ستنز شده همچنین تحت تأثیر دمای ستنز هستند. پلی پیروول ستنز شده در دمای پایتتر، طول کانجوله بلندتر، ساختار منظم تر، نقص های ساختاری کمتر و هدایت بالاتری را ارائه می دهد. جزئیات تحقیقات پلیمرهای هادی نشان می دهد که تعداد زیادی از خواص فیزیکی و شیمیایی بوسیله ساختار میکروسکوپی تحت تأثیر قرار می گیرند. همچنین در یک سری از کارها گزارش شده است که افزایش دانسیته جریان باعث می شود که سطح پلیمر غیر یکنواخت شود و مقدار ضخامت فیلم به درستی تعیین نشود . در دانسیته جریان بالا هدایت کاهش می یابد علت کاهش هدایت، واکنش نوکلئوفیلیایی مانند  $H_2O$  و  $OH$  با اسکلت پلیمر می باشد. این مسئله باعث قطع شدن ساختار کانجوله و پایین آوردن هدایت ذاتی پلیمر می شود.

اخیراً دریافته اند که هدایت الکتریکی و خواص مکانیکی به وسیله ساختار مولکولی دوپنت و مقدار دوپینگ قویاً تحت تأثیر قرار می گیرد.

بنابراین فیلم پلی پیروول ذوب شده ای که استحکام مکانیکی و هدایت بالایی دارد، بعد از آندوب شدن کاهش قابل توجهی در استحکام و هدایت آن بوجود می آید. همچنین فیلمهای پلی پیروول اگر در معرض محلول اسیدی (مانند سولفوریک اسید) و یا محلول قلیای مانند (هیدروکسید سدیم) قرار بگیرند فیلم چروک و تا حدی شکننده و ضعیف می شود [6 و 7].

بررسی های SEM، پلی پیروول نشان می دهد که مورفولوژی سطح PPy یا اسید یا باز تغییر می کند.

## ۵-۱- کامپوزیت ها و چند لایه ها :

علاوه بر الکتروود های اصلاح شده ای که در موارد بالا ذکر شد و عموماً شامل یک سوبسترای رسانا و یک فیلم تک لایه ای از مواد اصلاح کننده می باشند، ساختار های پیچیده تری نیز وجود دارند. به طور مثال ساختار

هایی شامل فیلم های چند لایه ای از پلیمر های مختلف (ساختار دولایه ای)، فیلم های فلزی بر روی لایه ی پلیمری (ساختارهای ساندویچی)، فیلم های مختلط از رسانای یونی و رسانای الکترونی و لایه های پلیمری با فلزات متخلخل را می توان نام برد. این گونه از الکتروود ها خواص الکتروشیمیایی متفاوتی را نسبت به الکتروود های اصلاح شده ی ساده تر نشان می دهند و کاربرد های مفیدی در مبدل ها، تقویت کننده ها و حسگر ها دارند.

## ۶-۱- نانوکامپوزیت های فلز / پلیمر هادی:

کامپوزیت های نانو سائز فلز و پلیمر هادی به دو دسته تقسیم می شوند:

۱. نانو ذرات هسته فلزی، که نانو ساختار شامل هسته فلزی با یک پوسته از پلیمر هادی می باشد. این کامپوزیت بوسیله پلیمریزاسیون شیمیایی یا الکتروشیمیایی تهیه می شود و یک لایه نازک از پلیمر هادی روی ذرات فلزی کلونیدی نشانده می شود [۸].

۲. نانو ذرات فلزی که درون یک ماتریکس پلیمری جاسازی شده اند. این کامپوزیت ها می توانند به آسانی بوسیله احیاء شیمیایی یونهای فلزی از محلول نمک شان در اینتر فاز محلول پلیمر هادی بدست آیند.

تعداد از پلیمرهای هادی، وقتی در فرم احیا (کاهید) خودشان هستند، به اندازه کافی قدرت کاهندگی بالا با برخی از یونهای فلزی را دارند. بنابراین، برخی یونهای فلزی که پتانسیل ریدوکس میلی مثبت دارند مانند طلا، نقره، پلاتین و مس می توانند روی یک لایه از پلیمر هادی کاهیده شوند و بدین ترتیب کلاسترها تشکیل می شوند و یا اینکه ذرات کوچک درون لایه پلیمر هادی متخلخل تشکیل می شوند. به علت سطح بالای فلزات، این کامپوزیت ها، اغلب در سیستم های الکتروکاتالیتیک متفاوت برای تبدیل الکتروشیمیایی گونه های محلول مورد استفاده قرار می گیرند. [۹]

