

تهیه و شناسایی الکتروشیمیایی فیلم پلی آنیلین حاوی نانوذرات گرافن کوانتوم دات به

منظور الکترواکسیداسیون اسید اسکوربیک

محمد دیناری*، محمد محسن مومنی، میثم گودرزی راد

دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

تاریخ پذیرش: ۹۴/۰۹/۰۲

تاریخ تصحیح: ۹۴/۰۸/۳۰

تاریخ دریافت: ۹۴/۰۷/۱۹

چکیده

فیلم کامپوزیت پلی آنیلین/گرافن کوانتوم دات/طلا ($Au/PANI-GQD$) از طریق دو مرحله فرآیند الکتروشیمیایی تهیه شد. در اولین مرحله مخلوط آنیلین و GQD حرارت داده شد و سپس رفلکس شده و بعد الکتروپلیمر شدن انجام داده شد. در مرحله دوم نانوذرات طلا در سطح فیلم $PANI-GQD$ توسط آبکاری الکتروشیمیایی $KAu(CN)_2$ پخش شد. ساختار الکتروکود $PANI-GQD$ و $Au/PANI-GQD$ پوشش داده شده با طلا توسط میکروسکوپ روبش الکترونی (SEM) و $FT-IR$ شناسایی شد. نتایج نشان داد که نانو ذرات طلا بطور یکنواخت در سطح فیلم $Au/PANI-GQD$ پخش شده است. ولتامتری چرخه ای (CV) نشان می دهد که فیلم تهیه شده فعالیت الکتروشیمیایی و الکتروکاتالیستی بهتری برای الکترو اکسیداسیون اسکوربیک اسید نسبت به الکتروکود طلا یا $PANI$ خالص نشان می دهد. جریان اکسیداسیون برگشت ناپذیر اسید اسکوربیک رابطه ی خطی با غلظت اسید اسکوربیک در دامنه ی بین ۱-۵ میلی مولار نشان می دهد.

واژگان کلیدی: پلی آنیلین، گرافن کوانتوم دات، نانو ذرات طلا، اکسیداسیون اسید اسکوربیک

۱-مقدمه

اسید اسکوربیک ترکیب الکترواکتیو است که می تواند بر روی آند اکسید شود. تعیین الکتروشیمیایی بر روی الکترودهای معمول اصلاح نشده مانند پلاتین یا گلاسی کربن اضافه پتانسیل آندی زیادی ایجاد می کرد که منجر به تکرارپذیری کم آن می شود [۱]. از آنجایی که بعضی از ترکیبات دیگر در همین پتانسیل می توانند اکسید شوند، همپوشانی سیگنال ها ایجاد می شود. الکترودهای اصلاح شده گوناگونی اغلب بر پایه مواد کربنی مورد استفاده قرار گرفته است. در بین پلیمرهای رسانای مختلف، الکترودهای بر پایه پلی آنیلین به خاطر رسانا بودن زیاد فعال بودن در واکنش های اکسایش کاهش پایداری و قیمت پایین مونومر آن بیشتر مورد مطالعه قرار گرفته است [۲-۵]. پلی آنیلین براحتی توسط روش های شیمیایی یا اکسیدشدن الکتروشیمیایی قابل سنتز است. زمانی که الکتروکود اصلاح شده توسط پلیمر مورد نیاز باشد، الکتروپلیمر شدن اهمیت بیشتری

