

نانوکامپوزیت گرافن اصلاح شده کووالانسی-پلی آنیلین به روش پلیمره کردن در سطح مشترک

صغرا فتحعلی پور* و ثریا عزیزی

گروه شیمی، دانشگاه پیام نور، صندوق پستی 19395-3697، تهران، ایران

(تاریخ دریافت: 1397/4/6 تاریخ پذیرش: 1398/2/19)

در این پژوهش، نانوکامپوزیت گرافن اصلاح شده کووالانسی-پلی آنیلین بر پایه مرکاپتواتانول با قابلیت پخش بالا در محیط آبی، در دمای اتاق به روش پلیمره کردن در سطح مشترک سنتز گردید. ابتدا گرافن اکسید سنتز شده با روش اصلاح شده هامر، با مرکاپتواتانول به طور کووالانسی اصلاح و سپس با هیدرازین مونو هیدرات کاهیده شد. در نهایت، پلی آنیلین طی فرایند پلیمره کردن در سطح مشترک در سطح گرافن اصلاح شده قرار گرفت. نانوکامپوزیت سنتزی با روش های UV-Vis، XRD، TGA، SEM-EDX و TEM شناسایی شد. طیف زیرقرمز اصلاح کووالانسی گرافن اکسید و تشکیل پلی آنیلین را تایید کرد و الگوی پراش پرتو ایکس بهبود بلورینگی پلی آنیلین را در حضور گرافن اصلاح شده نشان داد. تصاویر SEM و TEM حضور نانو ساختارهای گرافن اصلاح شده و پلی آنیلین را نشان دادند. آنالیز پایداری گرماسنجی بیانگر افزایش پایداری حرارتی نانوکامپوزیت نسبت به گرافن اکسید و پلی آنیلین است. نهایتاً، رفتار الکترو فعالی پلی آنیلین قرار گرفته در سطح گرافن اصلاح شده با روش ولتامتری چرخه ای بررسی شد. نتایج ولتامتری چرخه ای نشان دهنده افزایش الکترو فعالی گرافن اصلاح شده در حضور زنجیرهای پلی آنیلین می باشد.

کلید واژه: پلی-آنیلین، گرافن اکسید، مرکاپتواتانول، رفتار حرارتی

مقدمه

سنتز شده اند. در اکثر این نانوکامپوزیت ها، برهم کنش بین ورقه های گرافن و پلی آنیلین از طریق نیروهای واندروالسی است. واضح است که نیروهای واندروالسی نسبت به نیروهای کووالانسی ضعیف تر می باشند. سطح ویژه بزرگ گرافن و نیروهای واندروالسی باعث تجمع در ماتریکس کامپوزیت می شود. جهت عملکرد قوی بین گرافن و پلی آنیلین و در نتیجه پخش بهتر گرافن، نیاز به ایجاد برهم کنش های قوی بین ورقه های گرافن و پلیمر می باشد. جهت حل این مشکلات، گرافن بایستی از طریق کووالانسی عامل دار شود و سپس ورقه های پلی آنیلین به صورت کووالانسی در سطح گرافن قرار گیرند. بر اساس مطالعات انجام شده، سنتز هیبریدهای گرافن-پلی آنیلین متصل شده از طریق کووالانسی کم گزارش شده است [13-15]. مثلاً کومر و همکارانش سنتز هیبرید پلی آنیلین-گرافن متصل شده شیمیایی از طریق تشکیل پیوند استری را گزارش و نشان دادند که نانوکامپوزیت سنتز شده دارای رفتار خازنی بهتری نسبت به نانوکامپوزیت اتصال یافته از طریق الکتروستاتیکی است [14]. جنوی و همکارانش هیبرید پلی آنیلین و گرافنی را سنتز کردند که در آن ورقه های پلی آنیلین از طریق تشکیل اتصالات آمیدی روی سطح گرافن قرار گرفتند [16]. آنها نشان دادند که نانوکامپوزیت سنتزی دارای رفتار خازنی بهتری نسبت به کامپوزیت های سنتز شده قبلی هستند. او و همکارانش، ورقه های گرافن را به صورت کووالانسی با گروه های فنلی و بعد با گروه های گاما-آمینوپروپیل تری اتوکسی سیلان عامل دار کردند تا موقعیت های فعالی را برای اتصال پلی آنیلین ایجاد کنند.

در این پژوهش، نانوکامپوزیت گرافن اصلاح شده پلی آنیلین بر پایه گرافن اصلاح شده با مرکاپتواتانول به روش پلیمره کردن سطح مشترک در دمای اتاق سنتز شد. روش ما جهت سنتز نانوکامپوزیت، شامل اصلاح کووالانسی گرافن اکسید با 2-مرکاپتواتانول از طریق تشکیل گروه های استری و تشکیل ورقه های گرافن اکسید با انتهای تیولی است. گرافن اکسید اصلاح شده، کاهیده و سپس به دلیل داشتن گروه های عاملی مختلف و خصوصاً انتهای تیولی، به عنوان بستر جهت اتصال کووالانسی-پلی آنیلین استفاده شد. دلیل اصلی انتخاب 2-مرکاپتواتانول به عنوان معرفر اتصال دهنده، داشتن دو گروه عاملی هیدروکسی و تیولی است که از طرف هیدروکسی به کربوکسیل گرافن اکسید متصل و از گروه تیولی می تواند

گرافن نانوذره ای با ساختار صفحه ای، دوبعدی و دارای ضخامت در حدود یک اتم کربن است که به علت داشتن خواص شگفت انگیزی همچون رسانایی الکتریکی استثنایی، رسانایی حرارتی فوق العاده، مقاومت مکانیکی و مساحت سطح بسیار بالا به عنوان ماده ای خاص، کاربردی و فوق العاده در حوزه های شیمی و پزشکی قرار گرفته است [4-1]. به دلیل حضور گروه های عاملی قطبی در ساختار گرافن اکسید (GO)، این ورقه ها قابلیت اصلاح شدن با پلیمرها، مولکول های آلی، ترکیبات زیستی و فلزات و تشکیل کامپوزیت هایی با ویژگی های جدید را دارند [3-5]. پلی آنیلین (PANI) یکی از مهم ترین پلیمرهای رسانا است که در سال های اخیر به دلیل ویژگی های فیزیکی و شیمیایی منحصر به فردش مثل سنتز آسان، پایداری و رسانایی بالا و کاربرد گسترده اش در حسگرهای شیمیایی، داشتن رفتار کاتالیتیکی و الکتروکاتالیتیکی مورد توجه زیادی واقع شده است. عدم انحلال پلی آنیلین در آب و حلال های معمولی آلی و امکان فرآیندپذیری آن در حلال های خاص، تهیه کامپوزیت های آن را ممکن ساخته است [6].