نانوکامپوزیت های طلا-پلی پیروول با قطر کمتر از ۸ نانومتر بصورت الکتروشیمیایی بوسیله اتو پلیمریزاسیون پیروول روی نانو ذرات طلا تهیه شده است. [۱۰]. نانوذرات هسته / پوسته، نقره / پلی فنیل پیروول بوسیله یک روش ترکیبی الکتروشیمیایی / شیمیایی در اینترفاز مایع / مایع تهیه شده است. فیلم های کامپوزیت حاصله هدایت خوبی دارند و فعالیت الکتروشیمیایی فیلم حاصله مرتبط با هر دو ذره (پلی پیروول و فلز) می باشد. [۱۱]

در یک تحقیق برای تهیه نانو کامپوزیت پلاتین و پای بیزول، آنیونهای  $PtCl_4$  که درون فیلم پلی پیرول دو طی تهیه الکتروشیمیایی به دام افتاده اند، بعد از تغیی محلول، کاهیده و خواهند شد و در نتیجه ذرات فلز پلاتین با متوسط اندازه ۱۰ نانومتر، درون ماتریکس پلیمری قرار خواهد گرفت.

فیلم کامپوزیت حاصله یک تأثیر الکتروکاتالیتیک روی اکسیداسیون الکتروشیمیایی متانول نشان داده است. [۱۲]. همچنین پلی پیرول روی سطح طلائی که توسط نانوذرات طلا پوشیده شده هم سنتز شده و یک کمپلکس ایجاد کرده است. با بررسی تست ها متوجه شده اند که خواص این پلی پیرول با پلی پیرولی که روی سطح صاف طلا سنتز شده است متفاوت می باشد. به عنوان مثال اثر پراکندگی رامان سطح تشدید شده، هدایت الکتریکی افزایش یافته و میزا اکسیداسیون پلیمر هم افزایش می یابد. [۱۳]

#### ۷-۱- نانو کامپوزیت های کربن / پلیمرهای :

اغلب کارهای انجام شده روی کامپوزیت های کربن / پلیمرهای مربوط به نانولوله های کربنی یا نانوفیبرهای پوشیده شده با لایه های نانو سایز پلیمر هادی، به منظور مطالعه کاربردهای گوناگون مواد کامپوزیتی جدید می باشد. [۱۴]

بوسیله پلیمریزاسیون الکتروشیمیایی، نانو لوله های کربنی با لایه های از پلی پیرول پوشیده شده اند و مشخص شده که پلی پیرول به صورت یکنواخت روی نانو لوله های انفرادی را پوشانده است. ضخامت پوشش پلی پیرول روی نانولوله های کربنی می توان به آسانی بوسیله شرایط الکترو پلیمریزاسیون کنترل شود [۱۵ و ۱۶]. شاید مهمترین دلیل نانو کامپوزیت های کربن / پلیمر هادی، پتانسیل آنها برای استفاده در سیستم های ذخیره انرژی (باتری) و سوپرخازنها باشد. برای کاربرد سوپرخازنها، پلی پیرول بصورت یک فیلم نازک هموژن با ضخامت ۵ نانومتر روی نانو لوله های کربنی چند لایه، الکتروپلیمریزه شده و مواد کامپوزیت حاصل ظرفیت ویژه بالایی حدود  $163 \text{ Fg}^{-1}$  در مقایسه با  $50 \text{ Fg}^{-1}$  برای نانو لوله های کربنی بدون پلیمر را نشان داده اند. [۱۷].

#### ۸-۱- نانو کامپوزیت هایی با مواد معدنی :

برای این گروه مواد کامپوزیتی، بیشتر گزارشات در مورد کامپوزیت های پلیمر هادی و اکسیدهای فلزی بوده است. در میان اکسیدهای فلزی هم بیشتر کامپوزیت هایی از  $V_2O_5$  و  $TiO_2$  و  $Fe_2O_3$  مورد بررسی قرار گرفته اند. کامپوزیت های پلیمر هادی /  $V_2O_5$  بیشتر به عنوان مواد کاتدی برای استفاده در باتریهای یون

لیتیم قابل شارژ به کار برده شده اند. کامپوزیت پلی پیرول V2O5 ظرفیت ویژه بالایی حدود ۱۰۶- ۱۱۵Ah/kg را نسبت به پلی پیرول خالص نشان می دهد. و در نهایت از کامپوزیت پلی پیرول / Fe2O3 هم برای محافظت در مقابل خوردگی استفاده شده است [۱۸ و ۱۹]

#### ۹-۱- حسگرهای زیستی<sup>۲</sup>:

حسگر زیستی به نظر برخی محققان یک وسیله آنالیزی جامع است که به صورت انتخابی و برگشت پذیر به غلظت یا فعالیت گونه های شیمیایی موجود در نمونه های زیستی پاسخ می دهد، لذا هر حسگری که به صورت فیزیکی یا شیمیایی در نمونه های زیستی عمل کند، می تواند یک حسگر زیستی در نظر گرفته شود. این تعریف بسیار گسترده است و می تواند برای مثال شامل میکروالکترودهای القاء شده در بافت های (مغز) حیوانات نیز باشد. از طرفی حسگرهای زیستی به صورت وسیله ای که شامل یک عنصر حسگر بایولوژی و یک ترانسفورماتور است، نیز تعریف می شوند [۲۰]

#### ۱۰-۱- اکسیدهای فلزی:

اکسیدهای فلزی از دیرباز در الکتروشیمی مورد توجه بوده و کاربردهای وسیعی داشته اند.