پیدا می‌کند. از این رو پلیمر بصورت مستقیم بر روی الکتروده نشانده می‌شود. از بین روش‌های استفاده شده برای نشان دادن پلی‌آنیلین بر روی الکتروده، روش گالوانواستاتیک سرعت ثابتی از فرآیند پلیمر شدن کنترل و تخمین ضخامت پلیمر را امکان پذیر می‌کند [۶]. با توجه به اینکه تشکیل نمک امرالدین که تنها فرم رسانای پلی‌آنیلین است، بستگی به مقدار اکسیداسیون و پتانسیل اعمال شده دارد، محدودیت کاربرد پلی‌آنیلین در سیستم‌های بیولوژیکی که در نزدیکی pH خنثی است نمایان می‌شود. در سالهای اخیر ترکیب نانو ذرات معدنی به پلیمرها از آنجایی که تهیه ی هردو آنها ساده است، مورد توجه زیادی قرار گرفته است. مخصوصاً نانو ذرات کلوییدی Au به خاطر مساحت سطح ویژه زیاد، زیست سازگاری خوب، خواص هدایت عالی، افزایش در سرعت انتقال الکترون و افزایش ظرفیت برای عدم تحرک سطح، برای کاربردهای زیست‌سنتر مواد عالی هستند [۷-۹]. ترکیب پلی‌آنیلین با نانو ذرات طلا موجب افزایش عملکردهایی مانند افزایش مساحت سطح هدایت بیشتر و سازگاری زیستی بهتر می‌شود [۱۰]. گرافن کوانتوم دات‌ها (GQDs) به صفحه‌های گرافنی با اندازه‌ی کمتر از ۱۰ نانومتر گفته می‌شود که خواص منحصر به فردی نسبت به صفحه‌هایی با اندازه‌ی میکرو مانند گرافن و گرافن اکساید دارد. GQD به عنوان انتقال دهنده و گیرنده الکترون بهتری شناخته شده‌اند [۱۱-۱۳]; از اینرو آنها را نامزد مناسبی برای مواد سنسور الکتروشیمیایی به حساب می‌آیند. در این مقاله آماده‌سازی و کاربرد فیلم کامپوزیت Au/PANI-GQD گزارش خواهد شد. GQD از طریق الکتروپلیمر شدن به پلی‌آنیلین متصل شده و سپس نانو ذرات طلا هم از طریق الکتروشیمیایی در بافت PANI-GQD پخش می‌شوند.

۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد شیمیایی و دستگاه‌ها

آنیلین دوبار تقطیر شده و قبل از استفاده در دمای پایین نگهداری شده، تیواوره، اسید سیتریک، سدیم هیدروکسید و نمک طلا $(K_2Au(CN)_2)$ می‌باشد. آزمایش‌های الکتروشیمیایی (الکتروپلیمر شدن و اکسید شدن الکتروشیمیایی) در سل سه الکترودی انجام گرفته است. صفحه پلاتینی با مساحتی حدود 20 cm^2 به عنوان الکتروده مخالف استفاده شده و تمام پتانسیل‌ها نسبت به الکتروده اشباع کالومل (SCE) اندازه‌گیری شده است. آزمایش‌های الکتروشیمیایی با دستگاه potentiostat/galvanostat (SAMA 500, Iran) اندازه‌گیری شده است. برای ثبت طیف‌های FTIR از دستگاه طیف سنج مدل Jasco-680 (Japan) استفاده شد. برای مطالعه شکل شناسی سطح نانو کامپوزیت از میکروسکوپ روبش الکترونی (مدل FE-SEM; HITACHI; S-4160) به کار گرفته شد.

۲-۲- تشکیل گرافن کوانتوم دات دوپ شده با گوگرد و نیتروژن

۰/۲۱ گرم اسید سیتریک و ۰/۲۳ گرم تیواوره داخل ۵ میلی لیتر آب مقطر بهم اضافه شد تا محلول شفاف بدست آید. سپس محلول را به اتوکلاو استیلی با حجم تفلون ۲۰ میلی لیتر انتقال داده شد و اتوکلاو را در آون الکتریکی در دمای 160°C به مدت ۶ ساعت قرار داده شد. محصول نهایی را با اضافه کردن اتانول به محلول و سانتیفریژ با سرعت ۵۰۰۰ دور بر دقیقه (rpm) و به مدت ۵ دقیقه جمع آوری شد [۱۲].

۳-۲- تشکیل پلی آنیلین گرافن کوانتوم دات

الکتروپلیمرشدن آنیلین در حضور ۵ میلی لیتر گرافن کوانتوم دات در محیط اسیدی و روی الکترو دیتانایوم انجام گرفت. صفحه‌های تیتانیوم (با خلوص ۹۹/۹۹٪ و ضخامت ۱ میلی متر) بر روی پلی استر نصب شده است. رسوب گیری پلیمرهای هادی بر روی فلزات خنثی مانند تیتانیوم و آلومینیوم معمولاً نیاز به پیش آماده سازی سطح آنها برای حذف اکسیدهای طبیعی که سطح فلز را پوشانده است دارد. قبل از الکتروپلیمریزاسون آنیلین، الکترو دیتانایوم در ابتدا توسط کاغذ سمباده با درجه های مختلف ساییده می شود سپس با آب مقطر شستشو داده می شود و بعد بصورت شیمیایی توسط قرار دادن در مخلوط حجمی ۱:۴:۵ از $\text{HF:HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ به مدت ده ثانیه و در نهایت با آب عاری از یون شسته می شود. الکتروپلیمریزاسون آنیلین در محلول ۰/۵ مولار آنیلین و ۰/۵ مولار اسید سولفوریک از طریق ده روبش پی در پی ولتامتری چرخه ای در دامنه‌ی پتانسیل ۰/۲ تا ۰/۸ ولت و سرعت روبش 10 mV s^{-1} انجام گرفت.

