

سنتز نانوکامپوزیت گرافن-پلیمر رسانای پلی کتکول با روش الکتروپلیمریزاسیون برای استفاده در

حسگرهای الکتروشیمیایی

مهداد انکاری^۱، شکوه عنایت الهی^۲

۱ کارشناس ارشد، گروه شیمی، موسسه آموزش عالی مهرآیین، بندرانزلی، گیلان، ایران

۲ کارشناس ارشد، گروه شیمی، واحد دزفول، دانشگاه آزاد اسلامی، دزفول، خوزستان، ایران

تاریخ دریافت:

۹۸/۰۸/۱۷

تاریخ پذیرش:

۹۹/۰۱/۰۴

یکی از موادی که در ساخت حسگرها مورد استفاده قرار می‌گیرند، نانو کامپوزیت‌ها هستند. اجزاء نانو کامپوزیت بر اثر برهمکنش سطحی بین ماده پایه و مواد پرکننده، از خواص بهتری نسبت به سایر مواد برخوردار می‌باشند. هدف از انجام این پژوهش، سنتز نانوکامپوزیتی شامل گرافن و پلی کتکول به عنوان یک پلیمر رسانا برای استفاده در حسگرهای الکتروشیمیایی است. از روش الکتروپلیمریزاسیون برای سنتز نانو کامپوزیت مورد پژوهش، استفاده شد که گرافن به عنوان فاز زمینه و پلی کتکول به عنوان فاز تقویت کننده انتخاب گردید. تصاویر SEM از نانو کامپوزیت سنتز شده نشان داد که این ترکیب، دارای مورفولوژی بسیار متخلخل متشکل از ساختاری ورقه‌ای مانند است. از سدیم نیتريت برای انجام عمل اکسایش بر روی سطح الکتروود اصلاح شده استفاده گردید. نتایج نشان داد که حسگر الکتروشیمیایی ساخته شده در محدوده وسیعی از غلظت ماده نیتريت دارای پاسخی خطی بوده و می‌تواند برای اندازه‌گیری کمی این گونه استفاده شود. با استفاده از شیب منحنی کالیبراسیون برای گونه مورد بررسی، حد تشخیص این حسگر الکتروشیمیایی برای نیتريت برابر با $0.741 \mu\text{M}$ محاسبه شد. نتایج نشان داد که نانوحسگر سنتز شده به دلیل داشتن حساسیت بالا، پاسخ خطی مطلوب، پایداری قابل قبول و متاثر نبودن از سوی مزاحمت‌ها، می‌تواند به عنوان عنصر حسگر مورد استفاده قرار گیرد. همچنین به کارگیری نانوصفحات گرافن که از خصوصیات موثری جهت کاهش مقاومت در برابر انتقال الکترون و افزایش رسانایی در سطح الکتروود برخوردار است، توانست باعث فراهم شدن یک سطح بسیار مناسب با مساحت سطح ویژه‌ی بالا برای استفاده در نانو کامپوزیت شود.

نانوکامپوزیت، گرافن، پلی کتکول، الکتروپلیمریزاسیون، حسگر الکتروشیمیایی

واژگان کلیدی

Synthesis of Graphene- Poly Catechol Conductive Polymer Nanocomposite Production by Electropolymerization for Use in Electrochemical Sensors

M. Enkari^{1*}, Sh. Enayattollahy²

1. M.Sc., Department of Chemistry, MehrAeen Higher Education Institute, Bandar Anzali, Guilan, Iran

2. M.Sc., Department of Chemistry, Dezfoul Branch, Islamic Azad University, Dezfoul, Khozestan, Iran

Abstract

One of the materials used in the manufacture of sensors is nanocomposites. Nanocomposite components have better properties than other materials due to the surface interaction between the base material and the filler. The aim of this study was to synthesize nanocomposites including graphene and polytechnic as a conductive polymer for use in electrochemical sensors. Electropolymerization method was used to synthesize nanocomposite. Graphene was chosen as the phase and poly catechol phase as a reinforcing phase and this polymer material was distributed on a wide range of graphene. SEM images of synthesized nanocomposites showed that this composition has a very porous morphology consisting of a sheet-like structure. Sodium nitrite and barium sulfate were used for oxidation on the modified electrode surface. The results showed that the electrochemical sensor made in a wide range of concentrations of nitrite has a linear response and can be used for quantitative measurement of these two species. Using calibration curve slope for the two studied species, the detection limit of this electrochemical sensor for nitrite was calculated to be 0.741 μM for nitrite. The results showed that synthesized nano sensor could be used as an anesthetic due to high sensitivity, optimal linear response, acceptable stability and not interference with interference. The use of graphene nanoscopes, which has the most effective properties to reduce electron transfer resistance and increase conductivity at the electrode surface, has been able to provide a very suitable surface with a high surface area for use in nanosized composites.

Keywords

Nanocomposite, Graphene, Poly Catechol, Electropolymerization, Electrochemical sensor

۱- مقدمه

حسگرهای الکتروشیمیایی به واسطه داشتن مزایای بی شماری از جمله سادگی، کم هزینه بودن، گزینش پذیری زیاد و حساسیت بالا، در صنایع گوناگون و توسط محققان مختلفی مورد استفاده قرار می گیرند. ایجاد مواد الکتروودی جدید با هدایت، پایداری و مساحت سطح زیاد و مؤثر، در افزایش کارایی حسگرهای الکتروشیمیایی از اهمیت به سزایی برخوردار است [۱]. یکی از نکاتی که در ساختار حسگرهای الکتروشیمیایی مورد توجه قرار می گیرد، حضور یک عامل حس کننده منحصر به فرد برای گونه هدف می باشد که باعث گزینش پذیر بودن حسگر می گردد. یکی از روش های اصلاح سطح حسگرهای الکتروشیمیایی برای رسیدن به این نوع ساختار، تشکیل لایه (های) پلیمری از اصلاحگر بر سطح الکتروود می باشد. پلیمرهای رسانای مورد استفاده در این نوع حسگرها باید دارای گروه هایی باشند که بعد از پلیمریزاسیون بتوانند، اکسایش یا کاهش یابند [۲]. همانند سایر زمینه های علوم و فناوری که نانومواد در آن ها کاربردهای زیادی دارند، الکتروشیمی نیز از مزایای این مواد بهره گرفته است. دلیل استفاده گسترده از نانومواد در الکتروشیمی، خواص منحصر به فرد آن ها، مانند ویژگی های اپتیکی، مغناطیسی، الکترونیکی و شیمیایی است. انواع زیادی از نانومواد مانند نانوذرات فلزی و اکسید فلزی، صفحات گرافن، نانولوله های کربنی، مواد مزومخلخل و همچنین کامپوزیت هایی از مخلوط نانومواد در الکتروشیمی مورد استفاده قرار می گیرند. اکثر این مواد معمولاً به دلیل افزایش سطح تماس الکتروود، باعث افزایش جریان اکسایش/کاهش گونه می شوند [۳]. استفاده از گرافن در ساخت نانوکامپوزیت ها روشی است که توجه بسیاری از محققان را به خود جلب کرده است. گرافن دارای خواص فیزیکی مطلوبی مانند رسانش الکتریکی، رسانایی گرمایی و استحکام مکانیکی زیاد، شفافیتی در حدود ۹۸ درصد و مساحت سطح ویژه بسیار بالا است [۴]. از سوی دیگر، پلیمرهای رسانا پلیمرهایی با الکترون های π مزدوج (مانند پیوند های مزدوج $C=C$) هستند که دارای خواص الکترونی می باشند. این گروه از پلیمرها نسبت به پلیمرهای معمولی به راحتی اکسایش و کاهش پیدا می کنند [۵]. از جمله روش های بسیار کاربردی در ساخت نانوکامپوزیت های گرافن-پلیمر رسانا، روش الکترو پلیمریزاسیون است. الکترو پلیمریزاسیون یک روش پوششی است که در آن پلیمر رسانا شکل می گیرد و محلول مونومر بر روی سطح مورد نظر هدایت می شود. نکته ای که در انتخاب شرایط الکتروپلیمریزاسیون باید در نظر گرفته شود، استفاده از پتانسیل در فرآیند پلیمری کردن می باشد. پتانسیل مورد استفاده باید به اندازه کافی زیاد باشد تا مونومر را اکسید و آن را پلیمری کند و همچنین به اندازه کافی کم نباشد تا فلز را از بین برده و باعث ایجاد خوردگی شود [۶]. در روش های الکتروشیمیایی پلیمریزاسیون، فیلم پلیمری بسیار تکرارپذیری تشکیل می شود و تشکیل پلیمرهایی با خصوصیات مختلف توسط کنترل پتانسیل، جریان، زمان و یا سرعت روبش پتانسیل قابل دستیابی است [۷]. تحقیقات