به عنوان مثال دی اکسید منگنز به عنوان کاتد در باتری ها و دی اکسید سرب به عنوان آند در واکنش های الکتروشیمیایی آلی به کار رفته اند.

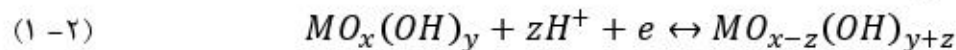
وقتی اکسیدهای فلزی در تماس با محلول های آبی قرار می گیرند، آنچه که در سطح آنها اتفاق می افتد، تفاوت چندانی با آنچه که هنگام جذب آب از فاز گاز در سطح اکسید صورت می گیرد، ندارد. در این حالت سطح به وسیله گروه های هیدروکسید پوشیده می شود [۲۱].

لایه اول مولکول های آب جذب شده در سطح اکسید، باعث تشکیل ساختار جدید از طریق پیوندهای هیدروژنی و یا ایجاد تغییر در ساختار مولکولی آب مجاور می شود. این ساختارهای به وجود آمده، کمابیش به درون محلول انتشار پیدا می کنند، که میزان آن به خواص اولین لایه مولکولی آب جذب شده بستگی دارد.

در شکل (۱-۴) فصل مشترک اکسید/ محلول نشان داده شده است، که در آن گروه های هیدروکسید یونیزه شده و غیر یونیزه نمایش داده شده است. اگر پتانسیل الکتریکی یک اکسید (که به صورت یک الکتروود طراحی شده است) از طریق مدار خارجی در محدوده پتانسیل پایداری حلال (پنجره پتانسیل ولتاموگرام)، تغییر داده شود، بسته به نوع اکسید، امکان تغییر حالت اکسایش آن وجود دارد. این بدین معنا می باشد که اگر اکسید حاوی یون

<sup>۲</sup>. Biosensors

فلزی با اعداد اکسایش مختلف باشد، در اثر اعمال پتانسیل، این عدد اکسایش در طی یک فرآیند اکسایشی-کاهشی (ردوکس<sup>۱۱</sup>) تغییر می‌کند. حال اگر اعمال پتانسیل به صورت برنامه‌ای مشخص باشد و به طور نمونه یک ولتاموگرام چرخه‌ای رسم شود، آن ولتاموگرام به عنوان طیف الکتروشیمیایی آن اکسید شناخته خواهد شد. نمونه‌ای از این طیف‌های الکتروشیمیایی  $\text{RuO}_4$  و  $\text{Co}_2\text{O}_3$  [۹۴] در شکل (۱-۵) آمده است. فرآیندهای الکتروشیمیایی که در چنین طیف‌های الکتروشیمیایی صورت می‌گیرد، شامل واکنش ردوکس در سایت‌های فعال اکسید در سطح آن به همراه تبادل پروتون با محلول است:



پس بار سطحی به دست آمده از چنین طیف‌هایی متناسب با تعداد سایت‌های فعال سطح و بنابراین متناسب با سطح حقیقی اکسید خواهد بود. برای تهیه اکسیدهای فلزی جهت اصلاح سطح الکترودمی می‌توان روش سنتز الکتروشیمیایی اکسیدها را بکار برد، همچنین روش‌های مختلفی نظیر سل ژل، هم رسوبی، جذب،... وجود دارد که تفاوت سنتز الکتروشیمیایی اکسیدها و روش‌های دیگر در موارد زیر است [۲۲]:

### ۱-۱-۱- آماده سازی الکتروگرافیت اصلاح شده با فیلم پلی پیرول:

در روش سنتز الکتروشیمیایی پلی پیرول، پیرول و یک نمک الکترولیت در یک حلال مناسب حل می‌شوند و سپس محلول تحت اکسیداسیون قرار می‌گیرد که نتیجه آن رشد فیلم رسانای پلی پیرول روی الکتروگرافیت کارگر می‌باشد. در شکل ۱ ولتاموگرام چرخه ای الکتروپلمیریزاسیون پلی پیرول با روش ولتامتری چرخه ای نشان داده شده است (در طی ۲۰ سیکل متوالی)

فیلم پلی پیرول رفتار الکترواکتیو خوبی از خود نشان می‌دهد. این رفتار پلی پیرول به خاطر واکنش‌های پلیمری ردوکس ویژه است که در نتیجه آن تغییر در خواص الکتریکی فیلم از یک عایق به یک هادی الکتریکی ایجاد می‌شود، این تغییرات شامل انتقال الکترونی و انتقال یونی در فیلم می‌باشد.

