

Synthesis of Polyaniline/Graphene Oxide Composites with Different Morphologies and Investigation of Their Electrochemical Properties

Nastaran Mosleh and Farhad Sharif*

Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology,
P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran

Received: 3 February 2016, accepted: 23 August 2016

ABSTRACT

Polyaniline/graphene oxide composites of different morphologies were synthesized by oxidation polymerization method without using conventional oxidants. By changing the type of acid (doping agent) and its concentration, two different morphologies including worm-like morphology and flaky- or scale-like morphology were obtained. Morphology of these composites was studied by scanning electron microscopy (SEM). In order to achieve a better characterization of the polyaniline/graphene oxide composite, they were also investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffractometry (XRD). XRD analysis showed that, unlike in worm-like composite, crystallization was induced in flaky- or scale-like composite and the graphene oxide sheets were well exfoliated. To study electrochemical properties of the composites, cyclic voltammetry (CV) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) were used. The synthesized polyaniline/graphene oxide composites were evaluated by measuring their electrochemical properties, and it was observed that only the worm-like composite was electrochemically active. The worm-like composite also showed a higher current density in the cyclic voltammetry test, due to its higher electrochemically active surface. Degree of conversion for composites was calculated and the kinetic data demonstrated that the composites were not polymerized completely, and therefore they did not show high electrochemical properties. The synthesized composites are suitable pre-polymers and their polymerization reaction can be completed by conventional oxidants, such as ammonium persulfate (APS) or by electrochemical method for high conversion of aniline monomer and improving the electrochemical properties of composite properties.

Keywords:

morphology,
electrochemical properties,
composite,
polyaniline,
graphene oxide

(*To whom correspondence should be addressed.

E-mail: sharif@aut.ac.ir

Please cite this article using:

Mosleh N. and Sharif F., Synthesis of Polyaniline/Graphene Oxide Composites with Different Morphologies and Investigation of Their Electrochemical Properties, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **29**, 467-476, 2017.

سنتز کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید با شکل‌شناسی‌های مختلف و بررسی خواص الکتروشیمیایی آنها

نسترن مصلح، فرهاد شریف*

تهران، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، صندوق پستی ۱۵۸۷۵-۴۴۱۳

دریافت: ۱۳۹۴/۱۱/۱۴، پذیرش: ۱۳۹۵/۶/۲

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال بیست و نهم، شماره ۵،
صفحه ۴۷۶-۴۶۷، ۱۳۹۵
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883

چکیده

در این پژوهش، کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید، با روش اکسایش بدون استفاده از عوامل اکسندۀ متداول با شکل‌شناسی‌های مختلف سنتز شدند. با تغییر نوع و غلظت محیط اسیدی دو شکل‌شناسی مختلف، شامل شکل‌شناسی‌های کرم‌مانند و پوسته‌پوسته به دست آمدند. شکل‌شناسی کامپوزیت‌ها با آزمون میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) بررسی شد. برای شناسایی بهتر، کامپوزیت‌ها در آزمون طیف‌سنجی زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR) و پراش پرتو X (XRD) نیز قرار گرفتند. آزمون پراش پرتو X نشان داد، برخلاف کامپوزیت کرم‌مانند، در کامپوزیت پوسته‌پوسته، بلورینگی القایی رخ داده است و صفحه‌های گرافن اکسید نیز به خوبی از هم باز شده‌اند. برای بررسی خواص الکتروشیمیایی کامپوزیت‌ها، آزمون ولت‌سنجی چرخه‌ای (CV) و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS) به کار گرفته شد. هدف از پژوهش حاضر، سنتز کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید و بررسی خواص الکتروشیمیایی آنها بود. مشاهده شد، تنها کامپوزیت کرم‌مانند از نظر الکتروشیمیایی فعال است. همچنین، کامپوزیت مزبور به علت داشتن سطح فعال الکتروشیمیایی بیشتر، چگالی جریان بیشتری را در آزمون ولت‌سنجی چرخه‌ای نشان می‌دهد. نتایج حاصل از محاسبه درصد تبدیل نیز نشان داد، کامپوزیت‌ها، به طور کامل پلیمر نشدند و به همین علت خواص الکتروشیمیایی زیادی نشان نمی‌دهند. بنابراین کامپوزیت‌های سنتز شده، پیش‌پلیمرهای مناسبی هستند که می‌توان واکنش پلیمرشدن آنها را با افزودن عوامل اکسندۀ متداول یا روش الکتروشیمیایی کامل کرد، تا افزون بر افزایش درصد تبدیل مونومر آنیلین، خواص کامپوزیت‌ها، به‌ویژه خواص الکتروشیمیایی آنها ارتقا یابد.

واژه‌های کلیدی

شکل‌شناسی،
خواص الکتروشیمیایی،
کامپوزیت،
پلی‌آنیلین،
گرافن اکسید

* مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:

sharif@aut.ac.ir

مقدمه

پلی‌آنیلین، پلیمر رسانا با خواصی منحصر به فرد مانند داشتن حالت‌های اکسایشی مختلف، رسانایی الکتریکی 10^{-8} S/m تا 400 S/m [۱]، ارزانی مونومر، بازگشت‌پذیری اکسایشی-کاهشی و پایداری در محیط است. این ویژگی‌ها پلی‌آنیلین را برای کاربرد در زمینه‌های مختلف مانند حسگرها، خازن‌های الکتروشیمیایی (نشان‌دادن خواص شبه‌خازنی به علت واکنش‌های اکسایش-کاهش) و حفاظت در برابر خوردگی مناسب کرده است [۲]. پلی‌آنیلین معمولاً با دو روش پلیمرشدن اکسایشی شیمیایی یا الکتروشیمیایی آنیلین سنتز می‌شود. در سنتز اکسایشی شیمیایی متداول پلی‌آنیلین، محلول عامل اکسنده مانند آمونیوم پروکسی سولفات (APS) به تدریج به محیط اسیدی حاوی آنیلین (در حال هم‌خوردن) اضافه می‌شود [۳]. در این روش مقدار زیادی پلی‌آنیلین با وزن مولکولی کم تولید می‌شود [۴].

گرافن اکسید، تک‌صفحه‌ای از گرافیت اکسید است که به علت وجود گروه‌های عاملی اکسیژن‌دار مانند کربونیل، هیدروکسیل و اپوکسید، می‌تواند با سایر مواد فعال برای کاربردهای مختلف ترکیب شود. سنتز گرافن اکسید آسان‌تر از گرافن است و با ورقه‌ورقه کردن گرافیت اکسید، می‌تواند تولید شود. افزون بر این، سازگاری بهتری نسبت به گرافن با پلیمرهای رسانا مانند پلی‌آنیلین دارد [۵]. کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید به علت اثر هم‌افزایی معمولاً خواص بهتری را نسبت به هر یک مواد اولیه نشان می‌دهند [۶].