زیادی توسط پژوهشگران بر روی تهیه و ساخت نانو کامپوزیت ها با مواد مختلف، جهت استفاده در حسگرها انجام شده است. شاه طاهری و همکاران (۱۳۹۵) طراحی و ساخت یک حسگر الکتروشیمیایی با ویژگی اندازه گیری دیازینون در پایش های محیطی و بیولوژیکی را مورد بررسی قرار دادند. در این پژوهش، نانولوله های کربنی و پلیمر ماتریس مولکولی (MIP) به عنوان اصلاح کننده در ساختار الکتروود خمیر کربنی (حسگر) استفاده شد [۸]. آقایی و همکاران (۱۳۹۰) در پژوهش خود سنتز نانوپلیمر و نانو کامپوزیت های الکترواکتیو بر پایه پلی آنیلین، بررسی خواص مکانیکی، هدایت الکتریکی و پایداری حرارتی آن را مورد بررسی قرار دادند [۹]. در یکی دیگر از پژوهش های انجام شده باقری و همکاران (۱۳۹۶) اقدام به ساخت حسگر الکتروشیمیایی پتانسیومتری بر پایه یک نانو کامپوزیت قالب مولکولی جدید و کارا برای اندازه گیری ترامادول کردند [۱۰]. همچنین حسن پور و همکاران (۱۳۹۶) ساخت حسگر الکتروشیمیایی اصلاح شده با نانو ذرات گرافن برای اندازه گیری وارفارین در نمونه های پلاسما را مورد پژوهش خود قرار دادند [۱۱]. پینگ و همکاران (۲۰۱۷) الکترو پلیمریزاسیون یک پلیمر بتا-سیکلوکودکستر رسانایی بر روی کاهش الکتروود چاپی اصلاح شده گرافیتی گرافین برای تعیین همزمان آسکوربیک اسید، دوپامین و اوریک اسید را مورد بررسی قرار دادند [۱۲]. وانگ و همکاران (۲۰۱۷) در پژوهشی اقدام به تولید حسگری برای اندازه گیری الکتروشیمیایی بعضی از ویتامین های محلول در آب در چند ویتامین تجاری با استفاده از پلی آمینو اسید، توسط نانوکامپوزیت های نقطه کوانتومی گرافن به عنوان عناصر تقویت سیگنال دوگانه کردند [۱۳]. لی و همکاران (۲۰۱۸) در پژوهش انجام شده خود اقدام به تولید اکسید گرافن حاوی پلی اتیلن مولکولی حاوی Ag/N-doped برای استفاده در یک پلت فرم سنجش الکتروشیمیایی پیشرفته کردند [۱۴]. هوانگ و همکاران (۲۰۱۸) در پژوهش خود الکتروشیمیایی گرافن اکسید/ پلی آنیلین را به عنوان یک فیلم نانو کامپوزیت موثر برای کاربردهای متفاوتی مورد بررسی قرار دادند [۱۵]. در این پژوهش از نانوکامپوزیتی شامل گرافن و پلی کتکول به عنوان یک پلیمر رسانا برای ساخت حسگر الکتروشیمیایی حساس برای اندازه گیری سدیم نیتريت استفاده شد. استفاده از سیستم پلیمرهای زیستی پایه کتکول در سنتز نانوکامپوزیت های پلیمری برای کاربرد در حسگرهای اندازه گیری، جنبه نوآوری این پژوهش است که تاکنون پژوهشی بر پایه استفاده از این پلیمر برای سنتز نانوکامپوزیت گرافن انجام نشده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و دستگاه های مورد استفاده

در این پژوهش از مواد سدیم هیدروکسید (NaOH، ۹۹/۹۹٪)، فسفریک اسید (H_3PO_4 ، ۹۵/۹۹٪) و آلومینیوم اکسید (Al_2O_3 ، ۹۷٪) ساخت شرکت مرک آلمان و همچنین گرافن (C، ۹۹/۹۹٪) و پیرو کتکول ($C_6H_6O_2$ ، ۹۸٪) ساخت شرکت سیگما آلد ریچ استفاده شد.

چرخه‌ای، الکتروکاتالیز کار روی سطحی آغشته به پودر آلومینیوم اکسید پولیش داده شد و سپس محلول کتکول در سل دستگاه ریخته و قله بهینه گرفته و بعد از آن در بافر فسفاتی با $\text{pH}=6$ یک قله ولتامتری چرخه‌ای ثبت گردید.

۲-۲-۳- بهینه کردن pH به منظور تهیه نانوکامپوزیت گرافن-پلی کتکول

از مهم‌ترین شرایط برای تشکیل کامپوزیت پلیمری بر روی الکتروکاتالیز، بهینه کردن pH الکتروکاتالیز می‌باشد. به این منظور، الکتروکاتالیز با گرافن تزئین و در بافرهایی با pHهای متفاوت، قله ولتامتری چرخه‌ای گرفته شد و $\text{pH}=6$ به عنوان pH بهینه در این مرحله انتخاب شد. همچنین در ادامه فرآیند، الکتروکاتالیز مورد استفاده اصلاح شده و در بافر فسفاتی با $\text{pH}=6$ و شرایط دامنه 0.2 تا 0.8 و سرعت روبش برابر با 50 mv/s ، تعدادی قله ولتامتری چرخه‌ای گرفته شد. برای این منظور، با استفاده از محلول بافر فسفاتی با $\text{pH}=7$ محلول 5 mM سدیم نیتريت تهیه و با رقیق سازی آن محلول‌های 5 mM و 3 mM و 1 به دست آمد. الکتروکاتالیز مورد استفاده در جهت اکسایش سدیم نیتريت بر سطح خود اصلاح و در محلول‌های 5 mM و 3 از این ماده در دامنه 0.5 تا 1 قله ولتامتری چرخه‌ای گرفته شد. در مرحله‌ای دیگر یک بار الکتروکاتالیز و بار دیگر الکتروکاتالیز اصلاح شده توسط نانو کامپوزیت گرافن-پلی کتکول محلول‌های 3 mM و 1 قرار داده شد و همچنین در دامنه 0.5 تا 1 و سرعت روبش 10 mv/s قله مورد نظر ثبت گردید.