در نتیجه اکسیداسیون پیرول، یک فیلم پلیمری شارژ شده با آنیون‌های شرکت کننده خواهیم داشت. در طول احیا، خنثایی بار می‌تواند به وسیله اخراج آنیون‌ها یا کاتیون‌های شرکت کننده حفظ شود. واحدهای پیرول که بار مثبت دارند با آنیون‌ها موازنه می‌شوند.

<sup>۱۱</sup>. Redox



## ۱۲-۱- سنتز پالسی فیلم پلی پیروول:

## ۱-۱۲-۱- تکنیک نرمال پالس ولتامتری (NPV)

در این روش تحقیق به منظور سنتز نانو الیاف پلی پیروول عمدتاً از تکنیک نرمال پالس ولتامتری استفاده شده است. در این تکنیک، علاوه بر یک پتانسیل یکطرفه، DC، پتانسیل هایی به صورت پالس با دامنه زمانی دلخواه، اعمال می سازند که مقدار این پالس ها، متناسب با زمان (بین صفر تا یک ولت) تغییر داده می شود. به عبارت دیگر ارتفاع پالس، در نوبت های متوالی، تغییر می کند. مقدار جریانی که از سل می گذرد، دارای سه منشاء متفاوت خواهد بود. در روش پالسی برای سنتز فیلم محدوده پتانسیل  $-0.8$  تا  $0.8$  با پهنای پالس  $0.05$  ثانیه و دامنه ی افزایش پتانسیل  $4\text{mV}$  استفاده شده است. نتایج عکس میکروسکوپ الکترونی در شکل ۳ نشان دهنده تولید نانو الیاف پلی پیروول بر سطح الکتروود گرافیت است.

شکل (۷) ولتاموگرام های چرخه ای الکتروود **G/PPy** را در محلول بافر اگزالات در حضور غلظت های مختلف آسکوربیک اسید ( $0.46-25\text{mM}$ ) در سرعت رویش پتانسیل  $10\text{mVS}^{-1}$  را نشان می دهد. شکل (۹ ج)، نمودار جریان نرمالیزه شده به سرعت رویش ( $I/V^{1/2}$ ) نسبت به سرعت رویش پتانسیل را نشان می دهد. مطابق این نمودار، در سرعت های بالاتر، جریان نرمالیزه مستقل از سرعت رویش است. برای واکنش کاملاً برگشت ناپذیر کنترل شده با نفوذ، طبق معادله (۴-۱) و با استفاده از وابستگی پتانسیل پیک آندی به لگاریتم طبیعی سرعت رویش پتانسیل در شکل (۹ ب)، مقدار ضریب انتقال بار واکنش الکترواکسیداسیون آسکوربیک اسید بر روی الکتروود **G/PPy**،  $0.72$  به دست آمده است.

$$I_p = 2.99 \times 10^5 n^{3/2} \nu^{1/2} C D^{1/2} \nu^{1/2} \quad (1-4)$$

با به کار بردن روش کورنوآمپرومتری و با قراردادن پتانسیل های الکتروود کار در پتانسیل اکسیداسیون آسکوربیک اسید، ضریب نفوذ و ثابت سرعت کاتالیستی آن، حاصل می شود.

## نتیجه گیری:

۱- سنتز پلی پیروول در حضور الکتروولیت های مختلف  $\text{NO}_3^-$ ،  $\text{ClO}_4^-$ ،  $\text{NO}_3^-$  و  $\text{Cl}^-$  انجام گرفت.

۲- سنتز در حضور SDS و CNT نشان دهنده فعالیت بیشتر فیلم پلیمری شد.

۳- سنتز به روش پالسی باعث ایجاد نانو الیاف پلیمر شده و رفتار خوبی نسبت به الکترواکسایش آسکوربیک اسید دارد.