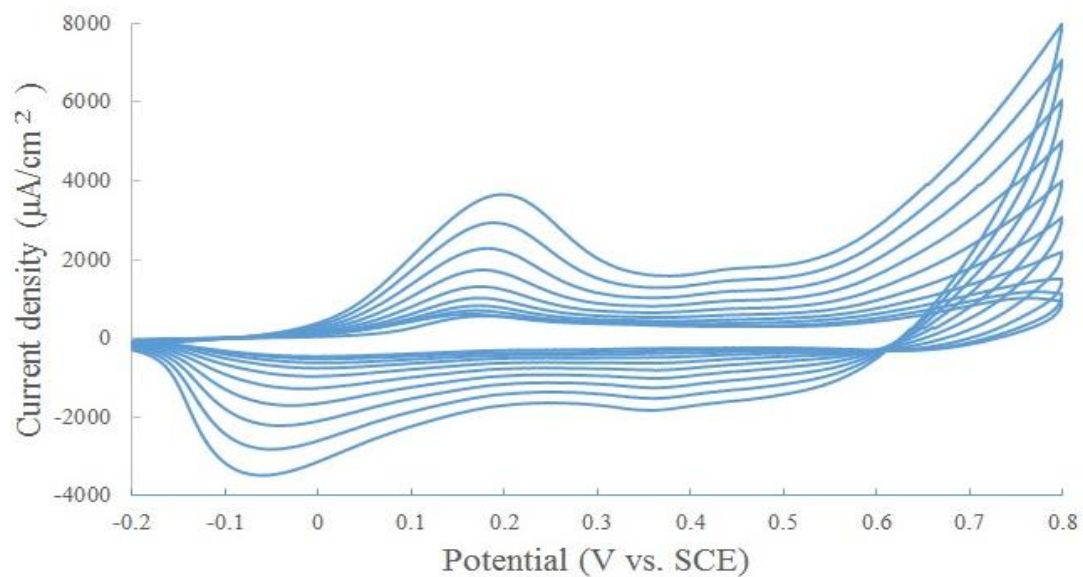
۴-۲- نشاندن طلا بر روی الکترو د PANI-GQD به روش الکتروشیمیایی

نشاندن طلا بر روی الکترو د PANI-GQD در شرایط گانوانواستاتیک با دانسیته جریان 10 mA cm^{-2} به مدت ۱۰ دقیقه در محلول حاوی $\text{KAu}(\text{CN})_2$ در حضور بافر سیترات با $\text{pH}=4$ و دمای 45°C انجام گرفت. مورفولوژی فیلم PANI-GQD و طلائی نشانده شده بر روی این الکترو د توسط دستگاه میکروسکوپ روبش الکترونی شناسایی شد.

۳-نتایج

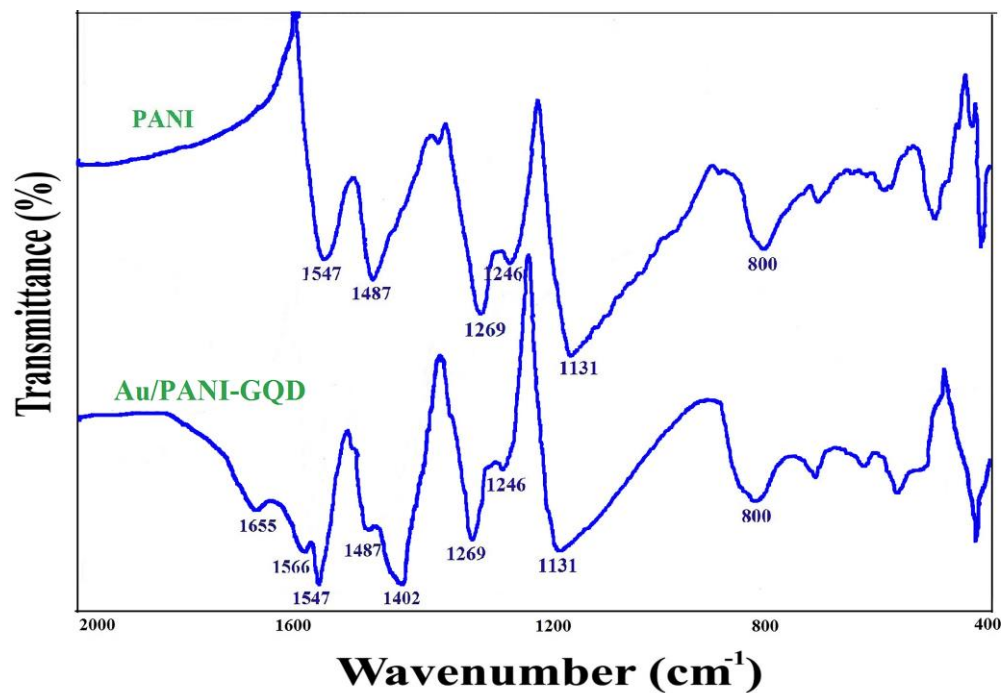
۳-۱- شناسایی فیلم نانوکامپوزیت Au/PANI-GQD

