



تهیه فیلم الکتروکرومیک خودپایدار با استفاده از پلی پیرول دپ شده با SDS

مریم بیات^۱، حسین ایزدان^{۱*}، کارلوس آلمان^۲، فرانسسک استرانی^۲، داریوش سمنانی^۱، محمد دیناری^۳

^۱دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران

^۲دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه پلی تکنیک کاتالونیا- بارسلونا، اسپانیا

^۳دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران

*izadan@cc.iut.ac.ir

چکیده

در این پژوهش فیلم الکتروکرومیک خودپایدار پلیمری با الکتروپلیمر شدن پلی پیرول (PPy) و سطح فعال آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) به عنوان دوپانت، بر روی فیلم رسانای PET/ITO به روش کروماتوگرافی سنتز شد. مورفولوژی فیلم PPy/SDS با استفاده از آنالیزهای SEM-EDX، AFM و XRD و ضخامت سنج لیزری بررسی شد. تشکیل مورفولوژی کروی برای پلی پیرول، حضور سولفور در ساختار پلیمر، افزایش قطر کره‌ها در حضور SDS، نظم خوب زنجیرهای پلی پیرول و ضخامت فیلم پلیمری با میزان $4 \mu m$ تایید شد. همچنین رفتار اسپکتروالکتروشیمیایی فیلم PPy/SDS تحت اعمال ولتاژ در محدوده $+1$ و -1 ولت در حضور لیتیم پرکلرات به عنوان الکترولیت با استفاده از دستگاه اسپکتروالکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت. بررسی‌های طیف جذبی فیلم در حالت خنثی تشکیل زنجیرهای پلارون و بای پلارون را به خوبی تایید کرد. همچنین باند انرژی با حضور SDS به عنوان دوپانت به میزان $1/41$ الکترون ولت کاهش یافت در نتیجه رنگ فیلم در اثر اکسایش و کاهش به سرعت از فیروزه‌ای به زرد تغییر کرد. مختصات رنگی فیلم الکتروکرومیک در فضا رنگ CIELAB، در حالت خنثی، اکسایش و کاهش یافته محاسبه شد و میزان اختلاف رنگ CIELAB بین دو حالت اکسایش و کاهش برابر $36/14$ بدست آمد.

کلید واژگان: پلی پیرول، خودپایدار، الکتروکرومیک، دوپانت، اسپکتروالکتروشیمیایی

۱- مقدمه

موادی که در اثر اعمال پتانسیل خارجی قابلیت تغییر رنگ بازگشت پذیر دارند، مواد الکتروکروم نامیده می‌شوند [۱]. در میان مواد الکتروکروم، پلیمرهای رسانا به دلایلی همچون انعطاف پذیری، پایداری بیشتر، سهولت تولید بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [۲، ۳]. از میان پلیمرهای رسانای ذکر شده، پلی پیرول و مشتقات آن جزو معروف ترین پلیمرهای الکتروفعال هستند. پتانسیل اکسایش برای پیرول از دیگر مونومرهای حلقوی دیگر و حتی از پتانسیل اکسایش آب نیز کمتر است. به همین دلیل در طیف وسیعی از حلال‌های آلی و آبی هم به طریق شیمیایی و هم الکتروشیمیایی سنتز می‌شود [۴]. نوع دوپانت مورد استفاده در ویژگی‌های پلیمرهای رسانا تاثیرگذار است. رنگ‌های ایجاد شده طی اعمال ولتاژ در پلیمرهای رسانا شدیداً به باند انرژی پلیمر و نوع آنیون دوپانت استفاده شده وابسته است [۵]. دوپانت‌های مورد استفاده لزوماً آنیون‌های کوچک نیستند، بلکه می‌توانند مولکول‌هایی با ابعاد بزرگ و دارای بار منفی باشند که با ماتریس پلیمر ترکیب شده و به عنوان دوپانت در زنجیر پلیمر قرار می‌گیرند. تحقیقات بر روی نوع آنیون دوپانت در پلی پیرول نشان داده است که پلی آنیون‌ها به دلیل ابعادشان و یا گیر کردن در زنجیر پلیمر، در ماتریس پلی پیرول حبس می‌شوند که این اتفاق خود موجب پایداری و خواص مکانیکی خوبی در پلی پیرول می‌شود [۲، ۶، ۷]. تا کنون مطالعات زیادی بر روی تاثیر سطح فعال بر باند انرژی، پایداری الکتروشیمیایی و اسپکتروالکتروشیمیایی پلی پیرول صورت نگرفته است لذا هدف در این پژوهش تولید فیلم الکتروکرومیک پایدار و کاهش باند انرژی پلیمر بود لذا با استفاده از سطح فعال سدیم دودسیل سولفات به عنوان دوپانت در سنتز الکتروشیمیایی پلی پیرول و یافتن بهینه شرایط سنتز، فیلم الکتروکرومیک پلیمری تولید شد و رفتار الکتروشیمیایی و الکتروکرومیک آن با استفاده از دستگاه اسپکتروالکتروشیمیایی مورد بررسی قرار گرفت.



