

شناسایی گاز CO₂ به روش ولتامتری چرخه‌ای توسط الکتروده اصلاح شده با نانوکامپوزیت PEDOT/CS/Cu

سعیده ابراهیمی اصل*

گروه شیمی، واحد اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، اهر، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۰۹/۰۲، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۵/۱۱/۲۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۵/۱۲/۲۵

چکیده

در این تحقیق نانوکامپوزیت رسانای پلی اتیلن دی اکسی تیوفن/نانومس و کیتوسان به روش شیمیایی و با درصدهای وزنی مختلف از نانوذرات مس برای شناسایی گازها سنتز گردید. ساختار شیمیایی این نانوکامپوزیت توسط طیف سنجی FTIR مورد بررسی قرار گرفت. برای بررسی مورفولوژی نانوکامپوزیت از میکروسکوپ الکترونی عبوری و روبشی استفاده شد. میزان حساسیت نانوکامپوزیت سنتز شده نسبت به گازهای H₂، N₂ و CO₂ با روش ولتامتری چرخه‌ای و با استفاده از الکتروده مغز مداد (PGE) اندازه گیری شد. در تصاویر بدست آمده از میکروسکوپ، توزیع مناسب نانوذرات مس در میان ماتریسی از پلی اتیلن دی اکسی تیوفن و کیتوسان مشاهده شد. حساسیت الکتروده اصلاح شده PEDOT/CS/Cu نسبت به گاز دی اکسید کربن بیشترین مقدار ۲۵/۴۲٪ بدست آمد و با افزایش میزان نانوذرات و غلظت گاز به ۵۲/۱۷٪ افزایش یافت. در نتایج حاصل از طیف سنجی FTIR تغییر قابل ملاحظه‌ای در مکان پیک‌های مشخصه کامپوزیت مشاهده نشد و بیانگر برهمکنش فیزیکی میان نانوذرات مس و کامپوزیت PEDOT/CS بود. زمان پاسخ کوتاه سنسور (< ۱۰ s) نشان‌دهنده حساسیت و قابلیت کاربرد این کامپوزیت به عنوان شناساگر گاز CO₂ بود.

واژه‌های کلیدی: نانوذرات مس، پلی اتیلن دی اکسی تیوفن، سنسور گازهای آلاینده، الکتروده مغز مداد.

۱- مقدمه

استفاده می شود به طوری که در برابر مقادیر ناچیزی از گاز، گرما و یا تشعشع حساس اند. نانوحسگرها، حسگرهایی در ابعاد نانومتری هستند که به خاطر کوچکی و نانومتری بودن ابعادشان از دقت و واکنش پذیری بسیار بالایی برخوردارند. به طوری که حتی نسبت به حضور چند اتم از یک گاز هم

با پیشرفت علم در دنیا و پیدایش تجهیزات الکترونیکی نیاز به ساخت حسگرهای دقیق تر، کوچکتر و دارای قابلیت های بیشتر احساس می شود. امروزه از حسگرهایی با حساسیت بالا

* **عهده‌دار مکاتبات:** سعیده ابراهیمی اصل

نشانی: اهر، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد اهر، گروه نانو تکنولوژی

تلفن: ۰۴۱-۴۴۲۲۷۸۷۲-۰۴۱، دورنگار: ۰۴۱-۳۵۵۶۰۳۲۱، پست الکترونیکی: ebrahimi.asl@iau-ahar.ac.ir

عکس‌العمل نشان می‌دهند. نانوحسگرها و حسگرهای توانمند شده با فناوری نانو کاربردهای مختلفی در صنایع گوناگون مانند حمل و نقل، ارتباطات، ساخت و ساز و تسهیلات رفاهی، پزشکی، سلامتی و دفاعی دارند [۱-۳].

پلیمرها دارای خواص فیزیکی و شیمیایی متعددی هستند که این ویژگی‌ها دلیل استفاده دائمی پلیمرها در دستگاه‌های اندازه‌گیری الکترونیکی شده است. در ۵ سال اخیر پلیمرها به عنوان اندام‌های حسی در حسگرهای مصنوعی و اصلاح الکترودهای الکتروشیمیایی از اهمیت زیادی برخوردار شده‌اند. هم‌اکنون با جایگزینی پلیمرها توسط مواد کلاسیک در حسگرها، گزینش پذیری بالا و اندازه‌گیری‌های دقیق حاصل شده است. پلی‌آنیلین، پلی‌پیرول و پلی‌۳،۴ اتیلن دی‌اکسی تیوفن به عنوان لایه‌های فعال در حسگرهای گازی ساخته شده از پلیمرهای رسانا مورد بررسی قرار داده شده‌اند. ترکیب این پلیمرها با بایومواد برای افزایش به منظور افزایش میزان حساسیت این پلیمرها یکی از رویکردهای جدید در سنسورهاست [۴].

کیتین یک بایوپلیمر کاتیونی است که از نظر فراوانی در محیط، پس از سلولز در رده دوم قرار دارد. کیتوسان مهمترین مشتق کیتین است که از استیل زدایی کیتین در محیط قلیایی بدست می‌آید. اخیراً، به خاطر خواص شیمی فیزیکی خوب کیتوسان و نیز سازگاری با محیط زیست و زیست‌تخریب‌پذیر بودن آن، زمینه‌های مختلفی جهت کاربرد آن به وجود آمده است. از کاربردهای کیتوسان می‌توان به مهندسی آب و فاضلاب، صنعت کاغذسازی، صنایع غذایی، پزشکی، داروسازی و غیره اشاره کرد [۵-۷]. این بایوپلیمر خواص خوبی در قابلیت جذب و گزینش بسیاری از یون‌های فلزی در محلول نشان داده است [۸،۹].