در برخی پژوهش‌ها به اثر شکل‌شناسی روی خواص الکتروشیمیایی کامپوزیت‌های برپایه پلی‌آنیلین اشاره شده است. Tang و همکاران [۷]، فیلم‌های هیبریدی گرافن-پلی‌آنیلین را با روش الکتروشیمیایی سنتز کردند. در این روش فقط با تغییر جهت پویس اولیه، دو شکل‌شناسی متفاوت به دست آمد که خواص الکتریکی و الکتروشیمیایی متفاوتی نشان دادند. Huang و همکاران [۸]، سنتز نانو کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید را با شکل‌شناسی‌های مختلف (نانولوله، نانوالیاف آرایش‌یافته و نانوکوره)، با روش پلیمرشدن درجا، گزارش کرده‌اند. همه کامپوزیت‌های تولید شده، از نظر الکتروشیمیایی فعال هستند. اما، خواص الکتروشیمیایی متفاوتی را نشان می‌دهند. به‌عنوان مثال، شکل‌شناسی نانوکوره، بیشترین فعالیت الکتروشیمیایی را نشان می‌دهد، به این علت که بیشترین سطح فعال الکتروشیمیایی را دارد.

سنتز کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید با روش‌های متعدد گزارش شده است. به‌طور کلی برای سنتز این کامپوزیت از روش پلیمرشدن درجا با استفاده از عامل اکسنده APS یا روش الکتروشیمیایی استفاده شده است [۵، ۸]. در پژوهشی، محمدزاده و همکاران [۹]، کامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن اکسید را با روش پلیمرشدن در جای

مونومر آنیلین در مجاورت صفحه‌های گرافن اکسید به‌عنوان عامل اکسنده ملایم سنتز کرده‌اند. در این روش از هیچ عامل اکسنده خارجی، استفاده نشده و کامپوزیت حاصل، بلورینگی و رسانایی الکتریکی زیادی دارد. در این روش، افزون بر برهم‌کنش‌های متداول میان پلی‌آنیلین و گرافن اکسید، تشکیل پیوند کووالانسی میان آن‌ها نیز گزارش شده است. در پژوهش حاضر کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید با شکل‌شناسی‌های مختلف سنتز شده و خواص الکتروشیمیایی آن‌ها بررسی شد. سنتز کامپوزیت‌ها با روش اصلاح شده محمدزاده و همکاران [۹] در شرایط یکسان انجام شد. برای کنترل شکل‌شناسی در کامپوزیت‌ها، تنها متغیر نوع و مقدار عامل اسیدی در محیط در نظر گرفته شده است. همچنین، به علت اینکه برخلاف کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید متداول، کامپوزیت‌های نهایی در این پژوهش خواص الکتروشیمیایی مطلوبی نداشتند، سعی شد، علت این مشکل یافت شده و راه حلی برای آن ارائه شود.

شایان ذکر است، از روش اصلاح شده محمدزاده و همکاران فقط برای سنتز کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید استفاده شده است و پژوهش حاضر دارای تفاوت‌های عمده‌ای با آن از جمله نوع اسیدها، غلظت آن‌ها، نسبت جرمی مونومر و گرافن اکسید و زمان واکنش حین سنتز است. همچنین، سنتز دو شکل‌شناسی گرم‌مانند و پوسته‌پوسته و نیز بررسی خواص الکتروشیمیایی کامپوزیت‌ها در پژوهش حاضر با شکل‌شناسی الیاف‌مانند سنتز شده و بررسی خواص الکتریکی کامپوزیت‌ها در پژوهش مزبور متفاوت است. ارائه روشی عملی برای محاسبه تقریبی درصد جامد یا تبدیل و نیز پی‌بردن به مشکل پلیمرنشدن کامل آنیلین با روش محمدزاده و همکاران و ارائه راه حلی در این باره برای استفاده در پژوهش‌های بعدی از تفاوت‌های این کار است.

تجربی

مواد

گرافیت ورقه‌ای یا پولکی از شرکت Beijing چین (با اندازه متوسط $100-200$ μm) خریداری شد. سدیم نترات (NaNO_3) از شرکت Applichem تهیه شد. سولفوریک اسید (H_2SO_4)، $95-98\%$ ، پتاسیم پرمنگنات (KMnO_4)، هیدروژن پراکسید (H_2O_2)، 35% ، هیدروکلریدریک اسید (HCl)، 37% و سدیم هیدروکسید (NaOH)، از شرکت دکتر مجللی خریداری شدند. آنیلین (دوبار تقطیر تحت خلأ) از شرکت Mrek خریداری شد. اتانول طبی (برای شست‌وشو) از شرکت هامون طب رازی تهیه شد.

دستگاه‌ها

برای بررسی شکل‌شناسی سطح نمونه‌ها، دستگاه میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM)، مدل AIS2100 ساخت شرکت Seron Technology و برای ثبت طیف‌های FTIR، طیف‌سنج زیرقرمز تبدیل فوریه (FTIR)، ساخت شرکت Bomem کانادا به‌کار گرفته شد. برای بررسی ساختار بلوری نمونه‌ها، از پراش‌سنج پرتو X (XRD)، مدل Equinox3000، ساخت شرکت Intel فرانسه و برای بررسی خواص الکتروشیمیایی نمونه‌ها دستگاه Autolab مدل PG stat302N ساخت شرکت Metrohm استفاده شد.

روش‌ها

سنتر گرافن اکسید

برای سنتر گرافن اکسید از روش Hummers اصلاح شده [۱۰] استفاده شده است. به‌طور خلاصه، ۱ g گرافیت، ۰/۵ g سدیم نیترات و ۸۰ mL سولفوریک اسید غلیظ با هم مخلوط و در دمای محیط، به مدت ۳۰ min، روی همزن مغناطیسی همزده شد. سپس ۳ g عامل اکسند پتاسیم پرمنگنات به آهستگی به آن اضافه و مخلوط واکنش به مدت ۲۴ h در دمای محیط همزده شد. در ادامه، مخلوط واکنش به آهستگی به ۴۰۰ mL آب یون‌زدوده (در حمام یخ)، اضافه شده و پس از هم‌دم شدن مخلوط واکنش با محیط (چون واکنش اسید و آب به شدت گرم‌ماز است)، ۱۵ mL هیدروژن پراکسید ۳۵٪ به آهستگی به مخلوط در حال هم‌خوردن اضافه شد. سپس، مخلوط حاصل در دستگاه مرکزگریز قرار گرفته و با هیدروکلریک اسید ۱ مولار و آب یون‌زدوده (برای خروج یون‌ها) چند مرتبه شسته شد. برای بازشدن صفحه‌های گرافیت اکسید و تبدیل آن به گرافن اکسید، از امواج فراصوت استفاده شد.