۴- با توجه به افزایش غلظت و سرعت های روبش تعداد

$$\text{ضریب دیفیوژن} : 6.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{K} : 363. \times 10^1 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{LOD} : 274 \pm 0.24 \times 10^{-4} \text{ M}$$

#### مراجع:

- [۱]- Machida S and Miyata S, Synthetic Metals 31, 311-318 (1989)
- [۲]- Warren L F and Anderson DP, Electrochemical Society 134(1), 101-105 (1987)
- [۳]- Bocchi V, Gardini G P, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 148-156 (1986).
- [۴]- Cheung K M, Bloor D and Stevens G C, Polymer 29, 1709-1711 (1988).
- [5]- Ko J M, Rhee H W, Park S M and Kim C Y, J. Electrochemical Soc. 3, 137-144 (1990)
- [6]- Munstedt H, Polymer 27, 899-905 (1986)
- [7]- Pei Q and Qian R, Synthetic Metals 45, 35-48 (1991)
- [۸]- malinauskas a, polymer 42 3957 (2001).
- [۹]- malinauskas a, synth. met. 107 75 (1999).
- [۱۰]- liu y c and chuang t c. j. ohys. chem. 107 12383 (2003).
- [۱۱]- johans c. clohessy j, fantini s. kontturi k and cunnane v j electrochem. commun. 4 227 (2002).
- [۱۲]- hepel m, j. electrochem. soc. 145 124 (1998).
- [۱۳]- liu y c and liang y s, electroanalysis 15 200 (2003).
- [۱۴]- chen g z, shaffer m s p, coleby d, Dixon g, zhou w z, fray d j and windle a h adv, mater. 12

522(2000).

[١٥]- chen j h , huang z p ,wang d z, yang s x, wen j g and ren z r appl.phys.a 73 129(2001).

[١٦]- chen j h , huang z p ,wang d z, yang s x, li w z, wen j g and ren z f synth.met.125 289(2001).

[١٧]- frackowiak e and beguin f. carbon 39 937(2001).

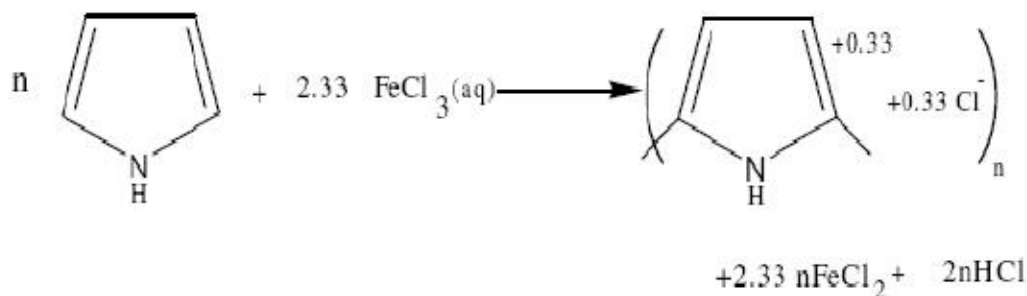
[١٨]- zhang p , yang ZH.Wang d j .kan s h, chai x d, liu j z and li t j synth.met.84 165(1997).

[١٩]- kwon c w ,poquet a.mornet s, campet g, portier j and choy j h electrochem commum. 4 197(2002).

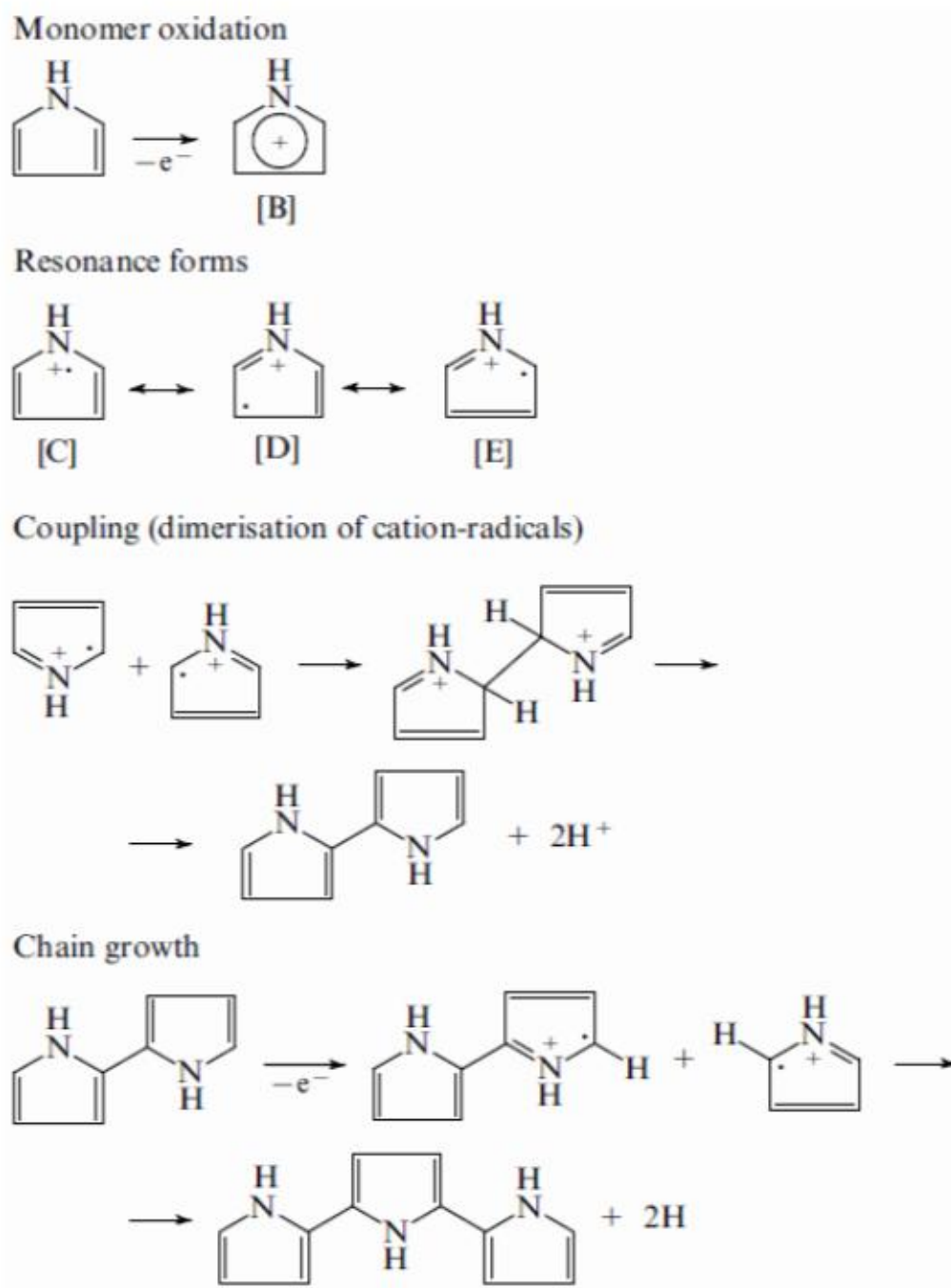
[٢٠]- gareia b, lamzoudi a.pillier f.le h n t and delouis c j.electrochem.soc. 149 b560(2002).