نانوذرات مس جزو نانوذرات فلزی می‌باشد که دارای خواص مختلفی است و از مهمترین خواص آن خاصیت ضد میکروبی و ضد باکتریایی می‌باشد. فلز مس مانند فلز نقره دارای خواص ضد میکروبی است. اگر چه میزان خواص ضد میکروبی نانوذرات مس از نقره به مراتب کمتر است ولی

میزان سمیت آن از نانوذرات نقره کمتر می‌باشد [۱۰]. استفاده از نانوذرات مس در اصلاح الکتروود و کاهش میزان اضافه ولتاژ اکسیداسیون و اندازه‌گیری مستقیم حساسیت پیشنهاد شده است [۱۱].

در سال‌های اخیر روش‌های مختلفی برای شناسایی و اندازه‌گیری میزان گازهای آلاینده به کار برده شده‌اند. استفاده از سنسورهای الکتروشیمیایی به این منظور یکی از روش‌های موثر و کم هزینه به شمار می‌آید. با توجه به حساسیت بالای این سنسورها، امکان شناسایی این آلاینده‌ها حتی در غلظت‌های کم امکان‌پذیر می‌باشد. حسینی و همکاران [۱۲] از کوپلیمر وینیل استات و پیرول را به روش شیمیایی تهیه کردند که حساسیت ویژه‌ای به گازها نشان داد. منارت و همکاران [۱۳] سنسور الکتروشیمیایی جدیدی بر مبنای هیدرازین-پلی‌آکریلات برای شناسایی گاز فرمالدئید طراحی کردند. لونگ و همکاران [۱۴] نقاط کوانتومی گرافن و کربن نانوتیوب را سنتز کرده و سپس در میان کامپوزیتی از پلی استایرن و پلی اتیلن دی‌اکسی تیوفن برای اندازه‌گیری رطوبت به کار بردند. اما در این میان تاکنون هیچ‌گونه گزارشی مبنی بر سنتز نانو کامپوزیت PEDOT/CS/Cu برای شناسایی گازها صورت نگرفته است. با توجه به اینکه نانوذرات مس در تغییر ساختار فیلم و افزایش سطح تخلخل و نسبت سطح به حجم الکتروود تاثیر بسزایی دارد و نیز از الکتروود اصلاح شده مغز مداد برای شناسایی استفاده نشده است، لذا در این تحقیق نانو کامپوزیت PEDOT/CS/Cu برای اصلاح الکتروود PGE سنتز شد. سپس بررسی کارایی الکتروود مورد نظر به عنوان سنسور با کنترل متغیرهای مختلف از قبیل مقدار بهینه مواد تشکیل‌دهنده نانو کامپوزیت شرایط بهینه محیطی و شیمیایی انجام شد. همچنین به بررسی خواص بهینه برای کاهش زمان پاسخ سنسور و استفاده از آن در شرایط مختلف گازی پرداخته شد.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد

کیتوسان ($C_{56}H_{103}N_9O_{394}$ ، $MW=1526/4641$)، ۳ و ۴-

می‌شود. از روی محل پیک اندازگی گیری کیفی صورت می‌گیرد و از سطح زیر پیک برای اندازه گیری کمی استفاده می‌شود که متناسب با غلظت نمونه می‌باشد. فیلم PEDOT/CS/Cu سنتز شده برای بررسی ساختار توسط دستگاه FT-IR مدل BRUKER مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲-۳- روش کار

۲-۳-۱- تهیه الکتروود اصلاح شده گرافیت

برای یکنواخت کردن سطح مقطع الکتروود، دور تا دور آن توسط یک لوله تفلونی با قطر خارجی ۲ mm پوشانده می‌شود، به طوری که در یک انتها فقط سطح مقطع آزاد باشد. قبل از شروع هر آزمایش، حدود ۲ mm از الکتروود روی سمباده نرم ۲۰۰۰ صیقل داده می‌شود تا سطحی کاملاً تمیز و عاری از آثار آزمایش‌های قبل بدست آید. ۱/۲۵ گرم کیتوسان را به ۱۵ سی سی از محلول اسید استیک ۱٪ ریخته و با همزن به مدت ۲۰ دقیقه هم زده می‌شود. سپس ۰/۰۱ گرم از نانوذرات مس را در آب مقطر حل کرده و توسط دستگاه تراسونیک به مدت ۲۰ دقیقه سونیکیت می‌شود. بعد آن را به آرامی به محلول کیتوسان اضافه کرده و به مدت ۳ ساعت توسط همزن مغناطیسی مخلوط می‌شود. سپس ۲ سی سی ۳ و ۴- اتیلن دی اکسی تیوفن به آن اضافه کرده و به مدت یک ساعت هم زده می‌شود.

الکتروود کار پس از صیقلی شدن در محلول حاصله قرار داده می‌شود. روش ولتامتری چرخه‌ای را از ولتاژ ۰/۱ تا ۱ ولت با ۸ دور و با سرعت روبش ۵۰ میلی ولت بر ثانیه جهت انجام الکتروپلیمریزاسیون محلول PEDOT/CS/Cu بر سطح الکتروود کار انجام می‌دهیم. الکتروود حاصله به مدت ۱۲ ساعت در دمای ۴۰ °C خشک می‌گردد. الکتروود اصلاح شده جهت انجام واکنش‌های الکتروشیمیایی مختلف آماده می‌باشد.