سنتر کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید با شکل‌شناسی‌های مختلف

در این پژوهش، برای سنتر کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید از روش اصلاح شده محمدزاده و همکاران [۹]، استفاده شد. برای سنتر شکل‌شناسی کرم‌مانند، ابتدا ۰/۵ mL آنیلین، در ۳۵ mL هیدروکلریک اسید ۰/۱ مولار، حل شده و به مدت ۵ min در دمای محیط همزده شد. سپس، محلول حاصل به ۱۴/۵ mL تعلیق آبی گرافن اکسید با غلظت ۳/۵ mg/mL اضافه و مخلوط واکنش به مدت پنج روز در دمای محیط همزده شد. پس از این مدت، مخلوط واکنش کمی به رنگ سبز متمایل می‌شود که نشان‌دهنده پلیمرشدن جزئی آنیلین است. شایان ذکر است، مخلوط واکنش، در صورت هم‌نخوردن، کاملاً دوفاز می‌شود. برای سنتر شکل‌شناسی پوسته‌پوسته

یا پولکی، ۰/۵ mL آنیلین در ۳۵ mL سولفوریک اسید ۱/۵ مولار حل و به مدت ۵ min در دمای محیط، همزده شد. ابتدا به علت تجمع یون‌های منفی اسید، اطراف مونومر آنیلین، لخته‌های سفیدرنگ تشکیل شد که با گذشت زمان و اختلاط کامل، لخته‌ها از بین رفته و انحلال رخ می‌دهد. سپس، محلول حاصل به ۱۴/۵ mL تعلیق آبی گرافن اکسید با غلظت ۳/۵ mg/mL اضافه شده و مخلوط واکنش به مدت پنج روز در دمای محیط همزده شد. پس از این مدت، مخلوط واکنش به رنگ سبز متمایل می‌شود که نشان‌دهنده پلیمرشدن جزئی آنیلین است. برای هر دو نمونه، محصول نهایی که به حالت تعلیق است، به روش مرکزگریزی رسوب‌گیری شده و با اتانول و آب یون‌زدوده شسته شد تا مونومر باقی‌مانده و سایر ناخالصی‌ها جدا شود. سپس، رسوبات به دست آمده جمع‌آوری و به مدت دو روز در کوره با دمای ۶۰°C قرار داده شد. شایان ذکر است، در هر دو نمونه، نسبت جرمی آنیلین به گرافن اکسید تقریباً برابر ۱۰ به ۱ است و به جز نوع و غلظت اسیدها، تمام شرایط در سنتر نمونه‌ها ثابت در نظر گرفته شد، تا نتایج با هم قابل مقایسه باشند.

سنتر پلی‌آنیلین برای مقایسه بهتر در برخی آزمون‌ها

دو محلول با ویژگی‌های زیر آماده شد:

محلول ۱: ابتدا ۱ mL آنیلین در ۲۰ mL هیدروکلریک اسید ۱ مولار حل شد. سپس، ۱۵/۵ mL آب یون‌زدوده به آن اضافه و ۱۵ min در دمای محیط همزده شد.

محلول ۲: ۱/۲ g آمونیوم پروکسی سولفات در ۱۰ mL هیدروکلریک اسید ۱ مولار حل و ۱۵ min در دمای محیط همزده شد.

سپس، محلول ۲ به سرعت به محلول ۱ اضافه شد. کمی بعد، مخلوط واکنش به رنگ سبز تیره درآمد که نشان‌دهنده آغاز پلیمرشدن است. در ادامه، مخلوط واکنش به مدت ۲۴ h در دمای محیط همزده شد. پس از اتمام واکنش نمونه چند مرتبه به روش مرکزگریزی جداسازی شده و رسوبات با آب مقطر شسته شد.

الکترووسازی

ابتدا مربعی با مساحت ۱ cm² از ورقه فولاد ضدزنگ، بریده و یک طرف آن با سمباده، به خوبی مالش داده شد. سپس، با آب یون‌زدوده شسته شده و به ترتیب در حمام اتانول و استون، هر یک به مدت ۱۵ min فراصوت‌دهی شدند (برای اطمینان از تمیزی و چربی‌زدایی سطح). در ادامه، ۷ mg از کامپوزیت مدنظر (کرم‌مانند یا پوسته‌پوسته) با ۲ mg گرافیت (برای افزایش رسانایی الکتروود) و ۲۰ mg محلول ۵٪ وزنی PVDF در NMP (به‌عنوان پیوندده) درون هاون عقیق، ریخته

واکنش با سدیم هیدروکسید) شسته شد. سپس رسوبات به دست آمده، با مقدار کمی آب، رقیق شده و به مدت دو روز در کوره با دمای 60°C خشک شد.

نتایج و بحث

نتایج آزمون SEM

شکل ۲ تصاویر SEM گرافن اکسید و کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید را نشان می‌دهد. در شکل ۲-الف سطح چروک خورده و انباشته شده صفحه‌های گرافن اکسید [۱۲] مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۲-ب و ۲-ج مشاهده می‌شود، فقط با تغییر نوع و غلظت اسید، کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید با دو شکل‌شناسی کاملاً متفاوت کرم‌مانند و پوسته‌پوسته (پولکی) به دست آمده است.

نتایج آزمون FTIR

طیف‌های FTIR گرافن اکسید و کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید (کرم‌مانند و پوسته‌پوسته)، در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که در **شکل ۳-الف** مشاهده می‌شود، پیک‌های مشخصه گرافن اکسید در اعداد موجی 1635 ، 1424 ، 1385 و 1115 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده گروه‌های عاملی $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}=\text{C}$ ، $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ و $\text{C}-\text{OH}$ است که با طیف‌های گزارش شده در سایر مراجع [۱۳] سازگار بوده و نشان‌دهنده اکسایش گرافیت و تبدیل آن به گرافیت اکسید است. پیک پهن در عدد موجی 3423 cm^{-1} نیز می‌تواند مربوط به گروه عاملی $\text{OH}-$ به علت جذب رطوبت [۹] یا وجود پیوند هیدروژنی میان اکسیژن و هیدروژن [۵] باشد.