۲- بخش تجربی

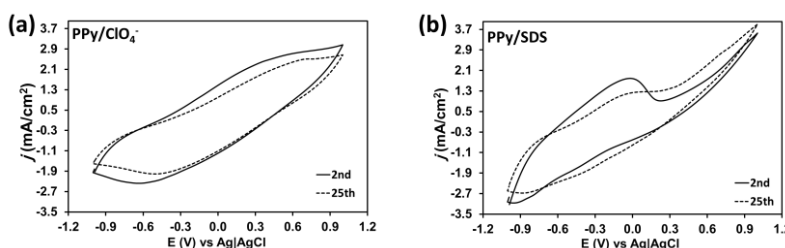
به منظور تولید فیلم الکتروکرومیک پلی پیرول، ابتدا مونومر پیرول خالص سازی شد. سپس محلول آبی به نسبت ۱:۱ مونومر پیرول و SDS تهیه شد و به مدت ۱۰ دقیقه تحت گاز نیتروژن قرار گرفت. به منظور سنتز الکتروشیمیایی از دستگاه اتولب مدل PGSTAT302N استفاده شد. از PET/ITO به عنوان الکترود کار، استیل ضد زنگ به عنوان الکترود کمکی و از Ag/AgCl به عنوان الکترود مرجع استفاده شد. سنتز به روش کروئوپتانسیومتری طی زمان ۲۰۰ s و جریان ۱/۵ mA/cm² انجام شد. به منظور مقایسه فیلم پلی پیرول در عدم حضور سطح فعال SDS، سنتز در محلول آبی لیتیم پرکلرات با شرایط یکسان انجام شد (PPy/ClO₄⁻). سپس بررسی های مورفولوژی بر روی فیلم سنتز شده و نیز آنالیزهای الکتروشیمیایی و اسپکتروالکتروشیمیایی درون محلول آبی mL ۱۰۰ لیتیم پرکلرات به عنوان الکترولیت صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

بررسی فیلم ها با استفاده از آنالیز ولتامتری چرخه ای (CV) در بازه ۱ و -۱ ولت، طی ۲۵ چرخه متوالی با توجه به جدول ۱ و شکل ۱، نشان داد که استفاده از دوپانت SDS نسبت به آنیون ساده ClO₄⁻ به دلیل افزایش درجه دوپ شدن (dL)^۱ پلیمر و مشاهده اثر خودپایداری در پلیمر تولید شده گزینه مناسب تری است. در اغلب پلیمرهای رسانا در طی چرخه های متوالی شاخص از دست رفتن الکترون (LEA)^۲ افزایش می یابد این در حالی است که مطابق جدول ۱ مشاهده می گردد که حضور SDS به عنوان دوپانت در پلی پیرول نه تنها این شاخص زیاد نشده و فیلم پس از ۲۵ چرخه همچنان پایداری خود را حفظ کرده است بلکه اثر خودپایداری در فیلم مشاهده شد.