[٢١] L. J. Blum, P. R. Coulet, Biosensor Principles and Applications, Marcel Dekker, New York, 1991, p.10

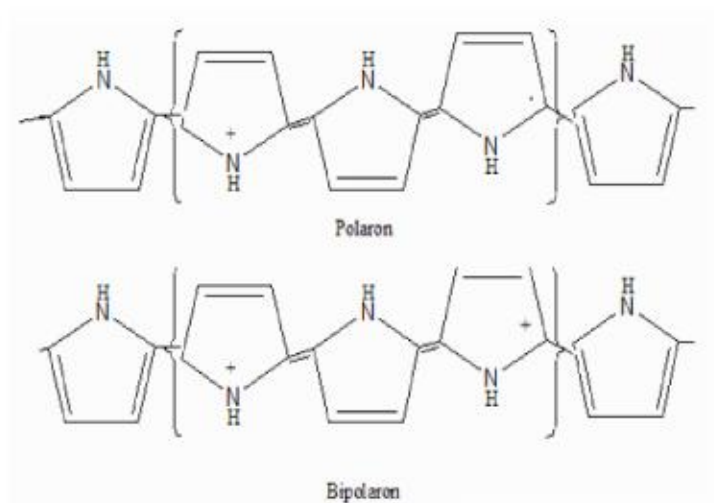
[٢٢] T. Kissinger, W. R. Hineman, Laboratory Techniques in Electroanalytical Chemistry, Marcel Dekker, (1996).