شکل ۳-ب مربوط به کامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن اکسید با شکل‌شناسی کرم‌مانند است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، پیک‌های مشخصه گرافن اکسید در اعداد موجی 1638 ، 1383 ، 1336 و 1146 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده گروه‌های عاملی $\text{OH}-$ ، $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ و $\text{C}=\text{C}$ است، در حالی که پیک‌های مشخصه پلی‌آنیلین، به علت مقدار کم آن، در نمودار مشاهده نمی‌شود.

در **شکل ۳-ج** طیف مربوط به کامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن اکسید با شکل‌شناسی پوسته‌پوسته یا پولکی نشان داده شده است. پیک‌های مشخصه گرافن اکسید در اعداد موجی 1673 ، 1378 و 1099 cm^{-1} به ترتیب نشان‌دهنده گروه‌های عاملی $\text{OH}-$ به علت جذب رطوبت، $\text{C}=\text{O}$ ، $\text{C}=\text{C}$ و $\text{C}-\text{OH}$ است. اما، پیک مربوط به گروه عاملی $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ حذف شده است، که یکی از دلایل آن، این است که

شده و با استفاده از دسته هاون به خوبی مخلوط شدند. سپس، مخلوط جوهرمانند حاصل با دسته هاون روی سطح سمباده خورده و تمیز فولاد ضدزنگ، به‌طور یکنواخت اعمال شد. معمولاً مقدار جرم اعمال شده روی فولاد ضدزنگ، حدود 1 mg است. در نهایت، الکتروود حاصل به مدت 24 h درون کوره خلأ قرار داده شد [۱۱]. در **شکل ۱**، نمونه الکتروود کار آماده شده به این روش نشان داده شده است.

آزمون‌های الکتروشیمیایی: ولت‌سنجی چرخه‌ای و طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

آزمون‌های الکتروشیمیایی با دستگاه Autolab در سامانه سه‌الکتروودی (الکتروود کار: نمونه‌های کامپوزیتی، الکتروود مرجع: Ag/AgCl و الکتروود کمکی: سیم پلاتین) و در الکتروولیت سولفوریک اسید 1 M و دمای محیط انجام شده است. سرعت پویش در آزمون ولت‌سنجی چرخه‌ای (CV) برابر 20 mV/s است. پنجره پتانسیل در این آزمون، حدود $1-0\text{ V}$ است. در آزمون EIS، دامنه ولتاژ اعمالی برابر 10 mV و بازه بسامد زاویه‌ای (ω) برابر 100 kHz تا 100 mHz بود و آزمون در ولتاژ مدار باز (OCP) برای هر نمونه انجام شد.

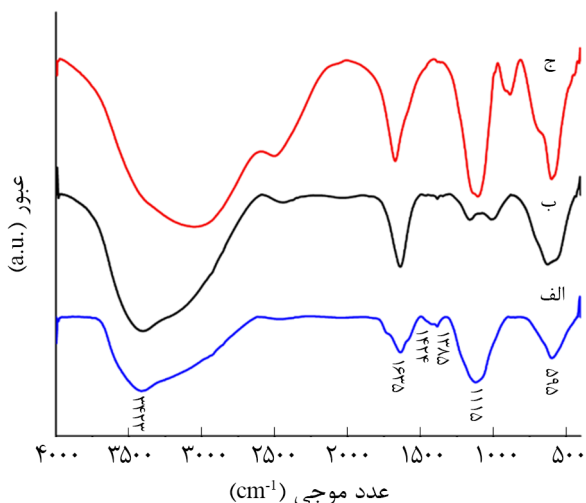
تعیین درصد تبدیل

برای هر دو نمونه مخلوط واکنش که به حالت تعلیق است، ابتدا به‌روش مرکزگریزی، رسوب‌گیری شد (برای حذف مونومرهای باقی‌مانده). در ادامه دو بار با محلول سدیم هیدروکسید 1 M برای دوپزدایی پلی‌آنیلین و دو بار با آب، برای خروج سدیم هیدروکسید باقی‌مانده یا نمک حاصل از واکنش (اسیدهای موجود در مخلوط



پرچم برای اتصال به گیره سوسماری نگه‌دارنده الکتروود کار

شکل ۱- الکتروود کار.

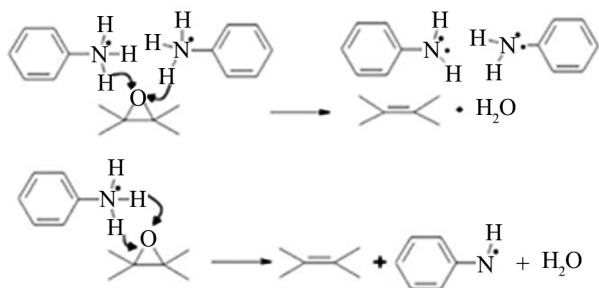


شکل ۳- طیف‌های FTIR: (الف) گرافن اکسید و کامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن اکسید با شکل‌شناسی (ب) کرم‌مانند و (ج) پوسته‌پوسته یا پولکی.

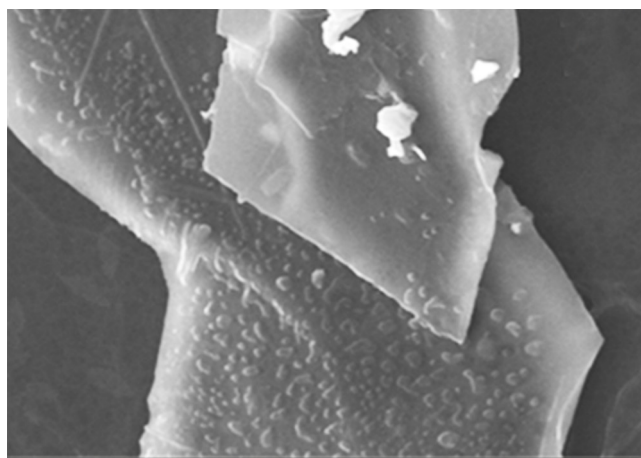
گروه اپوکسی به آنیلین حمله کرده و به آغاز پلیمر شدن منجر می‌شود. بنابراین، مقدار آن در کامپوزیت، کاهش یافته است، که این نتایج با سازوکار ارائه شده در مرجع ۹ سازگار است (طرح ۱). در حالی که همچنان، پیک‌های مشخصه پلی‌آنیلین، به علت مقدار کم آن، نمودار مشاهده نمی‌شود.