در سال های اخیر، استفاده از ورقه های گرافن و مشتقات آن بعنوان مواد نانو پرکننده در نانوکامپوزیت های پلیمرهای رسانا به دلیل رسانایی الکتریکی بالا [7]، سطح ویژه بالا، ویژگی ها و کاربردهای گسترده شان در ابرخازن ها، کاتالیزورها، سلول های خورشیدی، حسگرهای شیمیایی، دستگاه های الکتروکرومیک و حسگرهای زیستی مورد توجه قرار گرفته است [8-11]. نانوکامپوزیت های گرافن-پلی آنیلین به دلیل خواص الکترو فعالی بالا و حالت های اکسایش پلی آنیلین، رفتار کاتالستی و الکتروکاتالستی از خود نشان داده اند [11 و 12]. بنابراین، سنتز این دسته از نانوکامپوزیت ها به روش های مختلف شیمیایی، الکتروشیمیایی و پلیمره کردن سطح مشترک حائز اهمیت می باشد. نانوکامپوزیت های پلی آنیلین-گرافن با روش های مختلفی در حضور گرافن اکسید، گرافن اکسید کاهیده (rGO) و پلی آنیلین در قالب نانوذرات، نانو سیم، نانو الیاف و نانولوله

همان شرایط قرار گرفت. پس از آن، مخلوط بدست آمده صاف و رسوب سبز رنگ جدا شده چندین بار با آب و اتانول شستشو و سپس تحت خلا خشک گردید. جهت مقایسه خواص و ویژگی های نانو کامپوزیت، پلی آنیلین خالص به همان روش سطح مشترک سنتز گردید.

مشخصه یابی

الگوی تفرق اشعه ایکس (XRD) نمونه ها با استفاده از دستگاه EQUINOX 3000 در بازه زاویه های تفرق 102 تا 80 درجه تهیه شدند. طیف های زیر قرمز تبدیل فوریه (FT-IR) با استفاده از روش قرص فشرده پتاسیم برمید (KBr) در بازه عدد موج 400 تا 4000 بر سانتیمتر در دمای اتاق توسط دستگاه Shimadzu 8400 ثبت شدند. طیف فرابنفش-مرئی (UV-Vis) نمونه های پخش شده در اتانول در بازه طول موج 300 تا 800 نانومتر ثبت شد. ریخت شناسی محصولات با استفاده از روش تصویربرداری میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM-EDX) مجهز به پراش انرژی پرتو ایکس با پوشش دهی با طلا به وسیله دستگاه CamScan-MV2300 انجام شد. برای ثبت تصاویر میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) نمونه ها، از دستگاه PHILIPS CM30 ساخت کشور هلند با ولتاژ 150 کیلووات استفاده شد. برای بررسی رفتار حرارتی نمونه ها از دستگاه LINSEIS Model STA PT-1000 ساخت کشور آلمان تحت گاز ازت با سرعت حرارت دهی $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ و محدوده دمایی 30 تا 800 درجه سانتیگراد انجام گرفت. برای بررسی رفتار الکترو فعالی نمونه ها از دستگاه اتولب در یک سیستم سه الکترودی استفاده شد. برای این کار ابتدا الکترود مغز مداد در اتانول و آب دیونیزه توسط امواج فرا صوت کاملاً شستشو داده شد. سپس نمونه های پخش شده در محلول سولفوریک اسید (pH = 3) روی الکترود مغز مداد قرار گرفته و ولتاموگرام چرخه ای الکترود اصلاح شده در بازه پتانسیل 1- تا 1 ولت در الکترولیت سولفوریک اسید (pH = 3) رسم گردید.

نتیجه ها و بحث

مطابق شکل 1، بعد از فعال سازی گروه های هیدروکسیل کربوکسیلیک اسید گرافن اکسید با DCC و DMAP اتصال کووالانسی بین گروه های OH 2-مرکاپتواتانول و کربوکسی فعال شده برقرار گردید تا گرافن اکسید عامل دار ایجاد گردد. گرافن اکسید عامل دار بعد از کاهش با هیدرازین توانست به عنوان بستر جهت سنتز زنجیر های پلی-آنیلین عمل کند. در گرافن اصلاح شده گروه های تیولی به دلیل پتانسیل اکسایش پایین نسبت به OH، سریع تر رادیکالی شده و به عنوان آغازگر پلیمره شدن رادیکالی عمل کردند. لذا پلی-آنیلین به صورت کووالانسی در سطح گرافن اصلاح شده قرار گرفت و نانو کامپوزیت rMGO-PANI سنتز شد. از طرف دیگر، بر همکنش های الکتروستاتیکی بین گروه های نیتروژن زنجیر های پلی-آنیلین و گروه های عاملی هیدروکسی و کربوکسی گرافن اصلاح شده وجود دارد (شکل 1).

شکل 2 طیف فرابنفش-مرئی مربوط به GO، MGO، rMGO، rMGO-PANI و PANI پخش شده در اتانول را نشان می دهد. در طیف فرابنفش-مرئی گرافن اکسید، پیک تیز مشاهده شده در 238 نانومتر مربوط به انتقالات $\pi \rightarrow \pi^*$ پیوند دوگانه و پیک ضعیف در حوالی 300 نانومتر مربوط به انتقالات گروه $n \rightarrow \pi^*$ کربونیل موجود در ساختار

در فرایند اکسایش رادیکالی وارد شده و آغازگر پلیمره شدن آنیلین شود. انتخاب روش پلیمره کردن سطح مشترک نیز به دلیل سرعت بالای واکنش، انجام واکنش در دمای پایین، نیاز نبودن به رعایت نسبت های استوکیومتری و خالص سازی راحت محصول می باشد [10 و 17]. از طرف دیگر مطالعات نشان داده اند که بر هم کنش سطح مشترک دو فازی نقش مهمی در عملکرد الکتروشیمیایی ایفا می کند [13].

با توجه به مطالعات انجام شده، نانو ساختار های پلی-آنیلین-گرافن بر پایه مرکاپتواتانول تاکنون سنتز نشده است. بنابراین، در این پژوهش، ساختار و ریخت نانو کامپوزیت حاصل با روش های مختلف بررسی شد. نانو کامپوزیت بدست آمده عملکرد الکتروشیمیایی و حرارتی بهبود یافته ای را نسبت به گرافن اکسید و پلی-آنیلین از خود نشان داد.