جدول ۱. پارامترهای LEA و dL برای فیلم پلی پیرول سنتز شده با دو نوع دوپانت

System	LEA ₂₅	dL ₂₅
PPy/SDS	-۴/۱	۱/۳۹
PPy/ClO ₄ ⁻	۱۶/۲۷	۱/۰۴



شکل ۱. نمودار ولتامتری چرخه ایی فیلم پلی پیرول در محلول الکترولیت در بازه ۱ و -۱ ولت (a) PPy/ClO₄⁻ و (b) PPy/SDS

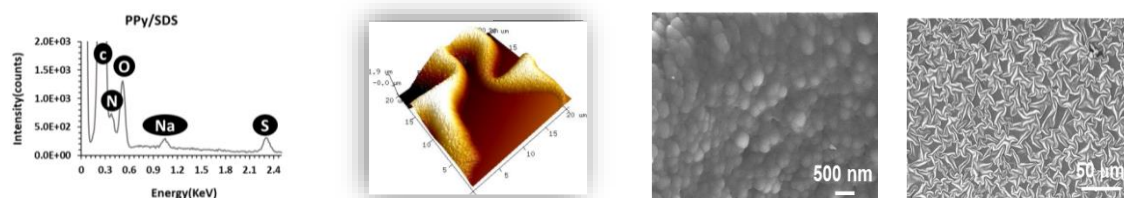
تصاویر تهیه شده از SEM، AFM و نمودار EDX فیلم PPy/SDS، در شکل ۲ نشان داده شده است. همان طور که در بزرگنمایی پایین مشخص است، پلیمر شدن پیرول در حضور سطح فعال SDS، موجب شکل گیری لایه های متعدد نسبتا برجسته و توزیع خوب و یکنواخت لایه ها بر روی سطح می شود که این نتایج در تصاویر AFM فیلم نیز به خوبی مشخص است. در تصاویر SEM با بزرگنمایی بالا تشکیل PPy با مورفولوژی از نوع کروی و گره ای تایید شد که این ساختار اغلب برای پلیمرهای رسانا گزارش شده است. ذرات کروی تشکیل شده برای پلی پیرول دارای قطری به اندازه ۳۵۰ تا ۴۵۰ نانومتر است که این نوع ساختار تاثیر مؤثری را بر پیر کردن

¹ Doping Level

² Lost Electron Activity



فضای سطح ITO و یکنواختی فیلم تشکیل شده می‌گذارد. آنالیز عنصری نیز به خوبی حضور سولفور در ساختار را تایید می‌کند. این نتایج با آنالیز XRD نیز به خوبی تایید شد (طیف نشان داده نشده است).



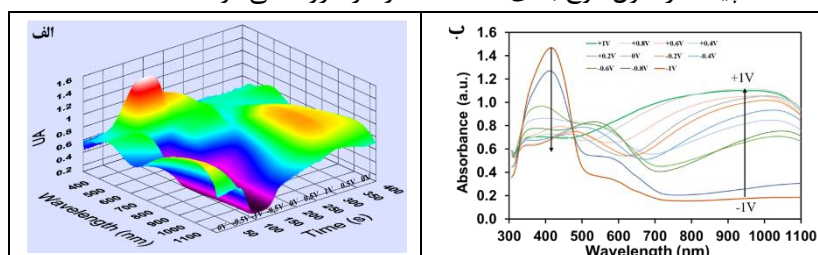
شکل ۲. تصاویر SEM و AFM و طیف EDX فیلم PPY/SDS

ضخامت فیلم سنتز شده با استفاده از ضخامت‌سنج لیزری برابر $4 \mu m$ بدست آمد که مقدار مناسبی است زیرا تغییر رنگ فیلم در این ضخامت به خوبی قابل مشاهده بود. یکی از ویژگی‌های مناسب فیلم تولید شده علاوه بر اثر خودپایداری، کاهش باند انرژی پلی‌پیرول به میزان $1/41$ الکترون ولت بود که از دوپ شدن کامل پلی‌پیرول حکایت داشت. همچنین با توجه به جدول ۱ مشاهده می‌شود که طیف جذبی فیلم دارای دو طول موج ماکزیمم است که این امر به خوبی تشکیل زنجیرهای پلارون و بای‌پلارون را در پلی‌پیرول تایید می‌کند.

جدول ۲. ضخامت (L)، زبری سطحی (R_q) و ویژگی‌های نوری فیلم‌های PPY/SDS.

System	L (μm)	R_q (nm)	λ_{max} (nm)	ϵ_g (eV)
PPy/SDS	۴	۲۱۵	۹۹۹ و ۴۶۲	۱/۴۱

مطالعه رفتار اسپکتروالکتروشیمیایی فیلم PPY/SDS با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ای مطابق با شکل ۳ نشان داد که فیلم تولید شده در طی تغییرات ولتاژ بین $+1$ و -1 ولت به خوبی اکسایش و کاهش یافته و طیف جذبی فیلم به در طول موج $300 - 1100 nm$ تغییرات زیادی را تجربه می‌کند. همانطور که در شکل ۳.ب مشخص است با تغییر ولتاژ از -1 به سمت $+1$ از شدت پیک در ناحیه $400 - 500 nm$ کاسته و به شدت پیک در طول موج بالای $700 nm$ ناومتر افزوده می‌شود.