۲-۲-۴- بهینه کردن pH به منظور بررسی اکسایش نیتريت

بهینه کردن pH به منظور بررسی اکسایش نیتريت، یکی از فاکتورهای موثر بر فرآیند عملکرد نانوکامپوزیت تشکیل شده می‌باشد. در جهت انجام آن، محلول‌های متفاوتی از سدیم نیتريت با غلظت 1 mM در بافرهای فسفاتی با pHهای مختلف تهیه گردید و به وسیله الکتروکاتالیز اصلاح شده از آنها در شرایط سرعت روبش برابر با 10 mv/s و دامنه 0.5 تا 1.2 قله ولتامتری چرخه‌ای تهیه گردید. در این مرحله $\text{pH}=5$

در انجام این پژوهش از دستگاه اتولب مدل PGSTAT128N ساخت شرکت Metrohm، دستگاه pH متر مدل ATC GP35 ساخت شرکت EDT INS و دستگاه ترازوی الکتریکی با دقت 0.001 گرم مدل GF300 ساخت شرکت AND و همچنین برای بررسی خواص ساختاری نانوکامپوزیت سنتز شده از دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل EM3200 KYKY ساخت شرکت Zeiss استفاده شد. این پژوهش در دانشگاه آزاد اسلامی واحد دزفول و دانشگاه آزاد اسلامی واحد تهران مرکزی انجام شده است.

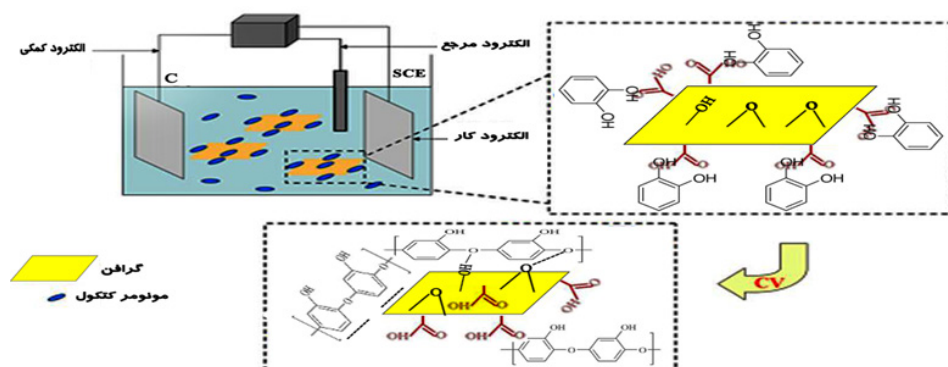
۲-۲-۲- روش پژوهش

۱-۲-۲- بهینه کردن غلظت گرافن

بدین منظور مقادیر متفاوتی از گرافن با میکرو پیپت بر روی مرکز الکتروکاتالیز کار چکانده شد. بعد از خشک شدن کامل در محلول کتکول با غلظت 5 mM و درون سل با 10 سیکل ولتامتری همزده شد. سپس یک قله ولتامتری درون بافر فسفاتی با $\text{pH}=6$ گرفته شد و این فرآیند چندین بار تکرار گردید. در مقایسه قله‌های به دست آمده برای تعیین غلظت بهینه، مقدار $10 \mu\text{L}$ به عنوان غلظت بهینه گرافن تایید گردید.

۲-۲-۲- سنتز نانو کامپوزیت گرافن-پلیمر رسانی با روش الکتروپلیمریزاسیون

در این پژوهش برای ساخت نانوکامپوزیت گرافن-پلیمر رسانی با روش الکتروپلیمریزاسیون، از ماده بهینه شده کتکول استفاده شد. برای تعیین پارامترهای سینتیکی (ضرب انتقال) از تکنیک ولتامتری چرخه‌ای استفاده شد. پس از رقیق سازی محلول کتکول مورد استفاده در پژوهش، از دستگاه ولتامتری چرخه‌ای با تعداد سیکل برابر با 20 ، سرعت روبش برابر با 50 mv/s و دامنه قله 0.5 تا 0.8 برای دریافت قله‌های نمونه مورد بررسی، استفاده شد. پس از انجام فرآیند ولتامتری، غلظت 5 mM از کتکول به عنوان غلظت بهینه در نظر گرفته شد. برای تهیه پلی کتکول تعداد متفاوتی روبش در ولتامتری چرخه‌ای روی کتکول با غلظت 5 mM به عنوان غلظت بهینه انجام گردید. در مقایسه قله‌های ولتامتری چرخه‌ای تعداد 10 روبش به عنوان تعداد روبش‌های بهینه انتخاب گردید. در تمام مراحل گرفتن قله ولتامتری



شکل ۱: مکانیسم فرآیند الکتروپلیمریزاسیون نانوکامپوزیت گرافن-پلیمر رسانی پلی کتکول

نازکی از پلیمر رسانای پلی کتکول بر روی الکترود گرافن تهیه شد و سپس مکانیسم الکتروپلیمریزاسیون این پلیمر و همچنین ساختار آن توسط دستگاه SEM مورد بررسی قرار گرفت. رفتار الکتروشیمیایی الکترود گرافن اصلاح شده با این پلیمر در محلول بافر فسفاتی بررسی شد. از روش های مختلف الکتروشیمیایی برای مطالعه بررسی اکسایش نیتريت استفاده گردید. در نهایت از الکترود اصلاح شده با پلیمر رسانای پلی کتکول، به عنوان یک حسگر الکتروشیمیایی، برای اندازه گیری گونه سدیم نیتريت در نمونه های مختلف استفاده شد. در شکل ۲(A) تصویر SEM از ماده گرافن نشان داده شده است. نتایج نشان داده که ماده گرافن دارای ساختاری لایه لایه می باشد. چین خوردگی هایی در صفحات اکسید گرافن وجود دارد. این چین خوردگی های حاصل از فرآیند شیمیایی غیر قابل اجتناب است. به نظر می رسد که هرچه اندازه صفحات اکسید گرافن بزرگتر و مقدار گروه های اکسیژنی بیشتر باشد، چین خوردگی ها بیشتر خواهد بود. در شکل ۲(B) تصویر SEM برای پلی کتکول مورفولوژی کروی شکل پلیمر مورد استفاده را نشان می دهد که دارای تخلخل بالایی هستند. تمایل به انباشتگی و تشکیل خوشه ها و رشته های بزرگتر در بین ذرات پلی کتکول وجود دارد که این ذرات کروی همانند دانه های انگور روی همدیگر قرار گرفته اند. به عبارت دیگر برهمکنش بین رشته های پلیمری منجر به تشکیل چنین ساختاری می شود. با افزایش برهمکنش بین رشته های پلی کتکول،

به عنوان pH بهینه برای تهیه محلول نیتريت انتخاب گردید. بعد از بهینه کردن pH برای تهیه محلول سدیم نیتريت، محلولی از سدیم نیتريت با غلظت ۱ mM تهیه و در درون سل دستگاه ریخته شد و با قرار دادن الکترود اصلاح شده در درون آن با تغییر سرعت رویش در دامنه ۰/۵ تا ۱/۲ قله ولتامتری چرخه ای گرفته شد.