۲-۳-۲- اندازه گیری‌های الکتروشیمیایی

پس از آماده شدن الکتروود اصلاح شده در مطالعات ولتامتری چرخه ای ابتدا به داخل سل الکتروشیمیایی نسبت

اتیلن دی اکسی تیوفن و نانوذرات مس (اندازه ذرات ۴۰ نانومتر) از شرکت (Sigma Aldrich, USA) و استیک اسید، (CH₃COOH, Mw=۶۰/۰۵) از شرکت (Merck) خریداری و بدون تغییر مورد استفاده قرار گرفت. گرافیت مغز مداد با قطر ۰/۲ میلی متر محصول شرکت روترینگ آلمان (Germany, R505210N TypeH) می‌باشد. آب دو بار تقطیر (DDW) جهت تهیه همه محلول‌ها مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- تجهیزات

۲-۲-۱- دستگاه Autolab

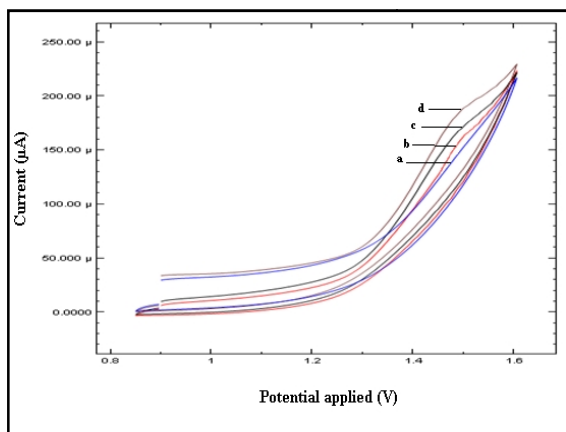
از دستگاه اتولاب مدل PGSTAT302N با نرم افزار NOVA.1.8 برای انجام آزمایش‌های الکتروشیمیایی استفاده شده است. گرافیت مغز مداد به شعاع ۰/۲ میلی متر به عنوان الکتروود کار و الکتروود کالومل اشباع (SCE) به عنوان الکتروود مرجع و نیز الکتروود میله‌ای از جنس پلاتین به عنوان الکتروود کمکی مورد استفاده قرار گرفته‌اند. همه آزمایش‌ها در دمای اتاق صورت پذیرفته است.

۲-۲-۲- میکروسکوپ الکترونی SEM و TEM

برای انجام آزمون میکروسکوپ الکترونی روبشی و بررسی ریزساختار و مورفولوژی فیلم تهیه شده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (Hitachi S3000N) در ولتاژ ۱۵ کیلوولت استفاده شد. مقایسه مورفولوژی ساختار فیلم تهیه شده و نیز چگونگی توزیع نانوذرات مس در بستر پلیمر با میکروسکوپی الکترونی روبشی انجام شد. برای بررسی ساختار کامپوزیت دستگاه میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مدل EM10C-100 kV ساخت شرکت Zeiss آلمان و توسط شرکت (Daypetronik) استفاده شد.

۲-۲-۳- طیف سنجی FTIR

برای شناسایی ترکیبات آلی و گروه‌های عاملی آنها، حتی پیوندهای کووالانسی لیگاندهای فلزی از این روش استفاده



شکل ۱: نمودار، CV کیتوسان، (b) نانوزیست کامپوزیت PEDOT/CS (فاقد نانوذرات) در هوا، (c و d) و غلظت‌های مختلف گاز CO₂ (۱۰۰ و ۲۰۰ ppm).

حساسیت با افزایش درصد نانوذرات مس افزایش نشان می‌دهد. درصد حساسیت نانوزیست کامپوزیت مس/اتیلن دی اکسی تیوفن/کیتوسان با استفاده از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$S = \frac{I_a - I_g}{I_a} \times 100 \quad (1)$$

که در آن S درصد حساسیت، I_a جریان الکتریکی در هوای آزاد و I_g جریان الکتریکی در حضور گاز می‌باشد. نمودار درصد حساسیت نانوزیست کامپوزیت نسبت به گازهای مختلف (CO₂ (۶۹/۱۸)، H₂ (۳۶/۲)، N₂ (۳/۵۳) با غلظت ۲۰۰ ppm و ۰/۰۶٪ وزنی/وزنی از نانوذرات مس در شکل ۲ نشان داده شده است. نانو کامپوزیت PEDOT/CS بیشترین حساسیت را نسبت به گاز CO₂ در مقایسه با H₂ و N₂ نشان می‌دهد.

مکانیسم‌های مختلفی برای شناسایی گاز توسط ترکیبات آلی- معدنی بیان شده است. هتروجانکشن‌ها دیودهایی هستند که به سادگی می‌توانند برای شناسایی گازها مورد استفاده قرار گیرند. کیتوسان یک دهنده خوب جفت الکترون π می‌باشد، لذا زمانی که به شکل کامپوزیت با پلیمرهای رسانا در معرض گازهای الکترون پذیرنده مثل CO₂ قرار می‌گیرد، الکترون‌ها از کیتوسان به گاز منتقل شده

از الکترولیت زمینه‌ای بریتون رابینسون و KCl دو مولار اضافه نموده آنگاه ولتاموگرام چرخه‌ای الکتروود اصلاح شده در غیاب و در حضور آنالیت در محدوده ولتاژ مورد نظر و سرعت رویش ۵۰ mV/s ثبت می‌شود.

۳- نتایج و بحث

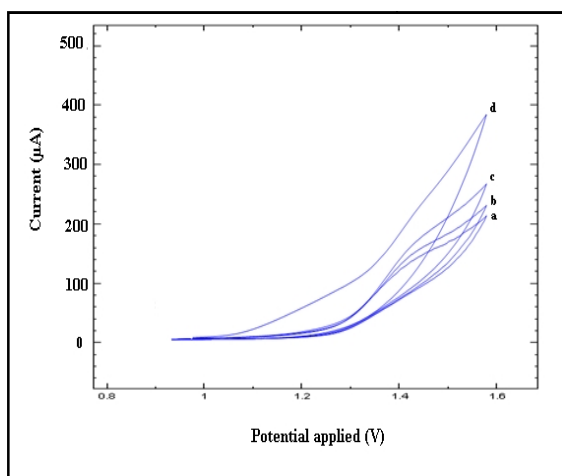
۳-۱- بررسی میزان حساسیت نانو کامپوزیت به گاز کیتوسان یک بیوپلیمر و حساس نسبت به گاز می‌باشد، حضور آن در نانوزیست کامپوزیت سنتز شده موجب حساسیت این کامپوزیت نسبت به گاز می‌شود. اندازه‌گیری این حساسیت در نانو کامپوزیت سنتز شده نسبت به گازهای مختلف (H₂, CO₂, N₂) در غلظت‌های (۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm) و در غلظت‌های مختلفی از نانوذرات مس (۰، ۰/۰۲، ۰/۰۶ و ۰/۱ درصد وزنی/وزنی) در شکل ۲ نشان داده شده است.