نتایج آزمون XRD

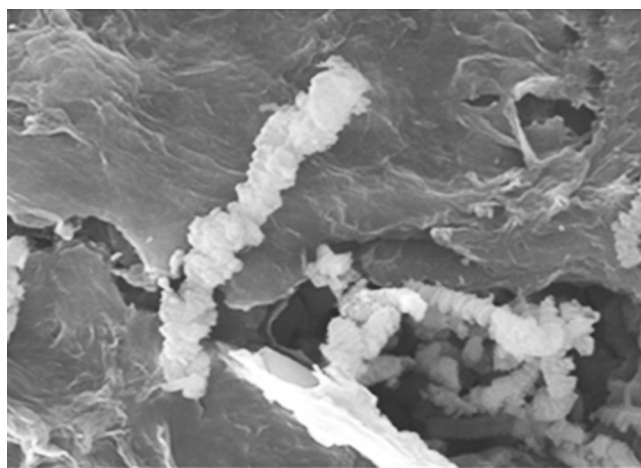
الگوی XRD گرافن اکسید، پلی‌آنیلین و کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید (کرم‌مانند و پوسته‌پوسته)، در شکل ۴ نشان داده شده است. همان‌طور که در الگوی شکل ۴-الف مشاهده می‌شود، گرافن اکسید سنتز شده، یک پیک مشخصه تیز حدود 10° (فاصله بین صفحه‌ها $9.06 - 8.75 \text{ \AA}$) نشان می‌دهد [۱۱]. البته یک پیک پهن هم حدود 20° مشاهده می‌شود که می‌توان آن را به دو شکل تفسیر کرد،



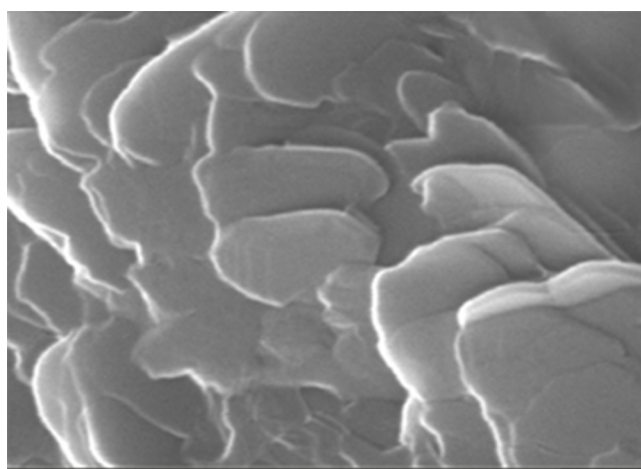
طرح ۱- سازوکارهای پیشنهادی برای آغاز پلیمر شدن با گروه عاملی اپوکسی [۹].



(الف)



(ب)



(ج)

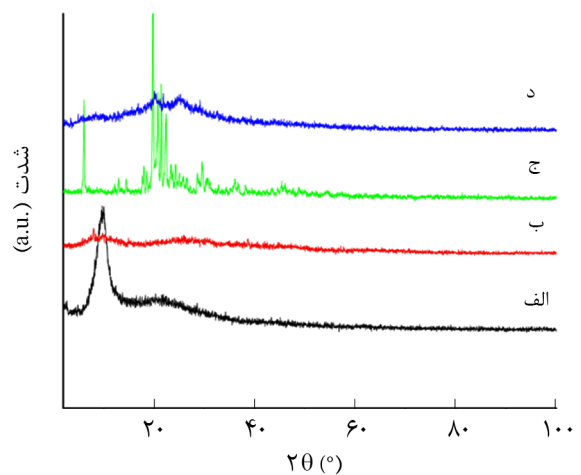
شکل ۲- تصاویر SEM: (الف) گرافن اکسید و کامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن اکسید با شکل‌شناسی (ب) کرم‌مانند و (ج) پوسته‌پوسته یا پولکی.

اکسید در کامپوزیت و ایجاد فازهای بلوری جدید در آن است [۹]. در واقع محمدزاده و همکاران [۹] نشان داده‌اند، استفاده از روش پلیمرشدن بدون استفاده از عامل اکسندۀ خارجی می‌تواند به علت بلورینگی القایی باعث افزایش بلورینگی تا حد قابل توجهی شود (مانند نمونه پوسته‌پوسته در این پژوهش). ساختار بلوری حاصل به علت محدودیت القایی به وسیله صفحه‌های گرافن اکسید حین پلیمرشدن آنیلین ایجاد شده است. در واقع، رشد زنجیر باید در محدوده خاصی از صفحه‌های گرافن اکسید (مانند گروه‌های عاملی فعال روی گرافن اکسید که به‌عنوان آغازگر عمل می‌کنند) انجام گیرد که نتیجه آن نظم موضعی و بلورینگی است. با توجه به مطالب بیان شده، شاید علت بلورینگی کمتر در نمونه کرم‌مانند این است که محدودیت صفحه‌های گرافن اکسید برای رشد ساختار کرم‌مانند روی آن، نسبت به نمونه پوسته‌پوسته، کمتر است. زیرا، برخلاف نمونه پوسته‌پوسته که در آن پلی‌آنیلین کاملاً روی صفحه‌های گرافن اکسید را پوشانده است، در نمونه کرم‌مانند فقط پایه کرم از یک طرف روی صفحه‌های گرافن اکسید قرار گرفته و پلی‌آنیلین به‌طور عمودی روی آن رشد کرده است. از نظر محدودیت فضایی و رشد زنجیر محدودیت کمتری نسبت به نمونه پوسته‌پوسته دارد. بنابراین می‌توان انتظار داشت، نمونه کرم‌مانند نظم فضایی و بلورینگی کمتری داشته باشد. از مقایسه این دو الگوی XRD، نیز می‌توان نتیجه گرفت، کامپوزیت پوسته‌پوسته نسبت به کامپوزیت کرم‌مانند، از بلورینگی بیشتری برخوردار است.

نتایج درصد تبدیل یا روند افزایش جرم با پیشرفت واکنش

اگرچه معمولاً برای پلیمرشدن آنیلین، وزن مولکولی (چون پلی‌آنیلین، حلال خاصی ندارد و اکثر روش‌های تعیین وزن مولکولی پلیمرها، مبتنی بر تهیه محلول رقیق آن‌هاست) و درصد تبدیل گزارش نمی‌شود، در این پژوهش سعی شد، درصد تبدیل یا درصد جامد تا حدودی کمی گزارش شود. در ضمن، چون واکنش پلیمرشدن برای هر دو کامپوزیت بسیار کند و تعادلی است. بنابراین، فقط در پایان واکنش، پیشرفت واکنش بررسی شده است. نکته دیگر اینکه، به علت لزوم دوپه‌زدایی پلی‌آنیلین، برای گزارش صحیح افزایش جرم در طول واکنش و شست‌وشوهای متوالی، اولاً، خطای آزمایش به علت حذف اولیگومرها در طول شست‌وشو یا باقی‌ماندن نمک‌ها در رسوبات، حتی پس از شست‌وشو، زیاد است. دوم اینکه، از معادله پیشنهادی (۱)، برای محاسبه درصد جامد، به جای معادله‌های معمول، استفاده می‌شود که عبارت است از:

در واقع این پیک پهن، می‌تواند مربوط به بستر شیشه‌ای (لام)، حین انجام آزمون نسبت داده شود و هم می‌تواند نشان‌دهنده وجود گرافیت اکسید به‌جای گرافن اکسید باشد. ممکن است، حین خشک‌کردن گرافن اکسید برای آماده‌سازی برای این آزمون، صفحه‌های گرافن اکسید به‌هم چسبیده و به گرافیت تبدیل شده باشد. الگوی XRD کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید (کرم‌مانند و پوسته‌پوسته) و پلی‌آنیلین نیز، در شکل ۴-ب تا ۴-د نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در کامپوزیت کرم‌مانند، اگرچه از شدت پیک مشخصه گرافن اکسید حدود 10° کاسته شده است، اما این پیک هنوز قابل مشاهده است که می‌تواند نشان‌دهنده مقدار کم پلی‌آنیلین سنتز شده در مقایسه با مقدار گرافن اکسید باشد. در واقع به‌نظر می‌رسد، مقدار زیادی گرافن اکسید در کامپوزیت وجود دارد که با پلی‌آنیلین تماس یا برهم‌کنشی ندارد. پیک پهن حدود 20° و 25° نیز برای کامپوزیت کرم‌مانند، پیک‌های مشخصه فاز بی‌شکل یا نیمه‌بلوری پلی‌آنیلین در حالت دوپه‌شده (حدود 20° و 25° در شکل ۴-د)، هستند و نشان می‌دهد، فاز بلوری جدیدی در کامپوزیت ایجاد نشده است [۵] (اگرچه وجود گرافن اکسید در کامپوزیت می‌تواند به افزایش بلورینگی آن منجر شود). اما در کامپوزیت پوسته‌پوسته، پیک مشخصه گرافن اکسید به حدود 6° انتقال یافته است که می‌تواند به افزایش فاصله میان صفحه‌های گرافن اکسید به علت قرارگرفتن زنجیرهای پلی‌آنیلین در لابه‌لای آن مربوط باشد. افزون بر پیک مشخصه گرافن اکسید، تعداد زیادی پیک تیز بلوری برای پلی‌آنیلین نیز مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده بلورینگی القایی به‌وسیله گرافن



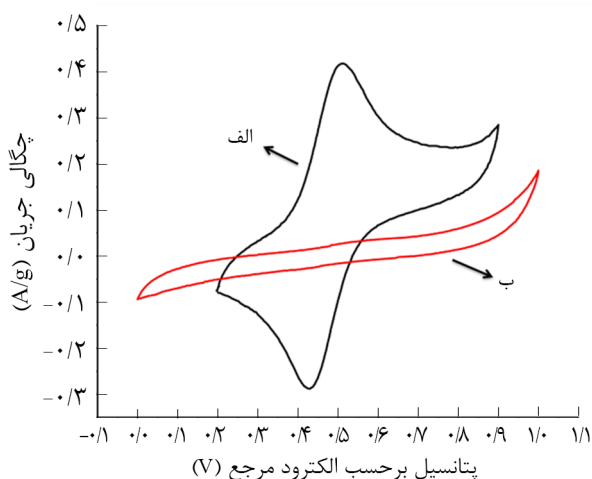
شکل ۴- الگوهای XRD: (الف) گرافن اکسید و کامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن اکسید با شکل‌شناسی (ب) کرم‌مانند، (ج) پوسته‌پوسته یا پولکی و (د) پلی‌آنیلین.

الکتروشیمیایی بزرگ‌تر است [۸]. در واقع، نتایج آزمون ولت‌سنجی چرخه‌ای نشان می‌دهد که رفتار الکتروشیمیایی کامپوزیت‌ها به شدت با هم متفاوت است. نمونه کرم‌مانند از نظر الکتروشیمیایی فعال و نمونه پوسته‌پوسته از نظر الکتروشیمیایی غیرفعال است. از آنجا که تنها تفاوت نمونه‌ها در شکل‌شناسی آن‌هاست و نمونه‌ها در شرایط کاملاً یکسان (به‌جز نوع و مقدار اسید) سنتز شدند، می‌توان گفت شکل‌شناسی اثر بسزایی بر خواص الکتروشیمیایی کامپوزیت‌های حاصل دارد. شایان ذکر است، کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید معمولاً چگالی جریان بیشتری را در آزمون ولت‌سنجی چرخه‌ای نشان می‌دهند، علت کم‌بودن چگالی جریان کامپوزیت‌ها را می‌توان به کم‌بودن مقدار پلی‌آنیلین سنتز شده با این روش، مرتبط دانست.

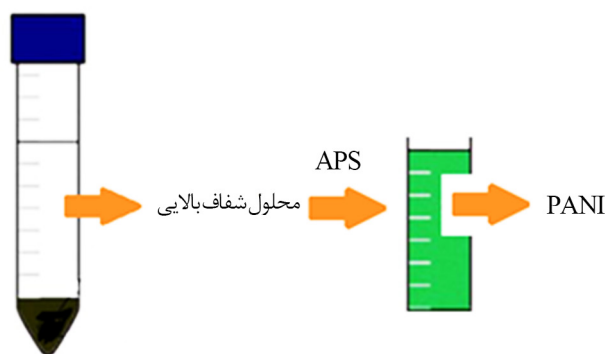
نتایج آزمون طیف‌سنجی امپدانس الکتروشیمیایی (EIS)

آزمون EIS ابزاری قدرتمند برای بررسی مقاومت داخلی مواد الکترودی و مقاومت میان الکتروود و الکتروولیت است. نمودار نایکویست حاصل از آزمون EIS کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید در ولتاژ OCP، در شکل ۷ نشان داده شده است. برای فهم بهتر فرایندی که روی سطح الکتروود اتفاق می‌افتد، تفسیر داده‌های نمودار نایکویست حاصل از آزمون EIS به دو ناحیه با بسامد کم و زیاد تقسیم شد:

در نواحی با بسامد زیاد، طول از مبدأ نمودار، نشان‌دهنده مقاومت محلول در سلول یا R_s است. همان‌طور که در شکل ۷-ج مشاهده می‌شود، R_s برای نمونه کرم‌مانند و پوسته‌پوسته، به ترتیب برابر 0.6Ω و 1.3Ω است. نکته دیگر، (معمولاً) مشاهده نیم‌دایره، در نواحی



شکل ۶- نمودار ولت‌سنجی چرخه‌ای با سرعت پویش 20 mV/s در الکتروولیت سولفوریک اسید 1 M برای کامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن اکسید با شکل‌شناسی: (الف) کرم‌مانند و (ب) پوسته‌پوسته یا پولکی.