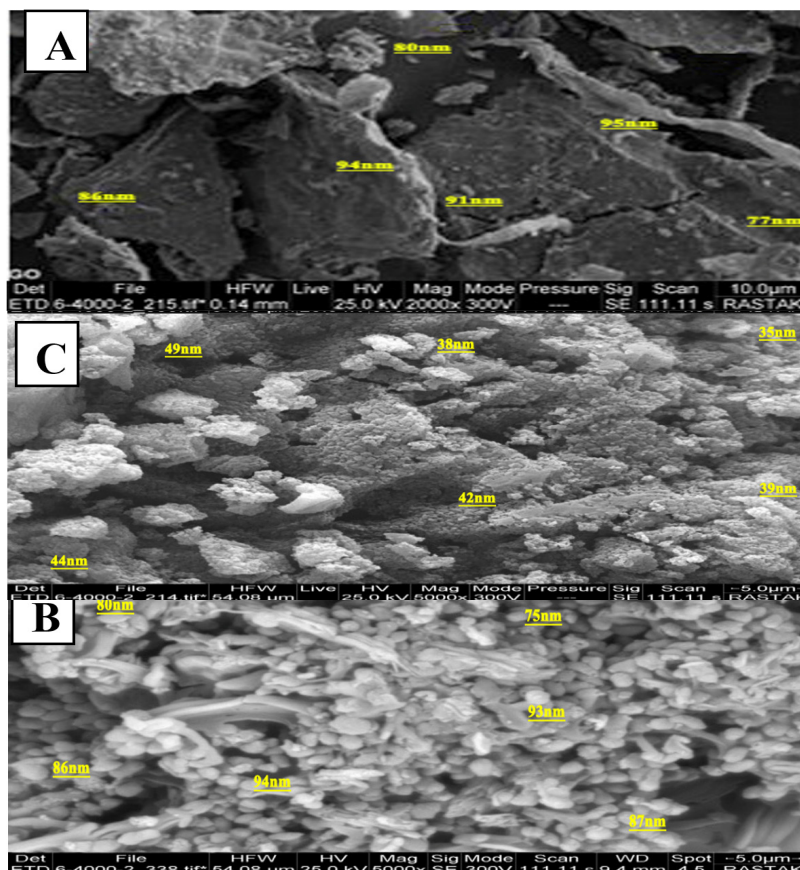
۲-۲-۵- کالبراسیون

برای رسم منحنی کالبراسیون (تعیین حد تشخیص) و اندازه گیری نمونه حقیقی از تکنیک ولتامتری پالس تفاضلی استفاده شد. در مرحله بعد برای تعیین حد تشخیص، بافر به سل الکتروشیمیایی منتقل و غلظت های مختلف از گونه مورد بررسی به سل منتقل شد. محدوده پتانسیل با توجه به نوع گونه تعیین شد. به همین منظور، محلول های رقیقی از سدیم نیتريت با استفاده از حلال بافر فسفاتی با pH=۵ تهیه گردید و توسط روش ولتامتری پالس دیفرانسیلی در دامنه ۰/۲ تا ۱/۲ قله گرفته شد. در شکل ۱، فرایند شکل گیری و مکانیسم سنتز نانو کامپوزیت مورد پژوهش نشان داده شده است.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- ساخت نانو کامپوزیت

در این کار ابتدا با استفاده از الکتروپلیمریزاسیون مونومر کتکول فیلم



شکل ۲: تصویر SEM از ماده گرافن (A)، پلی کتکول (B) و نانو کامپوزیت گرافن/پلی کتکول (C)

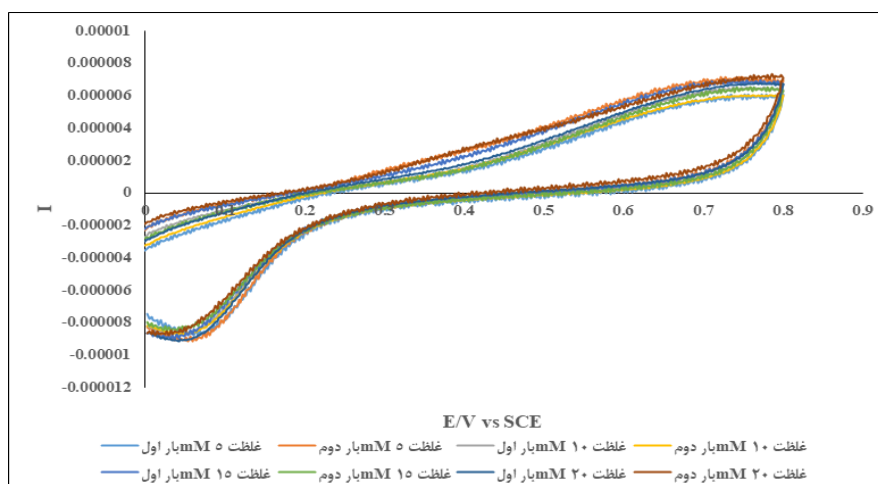
شده است، غلظت‌های مختلفی از ماده کتکول برای به دست آوردن بهترین غلظت مورد بررسی قرار داده شد. تکنیک ولتامتری چرخه‌ای برای بهینه‌سازی پارامترهای موثر در شرایط آماده‌سازی الکتروود مورد استفاده قرار گرفت. یکی از فاکتورهای موثر در آماده‌سازی الکتروود مورد استفاده، بهینه کردن غلظت کتکول به عنوان ماده زمینه پلیمری می‌باشد. همانطور که پیش‌تر ذکر شد از ماده کتکول با تعداد سیکل برابر با ۲۰، سرعت روبش برابر با ۵۰ mv/s و دامنه قله ۰/۵ تا ۰/۸ قله ولتامتری چرخه‌ای گرفته شد و این در شرایطی بود که pH این بهینه سازی برابر با ۶ در نظر گرفته شده بود. بهینه سازی غلظت کتکول به روش تک متغیره انجام شد. در شکل ۳ ولتامتری چرخه‌ای در فرآیند بهینه کردن غلظت کتکول نشان داده شده است.

نتایج به دست آمده نشان می‌دهد که شدت قله برای غلظت ۵ mM از ماده کتکول به عنوان غلظت بهینه انتخاب شده است که این قله در بار دوم بررسی روی این غلظت به دست آمده است، که علت این موضوع را می‌توان ناشی از افزایش همزمان هدایت الکتریکی موجود در این غلظت و بالا رفتن تعداد سایت‌های فعال سطحی در ماده کتکول

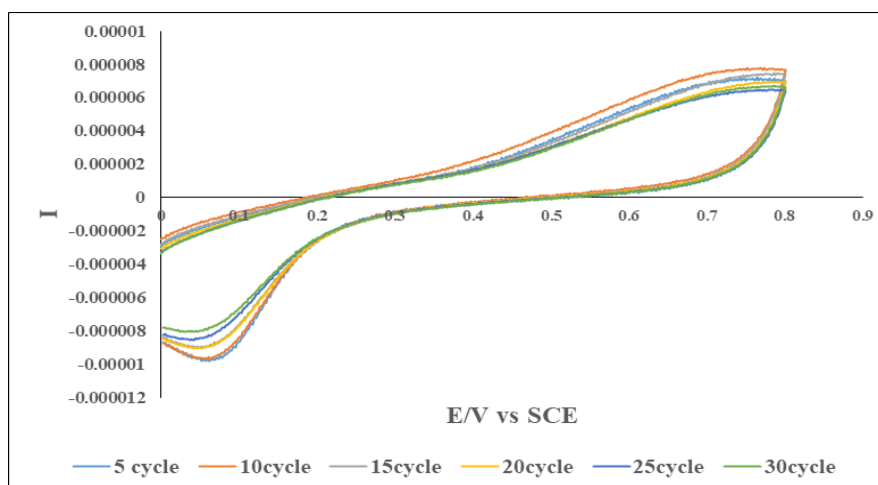
اندازه‌ی ذرات انباشته شده نیز افزایش می‌یابد. در شکل ۲(C) تصویر SEM از نانو کامپوزیت گرافن/پلی کتکول نشان داده شده است که دارای مورفولوژی بسیار متخلخل متشکل از ساختاری ورقه‌ای مانند است. اندازه نانو ذرات مواد گرافتی و پلیمری زیر ۱۰۰ nm و اندازه ذرات نانو کامپوزیتی زیر ۷۵ nm است. به دلیل مساحت سطح بالا و یکنواختی خوب ذرات به دست آمده، سطح الکتروود حاصله پتانسیل بالایی برای جذب آنالیت و افزایش جریان حاصله را داراست.