شکل ۳. رفتار اسپکتروالکتروشیمیایی فیلم PPY/SDS سنتز شده بر روی PET/ITO در محلول $100 mM$ لیتیم‌پرکلرات در پتانسیل‌های متوالی بین -1 تا $+1$ ولت، الف) تغییرات جذب نسبت به طول موج و زمان (پتانسیل) و ب) تغییرات جذب نسبت به طول موج در پتانسیل‌های مختلف

تصاویر تهیه شده از فیلم الکتروکرومیک با استفاده از دوربین دیجیتالی به همراه مختصات رنگی فیلم در حالت‌های مختلف خنثی، اکسایش و کاهش یافته در فضا رنگ CIELAB محاسبه شد که نتایج آن در شکل ۴ قابل مشاهده است. همچنین اختلاف رنگ بین



دو حالت رنگی (اکسایش و کاهش) در فیلم به مقدار ۳۶/۱۴ محاسبه شد که این مقدار همان طور که از تصاویر شکل ۴ نیز مشخص است، از تغییرات رنگی بسیار خوب در فیلم حکایت داشت.

	-1.0 V	Synthesis	+1.0 V
PPy/SDS			
L*	۸۵/۰۹	۸۰/۱۳	۷۶/۷۹
a*	-۴/۹۷	۲/۵۵	-۱/۲۸
b*	۳۰/۴۴	۵/۷۰	-۴/۵۴

شکل ۴. تصاویر تهیه شده از فیلم الکتروکرومیک با استفاده از دوربین به همراه مختصات رنگی در فضا رنگ CIELAB در حین اعمال ولتاژ

۴- نتیجه گیری

تولید فیلم الکتروکرومیک خودپایدار با استفاده از دوپانت SDS در سنتز الکتروشیمیایی پلی پیرول بر روی سطح رسانای PET/ITO انجام شد. نتایج بررسی های اسپکتروالکتروشیمیایی بر روی فیلم PPy/SDS از نظم خوب زنجیرهای پی پیرول حکایت داشت. همچنین کاهش بسیار خوبی در باند انرژی فیلم تولید شده مشاهده شد که در نتیجه آن رنگ فیلم الکتروکرومیک به سرعت در اثر اعمال ولتاژ از فیروزه ای به زرد تغییر کرد. اختلاف رنگ محاسبه شده بین دو حالت اکسایش و کاهش یافته از تغییرات رنگی خوب فیلم حکایت دارد.

مراجع

- [۱] Bamfield, P., *Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry*, 2nd ed., Royal Society of Chemistry, (2010).
- [۲] Beaujuge, P. M. and Reynolds, J. R. (2010). Color Control in Π -Conjugated Organic Polymers for Use in Electrochromic Devices. *Chemical reviews*, 110, 268-320.
- [۳] Mishra, A. K. (2018). Conducting Polymers: Concepts and Applications. *Journal of Atomic, Molecular, Condensate & Nano Physics*, 5, 159-193.
- [۴] Diaz, A., Bargon, J., and Skotheim, T. (1986). *Handbook of Conducting Polymers*. TA Skotheim Ed, 1, 82-100.
- [۵] Kalhor, H., Ameli, A., and Alizadeh, N. (2013). Electrochemically Controlled Solid-Phase Micro-Extraction of Proline Using a Nanostructured Film of Polypyrrole, and Its Determination by Ion Mobility Spectrometry. *Microchimica Acta*, 180, 783-789.
- [۶] Gao, Z., Bobacka, J., Lewenstam, A., and Ivaska, A. (1994). Electrochemical Behaviour of Polypyrrole Film Polymerized in Indigo Carmine Solution. *Electrochimica acta*, 39, 755-762.
- [۷] De Paoli, M. A., Casalbore-Miceli, G., Girotto, E. M., and Gazotti, W. A. (1999). All Polymeric Solid State Electrochromic Devices. *Electrochimica acta*, 44, 2983-2991.