شکل ۱ ولتاموگرام چرخه‌ای مربوط به الکتروود اصلاح شده با نانو کامپوزیت PEDOT/CS در غیاب نانوذرات مس و در غلظت‌های مختلفی از گاز CO₂ با سرعت اسکن ۱۰۰ mV/s نشان داده شده است. شکل ولتاموگرام مشاهده شده برای کامپوزیت PEDOT/CS دارای یک پیک اکسایش- کاهش در ناحیه ۱/۴۳۵ ولت می‌باشد که مربوط به پلیمریزاسیون اتیلن دی اکسی تیوفن (EDOT) در سطح الکتروود می‌باشد. همانطور که در شکل نشان داده شده است پیک اکسایش کاهش مشاهده شده، با افزایش غلظت گاز ورودی از صفر به ۲۰۰ ppm و در سرعت ثابتی از اسکن در KCl یک مولار، بالاتر می‌رود.

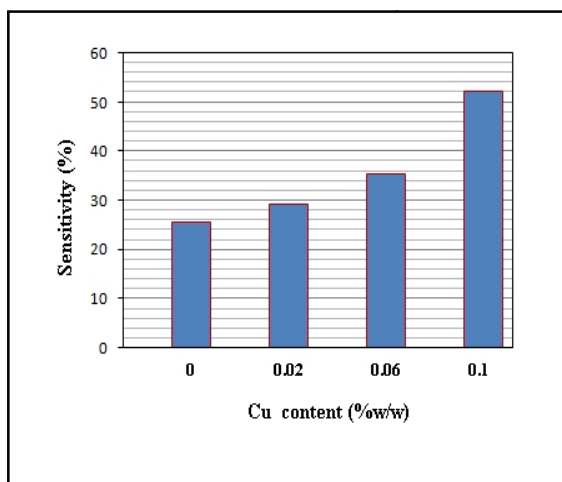
این نتایج نشان می‌دهد که کیتوسان فاقد هرگونه تغییری در محدوده پتانسیل اعمال شده است. همچنین کامپوزیت پلی اتیلن تیوفن/کیتوسان، حتی در غیاب نانوذرات مس نیز نسبت به گاز حساسیت نشان می‌دهد. این حساسیت می‌تواند بدلیل ساختار کیتوسان و یا پلی اتیلن دی اکسی تیوفن باشد. نتایج بدست آمده از تحقیقات اشاره شده در پیشینه تحقیق نیز نشان از حساسیت این ترکیبات نسبت به گاز دارد و این

می تواند به تغییر در ساختار مورفولوژیکی نانو کامپوزیت در غلظت های مختلف نانوذرات مربوط شود که باعث افزایش مساحت سطح شده و دسترسی به مواضع فعال سطحی برای جذب گازها را افزایش می دهد. این پدیده باعث بهبود کارایی سنسور می گردد [۱۸].

همانطور که در ولتاموگرام های شکل ۳ نمایش داده شده است، در جریان واکنش های اکسایش-کاهش، مقدار جریان برای نانو کامپوزیت PEDOT/CS/Cu با افزایش

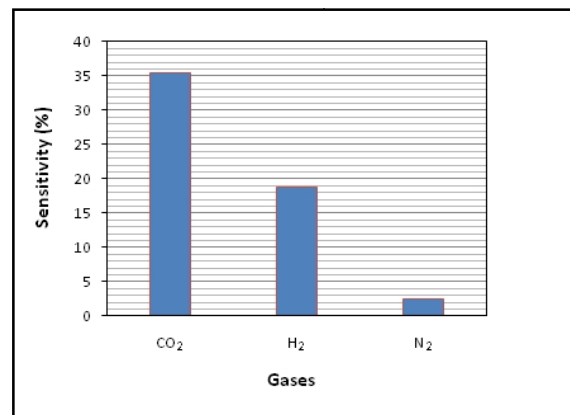


شکل ۳: نمودار CV نانوزیست کامپوزیت PEDOT/CS در حضور گاز CO₂ با فشار ۲۰۰ ppm و درصدهای وزنی نانوذرات مس به ترتیب از a تا d: (۰، ۰/۰۲، ۰/۰۶ و ۰/۱ درصد وزنی/وزنی).



شکل ۴: نمودار حساسیت نانو کامپوزیت PEDOT/CS در حضور CO₂ با فشار ۲۰۰ ppm و درصدهای وزنی نانوذرات مس (۰، ۰/۰۲، ۰/۰۶ و ۰/۱ درصد وزنی/وزنی).

و افزایش در حفره های ساختاری کیتوسان حاصل می شود. در یک کامپوزیت رسانا از نوع p، این پدیده، سطح دوپ شده و در نتیجه میزان رسانایی الکتریکی کامپوزیت رسانا را افزایش می دهد، بنابراین نوع و میزان دوپنت تاثیر مستقیمی بر خواص فیزیکی و شیمیایی کامپوزیت دارد [۱۷-۱۵].

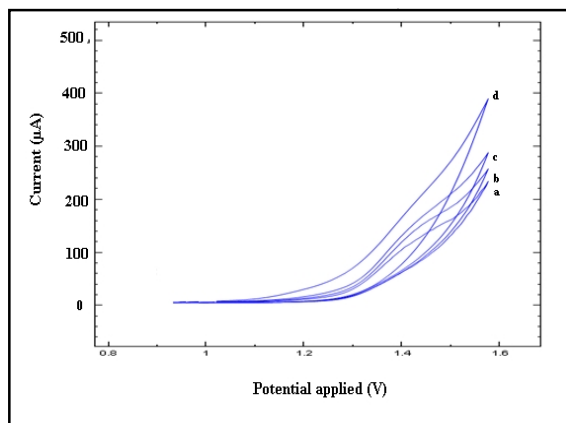


شکل ۲: نمودار حساسیت نانو کامپوزیت PEDOT/CS در حضور گازهای مختلف در غلظت ۲۰۰ ppm.