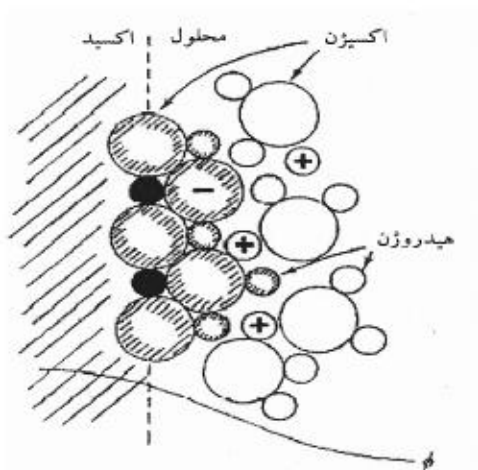
شکل ١١ پلیمریزاسیون شیمیایی پلی پیروول



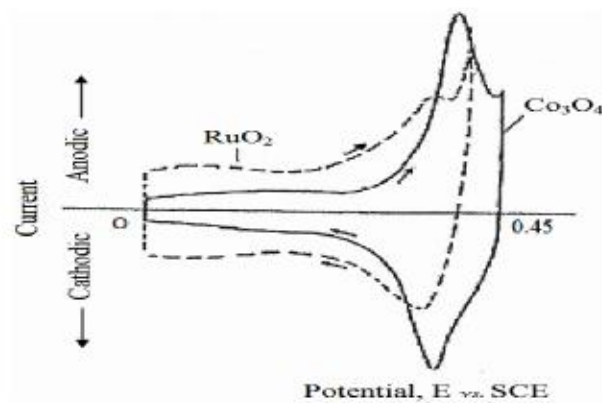
شکل ۱ ۲ الکتروپلیمریزاسیون پلی پیرول



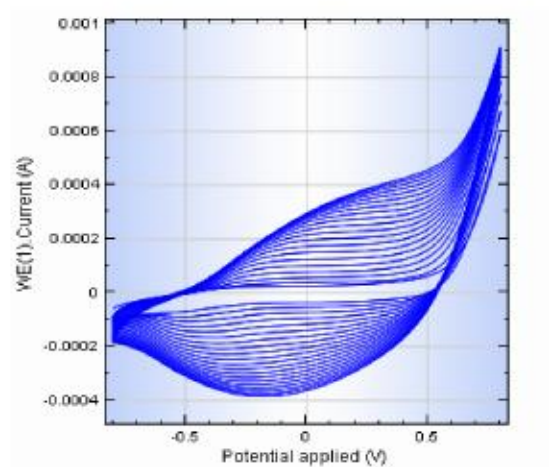
شکل ۳۱ ساختارهای پیشنهادی پلارون و بای پلارون



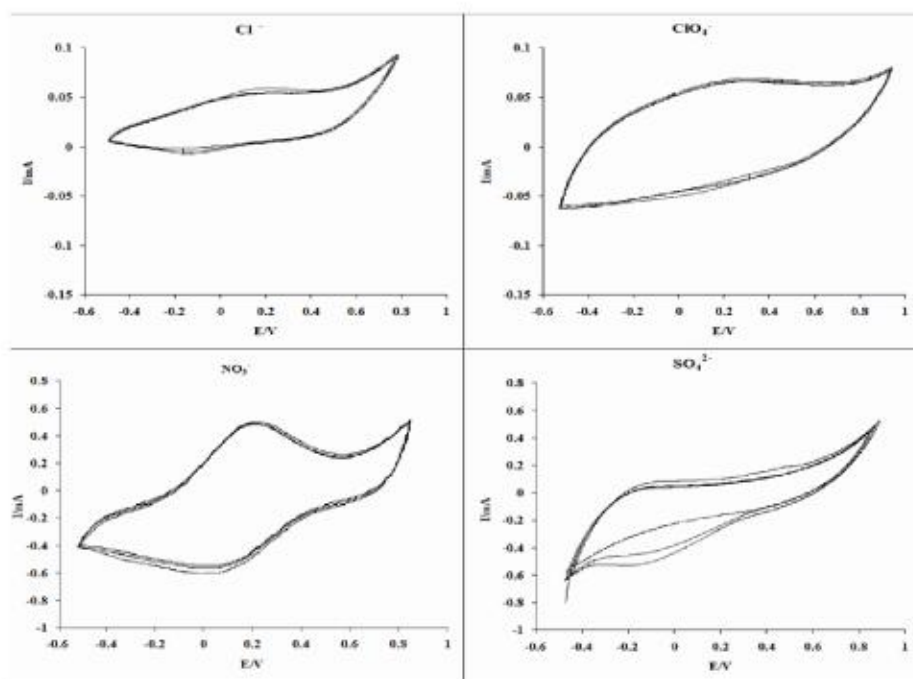
شکل ۴۱ شمایی از فصل مشترک اکسید/محلول



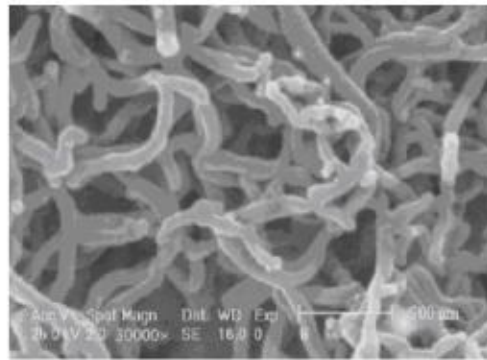
شکل (۱ ۵). ولتاموگرام پرخانه‌ای نوعی برای دو اکسید فلزی در محیط قلیایی