بخش تجربی

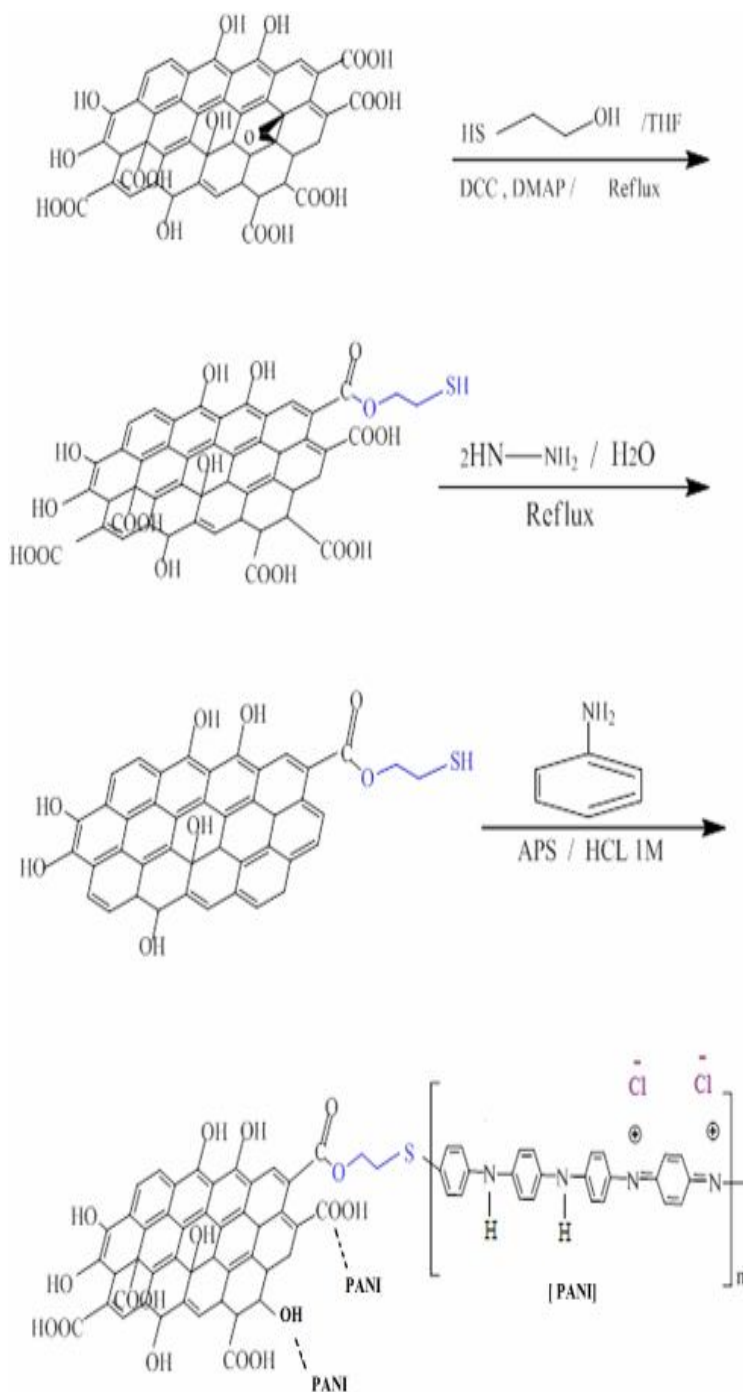
مواد اولیه

گرافیت، سولفوریک اسید، فسفریک اسید، پتاسیم پرمنگنات، N,N -دی-متیل-4-آمینوپیریدین (DMAP)، N,N -دی-سیکلو هگزیل کربودی ایمید (DCC)، آمونیوم پروکسی سولفات (APS)، 2-مرکاپتواتانول ساخت شرکت مرک بوده و به همان صورت استفاده شدند. آنیلین نیز محصول شرکت مرک بوده و قبل از استفاده توسط تقطیر تحت خلا خالص سازی و تا زمان استفاده در یخچال نگهداری شد.

تهیه نانو کامپوزیت پلی-آنیلین-گرافن اصلاح شده

گرافن اکسید مطابق روش اصلاح شده هامر سنتز و سپس طبق دستورالعمل زیر اصلاح گردید [18]. مقدار 50 میلی گرم گرافن اکسید در 10 میلی لیتر تترا هیدروفوران (THF) توسط امواج فرا صوت به مدت 24 ساعت پخش گردید. سپس 100 میلی گرم DCC و 5 میلی گرم DMAP به ظرف واکنش اضافه و مخلوط واکنش به مدت 4 ساعت تحت تابش امواج فرا صوت قرار گرفت تا به خوبی پخش شود. بعد از گاززدایی مخلوط توسط گاز نیتروژن، 50 میلی گرم 2-مرکاپتواتانول به ظرف واکنش اضافه و به مدت 12 ساعت تحت گاز بازروانی گردید. سپس مخلوط حاصل سانتریفیوژ و رسوب قهوه ای رنگ بدست آمده بعد از شستشو با آب مقطر، تحت خلا به مدت 24 ساعت خشک گردید. در نهایت، 100 میلی گرم گرافن اکسید اصلاح شده در 50 میلی لیتر آب مقطر توسط امواج فرا صوت پخش شد. سپس 0/1 میلی لیتر هیدرازین منو هیدرات به ظرف واکنش اضافه و به مدت 1 ساعت در دمای 95 درجه سانتیگراد بازروانی گردید. مخلوط حاصل صاف و رسوب بدست آمده چندین بار با آب مقطر شستشو داده شد.

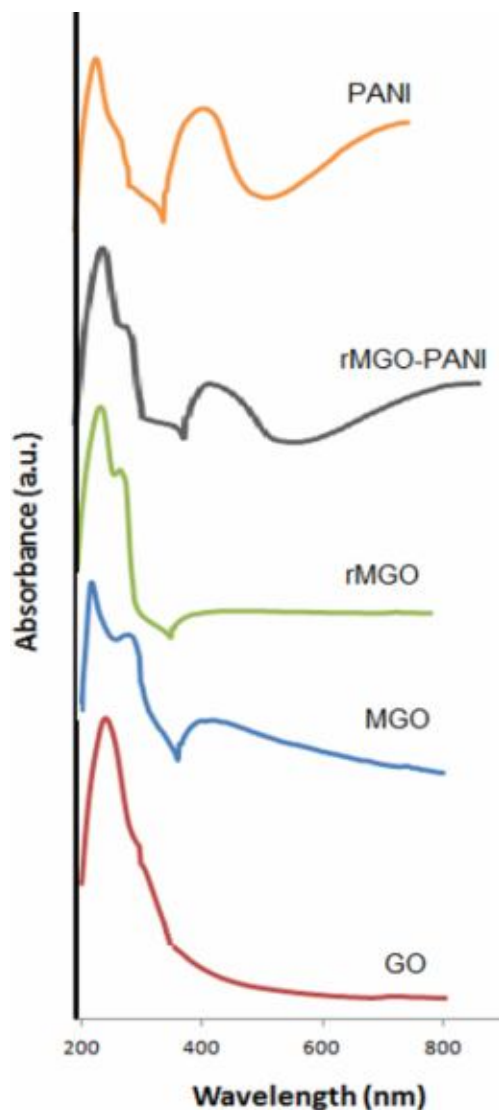
برای سنتز نانو کامپوزیت rMGO-PANI به روش پلیمره کردن در سطح مشترک، از روش زیر استفاده شد. در یک بشر مقدار 5 میلی گرم گرافن اصلاح شده در 30 میلی لیتر کربن تتراکلرید توسط امواج فرا صوت به مدت 1 ساعت پخش و سپس 45 میلی گرم آنیلین به مخلوط حاصل اضافه گردید. در یک ظرف جداگانه، مقدار 100 میلی گرم آمونیم پروکسی سولفات در 30 میلی لیتر HCl (1 M) حل و به آرامی به بشر اضافه گردید و به حالت ساکن در دمای اتاق قرار گرفت. با پیشرفت واکنش رسوب سبز رنگی در سطح مشترک دو مایع غیر قابل امتزاج تشکیل گردید. جهت کامل شدن واکنش، مخلوط به مدت 24 ساعت در



شکل 1. روش سنتز نانوکامپوزیت.