۲-۳- تهیه لایه پلیمری پلی کتکول

روش‌های الکتروشیمیایی مزایای زیادی در پلیمریزاسیون مونومرهای مختلف دارند. از میان روش‌های گوناگون الکتروشیمیایی، روش ولتامتری چرخه‌ای به دلیل توانایی بالا در دریافت اطلاعات کیفی و تعیین مکانیسم الکتروپلیمریزاسیون، برای تهیه پلیمر رسانای پلی کتکول مورد استفاده قرار گرفت. به منظور دسترسی به بهترین سیگنال تجزیه‌ای برای سنتز نانو کامپوزیت گرافن-پلیمر رسانا با روش الکتروپلیمریزاسیون که از پلی کتکول به عنوان زمینه پلیمری استفاده



شکل ۳: قله‌های ولتامتری چرخه‌ای در فرآیند بهینه کردن غلظت کتکول در محلول بافر با pH=۶ و تعداد سیکل برابر با ۲۰، سرعت روبش برابر با ۵۰ mv/s و دامنه قله ۰/۵ تا ۰/۸.



شکل ۴: ولتاگرام چرخه‌ای برای تعداد سیکل‌های متفاوت (۵، ۱۰، ۱۵، ۲۰، ۲۵ و ۳۰) برای الکتروود کار در محلول کتکول با غلظت ۵ mM و بافر فسفاتی با pH=۶، سرعت روبش برابر با ۵۰ mv/s و دامنه قله ۰/۵ تا ۰/۸.

داده شده است.

نتایج حاصل از تصویر بالا نشان می‌دهد که تعداد سیکل برابر با ۱۰ به عنوان سیکل بهینه به دست آمده است. با افزایش تعداد سیکل از عدد ۱۰ تا عدد ۳۰ بهبود در استقرار ماده پلیمری در سطح الکتروکد کار گرافنی مشاهده نمی‌شود که علت این موضوع را می‌توان در کاهش تولید نانو ذرات بر سطح الکتروکد دانست. از طرفی دیگر با کاهش تعداد سیکل‌ها، افزایش در بهبود فرآیند استقرار در سطح الکتروکد کار به وجود می‌آید که این موضوع به علت توده‌ای شدن نانو ذرات و در نتیجه افزایش خاصیت رسانش الکتریکی و کاتالیستی آنها می‌باشد [۱۸].

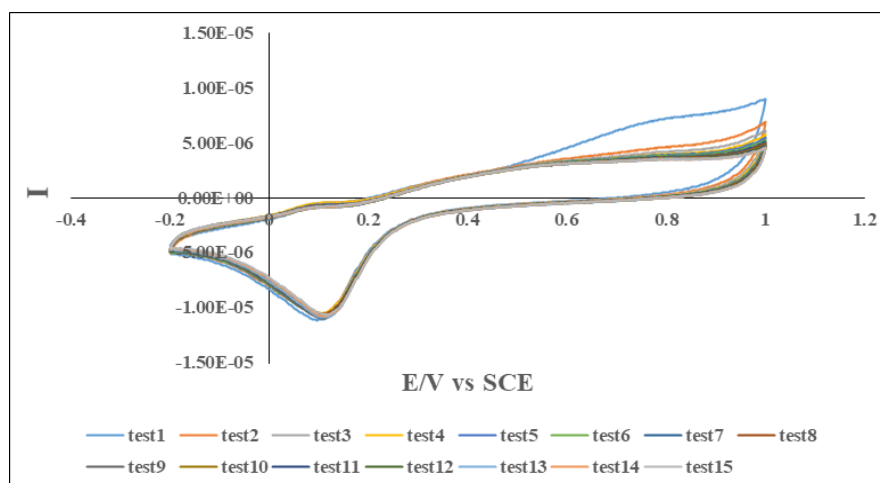
۳-۴- بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروکد گرافن اصلاح شده با پلیمر رسانای پلی کتکول

برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی پلیمر رسانای پلی کتکول، الکتروکد

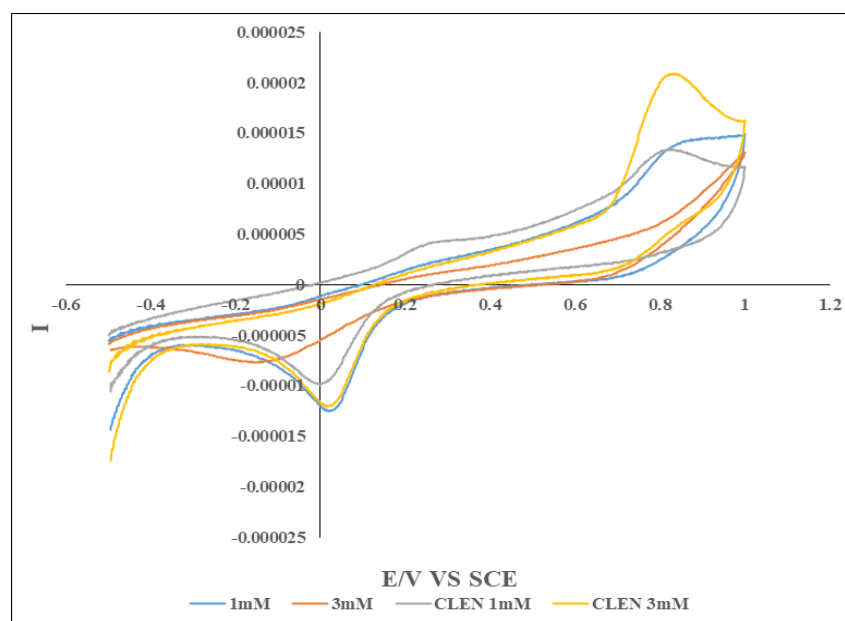
عنوان کرد. واضح است که حساسیت اندازه‌گیری‌ها برای این الکتروکد به میزان ماده پلیمری موجود در سطح کامپوزیت به عنوان ماده زمینه وابسته است، بنابراین بهینه کردن غلظت این ماده می‌تواند نقش قابل توجهی در افزایش خاصیت این نانوکامپوزیت داشته باشد [۱۶].

۳-۳- بررسی اثر تعداد سیکل‌ها بر رفتار الکتروشیمیایی الکتروکد گرافن-پلی کتکول

با توجه به بررسی‌های انجام گرفته و نتایج به دست آمده می‌توان بیان داشت که تعداد سیکل‌ها بر روی تعداد، شکل و اندازه نانوذرات موثر هستند و در نتیجه با بهینه کردن تعداد سیکل شرایط را برای استقرار ماده پلیمری در سطح الکتروکد کار بهبود بخشید [۱۷]. در این پژوهش قله ولتامتری چرخه‌ای روی کتکول با غلظت ۵ mM گرفته شد تا تعداد سیکل بهینه به دست آید که نتایج حاصل شده در شکل ۴ نشان



شکل ۵: بررسی تست‌های pH در بافر فسفات با pH=۶ و شرایط دامنه ۰/۲ تا ۱/۲ و سرعت روبش برابر با ۵۰ mv/s به منظور بهینه کردن pH برای نانوکامپوزیت گرافن-پلی کتکول