شکل ۵- رسوب‌گیری و جداسازی محلول شفاف‌بالایی و پلیمرشدن آن.

$$(1) \quad 100 \times (\text{وزن جامد ایده‌آل اولیه} / \text{وزن رسوبات خشک شده}) = \text{درصد جامد}$$

وزن جامد ایده‌آل اولیه با فرض پلیمرشدن کامل آنیلین محاسبه می‌شود و در کل مخلوط واکنش برابر با مجموع وزن مونومر آنیلین و گرافن اکسید است. برای کامپوزیت کرم‌مانند و پوسته‌پوسته درصد جامد به ترتیب حدود 17 و 20 است. به نظر می‌رسد، واکنش بسیار کند بوده و پلیمرشدن کامل نشده است. همچنین، نتایج آزمون FTIR و XRD نمونه‌ها، نشان‌دهنده مقدار کم پلی‌آنیلین تولید شده و گواهی این مدعاست. اما برای اطمینان بیشتر، زمان واکنش به‌جای 5 روز به 10 روز افزایش یافت. سپس، پس از رسوب‌گیری اولیه از همه نمونه‌ها به روش مرکزگریزی و جداسازی محصول نهایی، محلول شفاف‌بالایی (شکل ۵) نگهداری شده و به آن مقدار کمی محلول اکسنده آمونیوم پروکسی سولفات (APS) اضافه شد. مخلوط واکنش، به سرعت به رنگ سبز درآمد، بدین معنا که مقدار زیادی مونومر آنیلین، در محیط وجود دارد که واکنش نکرده است. بنابراین به نظر می‌رسد، به دلیل اینکه آنیلین به اندازه کافی پلیمر نشده، نمونه‌ها خواص الکتروشیمیایی مطلوبی نشان ندهند.

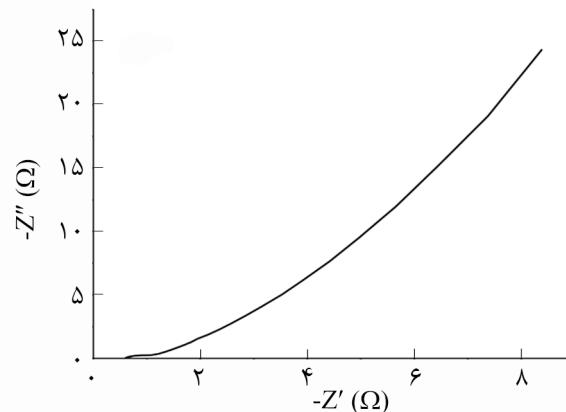
نتایج آزمون ولت‌سنجی چرخه‌ای (CV)

شکل ۶ نمودار ولت‌سنجی چرخه‌ای کامپوزیت‌های کرم‌مانند و پوسته‌پوسته را در سرعت پویش 20 mV/s نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، کامپوزیت کرم‌مانند یک جفت پیک اکسایشی-کاهشی با چگالی جریان حدود 0.4 A/g را نشان می‌دهد، این دو پیک به ترتیب، می‌تواند مربوط به تشکیل بنزوکینون یا اکسایش بیش از حد یا تخریب پلی‌آنیلین و عکس این واکنش‌ها باشد. در حالی که کامپوزیت پوسته‌پوسته پیک واضحی (حتی در بازه ولتاژ بزرگ‌تر) نشان نمی‌دهد. چگالی جریان بیشتر نشان‌دهنده سطح فعال

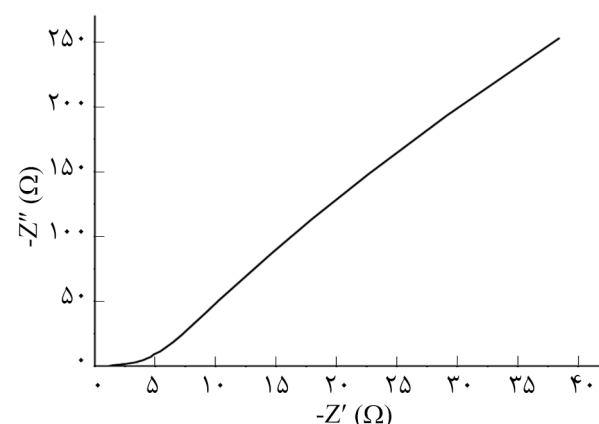
با بسامد زیاد است. قطر نیم‌دایره، نشان‌دهنده مقاومت انتقال بار (مقاومت الکتروود) یا R_{ct} است و با سطح ویژه و رسانایی الکتروود در ارتباط است. در حالی که اگر نیم‌دایره در طول آزمون، رفته رفته حذف شود یا اصلاً از ابتدا وجود نداشته باشد، نشان‌دهنده رسانایی خوب ماده است. در واقع کوچک بودن مقاومت انتقال بار نشان‌دهنده کاهش مقاومت یون‌ها در حفره‌های کامپوزیت است [۱۱]. همان‌طور که در شکل ۷-ج مشاهده می‌شود، R_{ct} برای نمونه کرم‌مانند و پوسته‌پوسته به ترتیب برابر $0/5$ و $1/2$ است. به این معنا که مقاومت انتقال بار در نمونه کرم‌مانند کوچک‌تر بوده و رسانایی الکتروشیمیایی بیشتری نسبت به نمونه پوسته‌پوسته دارد. در نواحی با بسامد کم، بیشتر مواد الکتروودی، رفتار خازنی نشان می‌دهند که معمولاً به شکل خط تقریباً عمودی، در نمودار نایکوئیست ظاهر می‌شود. انحراف شیب نمودار نایکوئیست از خط عمودی در نواحی با بسامد کم، وابسته به اثر شبه‌خازنی پلی‌آنیلین به علت واکنش‌های اکسایش و کاهش است [۱۱]. چنین رفتاری، تقریباً در هر دو نمونه این پژوهش قابل مشاهده است (شکل ۷-الف و ۷-ب).