اگر چه روش‌های مناسب زیادی برای رشد پلی آنیلین وجود دارد در این کار از روش پتانسیل دینامیک استفاده شده است. شکل (۱) ولتاموگرام چرخه‌ای ۱۰ سیکل با سرعت اسکن 100 mV s^{-1} در دامنه پتانسیل ۰/۲- تا ۰/۸+ ولت بر روی الکترو د تیتانیوم در محلول حاوی اسید سولفوریک ۰/۵ M و آنیلین ۰/۵ M نشان داده شده است. اولین پیک آندی در پتانسیل الکترو د اشباع کالومل (SCE) ۰/۲ V نشانگر تبدیل فرم لوکوامرالدین از پلی آنیلین به نمک امرالدین است. دومین پیک آندی در پتانسیل (SCE) ۰/۶ V مربوط به تشکیل نمک پرنیگر آنیلین می شود [۱۴].



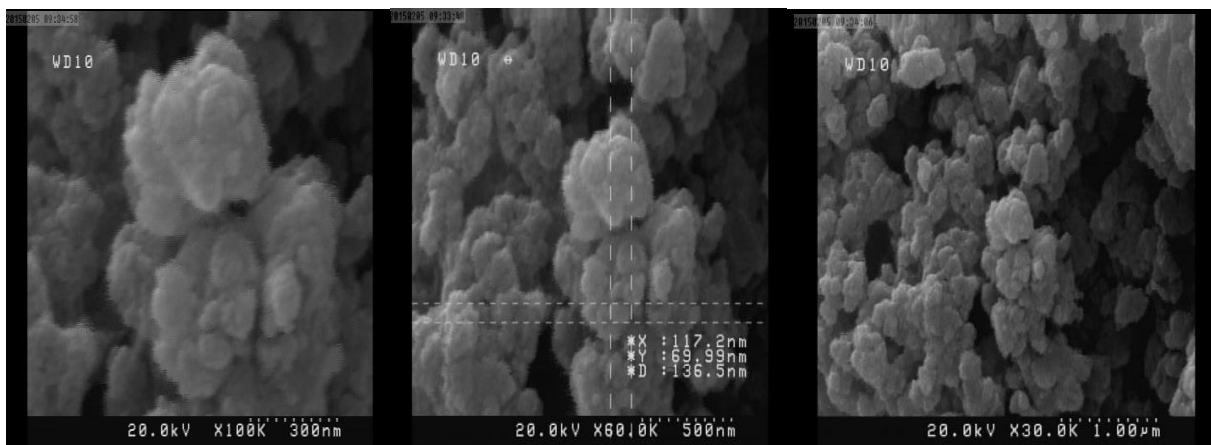
شکل ۱. ولتامتری چرخه‌ای پلی‌آنیلین در محلول حاوی اسید سولفوریک و آنیلین با سرعت روبش 10 mV s^{-1}