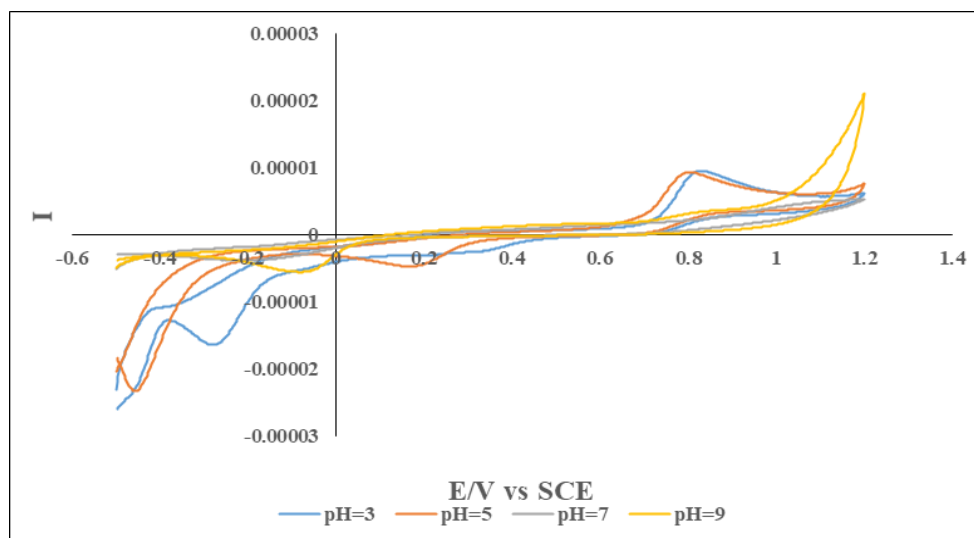
شکل ۶: اکسایش سدیم نیتريت روی سطح الکتروکد اصلاح شده در غلظت‌های ۳ mM و ۱ در بافر فسفات با pH=۷ و دامنه ۰/۵ تا ۱ و سرعت روبش ۱۰ mv/s

۵۰ نشان داده شده است. نکته‌ای که باید به آن توجه داشت این موضوع است که pH تاثیر قابل توجهی در اکسایش الکتروشیمیایی پلی کتکول بر روی الکتروود کار گرافنی دارد [۲۰]. با توجه به نمودار به دست آمده، تعداد پروتون‌های شرکت کننده در واکنش اکسایش الکتروشیمیایی تقریباً برابر با تعداد عامل‌های هیدروکسیدی واکنش می‌باشد.

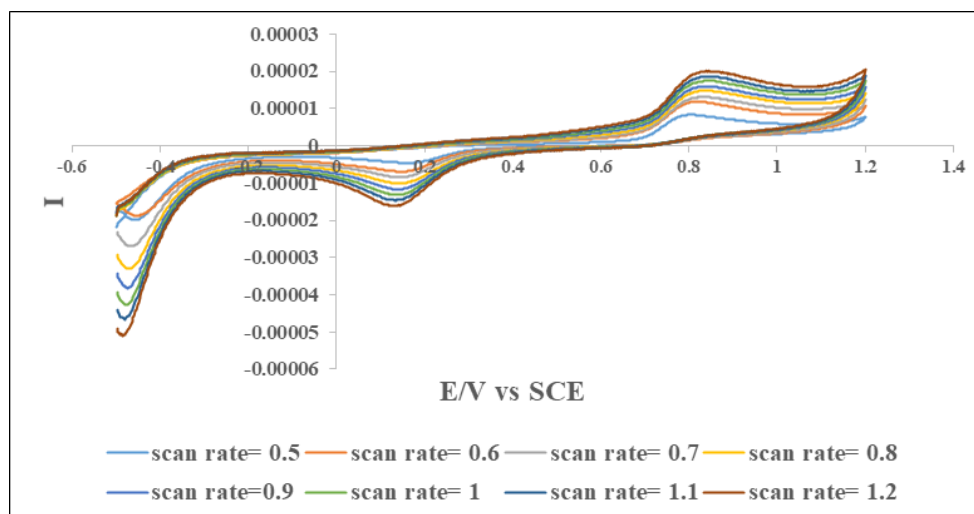
۳-۵- نتایج اکسایش سدیم نیتريت روی سطح الکتروود اصلاح شده

در شکل ۶ بررسی اکسایش سدیم نیتريت بر روی سطح الکتروود اصلاح شده نشان داده شده است. این فرآیند در بافر فسفاتی با pH برابر ۷ و محلول ۱ و ۳ میلی مولار سدیم نیتريت انجام گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که در غلظت ۳ mM اکسایش سدیم نیتريت بر روی سطح الکتروود اصلاح شده از شدت قله مناسبی نسبت به

گرافن که پلیمر بر روی آن تهیه شده (الکتروود اصلاح شده با پلیمر) در محلول بافر فسفاتی قرار گرفته شد و از روش ولتامتری چرخه‌ای برای بررسی رفتار الکتروشیمیایی الکتروود گرافن-پلی کتکول استفاده گردید. از آنجایی که pH محلول یکی از متغیرهایی است که به طور زیادی شکل ولتاموگرام را تحت تاثیر قرار می‌دهد، بررسی آن در ولتامتری ضرورت پیدا می‌کند [۱۹]. با توجه به اهمیت بررسی pH، مقادیر pH اسیدی‌تر و قلیایی‌تر نسبت به pH=۶ مورد بررسی قرار گرفتند. این بررسی در شرایط دامنه ۰/۲ تا ۱/۲ و سرعت روبش برابر با ۵۰ mv/s انجام شد و با توجه به شدت قله زوج ردوکس ظاهر شده در pH=۶ این pH به عنوان مقدار بهینه انتخاب شد و برای اطمینان از این مقدار تست‌های انجام شده بر روی الکتروود اصلاح شده در pH=۶ به مقدار ۱۵ بار انجام شد که قله‌های حاکی از مناسب بودن این مقدار برای pH داشت. در شکل ۷ نمودار ولتامتری چرخه‌ای در بافر فسفاتی با pH=۶ و شرایط دامنه ۰/۲ تا ۱/۲ و سرعت روبش برابر با



شکل ۷: نمودار مربوط به pH بهینه برای اکسایش نیتريت در شرایط سرعت روبش برابر با ۱۰ mv/s، دامنه ۰/۵ تا ۱/۲ و سدیم نیتريت با غلظت ۱ mM



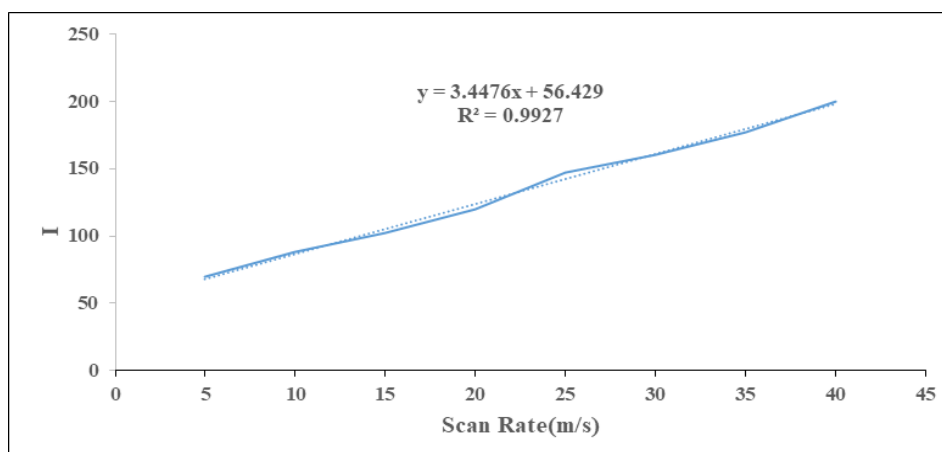
شکل ۸: بررسی اثر سرعت اسکن در ولتامتری چرخه‌ای در محلولی از سدیم نیتريت با غلظت ۱ mM و pH=۵ از بافر مورد استفاده