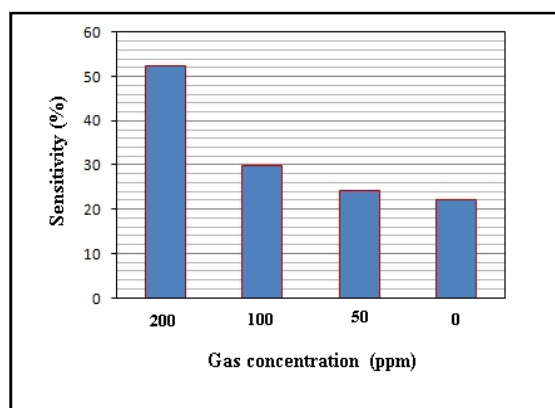
۳-۲- تاثیر درصد وزنی نانوذرات بر حساسیت

آزمون میزان حساسیت نانو کامپوزیت PEDOT/CS/Cu با غلظت های مختلفی از نانوذرات مس (۰، ۰/۰۲، ۰/۰۶ و ۰/۱ درصد وزنی/وزنی) نسبت به گاز CO₂ در دمای اتاق انجام گرفت. شکل ۳ ولتاموگرام چرخه ای نانو کامپوزیت PEDOT/CS/Cu را در درصدهای وزنی مختلف از نانوذرات مس نشان می دهد. نتایج نشان می دهد که مقدار جریان برای نانو کامپوزیت PEDOT/CS/Cu با افزایش نانوذرات مس کاهش می یابد. نتایج بدست آمده از محاسبه میزان حساسیت PEDOT/CS/Cu نسبت به گاز CO₂ با فشار ۲۰۰ ppm در شکل ۴ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود با افزایش درصد وزنی نانوذرات مس (۰، ۰/۰۲، ۰/۰۶ و ۰/۱ درصد وزنی/وزنی) به ترتیب حساسیت به (۲۵/۴۲، ۲۹/۱۲، ۳۵/۳ و ۵۲/۱۷ درصد) افزایش می یابد. همانطور که مشاهده می شود بیشترین میزان حساسیت نسبت به گاز CO₂ با فشار ۲۰۰ ppm، در نانوذرات با غلظت ۰/۱٪ وزنی/وزنی و در دمای محیط مشاهده می شود. این افزایش

مشاهدات با نتایج تحقیقات گزارش شده قبل برای سنسورهای بر پایه پلیمری مطابقت نشان می‌دهد [۲۳].



شکل ۵: نمودار CV نانوکامپوزیت PEDOT/CS در حضور ۱٪ وزنی/وزنی از نانوذرات مس و غلظت‌های مختلف گاز CO₂ به ترتیب از a تا d: (۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm).



شکل ۶: نمودار حساسیت نانوکامپوزیت PEDOT/CS در حضور ۱٪ وزنی/وزنی از نانوذرات مس و غلظت‌های مختلف گاز CO₂ (۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm).

۳-۴- بررسی پاسخ دینامیکی نانوکامپوزیت به گاز پاسخ دینامیکی نسبت به گاز CO₂ در غلظت‌های مختلف مورد بررسی قرار گرفت. شکل ۷ پاسخ دینامیکی گاز مورد بررسی را در غلظت‌های ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm به ترتیب (a، b و c) نسبت به زمان با ۱٪ وزنی/وزنی از نانوذرات مس، نشان می‌دهد. همانطور که نتایج نشان می‌دهد، میزان حساسیت و پاسخ نانوکامپوزیت PEDOT/CS به محض

نانوذرات مس کاهش می‌یابد. کاهش مقدار جریان مشاهده شده، می‌تواند مربوط به اکسایش سهم بیشتری از ملکول‌های PEDOT/CS مربوط باشد که به راحتی روی نانوذرات مس جذب و اکسید می‌شوند. موارد مشابهی از کاهش مقدار جریان در استفاده از نانوذرات پالادیم، کربن و TiO₂ مشاهده می‌شود [۱۹، ۲۰]. نتایج آزمون میزان حساسیت نانوکامپوزیت PEDOT/CS/Cu با غلظت‌های مختلفی از نانوذرات مس در نمودار شکل ۴ نشان می‌دهد که میزان حساسیت با افزایش درصد وزنی نانوذرات افزایش می‌یابد. ترکیب نمونه، آمیخته شدن آن، طول زنجیر و نوع و میزان ماده دوپه شده و میزان تراکم ماده بر میزان حساسیت و رسانایی آن تاثیرگذار است. میزان حساسیت گزارش شده برای تمام کامپوزیت‌های بر پایه پلی‌پایرول بیشتر از میزان حساسیت پلی‌پایرول خالص است [۲۱، ۲۲].

۳-۳- تاثیر غلظت گاز بر حساسیت

شکل ۵ و تماموگرام چرخه‌ای نانوکامپوزیت PEDOT/CS/Cu با ۱٪ وزنی/وزنی از نانوذرات مس و غلظت‌های مختلف گاز CO₂ به ترتیب از a تا d: (۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm) را نشان می‌دهد. همانطور که قابل مشاهده است، مقدار جریان مشاهده شده در نانوکامپوزیت PEDOT/CS/Cu با افزایش غلظت گاز کاهش می‌یابد. این کاهش باعث افزایش میزان حساسیت نانوکامپوزیت از ۲۲/۱۳ به ۵۲/۱۷ می‌شود که در شکل ۶ نشان داده شده است، به عبارت دیگر با افزایش غلظت گاز CO₂ میزان حساسیت و شناسایی افزایش می‌یابد.