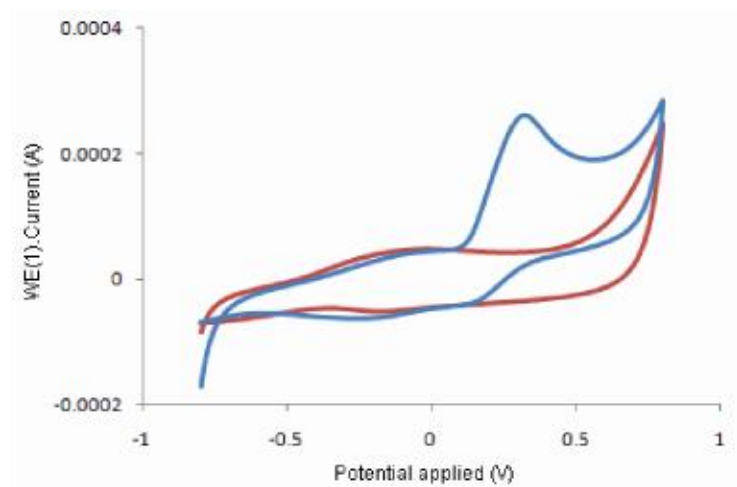
شکل ۱ ۶ ولتاموگرام چرخه ای الکترو پلمیریزاسیون پلی پیرول با روش ولتامتری چرخه ای



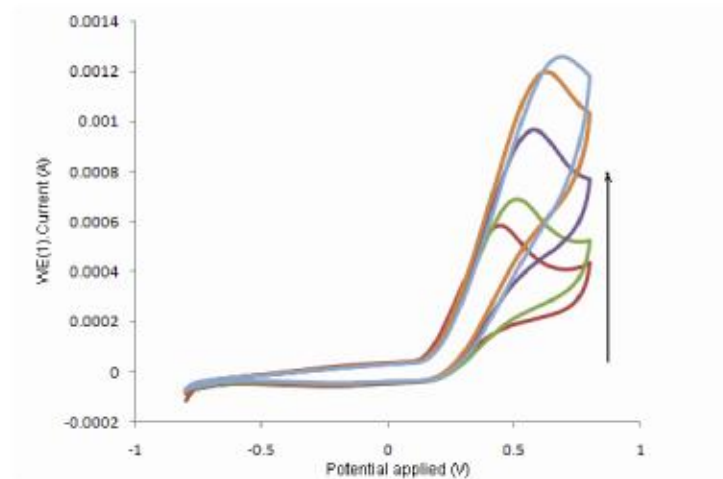
شکل ۱ ۷ ولتاموگرام فیلم پلی پیرول سنتز شده در حضور الکترولیت های مختلف



شکل ۸ تصویر میکروسکوپ الکترونی فیلم پلی پیروول سنتز شده با روش نرمال پالسی ولتامتری

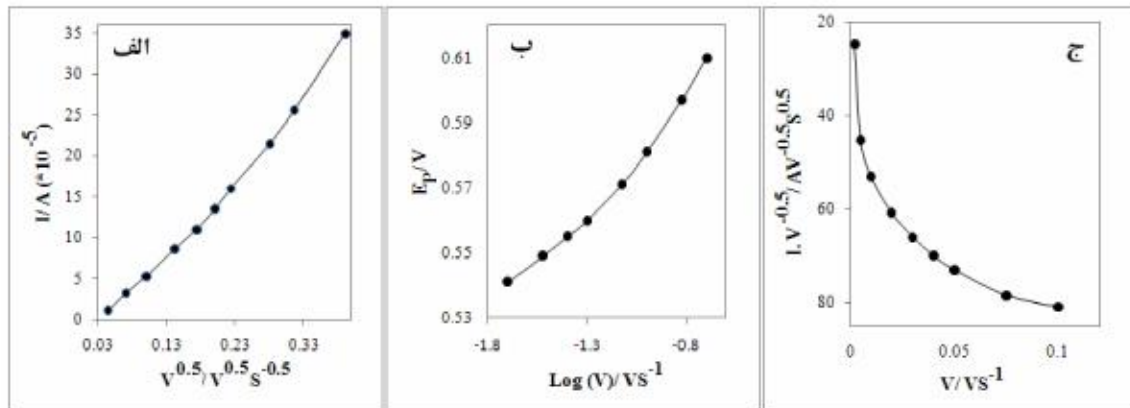


شکل ۹-۱ ولتاموگرام الکتروشیمی G/PPy در حضور و عدم حضور اسکوربیک اسید با سرعت اسکن  $10 \text{ mV/s}$  در بافر اکولات



شکل ۱۰ ولتاموگرام های جرخه ای الکتروشیمی G/PPy حضور غلظت های مختلف اسکوربیک اسید (0.25-0.4 mM) و در

سرعت رویش پتانسیل  $10 \text{ mV s}^{-1}$



شکل ۱۱ الف) وابستگی جریان پیک آندی به مجذور سرعت جاروب پتانسیل. (ب): نمودار  $(I/v^{1/2})$  بر حسب  $v$ .  
 ج): وابستگی پتانسیل پیک به  $\text{Log } V$  برای اکسیداسیون آسکوربیک اسید روی الکتروود  $G/Ppy$