که منجر به کاهش برهمکنش الکترواستاتیک بین سطح ماده زمینه پلیمری و ماده گرافن می‌شود، دو دلیل مهم برای افزایش اکسایش نیتريت در برابر افزایش pH عنوان کرد. به طور کلی تفاوت در رفتار اکسایشی یون نیتريت، به دلیل تفاوت در ظرفیت تعویض یون در سطح که مربوط به دانسیته بار است. حضور یون‌های H^+ و OH^- در یک محلول، نوع بار سطحی ذرات موجود را با توجه به پتانسیل بار صفر تعیین می‌کند [۲۱]. رفتار الکتروشیمیایی پلیمر تثبیت شده بر روی الکتروگرافن در pHهای متفاوت و به وسیله روش ولتامتری چرخه‌ای بررسی شد. ولتاموگرام‌های چرخه‌ای الکتروگرافن-پلی کتکول در محلول‌های بافر فسفاتی با pHهایی در محدوده ۳-۹ و در سرعت روبش پتانسیل ۱۰ mV/s در شکل ۷ نشان داده شده است. همان‌طور که دیده می‌شود، پتانسیل قله‌های آندی و کاتدی با افزایش pH محیط به سمت مقادیر منفی‌تر جابه‌جا می‌شوند.

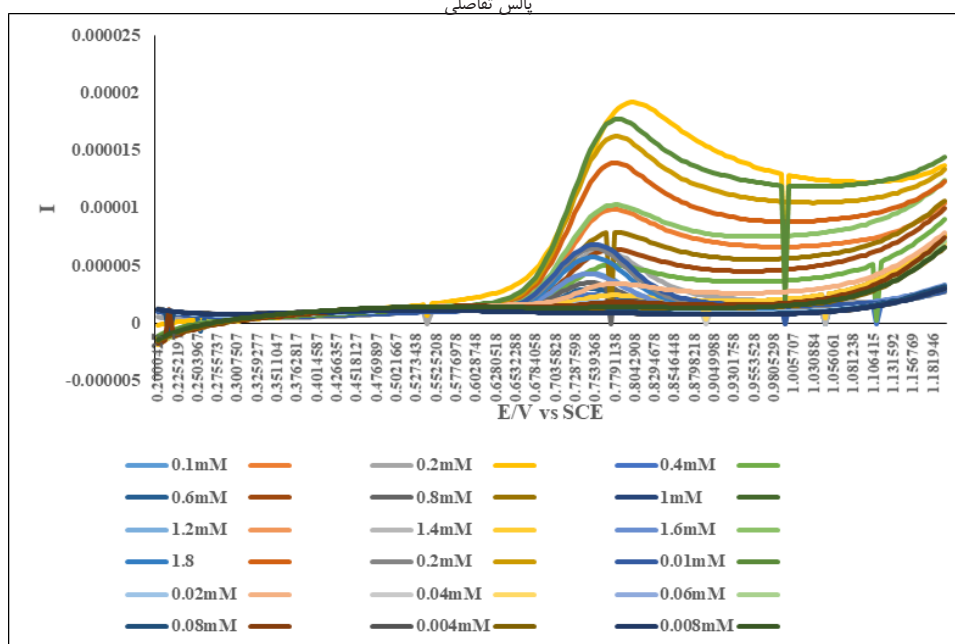
سایر قله‌ها برخوردار است. این موضوع می‌تواند ناشی از حضور پلی کتکول در کامپوزیت بوده که از نسبت و میزان گرافن تنها که از هدایت الکتریکی بالاتری برخوردار است، می‌کاهد. ولیکن با توجه به نتایج مطالعه قله‌های ولتامتری، حضور پلی کتکول در کامپوزیت و در کنار نقش گرافن، حکایت از یک اثر هم افزایی در جهت اکسایش سدیم نیتريت دارد که این موضوع ناشی از نقش موثر پلی کتکول در افزایش قدرت کاتالیستی و سرعت انتقال الکترون در بستر فراهم شده از سوی گرافن می‌باشد [۲۰].

۳-۶- بررسی اثر pH محیط بر رفتار الکتروشیمیایی الکتروگرافن-پلی کتکول

به طور کلی، می‌توان کاهش رقابت بین H^+ و کاتیون‌ها برای واکنش با گروه‌های عاملی یکسان و همین‌طور کاهش در بار سطحی مثبت



شکل ۹: نمودار تغییرات جریان اکسایش سدیم نیتريت از ولتاموگرام چرخه‌ای بر حسب سرعت اسکن بدست آوردن منحنی کالیبراسیون الکتروگرافن-پلی کتکول بوسیله روش ولتامتری پالس تفاضلی



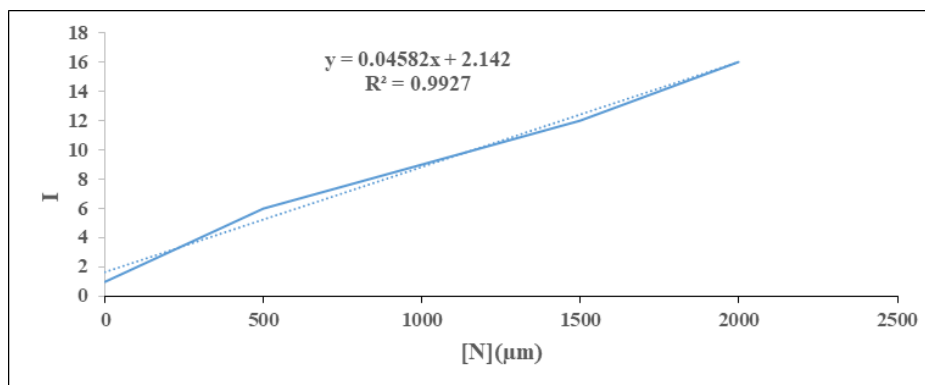
شکل ۱۰: اثر غلظت‌های مختلف از سدیم نیتريت در ولتامتری چرخه‌ای توسط روش ولتامتری پالس دیفرانسیلی در دامنه ۰/۲ تا ۱/۲ و با استفاده از حلال بافر فسفاتی با pH=۵

۷-۳- بررسی اثر سرعت روبش (سرعت اسکن) محیط بر رفتار الکتروشیمیایی الکتروگرافن- پلی کتکول

اطلاعات مفیدی از جمله مکانسیم واکنش الکتروشیمیایی معمولاً با بررسی ولتامتری چرخه‌ای در سرعت‌های روبش مختلف قابل دستیابی می‌باشد [۲۲]. به منظور بررسی اثر سرعت اسکن، اندازه‌گیری در سرعت‌های اسکن ۱/۲ و ۱، ۰/۹، ۰/۸، ۰/۷، ۰/۶، ۰/۵ متر بر ثانیه انجام شد. نتایج به دست آمده از این بررسی در شکل ۸ نشان داده شده است. لازم به ذکر است که بررسی برای بهینه کردن سرعت روبش محلولی از سدیم نیتريت با غلظت ۱ mM تهیه شد. نتایج نشان داد که با افزایش سرعت اسکن، شدت قله‌های سرعت روبشی افزایش می‌یابد و پیک سرعت روبش با افزایش سرعت روبش به سمت مقادیر مثبت تر جابه‌جا می‌شود. جریان قله به صورت خطی با سرعت اسکن افزایش می‌یابد که نتایج آن در شکل ۹ نشان داده شده است.