شکل ۲- طیف FT-IR فیلم PANI و PANI/Au در ناحیه اثر انگشت را نشان داده است. باندهای حلقه‌ی فنیلی بنزنویدی در 1487 cm^{-1} و حلقه‌ی فنیلی کونیوید در 1487 cm^{-1} در شکل نشانگذاری شده است. بطور مشخص پیک واحدهای کونیوید و بنزنوید در PANI خالص همیشه برابر است. در Au/PANI-GQD، پیک در ناحیه 1547 cm^{-1} افزایش پیدا کرده است. پیک در ناحیه 1296 cm^{-1} که به فرکانس کششی C=N- نسبت داده شده است قوی تر شده و پیک در ناحیه 1246 cm^{-1} که به فرکانس کششی C-N نسبت داده می‌شود ضعیف تر شده است. این نشان می‌دهد که هیدروژن زدایی و اکسید شدن C-NH- به C=N- در زنجیره‌ی PANI در حضور AuCl_4^- اتفاق افتاده است. پیک در ناحیه 1655 cm^{-1} به جذب کششی گروه کربونیل امید GQD نسبت داده می‌شود. پیک در ناحیه 1566 cm^{-1} و 1402 cm^{-1} به ترتیب به فرکانس کششی C=C و C=N از GQD دوپ شده به پلی آنیلین نسبت داده می‌شود [۱۷-۱۵].

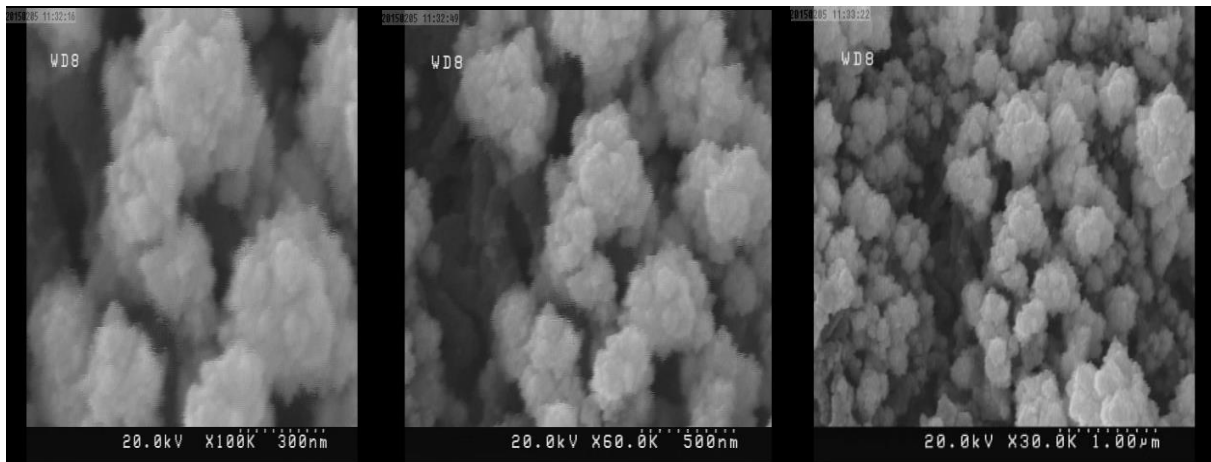


شکل ۲. طیف FT-IR PANI خالص و فیلم Au/PANI-GQD

مورفولوژی قبل و بعد از احیا شدن توسط روش AuCl_4^- FE-SEM در شکل (۳) نشان داده شده است. کاهش الکتروشیمیایی ذرات طلا در سطح پلیمر پخش شده است و از تجمع جلوگیری شده است. قطر ذرات برای تشکیل الکتروشیمیایی Au/PANI-GQD قطری به اندازه ۱۱۷ نانومتر دارند. تغییر قطر ذرات احتمالاً نتیجه ی کاهش طلا در سطح بعلاوی کاهش نقاط پلیمر می باشد و به حدود ۷۵ نانومتر می رسد [۱۸]. نتایج نشان می دهد که روش الکتروشیمیایی برای کنترل اندازه ذرات مناسب تر است.



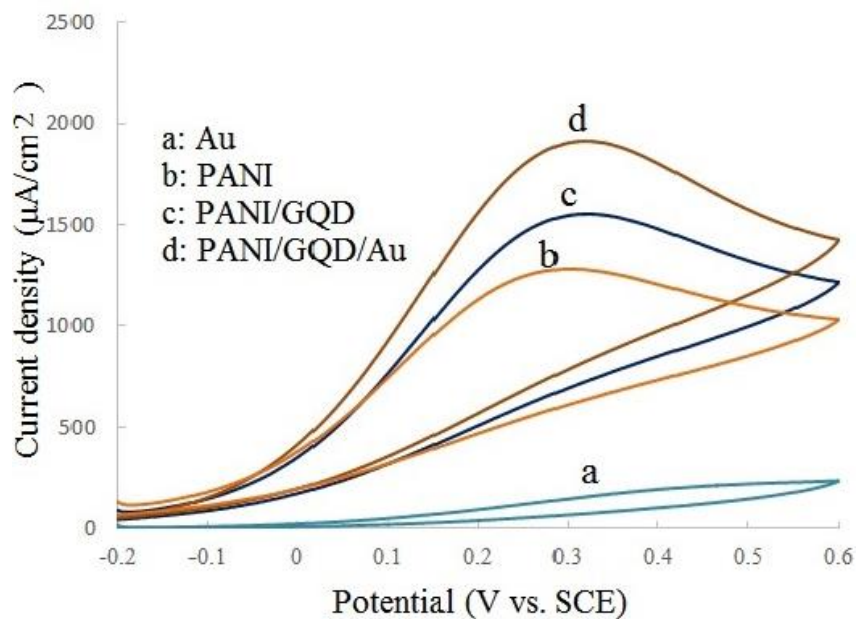
شکل ۳. الف- مورفولوژی PANI-GQD قبل از آبکاری نانوذرات طلا