فرابنفش-مری می مربوط به rMGO-PANI، پیک‌های موجود در حوالی 410، 316 و 750 نانومتر مربوط به پلی-آنیلین حالت امرالدین بوده و پیک‌های گرافن اصلاح شده نیز مشاهده می‌شود که حضور این پیک‌ها دال بر تشکیل کامپوزیت می‌باشد [19]. جهت مقایسه، طیف فرابنفش-مری می پلی-آنیلین خالص آورده شده است. پیک‌های ظاهر شده با کارهای قبلی مطابقت دارد [19]. جهت بررسی قابلیت پخش نانوکامپوزیت سنتز شده در محیط آبی،

گرافن اکسید می‌باشد [3]. در طیف فرابنفش-مری می MGO، پیک‌های جدید ظاهر شده در 280 و 415 نانومتر مربوط به انتقالات گروه‌های 2-مرکاپتواتانول بوده و جابجایی ایجاد شده در موقعیت پیک‌های مربوط به گروه‌های گرافن اکسید، می‌تواند به دلیل حضور گروه‌های عاملی باشد. در طیف فرابنفش-مری می rMGO، تمام پیک‌های شاخص MGO دیده شده با این تفاوت که پیک موجود در 230 نانومتر به طرف طول موج کمتر جابجا شده و این به دلیل کاهش گروه‌های عاملی MGO می‌باشد. در طیف

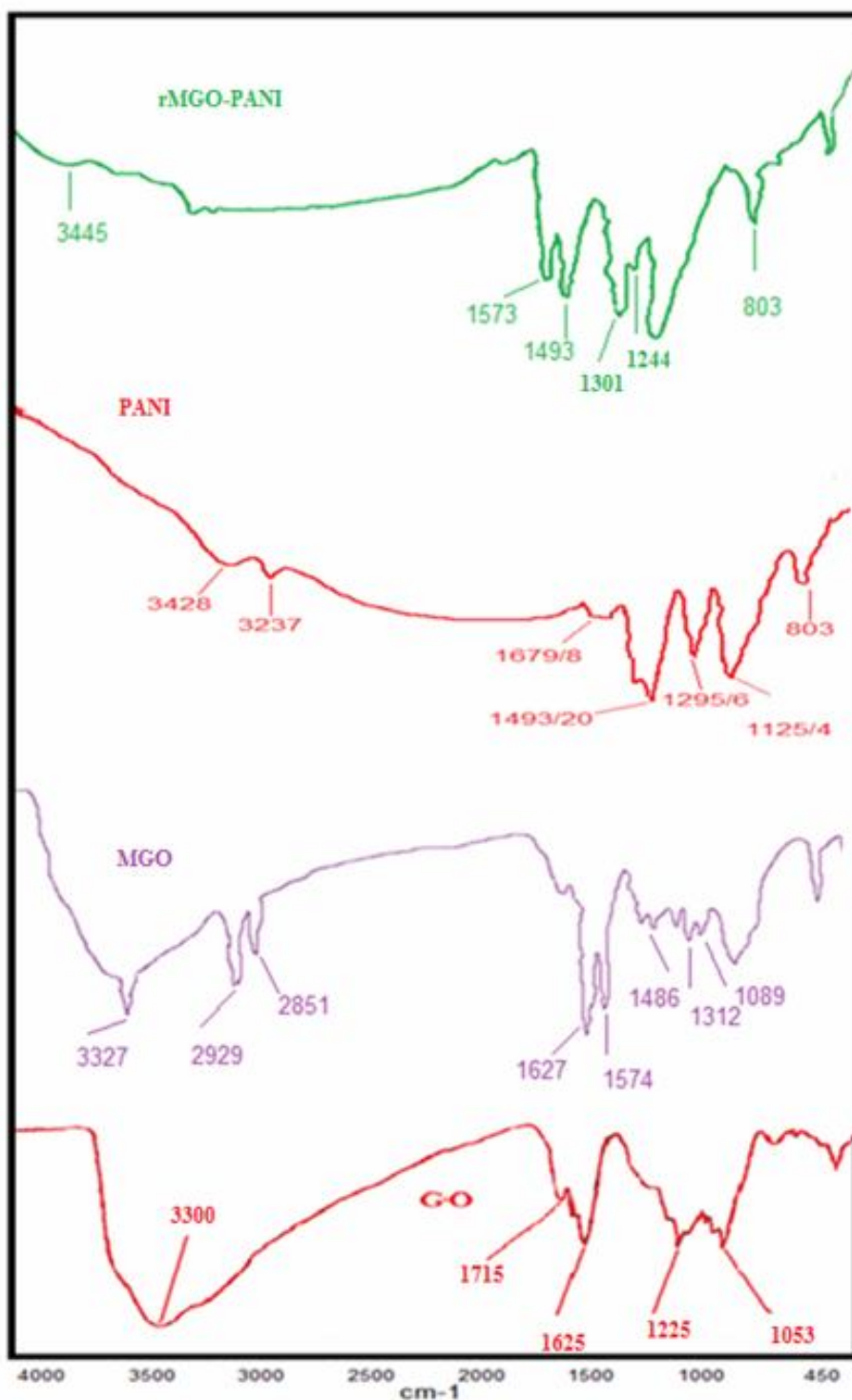


شکل 2. طیف‌های فرابنفش-مرئی مربوط به PANI، MGO، GO، rMGO-PANI.

گرافن اکسید را اثبات می‌کند. با اتصال مرکاپتواتانول به گرافن اکسید، نوارهای ارتعاشی گروه‌های کربونیل و C=C به فرکانس‌های پایین جابجا شده و در 1628 و 1574 cm^{-1} ظاهر شدند که این می‌تواند به دلیل تشکیل اتصالات استری و در نتیجه انتقال گروه‌های کربونیل به انرژی‌های پایین‌تر شود. تشکیل اتصالات استری می‌تواند اتصال کووالانسی مرکاپتواتانول روی ورقه‌های گرافن اکسید را ثابت کند. در طیف زیرقرمز مربوط به PANI خالص، نوار ظاهر شده در 3428 و 3237 cm^{-1} ارتعاشات متقارن گروه NH_2 پلی آنیلین را نشان می‌دهد. در طیف زیرقرمز rMGO-PANI، نوار پهن موجود در 3445 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی O-H گرافن می‌باشد که با گروه‌های NH پلی آنیلین همپوشانی کرده است. نوار جذبی موجود در 1493 و 1573 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات بنزوئیدی و کینوئیدی موجود در PANI می‌باشد و تشکیل زنجیرهای پلی آنیلین را در کامپوزیت تایید می‌کند [20]. نوارهای موجود در 1244 و 1301 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی بوده و همچنین نوار ظاهر شده در 803 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی خارج

نمونه‌های GO و rMGO-PANI با غلظت 1 میلی‌گرم در میلی‌لیتر در محلول آبی توسط امواج فراصوت به مدت 1 ساعت پخش و در دردمای آزمایشگاه به مدت 20 روز نگهداری شد. بعد از یک هفته GO رسوب کرد و حال آن‌که در مخلوط rMGO-PANI، ذرات برای بیش از 20 روز به صورت معلق باقی ماندند که می‌تواند به دافعه بالای بین یون‌های موجود روی سطوح rMGO-PANI مربوط باشد.

