# تهیه فیلم الکتروکرومیک خودپایدار با استفاده از پلی‌پیرول دوپ شده با SDS

# مریم بیات1و2، حسین ایزدان1\*، کارلوس آلمان2، فرانسسک استرانی2، داریوش سمنانی1، محمد دیناری3

# 1دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران

# 2دانشکده مهندسی شیمی، دانشگاه پلی‌تکنیک کاتالونیا- بارسلونا، اسپانیا

# 3دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان، ایران

٭ [izadan@cc.iut.ac.ir](mailto:izadan@cc.iut.ac.ir)

**چکیده**

در این پژوهش فیلم الکتروکرومیک خودپایدار پلیمری با الکتروپلیمرشدن پلی‌پیرول (PPy) و سطح فعال آنیونی سدیم دودسیل سولفات (SDS) به عنوان دوپانت، بر روی فیلم رسانای PET/ITO به روش کرونوپتانسیومتری سنتز شد. مورفولوژی فیلم‌ PPy/SDS با استفاده از آنالیزهای SEM-EDX، AFM و XRD و ضخامت‌سنج‌لیزری بررسی شد. تشکیل مورفولوژی کروی برای پلی‌پیرول, حضور سولفور در ساختار پلیمر، افزایش قطر کره‌ها در حضور SDS، نظم خوب زنجیرهای پلی‌پیرول و ضخامت فیلم پلیمری با میزان 4 تایید شد. همچنین رفتار اسپکتروالکتروشیمیایی فیلم‌ PPy/SDS تحت اعمال ولتاژ در محدوده 1+ و 1- ولت در حضور لیتیم‌پرکلرات 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 41/1 الکترون ولت کاهش یافت در نتیجه رنگ فیلم در اثر اکسایش و کاهش به سرعت از فیروزه‌ایی 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 14/36 بدست آمد.

**کلید واژگان**: پلی‌پیرول، خودپایدار، الکتروکرومیک، دوپانت، اسپکتروالکتروشیمیایی

**1- مقدمه**

موادی که در اثر اعمال پتانسیل خارجی قابلیت تغییر رنگ بازگشت‌پذیر دارند، مواد الکتروکروم نامیده می‌شوند[1]. در میان مواد الکتروکروم، پلیمرهای رسانا به دلایلی همچون انعطاف‌پذیری، پایداری بیشتر، سهولت تولید بیشتر مورد توجه قرار گرفته است [2,  3]. از میان پلیمرهای رسانای ذکر شده، پلی‌پیرول و مشتقات آن جزو معروف‌ترین 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[4]. نوع دوپانت مورد استفاده در ویژگی‌های پلیمرهای رسانا تاثیرگذار است. رنگ‌های ایجاد شده طی اعمال ولتاژ در پلیمرهای رسانا شدیدا به باند انرژی پلیمر و نوع آنیون دوپانت استفاده شده وابسته است[5]. دوپانت‌های مورد استفاده لزوما 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 پلی‌پیرول نشان داده است که پلی‌آنیون‌ها به دلیل ابعادشان و یا گیر کردن در زنجیر پلیمر، در ماتریس پلی‌پیرول حبس می‌شوند که این اتفاق خود موجب پایداری و خواص مکانیکی خوبی در پلی‌پیرول می‌شود [2, 6, 7]. تا کنون مطالعات زیادی بر روی تاثیر سطح فعال بر باند انرژی، پایداری الکتروشیمیایی و اسپکتروالکتروشیمیایی پلی‌پیرول 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 دو دسیل سولفات به عنوان دوپانت در سنتز الکتروشیمیایی پلی‌پیرول 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.

**2- بخش تجربی**

به منظور تولید فیلم الکتروکرومیک پلی‌پیرول، ابتدا مونومر پیرول خالص‌سازی شد. سپس محلول آبی به نسبت 1:1 مونومر پیرول و SDS تهیه شد و به مدت 10 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 کرونوپتانسیومتری طی زمان s200 و جریان mA/cm2 5/1 انجام شد. به منظور مقایسه فیلم پلی‌پیرول در عدم حضور سطح فعال SDS، سنتز در محلول آبی لیتیم‌پرکلرات با شرایط یکسان انجام شد(PPy/ClO4-). سپس بررسی‌های مورفولوژی بر روی فیلم سنتز شده و نیز آنالیزهای الکتروشیمیایی و اسپکتروالکتروشیمیایی درون محلول آبی mL 100 لیتیم پرکلرات به عنوان الکترولیت صورت گرفت.

**3- نتايج و بحث**

بررسی فیلم‌ها با استفاده از آنالیز ولتامتری چرخه‌ایی(CV) در بازه 1 و 1- ولت، طی 25 چرخه متوالی با توجه به جدول 1 و شکل1، نشان داد که استفاده از دوپانت SDS نسبت به آنیون ساده ClO4- به دلیل افزایش درجه دوپ شدن(dL)[[1]](#footnote-1) پلیمر و مشاهده اثر خودپایداری در پلیمر تولید شده گزینه مناسب‌تری است. در اغلب پلیمرهای رسانا در طی چرخه‌های متوالی شاخص از دست رفتن الکترون(LEA)[[2]](#footnote-2) افزایش می‌یابد این در حالی است که مطابق جدول1 مشاهده می‌گردد که حضور SDS به عنوان دوپانت در پلی‌پیرول نه تنها این شاخص زیاد نشده و فیلم پس از 25 چرخه همچنان پایداری خود را حفظ کرده است بلکه اثر خودپایداری در فیلم مشاهده شد.