نتایج میزان حساسیت نانوکامپوزیت PEDOT/CS/Cu با ۱٪ وزنی/وزنی از نانوذرات مس و غلظت‌های مختلف گاز CO₂ (۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ ppm) نشان داد که با افزایش غلظت گاز CO₂ میزان حساسیت و شناسایی افزایش می‌یابد. این افزایش می‌تواند به افزایش تعداد ذرات گاز جذب شده توسط نانوکامپوزیت مربوط باشد که با افزایش غلظت گاز تعداد و تماس آنها با کامپوزیت افزایش می‌یابد. این

می شود همزمان با افزایش ترکیب درصد وزنی نانوذرات مس از ۰/۰۲ تا ۰/۱٪ به ترتیب در شکل های (B تا D) دانه بندی و تخلخل ساختار کامپوزیت کوچکتر شده و بیشتر به شکل فیلم نانو تبدیل می شود. بررسی ساختار نانو کامپوزیت با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان داد که همزمان با افزایش ترکیب درصد وزنی نانوذرات مس دانه بندی و تخلخل ساختار کامپوزیت کوچکتر شده و بیشتر به شکل فیلم نانو تبدیل می شود. این ساختار دلالت بر این دارد که نانوذرات مس توسط زنجیره های پلیمری در میان کشیده شده اند و نانو کامپوزیت به شکل مولتی ذرات رشد کرده است. چنین ساختاری در تحقیقات قبلی نیز مشاهده شده است [۲۴،۲۵]. توجه به نتایج حساسیت ارائه شده در شکل ۳ نشان می دهد که رابطه مستقیمی میان مورفولوژی و خواص الکتریکی نانو کامپوزیت PEDOT/CS/Cu وجود دارد که می تواند به افزایش نسبت سطح به حجم و پایداری الکتروود مربوط شود. در واقع می توان دید که ساختار مورفولوژیکی کامپوزیت بر خواص الکتریکی آن نیز تاثیر می گذارد [۲۶].

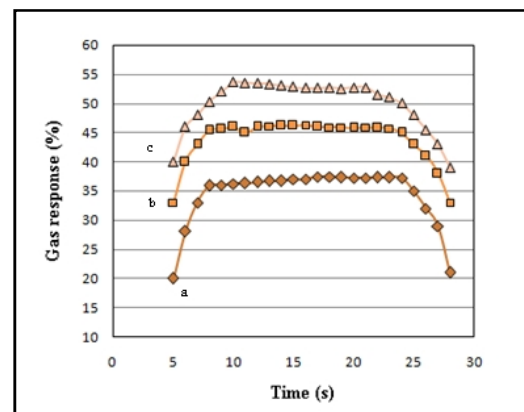
۳-۶- نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی TEM

تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری از نانو کامپوزیت PEDOT/CS/Cu سنتز شده در شکل ۹ نشان داده شده است. همانطور که در تصاویر قابل مشاهده است نانوذرات مس به طور کاملاً یکنواختی پراکنده شده اند و توسط زنجیره های پلیمری در میان کشیده شده اند. اندازه نانوذرات به طور متوسط ۵۰ نانومتر قابل مشاهده است.

۳-۷- آنالیز طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)

فیلم PEDOT/CS/Cu سنتز شده برای بررسی ساختار توسط دستگاه FT-IR مورد ارزیابی قرار گرفت. نتایج این ارزیابی برای نمونه های بدون نانوذرات مس و با ۰/۰۲، ۰/۰۶ و ۰/۱٪ وزنی به ترتیب در شکل ۱۰a-c

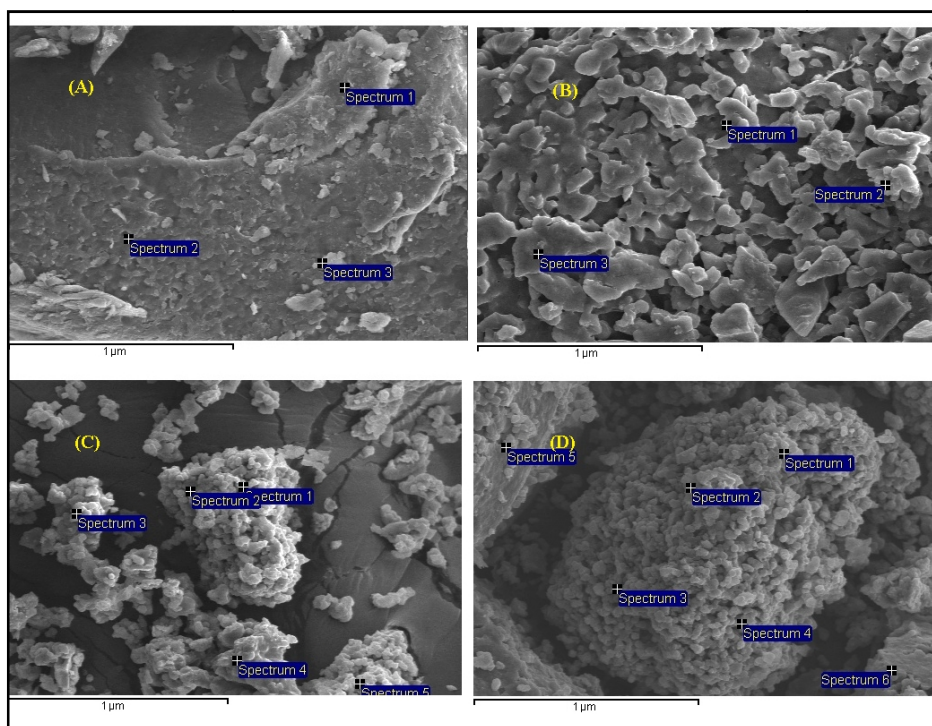
ورود گاز CO₂ (۲۰۰ ppm) در مدت زمان بسیار کوتاهی به ماکزیمم مقدار خود می رسد. این روند افزایشی سریع برای هر سه نمودار و هر سه غلظت گاز CO₂ (۲۰۰، ۱۰۰ و ۵۰ ppm) قابل مشاهده است که نشان دهنده پاسخ سریع کامپوزیت سنتز شده برای شناسایی گاز مورد آزمایش می باشد. این حساسیت به محض قطع کردن گاز از اتمسفر مورد آزمایش بعد از گذشت ۲۵ ثانیه به سرعت کاهش می یابد. این کاهش سریع نیز نشانگر حساسیت قابل توجه کامپوزیت به گاز مورد نظر و پاسخ دهی در زمان کوتاه می باشد که از مزایای یک سنسور خوب و از شاخصه های آن می باشد.