شکل 3 طیف زیرقرمز مربوط به GO، MGO، PANI و rMGO-PANI را نشان می‌دهد. نوار ظاهر شده در عدد موجی 1715 cm^{-1} بیانگر ارتعاشات کششی پیوندهای کربوکسیلی (C=O) موجود در لبه‌های گرافن و نوار موجود در عددهای موجی 1625 ، 1225 و 1053 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های C=C اکسید نشده در اسکلت گرافیتی، گروه‌های اپوکسی و گروه‌های کربوکسی روی سطح گرافن می‌باشد [2 و 3]. با اصلاح گرافن اکسید، نوارهای جدیدی در 2851 و 2929 cm^{-1} ظاهر می‌شوند که مربوط به ارتعاشات متقارن و نامتقارن CH_2 مرکاپتواتانول بوده و ظهور این نوارها اصلاح

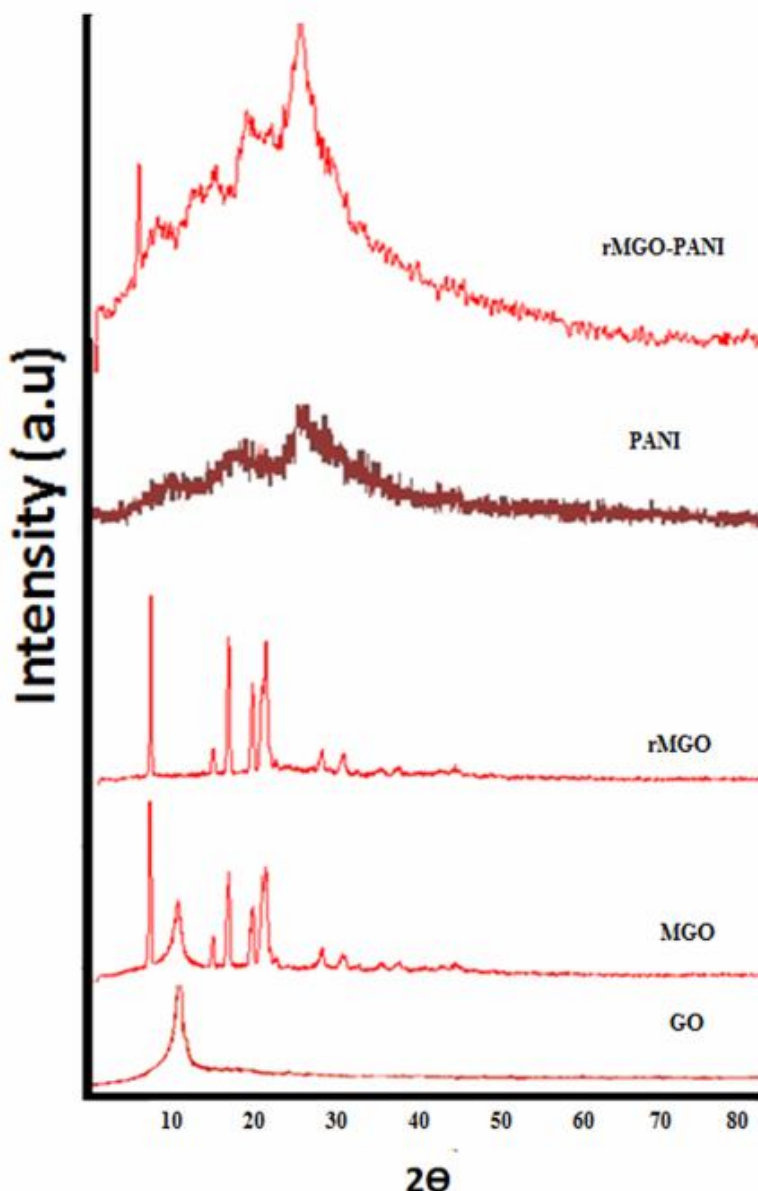


شکل 3. طیف‌های زیرقرمز مربوط به GO، MGO، PANI و rMGO-PANI.

می‌شود که این تغییرات به بر هم کنش بین گروه‌های عاملی PANI و rMGO مربوط می‌شوند.

در شکل 4، الگوی پراش پرتو ایکس GO، MGO، rMGO، PANI و نانوکامپوزیت rMGO-PANI آورده شده است. در الگوی XRD مربوط به گراف اکسید، پیک مشاهده شده در حوالی $2\theta = 10/80$

از صفحه C-H حلقه‌های بنزن پارا استخلافی می‌باشد [20]. حضور این نوارها به وضوح تشکیل زنجیرهای پلی-آنیلین را در ساختار کامپوزیت تایید می‌کند و از طرف دیگر حذف گروه‌های عاملی کربونیل در این ترکیب بیانگر کاهش آن بوده و تایید کننده تشکیل rMGO می‌باشد [3 و 4]. تمام نوارهای شاخص PANI و rMGO با یک مقدار جابجایی مشاهده



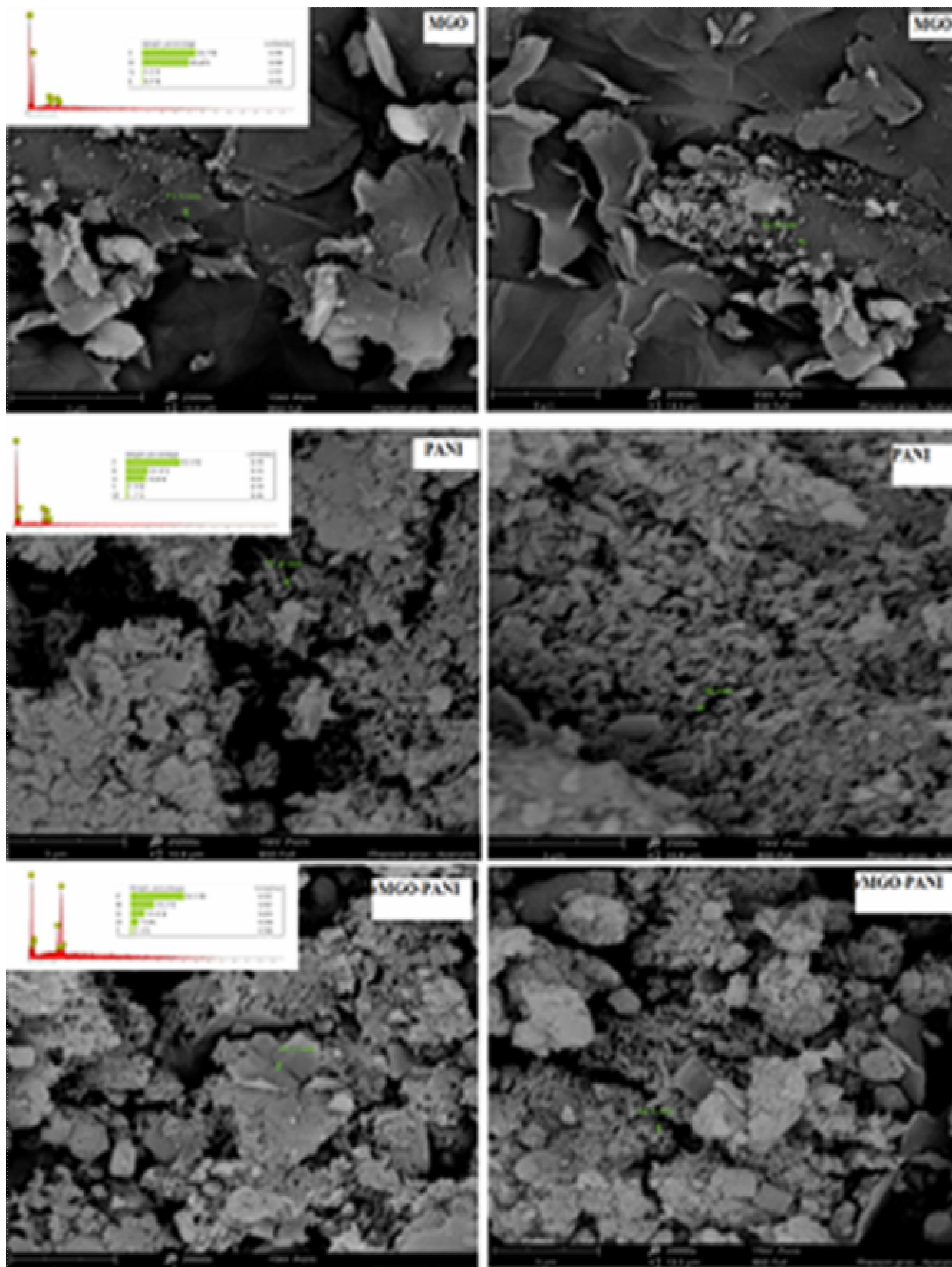
شکل 4. الگوهای XRD مربوط به GO، MGO، PANI و rMGO-PANI.