جدول 1. پارامترهای LEA و dL برای فیلم پلی‌پیرول سنتز شده با دو نوع دوپانت

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| dL25 | LEA25 | System |
| 39/1 | 1/4- | PPy/SDS |
| 04/1 | 27/16 | PPy/ClO4- |

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

شکل 1. نمودار ولتامتری چرخه‌ایی فیلم پلی‌پیرول در محلول الکترولیت در بازه 1 و 1- ولت a) PPy/ClO4- و b)PPy/SDS

تصاویر تهیه شده از SEM، AFM و نمودار EDX فیلم‌ PPy/SDS، در شکل2نشان داده شده است. همان‌طور که در بزرگنمایی پایین مشخص است، پلیمر‌شدن پیرول در حضور سطح فعال SDS، موجب شکل‌گیری لایه‌های متعدد نسبتا برجسته و توزیع خوب و یکنواخت لایه‌ها بر روی سطح می‌شود 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 گره‌ای تایید شد که این ساختار اغلب برای پلیمرهای رسانا گزارش شده است. ذرات کروی تشکیل شده برای پلی‌پیرول دارای قطری به اندازه 350 تا 450 نانومتر است که این نوع ساختار تاثیر مؤثری را بر پر کردن 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 2. تصاویر SEM و AFM و طیف EDX فیلم PPy/SDS

ضخامت فیلم سنتز شده با استفاده از ضخامت‌سنج لیزری برابر 4 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 41/1 الکترون ولت بود که از دوپ شدن کامل پلی‌پیرول حکایت داشت. همچنین با توجه به جدول 1 مشاهده می‌شود که طیف جذبی فیلم دارای دو طول موج ماکزیمم است که این امر به خوبی تشکیلی زنجیرهای پلارون و بای‌پلارون را در پلی‌پیرول تایید می‌کند.

جدول 2. ضخامت(L)، زبری سطحی (Rq) و ویژگی‌های نوری فیلم‌های PPy/SDS،

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| εg (eV) | λmax (nm) | Rq (nm) | L (μm) | System |
| 41/1 | 462 و 999 | 215 | 4 | PPy/SDS |

مطالعه رفتار اسپکتروالکتروشیمیایی فیلم PPy/SDS با استفاده از روش ولتامتری چرخه‌ایی مطابق با شکل3 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 nm1100 - 300 تغییرات زیادی را تجربه می‌کند. همانطور که در شکل3.ب مشخص است با تغییر ولتاژ از 1- به سمت 1+ از شدت پیک در ناحیه nm400-500کاسته و به شدت پیک در طول موج بالای nm700 نانومتر افزوده می‌شود.

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

شکل 3. رفتار اسپکتروالکتروشیمیایی فیلم PPy/SDS سنتز شده بر روی PET/ITO در محلول mM 100 لیتیم‌پرکلرات در پتانسیل‌های متوالی بین 1- تا 1+ ولت، الف) تغیییرات 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 فضارنگ CIELAB محاسبه شد که نتایج آن در شکل4 قابل مشاهده است. همچنین اختلاف رنگ بین دو حالت رنگی(اکسایش و کاهش) در فیلم به مقدار 14/36 محاسبه شد که این مقدار همان‌طور که از تصاویر شکل4 نیز مشخص است، از تغییرات رنگی بسیار خوب در فیلم حکایت داشت.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
|  | | | |
| 79/76 | 13/80 | 09/85 | **L\*** |
| 28/1- | 55/2 | 97/4- | **a\*** |
| 54/4- | 70/5 | 44/30 | **b\*** |

شکل 4. تصاویر تهیه شده از فیلم الکتروکرومیک با استفاده از دوربین به همراه مختصات رنگی در فضارنگ CIELAB در حین اعمال ولتاژ

**4- نتيجه‌گيری**

تولید فیلم الکتروکرومیک خودپایدار با استفاده از دوپانت SDS در سنتز الکتروشیمیایی پلی‌پیرول بر روی سطح رسانای PET/ITO انجام شد. نتایج بررسی‌های اسپکتروالکتروشیمیایی بر روی فیلم PPy/SDS از نظم خوب زنجیرهای پی‌پیرول 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 فیروزه‌ایی به زرد تغییر کرد. اختلاف رنگ محاسبه شده بین دو حالت اکسایش و کاهش یافته از تغییرات رنگی خوب فیلم حکایت دارد.

**مراجع**

[1] Bamfield, P., Chromic Phenomena: Technological Applications of Colour Chemistry, 2rd ed., Royal Society of Chemistry, (2010).

[2] 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.

[3] Mishra, A. K. (2018). Conducting Polymers: Concepts and Applications. Journal of Atomic, Molecular, Condensate & Nano Physics, 5, 159-193.

[4] Diaz, A., Bargon, J., and Skotheim, T. (1986). Handbook of Conducting Polymers. TA Skotheim Ed, 1, 82-100.

[5] 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.

[6] 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.

[7] 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.

1. Doping Level [↑](#footnote-ref-1)
2. Lost Electron Activity [↑](#footnote-ref-2)