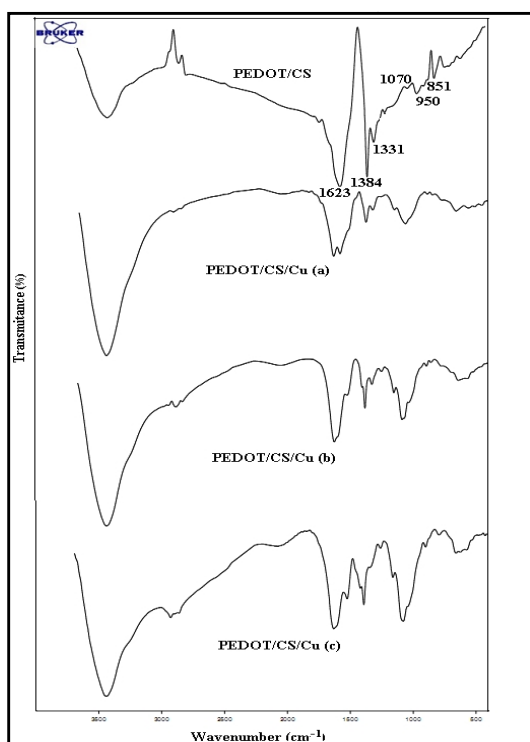
شکل ۷: نمودار تغییرات حساسیت نانو کامپوزیت PEDOT/CS/Cu نسبت به زمان در حضور ۰/۱٪ وزنی/وزنی از نانوذرات مس و غلظت های مختلف گاز CO₂ (۲۰۰، ۱۰۰ و ۵۰ ppm).

۳-۵- نتایج حاصل از میکروسکوپ الکترونی SEM

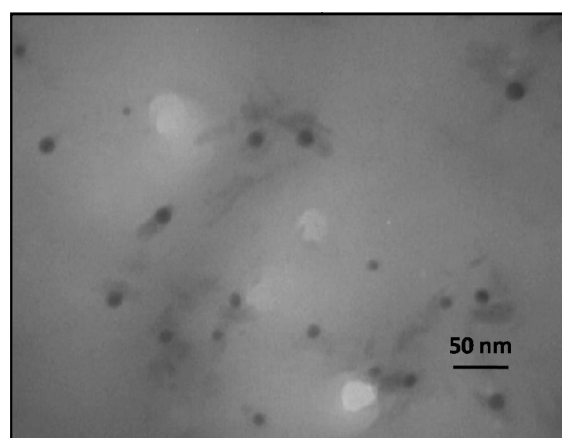
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از نانو کامپوزیت PEDOT/CS/Cu سنتز شده در شکل ۸ نشان داده شده است. همانطور که در شکل (A) دیده می شود کامپوزیت PEDOT/CS سنتز شده در غیاب نانوذرات ساختار همگن به شکل فیلم دارد. در حالی که با افزودن نانوذرات مس (B) به این کامپوزیت ساختار گرانولی متخلخل یکنواختی را به آن می دهد که می تواند به توزیع یکنواخت نانوذرات مس در ماتریکس کامپوزیت مربوط باشد. همانطور که مشاهده



شکل ۸: تصویر SEM حاصل از کامپوزیت PEDOT/CS/Cu با درصدهای مختلف وزنی از نانوذرات مس (A) فاقد نانوذرات، (B) ۰/۰۲ وزنی از نانوذرات مس، (C) ۰/۰۶ وزنی از نانوذرات مس و (D) ۰/۱ وزنی از نانوذرات مس.



شکل ۱۰: تصویر FT-IR حاصل از نانوکامپوزیت PEDOT/CS بدون نانوذرات مس، (a) ۰/۰۲، (b) ۰/۰۶ و (c) ۰/۱ وزنی از نانوذرات مس.



شکل ۹: تصویر TEM حاصل از نانوکامپوزیت PEDOT/CS/Cu با ۰/۱ درصد وزنی از نانوذرات مس.

نشان داده شده است. سیگنال مربوط به پیوند C=C در ناحیه تا 1623 cm^{-1} مشاهده می شود. پیک مشاهده شده مربوط به برهمکنش C-S در حلقه تیوفن مربوط می باشد. در ناحیه 1384 cm^{-1} مربوط به گروه های آمیدی کیتوسان و پیک های مشاهده شده در نواحی 851 cm^{-1} و 950 cm^{-1} می تواند

سپاسگزاری

کلیه اعتبار مالی طرح پژوهشی حاضر، توسط معاونت پژوهش و فناوری دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر تامین شده است.