می باشد [21].

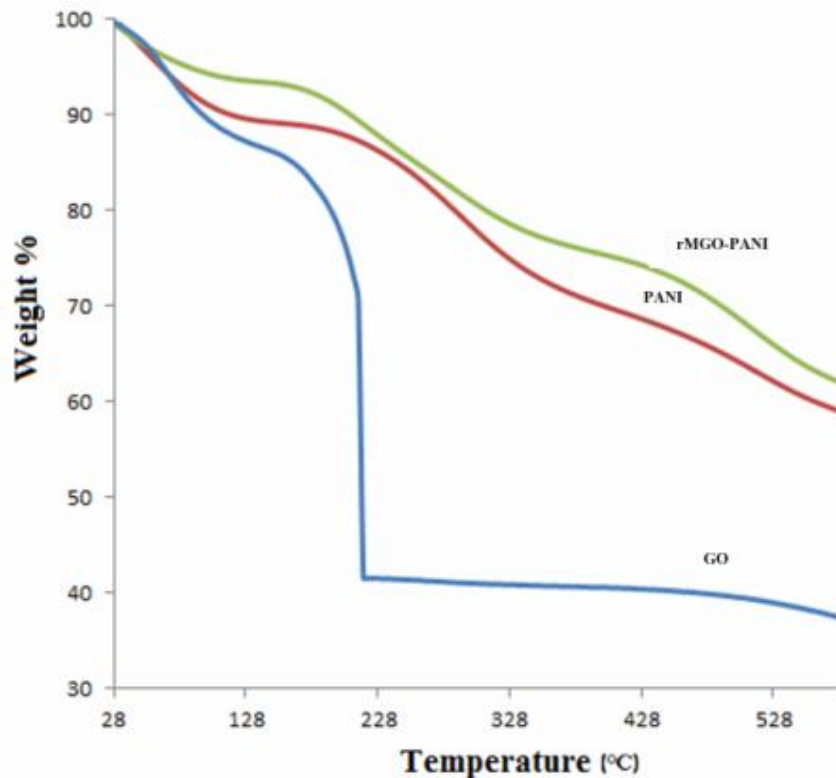
تغییرات ریخت سطح گرافن اکسید و تشکیل نانوکامپوزیت توسط تصاویر SEM بررسی گردید. تصویر SEM مربوط به MGO، PANI و نانوکامپوزیت rMGO-PANI در شکل 5 نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود گرافن اکسید اصلاح شده (MGO) دارای ساختار لایه ای می باشد و لایه ها در حالت جامد به صورت ورقه های فشرده بر روی یکدیگر قرار گرفته اند. تصاویر SEM پلی-آنیلین، نشان دهنده ساختار میله ای آن است. نانوکامپوزیت rMGO-PANI در مقایسه با PANI یک ریخت متفاوت نشان داد که ناشی از پوشیده شدن صفحه های گرافن بوسیله لایه های پلیمری نازک می باشد.

طیف سنجی EDX، ترکیب عناصر را در سطح کوچکی از نمونه نشان می دهد. شکل های داخل شکل 5، عناصر سازنده MGO، PANI و rMGO-PANI را نشان می دهد. حضور اتم های نیتروژن در سطح

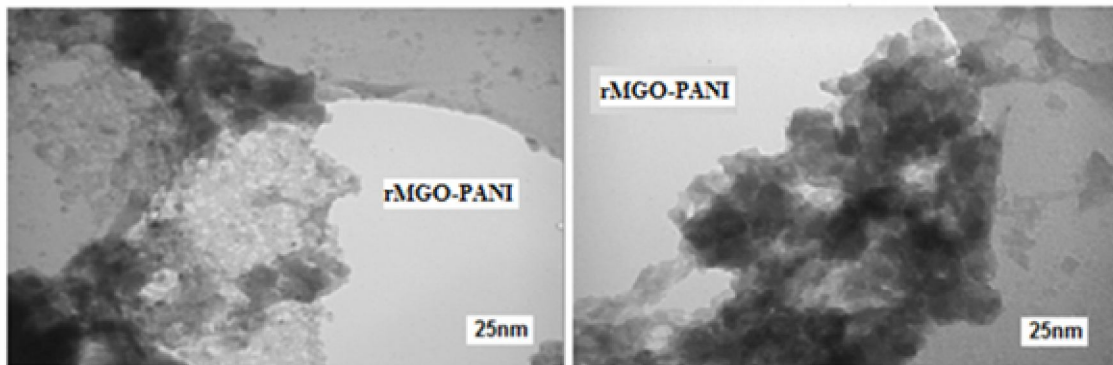
با فاصله بین صفحات 0/81 نانومتر بیک مشخصه ساختار بلوری گرافن اکسید می باشد [4]. در الگوی XRD مربوط به MGO گرافن اکسید اصلاح شده، ساختار بلوری آن کلاً تغییر کرده و بیک های جدیدی ظاهر شدند که می تواند به دلیل حضور گروه های تیولی باشد. با کاهش MGO و تبدیل آن به rMGO، بیک موجود در $2\theta = 10/80^\circ$ حذف شده و این دلیل واضحی بر حذف گروه های کربونیلی و کاهش این ترکیبات می باشد. با تشکیل زنجیرهای پلیمری در بین لایه های rMGO، ساختار بلوری آن کاهش یافته، بیک ها پهن تر شده و بیک جدیدی نیز در حوالی $2\theta = 27^\circ$ تشکیل شده که مربوط به حضور زنجیرهای پلی-آنیلین می باشد. جهت مقایسه، الگوی XRD پلی-آنیلین خالص در شکل 4 آورده شده است. مقایسه این الگو با الگوی XRD نانوکامپوزیت rMGO-PANI بیانگر این است که با تشکیل پلی-آنیلین در حضور گرافن اکسید، ساختار بلوری PANI بهبود می یابد و این به دلیل حضور ورقه های نانو گرافن اکسید



شکل 5. تصاویر SEM مربوط به GO، MGO، PANI و r.MGO-PANI.