شکل ۳.ب- مورفولوژی Au/PANI-GQD بعد از آبکاری نانوذرات طلا

۳-۲- الکترواکسیداسیون اسکوربیک اسید

برای دنبال کردن رفتار الکتروکاتالیستی الکتروود Au/PANI-GQD با الکتروود طلا از روش ولتامتری چرخه ای استفاده شد. شکل ۴ ولتامتری چرخه ای طلا، پلی آنیلین و Au/PANI-GQD را در محلول آبی 1M NaOH و اسید اسکوربیک M و سرعت روبش 100 mV s^{-1} نشان می دهد. الکتروود طلای خالص پیک اکسیداسیون اسید اسکوربیک را نشان نمی دهد اما بعد از جایگزینی با الکتروود Au/PANI-GQD پیک شاخصی مشاهده شده است. بنابراین تایید می کند که این الکتروود خاصیت الکتروکاتالیستی دارد.

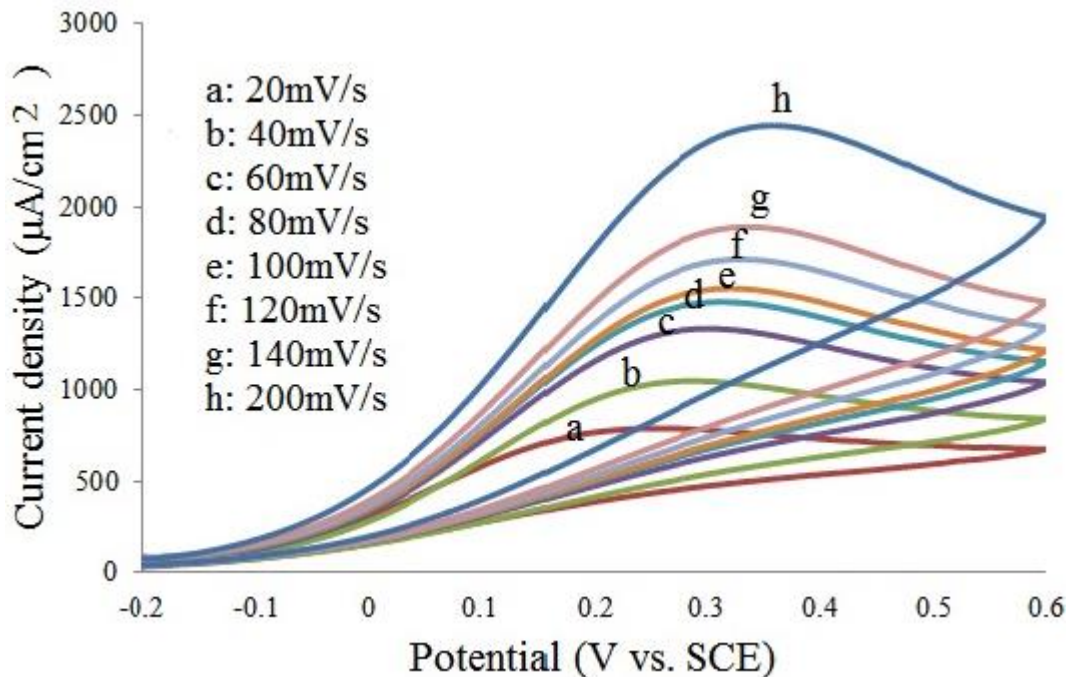


شکل ۴. ولتامتری چرخه ای برای الکتروود های مختلف در محلول آبی 1M NaOH و اسید اسکوربیک M در دمای 25°C و سرعت روبش