مراجع

- [1] J. Zhang, X. Liu, G. Neri, N. Pinna, *Advanced Materials*, **28**, 2016, 795.
- [2] E.T.W. Thostenson, C. Chou, T. Li, *Composite Sci. Tech.*, **65**, 2005, 491.
- [3] D.J. Wales, J. Grand, V.P. Ting, R.D. Burke, K.J. Edler, C.R. Bowen, S. Mintovab, A.D. Burrows, *Chem. Soc. Rev.*, **44**, 2015, 4290.
- [۴] اسفندیار محمدی، "تهیه و شناسایی نانوزیست کامپوزیت کیتوسان/پلی پاپرول/مس"، پایان نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهر، ۱۳۹۳.
- [5] K.V. Harish Prashanth, R.N. Tharanatha, *Trends in Food Science and Technology*, **18**, 2007, 117.
- [6] J. Wang, X. Jin, D. Chang, *Carbohydrate Polymers*, **78**, 2009, 175.
- [7] M. Dasha, F. Chiellinia, R.M. Ottenbriteb, E. Chiellin, *Progress in Polymer Science*, **36**, 2011, 981.
- [8] A. Pestov, S. Bratskaya, *Molecules*, **21**, 2016, 330.
- [9] B.C. Janegitz, J.L.H. Marcolino, S.P. Campana-Filho, R.C. Faria, O. Fatibello-Filho, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **142**, 2009, 260.
- [۱۰] الهام یوسفی، محمد رفیعی نیا، حسین فاضلی، محمد زمان کسای، "بررسی اثر آنتی باکتریال نانوذرات مس بر سوش های باکتریایی شایع در عفونت های بیمارستانی"، مجله دانشکده پزشکی اصفهان، شماره ۳۱، ۱۳۹۲، ۸۴۲-۸۳۰.
- [11] J. Yanga, J. Chenb, Y. Zhou, K. Wua, *Sensors and Actuators B*, **153**, 2011, 78.
- [12] S.H. Hosseini, A. Entezami, *Journal of Applied Polymer*, **90**, 2003, 40.
- [13] E. Menart, V. Jovanovski, B. Hoceva, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **238**, 2017, 71.
- [14] L. Long, N.N. Dinh, T.Q. Trung, *Journal of Nanomaterials*, **2016**, 2016, 1.
- [15] J. Jang, J. Bae, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **122**, 2007, 7.
- [16] D.P. Dubal, D.S. Dhawale, R.R. Salunkhe, V.S. Jamdade, C.D. Lokhande, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **134**, 2010, 988.
- [17] S.C. Hernandez, D. Chaudhuri, W. Chen, N.V.A. Myung, *Electroanalysis*, **19**, 2007, 2125.
- [18] A. Bouvree, M. Castro, *Sensors and Actuators*, **138**, 2009, 138.
- [19] D.C. Schnitzle, A.J.G. Zarbin, *J. Braz. Chem. Soc.*, **15**, 2004, 378.
- [20] Y.M. Maksimov, E.A. Kolyadko, A.V. Shishlova, B.I. Podlovchenko, *Russ J. Electrochem.*, **37**, 2011, 907.
- [21] S. Patil, M.S. Chougule, S. Pawar, A. Sen, J. Moholkar, V. Kim, *Sensors and Transducers*, **134**, 2011, 120.
- [22] Q. Wan, Q. Li, Y. Chen, T.H. Wang, X. He, J. Li, C. Lin, *Applied Physics Letters*, **84**, 2004, 3654.
- [23] D. Dhawale, D. Dubal, A. More, T. Gujar, C. Lokhande, *Sensors and Actuators B: Chemical*, **147**, 2010, 488.
- [24] S. Min, F. Wang, Y. Han, *J. Mater. Sci.*, **42**, 2007, 9966.
- [25] M.A. Salem, A.F. Al-Ghonemiy, A.B. Zaki, *Appl. Catal B*, **91**, 2009, 59.

پیک های مشاهده شده در نواحی 1070 cm^{-1} به ارتعاشات نامتقارن COOC bridge در کیتوسان مربوط می باشد و پیک مشاهده شده در 1331 cm^{-1} به گروه های اتیلن دی اکسی تیوفن مربوط می شود.

همانطور که از نمودارهای FT-IR بدست آمده برای نمونه های سنتز شده با درصد های مختلف نانوذرات (۰/۰۲، ۰/۰۶ و ۰/۱ درصد) قابل مشاهده است، تغییر و یا جابجایی قابل ملاحظه ای در مکان پیک های شاخص مشاهده نمی شود و فقط ساختار منسجم تری برای کامپوزیت های حاوی نانوذرات مس مشاهده می شود که تایید کننده برهمکنش فیزیکی میان نانوذرات مس و کامپوزیت PEDOT/CS می باشد. این نتایج نشان می دهد که مولکول های کامپوزیت نه به وسیله پیوندهای شیمیایی بلکه توسط پیوندهای ضعیف فیزیکی به نانوذرات متصل شده اند [۲۷].

۴- نتیجه گیری

- نانوکامپوزیت PEDOT/CS/CS به روش الکتروشیمیایی و با درصد های مختلفی از نانوذرات مس سنتز شد.
- با توجه به تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و عبوری تخلخل نمونه ها با افزایش نانوذرات افزایش یافت و ساختار بهم پیوسته ای مشاهده گردید.
- نتایج بدست آمده نشان داد که ساختار نانوکامپوزیت سنتز شده به وسیله نیروهای فیزیکی بین نانوذرات و ماتریس پلیمری متصل شده و ساختار یکنواختی را برای نانوکامپوزیت ایجاد نموده است. لذا این نانوکامپوزیت بدلیل افزایش سطح تخلخل، با افزایش نانوذرات حساسیت بیشتری را به گازها نشان می دهد.
- در میان گازهای مورد بررسی، با توجه به ساختار الکترون دهندگی کامپوزیت بیشترین حساسیت نسبت به گاز CO₂ مشاهده گردید. زمان پاسخ سریع نیز از مشخصه های ویژه این نانوکامپوزیت بود که استفاده آن را برای شناسایی گازها میسر می کند.

[27] T.K. Mandal, M.S. Fleming, D.R. Walt, *Nano Lett.*, **2**, 2002, 3.

[26] A. Katoch, M. Burkhart, T. Hwang, S.S. Kim, *Chem. Eng. J.*, **192**, 2012, 262.