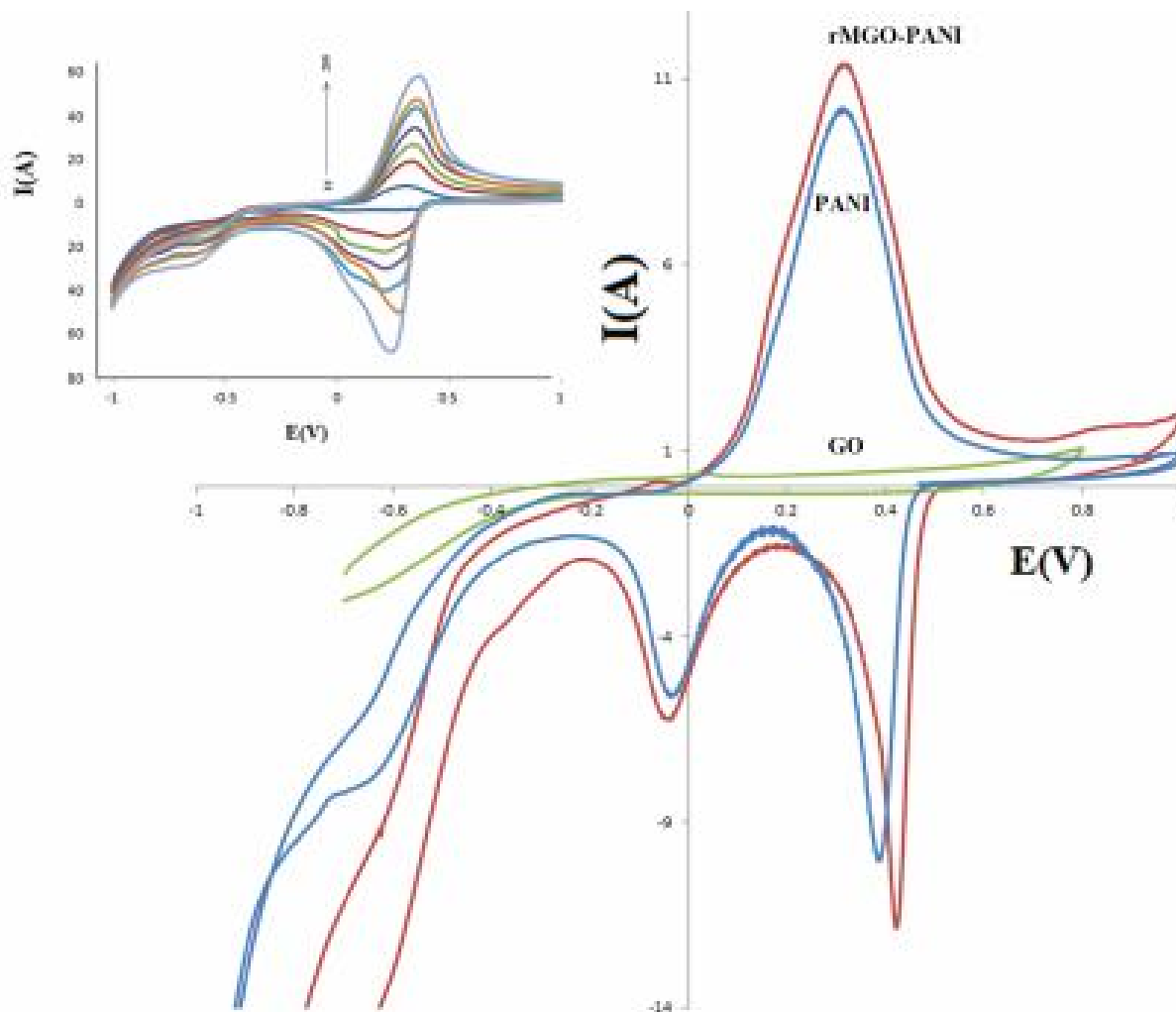
شکل 6. ترموگرام‌های مربوط به GO، PANI و rMGO-PANI.



شکل 7. تصاویر TEM مربوط به rMGO-PANI.

گرافن اکسید است که به طور شیمیایی بر روی آن قرار گرفته‌اند. تجزیه کامل گروه‌های عاملی و پایداری حرارتی گرافن اکسید بعد از دمای $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ صورت می‌گیرد. در ترموگرام PANI، مرحله دوم کاهش وزن در محدوده دمایی $100\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، احتمالاً توسط یون‌های دوگانه و الیگومرها ایجاد می‌شود. کاهش وزن سوم در دمای $350\text{-}600\text{ }^{\circ}\text{C}$ به تجزیه کامل زنجیرهای پلیمری منجر می‌شود [21]. در نانوکامپوزیت rMGO-PANI، پایداری حرارتی نسبت به پلی آنیلین افزایش یافته است. این بهبود می‌تواند به دلیل ویژگی‌های گرمایی بالاتر گرافن اکسید و برهمکنش قوی پلی آنیلین و گرافن اکسید کاهیده شده باشد. در این ترکیب، کاهش وزن در دمای $100\text{-}300\text{ }^{\circ}\text{C}$ مربوط به حذف گروه‌های اسیدی از

نانوکامپوزیت‌های rMGO-PANI نمایان است. همچنین کاهش مقدار اتم‌های اکسیژن در نانوکامپوزیت‌ها نسبت به MGO، نشان از کاهش گروه‌های کربوکسیل نانوکامپوزیت با هیدرازین منو هیدرات می‌باشد. پایداری حرارتی GO، PANI و نانوکامپوزیت‌های rMGO-PANI با استفاده از دستگاه آنالیز وزن‌سنجی حرارتی (TGA) تحت گاز نیتروژن بررسی شد. ترموگرام‌ها در شکل 6 ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در تمامی نمونه‌ها کاهش وزن اولیه تا دمای $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ مربوط به حذف مولکول‌های آب و منومر و اکسید ندادن از ساختار این ترکیبات می‌باشد. در ترموگرام GO کاهش وزن چشمگیر در حدود دمای $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ مشاهده می‌شود که ناشی از تجزیه شدن گروه‌های هیدروکسی و کربوکسی



شکل 8. ولتاموگرام چرخه‌ای GO، PANI و rMGO-PANI در محلول سولفوریک اسید 1 مولار. شکل داخلی، ولتاموگرام چرخه‌ای rMGO-PANI در سرعت‌های روبش متفاوت (10، 30، 50، 70، 100 و 150 میلی ولت بر ثانیه).

آمنند. نمونه گرافن اکسید پایین‌ترین رسانایی ($0/17 \text{ Sm}^{-1}$) را دارد که مشابه کارهای گزارش شده قبلی است (مرجع نیاز دارد). رسانایی پلی-آنیلین و گرافن اصلاح شده با پلی-آنیلین به ترتیب 7/1 و 155 Sm^{-1} می‌باشند. افزایش رسانایی نانوکامپوزیت نسبت به پلی-آنیلین خالص می‌تواند مربوط به انباشتگی $\pi-\pi$ بین زنجیرهای پلی-آنیلین و ورقه‌های rMGO باشد.

مطالعات ولتامتری چرخه‌ای (شکل 8) نشان می‌دهد که پلی‌آنیلین و کامپوزیت‌های حاوی پلی-آنیلین از لحاظ الکتروشیمیایی فعال هستند. در محدوده پتانسیل انتخاب شده، ولتامتری چرخه‌ای گرافن اکسید پیک واضحی نشان نمی‌دهد در حالی که ولتامتری چرخه‌ای PANI، پیک‌های اکسایش و کاهش را نشان می‌دهد. پیک اکسایشی در 0/3 ولت با شدت جریان 10 میکروآمپر مربوط به تبدیل لوکوامرالدین به امرالدین می‌باشد [22]. حضور این پیک‌های شاخص به وضوح نشان‌دهنده خاصیت الکتروفعالی PANI می‌باشد که اجازه‌ی انتشار سریع از سطح را می‌دهد. در مقایسه با پلی-آنیلین، جریان نانوکامپوزیت rMGO-PANI تا حدودی تقویت شده است که نشان دهنده‌ی اثر هم‌افزایی بین GO

ساختار کامپوزیت است. حذف الیگومر و تخریب قطعه پلیمری در محدوده دمایی $350-600^\circ \text{C}$ صورت گرفته است. پایداری حرارتی نمونه بعد از دمای 655°C صورت گرفته است. با توجه به شکل 6 مشاهده می‌شود که گرافن اکسید، پایداری حرارتی پایین‌تری دارد و با اصلاح توسط مرکاپتواتانول و فرارگیری پلی‌آنیلین در سطح گرافن اصلاح‌شده، پایداری حرارتی گرافن اکسید کاهیده شده افزایش یافته‌است. پایداری نانوکامپوزیت می‌تواند به دلیل حضور زنجیرهای پلیمری باشد.