$$100 \text{ mV s}^{-1}$$

۳-۳- اثر سرعت روبش پتانسیل

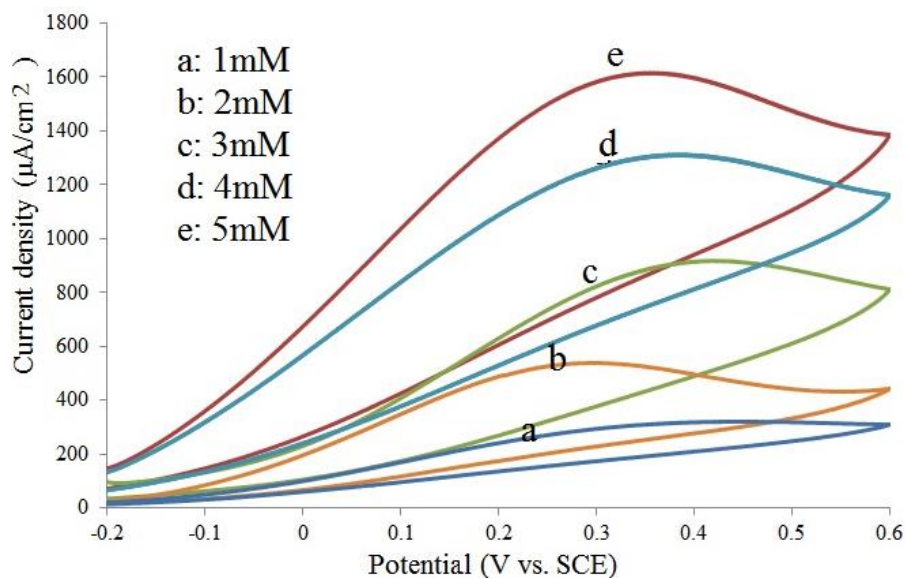
اثر سرعت روبش پتانسیل برای خاصیت الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیست Au/PANI-GQD نسبت به اکسید شدن اسیداسکوروبیک مورد مطالعه قرار گرفت و نتایج در شکل ۵ نشان داده شد. همانطور که در شکل می بینیم افزایش پتانسیل سرعت روبش، باعث افزایش پیک جریان الکتروکاتالیستی و همچنین انتقال پیک اکسید شدن اسید اسکوروبیک به پتانسیل مثبت تر مشاهده می کنیم. این انتقال واضح پیک پتانسیل، برای واکنش های برگشتناپذیر الکتروشیمیایی انتظار می رود [۲۲-۱۹].



شکل ۵. ولتامتری چرخه ای اسیداسکوروبیک روی الکتروکاتالیست Au/PANI-GQD در سرعت روبش های مختلف

۳-۴- اثر غلظت اسکوروبیک اسید

اثر غلظت اسکوروبیک اسید روی ولتامتری چرخه ای مورد مطالعه قرار گرفت. شکل ۶ ولتامتری چرخه ای الکتروکاتالیست Au/PANI-GQD در غلظت های مختلف اسید اسکوروبیک را نشان می دهد. جریان پیک آندی با افزایش غلظت اسید اسکوروبیک افزایش می یابد. از این نتایج می توان دریافت که از الکترو اکسید شدن اسید اسکوروبیک بر روی این الکتروکاتالیست بهینه شده می توان برای تعیین کمی اسید اسکوروبیک در نمونه ها استفاده کرد. در مقایسه با الکتروکاتالیست های کربن بهینه شده که نیاز به فرآیندهای آماده سازی مشکل دارد، الکتروکاتالیست Au/PANI-GQD براحتی بدون هیچ گونه پیش آماده سازی اضافی تهیه می شود.



شکل ۶. ولتامتری چرخه ای الکتروکاتالیست Au/PANI-GQD در محلول ۱ M NaOH با غلظت های مختلف اسید اسکوربیک