نتیجه‌گیری

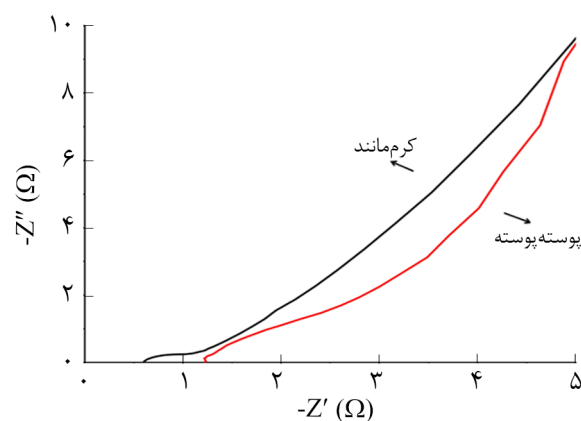
در این پژوهش، کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید با شکل‌شناسی‌های مختلف سنتز شده و خواص الکتروشیمیایی عمومی آن‌ها بررسی شد. برای سنتز کامپوزیت‌های پلی‌آنیلین-گرافن اکسید از روش اصلاح شده محمدزاده و همکاران [۹] استفاده شد و نیز گزارش شده که با این روش، پیوند کووالانسی میان پلی‌آنیلین و گرافن اکسید تشکیل شده و بلورینگی القایی رخ می‌دهد. تنها عامل کنترل‌کننده شکل‌شناسی کامپوزیت‌ها در این پژوهش، نوع و غلظت اسید موجود در محیط واکنش است که به تشکیل دو شکل‌شناسی کرم‌مانند و پوسته‌پوسته منجر می‌شود. اگرچه در بعضی پژوهش‌ها اشاره شده است که گرافن اکسید، افزون بر ایفای نقش به‌عنوان عامل اکسند ملائم برای پلیمر شدن آنیلین، می‌تواند به‌عنوان عامل دوپه‌کننده برای پلی‌آنیلین نیز عمل کند. اما در این پژوهش در صورت حذف محیط اسیدی، مثلاً با شست‌وشوی نمونه با بازی مانند سدیم هیدروکسید، نمونه تغییر رنگ داده و به رنگ آبی درمی‌آید که حاکی از دوپه‌شدن آن است. بنابراین، اگرچه گرافن اکسید می‌تواند به دوپه‌شدن پلی‌آنیلین کمک کند، اما برای دوپه‌شدن آن به‌طور کامل و به تنهایی کافی نیست. در واقع، عامل دوپه‌کننده اصلی پلی‌آنیلین در این پژوهش همان آنیون اسید است. شایان ذکر است، دو شکل‌شناسی متفاوت به گونه‌ای سنتز شدند که



(الف)



(ب)



(ج)

شکل ۷- نمودار نایکوئیست در بازه بسامد زاویه‌ای (ω) برابر ۱۰۰ kHz تا ۱۰۰ mHz، در ولتاژ مدار باز (OCP) و در الکترولیت سولفوریک اسید ۱ مولار برای کامپوزیت پلی‌آنیلین-گرافن اکسید با شکل‌شناسی: (الف) کرم‌مانند، (ب) پوسته‌پوسته یا پولکی و (ج) مقایسه دو نمونه در نواحی با بسامد زیاد.

پیش‌پلیمرهای مناسبی هستند که باید به نحوی واکنش پلیمرشدن آن‌ها را تکمیل کرد (مثلاً با افزودن محلول اکسند APS یا اعمال میدان الکتریکی و الکتروپلیمرشدن). از نظر خواص عمومی نیز تفاوت‌هایی میان شکل‌شناسی‌های مختلف این کامپوزیت‌ها وجود دارد، به‌عنوان مثال، بلورینگی القایی و ایجاد فازهای بلوری جدید در کامپوزیت پوسته‌پوسته مشهود است و درصد تبدیل کامپوزیت پوسته‌پوسته نیز کمی بیشتر از کامپوزیت کرم‌مانند و برابر ۲۰٪ است.

قدردانی

این پایان‌نامه با حمایت و پشتیبانی پژوهشکده انرژی‌های نو دانشگاه صنعتی امیرکبیر اجرا شده است.

مراجع

1. Mark J.E., *Polymer Data Handbook*, Oxford University, 2009.
2. Gvozdenović M.M., Grgur B.N., Jugovic B.Z., Stevanovic J.S. and Trisovic T.L., *Electrochemical Polymerization of Aniline*, Intech, 2011.
3. Li Y., Zheng J.L., Feng J., and Jing X.L., Polyaniline Micro-/Nanostructures: Morphology Control and Formation Mechanism Exploration, *Chem. Paper.*, **67**, 876-890, 2013.
4. Nazarzdeh Z.E., Optimization Condition for the Synthesis of Polyaniline Nanoparticles by Chemical Oxidation Polymerization under Ultrasonic Irradiation and Inert Gas, *J. Appl. Res. Chem.*, **4**, 83-91, 2010.
5. Zhang, Q., Li Y., Feng Y., and Feng W., Electropolymerization of Graphene Oxide/Polyaniline Composite for High-Performance Supercapacitor, *Electrochimica Acta*, **90**, 95-100, 2013.
6. Hassan H.K., Atta N.F., and Galal A., Electropolymerization of Aniline over Chemically Converted Graphene-Systematic Study and Effect of Dopant, *Int. J. Electrochem. Soc.*, **7**, 11161-11181, 2012.
7. Tan Y., Wu N., Luo S., Liu C., Wang K., and Chen L., One-Step Electrodeposition to Layer-by-Layer Graphene-Conducting-Polymer Hybrid Films, *Macromol. Rapid Commun.*, **3**, 1780-1786, 2012.
8. Huang Y. and Lin C., Facile Synthesis and Morphology Control of Graphene Oxide/Polyaniline Nanocomposites via In-Situ Polymerization Process, *Polymer*, **53**, 2574-2582, 2012.
9. Mohamadzadeh Moghadam M.H. and Sabury S., Graphene Oxide-Induced Polymerization and Crystallization to Produce Highly Conductive Polyaniline/Graphene Oxide Composite, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **52**, 1545-1554, 2014.
10. Hummers (Jr) W.S. and Offeman R.E., Preparation of Graphitic Oxide, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1339-1339, 1958.
11. Aboutalebi S.H., Chidembo A.T., Salari M., Konstantinov K., Wexler D., Kun Liu H., and S.X. Dou, Comparison of GO, GO/MWCNTs Composite and MWCNTs as Potential Electrode Materials for Supercapacitors, *Energ. Env. Sci.*, **4**, 1855-1865, 2011.
12. Xu B., Yue S., Sui Z., Zhang X., Hou S., Cao G., and Yang Y., What is the Choice for Supercapacitors: Graphene or Graphene Oxide?, *Energ. Env. Sci.*, **4**, 2826-2830, 2011.
13. Hao Q., Wang H., Yang X., Lu L., and Wang X., Morphology-Controlled Fabrication of Sulfonated Graphene/Polyaniline Nanocomposites by Liquid/Liquid Interfacial Polymerization and Investigation of Their Electrochemical Properties, *Nano Research*, **4**, 323-333, 2011.