تصاویر TEM تجزیه و تحلیل بیشتری برای نشان دادن برهم‌کنش بین گرافن و پلی‌آنیلین را نشان می‌دهد. همانطور که در تصاویر TEM نانوکامپوزیت rMGO-PANI در شکل 7 مشاهده می‌شود، ساختار این ترکیب بصورت ورقه‌ای و پولکی می‌باشد که قسمت‌های تیره پلی‌آنیلین است که بصورت پراکنده بر روی ورقه‌های گرافن اصلاح شده قرار گرفته‌اند. دلیل تشکیل نانوساختارهای پلی-آنیلین به دلیل حضور ورقه‌های گرافن اصلاح شده و برهم‌کنش بین آنها می‌باشد.

رسانایی الکترونیکی GO، PANI و rMGO-PANI با استفاده از سیستم اندازه‌گیری چهار نقطه‌ای بررسی و رسانایی‌های متوسطی بدست

- 7) C. Gómez-Navarro, R.T. Weitz, A.M. Bittner, M. Scolari, A. Mews, M. Burghard, K. Kern, *Nano Lett.* 7 (2007) 3499.
- 8) Y. Meng, K. Wang, Y. Zhang, Z. Wei, *Adv. Mater.* 25 (2013) 6985.
- 9) S. Ameen, H.-K. Seo, M.S. Akhtar, H.S. Shin, *Chem. Engin. J.* 210 (2012) 220.
- 10) C. Bora, R. Pegu, B.J. Saikia, S.K. Dolui, *Polym. International* 63 (2014) 2061-2067.
- 11) K. Zhang, L.L. Zhang, X. Zhao, J. Wu, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1392.
- 12) X. Liu, P. Shang, Y. Zhang, X. Wang, Z. Fan, B. Wang, Y. Zheng, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 15273.
- 13) B. Ou, R. Huang, W. Wang, H. Zhou, C. He, *RSC Adv.* 4 (2014) 43212.
- 14) N.A. Kumar, H.-J. Choi, Y.R. Shin, D.W. Chang, L. Dai, J.-B. Baek, *ACS Nano* 6 (2012) 1715.
- 15) L. Jianhua, A. Junwei, Z. Yecheng, M. Yuxiao, L. Mengliu, Y. Mei, L. Songmei, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 4 (2012) 2870.
- 16) J. An, J. Liu, Y. Zhou, H. Zhao, Y. Ma, M. Li, M. Yu, S. Li, *J. Phys. Chem. C* 16 (2012) 19699.
- 17) J. Zhu, M. Chen, H. Qu, X. Zhang, H. Wei, Z. Luo, H.A. Colorado, S. Wei, Z. Guo, *Polymer* 53 (2012) 5953.
- 18) D.C. Marcano, D.V. Kosynkin, J.M. Berlin, A. Sinitskii, Z. Sun, A. Slesarev, L.B. Alemany, W. Lu, J.M. Tour, *ACS Nano* 4 (2010) 4806.
- 19) M.M. Ayad, N. Prastomo, A. Matsuda, J. Stejskal, *Synthetic Metals* 160 (2010) 42.
- 20) B. Massoumi, S. Fathalipour, A. Massoudi, M. Hassanzadeh, A.A. Entezami, *J. Appl. Polym. Sci.* 130 (2013) 2780.
- 21) U. Male, P. Srinivasan, B.S. Singu, *International Nano Lett.* 5 (2015) 231.
- 22) S. Bouazza, V. Alonzo, D. Hauchard, *Synthetic Metals* 159 (2009) 1612.
- 23) B. Zhang, Y. He, B. Liu, D. Tang, *Microchim. Acta* 182 (2015) 625.
- و PANI می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود با تشکیل زنجیرهای پلیمری در حضور گرافن اصلاح شده الکتروفعالی آن تغییر پیدا کرده است. همانطور که در ولتاموگرام نانوکامپوزیت مشاهده می‌شود علاوه بر پیک اکسایش اصلی پلی-آنیلین در 0/3 ولت با شدت جریان 11/5 میکرو آمپر، پیک اکسایش دیگری در حدود 0/8 ولت با شدت جریان 1/6 میکرو آمپر مربوط به اکسایش امرالدین به پرینگر آنیلین مشاهده می‌گردد [22]. ولتاموگرام چرخه‌ای نانوکامپوزیت rMGO-PANI در سرعت‌های روبش مختلف ($10-200 \text{ mV s}^{-1}$) در شکل 8 آورده شده است. همانگونه که در شکل مشخص است، با تغییر سرعت روبش پتانسیل‌های پیک کاتدی به سمت منفی و پیک آنودی به سمت مثبت به طور ملایم جابه‌جا می‌شود و منحنی شدت جریان نسبت به سرعت به صورت خطی است. خطی بودن منحنی نشان‌دهنده‌ی این است که فرآیند تحت کنترل سطح است [23].
- نتیجه گیری**
- در این پژوهش، نانوکامپوزیت گرافن اصلاح شده کووالانسی پلی-آنیلین برپایه 2-مرکاپتواتانول به روش پلیمر شدن در سطح مشترک سنتز گردید. نانوکامپوزیت بدست آمده قابلیت پخش خوبی در آب داشته و به دلیل حضور زنجیرهای پلی-آنیلین پایداری حرارتی بهبود یافته‌ای را نسبت به گرافن اکسید نشان داد. تشکیل گرافن اکسید و اتصال کووالانسی آن به 2-مرکاپتواتانول توسط طیف‌سنجی زیرقرمز تایید گردید. الگوی XRD بهبود بلورینگی نانوکامپوزیت PANI-rMGO را نسبت به پلی-آنیلین نشان داد. ولتاگرام چرخه‌ای (CV) افزایش جریان نانوکامپوزیت PANI-rMGO را نسبت به پلی-آنیلین و گرافن اکسید نشان داد.
- منابع و مراجع**
- 1) X. Wang, X. Zhang, *Electrochimica Acta* 112 (2013) 774.
 - 2) S. Fathalipour, E. Abdi, *Synthetic Metals* 221 (2016) 159-168.
 - 3) S. Fathalipour, S. Pourbeyram, A. Sharafian, A. Tanomand, P. Azam, *Mater. Sci. Engin.: C* 75 (2017) 742.
 - 4) S. Fathalipour, M. Mardi, *Mater. Sci. Engin.: C* 79 (2017) 55.
 - 5) P.T. Yin, S. Shah, M. Chhowalla, K.-B. Lee, *Chem. Rev.* 115 (2015) 2483.
 - 6) G. Ćirić-Marjanović, *Synthetic Metals* 177 (2013) 1.