۴- نتیجه گیری

الکتروکاتالیست Au/PANI-GQD از طریق دو مرحله شامل الکتروپلیمر شدن آنیلین در حضور GQD بر روی الکتروکاتالیست تیتانیوم و سپس احیای کاتدی طلا بر روی فیلم PANI-GQD انجام شد. مورفولوژی و عملکرد الکتروکاتالیستی الکتروکاتالیست به ترتیب از طریق SEM و CV مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که نانوذرات طلا بصورت یکنواخت بر روی سطح فیلم پلی آنیلین قرار گرفت. فعالیت الکتروکاتالیستی این الکتروکاتالیست و طلای خالص نسبت به اکسید شدن اسید اسکوربیک از طریق ولتامتری چرخه ای بررسی شد. این الکتروکاتالیست خوبی نسبت به اکسیداسیون اسید اسکوربیک از خود نشان داد. نتایج نشان داد که الکتروکاتالیست PANI-GQD بهینه شده با نانوذرات طلا اثر الکتروکاتالیستی خوبی نسبت به الکتروکاتالیست اسید اسکوربیک نشان داد و الکتروکاتالیست خالص برای اکسیداسیون اسید اسکوربیک مناسب نیست. سینتیک اکسید شدن اسید اسکوربیک با تغییر سرعت روبش پتانسیل مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که، فرآیند اکسید شدن از طریق انتقال جرم کنترل می شود. در نهایت جریان اکسید شدن اسید اسکوربیک الکتروکاتالیست Au/PANI-GQD برای تعیین کمی اسید اسکوربیک در محلول آبی مورد استفاده قرار گرفت و نتایج نشان می دهد که الکتروکاتالیست بهینه شده می تواند برای تعیین کمی اسید اسکوربیک مورد استفاده قرار گیرد.

۵- منابع

- [1] D.B. Cairns, M.A. Khan, C. Perruchot, A. Riede, S.P. Armes, *Chem. Mat.*, 15 (2003) 233.
- [2] B.K. Chethana, Y. Arthoba Naik, *Anal. Meth.*, 4 (2012) 3754.
- [3] X. Feng, C. Mao, G. Yang, W. Hou, J.-J. Zhu, *Langmuir*, 22 (2006) 4384.

- [4] J. Huang, S. Virji, B.H. Weiller, R.B. Kaner, *J. Am. Chem. Soc.*, 125 (2003) 314.
- [5] J.Y. Lee, L.H. Ong, G.K. Chuah, *J. Appl. Electrochem.*, 23 (1993) 1031.
- [6] J. Liu, S. Tian, W. Knoll, *Langmuir*, 21 (2005) 5596.
- [7] W. Liu, X. Yan, J. Chen, Y. Feng, Q. Xue, *Nanoscale*, 5 (2013) 6053.
- [8] X.-X. Liu, L. Zhang, Y.-B. Li, L.-J. Bian, Z. Su, L.-J. Zhang, *J. Mater. sci.*, 40 (2005) 4511.
- [9] D. Oukil, L. Makhloufi, B. Saidani, *Sens Actuators B Chem.*, 123 (2007) 1083.
- [10] D. Qu, M. Zheng, P. Du, Y. Zhou, L. Zhang, D. Li, H. Tan, Z. Zhao, Z. Xie, Z. Sun, *Nanoscale*, 5 (2013) 12272.
- [11] P.T. Radford, M. French, S.E. Creager, *Anal. Chem.*, 71 (1999) 5101.
- [12] J.A. Raj, J. Mathiyarasu, C. Vedhi, P. Manisankar, *Mater. Lett.*, 64 (2010) 895.
- [13] G. Rinaldi, T. Huber, H. McIntosh, L. Lebrun, H. Ding, J. Weber, *Int. J. Aerospace Eng.*, 2012 (2012) 11.
- [14] K.A. Ritter, J.W. Lyding, *Nature Mater.*, 8 (2009) 235.
- [15] S. Sharifian, A. Nezamzadeh-Ejehieh, *Mat. Sci. Eng. C.*, 58 (2016) 510.
- [16] J. Shen, Y. Zhu, C. Chen, X. Yang, C. Li, *Chem. Comm.*, 47 (2011) 2580.
- [17] E. Spain, T.E. Keyes, R.J. Forster, *J. Electroanal. Chem.*, 711 (2013) 38.
- [18] S. Tian, J. Liu, T. Zhu, W. Knoll, *Chem. Mat.*, 16 (2004) 4103.
- [19] M. Trchová, J. Stejskal, *Pure Appl. Chem.*, 74 (2011) 1803.
- [20] S. Virji, J. Huang, R.B. Kaner, B.H. Weiller, *Nano Lett*, 4 (2004) 491.
- [21] F. Yakuphanoglu, B.F. Şenkal, *J. Phys. Chem. C*, 111 (2007) 1840.
- [22] W. Zhou, Y. Yu, H. Chen, F.J. DiSalvo, H.D. Abruña, *J. Am. Chem. Soc.*, 135 (2013) 16736.