روش ولتامتری پالس تفاضلی به دلیل حذف سهم جریان خازنی از جریان اندازه‌گیری شده دارای حساسیت بالایی می‌باشد. بنابراین از این روش برای بدست آوردن منحنی کالبراسیون استفاده شد. تحت شرایط بهینه، اندازه‌گیری کمی محلول‌های رقیقی از سدیم نیتريت توسط روش ولتامتری پالسی تفاضلی با استفاده از الکتروگرافن اصلاح شده توسط روش ولتامتری پالس دیفرنسیلی در دامنه ۰/۲ تا ۱/۲ و با استفاده از حلال بافر فسفاتی با pH=۵ انجام گرفت. نتایج حاصل از این بررسی در شکل ۱۰ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد که با افزایش غلظت، شاهد افزایش قله هر قله هستیم و بازه غلظت از ۰/۰۸ mM تا ۰/۱۱ می‌باشد. با افزایش غلظت، شدت قله آندی نیز افزایش می‌یابد که می‌تواند پایداری فیلم کامپوزیتی سنتز شده را برای کاربردهای فروکافت که در آنها آنالیت به صورت مداوم اضافه می‌شود را نشان دهد [۲۳]. وابستگی جریان‌های کاتدی و آندی به غلظت (منحنی کالبراسیون) نشان دهنده این موضوع است که منحنی ولتاموگرام پالس تفاضلی در محدوده مورد بررسی خطی می‌باشد.

پلیمرهای رسانا می‌توانند به دوروش پلیمریزاسیون شیمیایی و الکتروشیمیایی تهیه شوند که روش دوم عموماً برتری دارد، زیرا ضخامت و مورفولوژی (ریخت‌شناسی) فیلم بهتر و پلیمرهای تمیزتری را در مقایسه با اکسایش شیمیایی فراهم می‌کند. فیلم‌های پلیمرهای رسانا عموماً به وسیله‌ی اکسایش آندی (الکتروپلیمریزاسیون) مونومر مربوطه در حضور یک الکترولیت بر روی سطح الکتروود پایه رسوب می‌کند، که به سه روش (پتانسیواستاتیک، گالوانواستاتیک، ولتامتری چرخه‌ای) انجام می‌شود. در حالی‌که در روش بسپارش شیمیایی، پلیمرهای هادی در محلول حاوی تک‌پار و اکسنده در محیط اسیدی تهیه می‌شوند. محصول بدست آمده از این روش اگرچه به مقدار زیاد تولید می‌شود ولی کیفیت پایینی دارد و به‌صورت محلول در آب می‌باشد و استفاده از اکسنده‌های قوی می‌تواند سبب اکسایش اضافی و سرانجام تخریب بسپار شود. رسانایی الکتریکی در فیلم پلیمر رسانا به وسیله‌ی وارد کردن گونه‌های آنیونی یا کاتیونی حاصل می‌شود. گونه‌های باردار تشکیل شده در هنگام دوپه‌کردن، به علت وجود پیوندهای دوگانه متناوب در زنجیره‌ی پلیمری مزدوج، می‌توانند در امتداد زنجیره‌ی کربنی حرکت کنند، به‌طوری‌که انتقال الکترون امکان‌پذیر شده و بنابراین یک ماده‌ی رسانای الکتریکی حاصل می‌گردد که وجود عوامل مختلف از جمله الکترولیت، حلال، دما، pH در طی الکتروپلیمریزاسیون بر مکانسیم واکنش اثر می‌گذارد. درنهایت با استفاده از روش امپدانس می‌توان پارامترهای جنبشی مانند سرعت انتقال بار، ضریب ظرفیت و وابستگی آن به پتانسیل و به طور کلی اطلاعات اساسی درمورد فیلم پلیمر را بدست آورد [۲۴]. پژوهش‌های مختلفی توسط محققین در مورد ساخت نانوکامپوزیت‌های گرافن-پلیمر رسانا انجام شده است. در یکی از پژوهش‌ها یانگ و لیائو (۲۰۱۴) سنتز نانوکامپوزیت‌های گرافن با نانوذرات فلزی و استفاده از ترکیب پلی آنیلین برای استفاده به عنوان زمینه پلیمری را مورد بررسی قرار دادند. موضوعی که در



شکل ۱۱: منحنی کالبراسیون در محدوده‌ی غلظت ۰۰۰۰-۰۰ میکرومتر

۴- نتیجه گیری

هدف از انجام این پژوهش، سنتز نانوکامپوزیتی شامل گرافن و پلی کتکول به عنوان یک پلیمر رسانا برای ساخت یک حسگر الکتروشیمیایی حساس است. در این پژوهش گرافن به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد مانند مساحت سطح ویژه بالا و قابلیت هدایت الکتریکی که مطلوب اهداف فروکافت در روش‌های ولتامتری می‌باشد، به عنوان فاز تقویت کننده انتخاب شد. پلی کتکول با داشتن خواص منحصر به فرد مجاورتی و رسانایی الکتریکی به عنوان فاز تقویت کننده انتخاب و با استفاده از روش الکتروپلیمریزاسیون بر روی بستر وسیع گرافن به خوبی توزیع شد و خواص الکتروکاتالیستی کامپوزیت حاصل (الکترواد اصلاح شده) در جهت استفاده در حسگرهای الکتروشیمیایی در یک اثر هم افزایی از طرف گرافن و پلی کتکول افزایش یافت. تصاویر SEM از نانو کامپوزیت سنتز شده نشان داد که این ترکیب، دارای مورفولوژی بسیار متخلخل متشکل از ساختاری ورقه‌ای مانند است. از سدیم نیتريت برای انجام عمل اکسایش بر روی سطح الکترواد اصلاح شده استفاده گردید. حد تشخیص این حسگر الکتروشیمیایی برای نیتريت برابر با $0.741 \mu\text{M}$ محاسبه شد. نانوحسگر سنتز شده با داشتن حساسیت بالا، پاسخ خطی مطلوب، پایداری قابل قبول و متاثر نبودن از سوی مزاحمت‌ها می‌تواند به عنوان عنصر حسگر مورد استفاده قرار گیرد. نتایج نشان داد که به کارگیری نانوصفحات گرافن که از خصوصیات مؤثری جهت کاهش مقاومت در برابر انتقال الکترون و افزایش رسانایی در سطح الکترواد برخوردار است، می‌تواند باعث فراهم شدن یک سطح بسیار مناسب با مساحت سطح ویژه‌ی بالا برای استفاده در نانو کامپوزیت شود.

این پژوهش با پژوهش حاضر دارای تطابق است تنوع عملکرد نانوکامپوزیت با تغییر اندازه و تراکم نانوذرات الکترودها بر روی گرافن می‌باشد. محققین علت این موضوع را هم افزایی نانوذرات با زمینه پلیمری نسبت دادند و یادآور شدند که گرافن باعث ارتقای مجدد هیبریداسیون مجدد موضعی و همگرایی با پلی آنیلین می‌شود [۲۵]. یکی از موضوعات مهم در سنتز نانوکامپوزیت‌ها با پلیمرهای رسانا، موضوع سرعت روبش یا سرعت اسکن می‌باشد. جاکوبیک و همکاران (۲۰۱۷) در پژوهش خود بیان داشتند که برای اجرای ولتامتری چرخه‌ای در سرعت‌های روبش بالا یک الکترواد کار عادی مناسب نیست. سرعت‌های روبش بالا قله‌هایی با جریان بالا و مقاومت افزایش یافته تولید می‌کنند که منجر به انحراف از حالت عادی می‌شوند. آنها برای حل این مشکل استفاده از اولترا میکرو الکترودها را پیشنهاد دادند که این نوع الکترودها می‌توانند برای کاهش جریان و مقاومت به کار برده شوند [۲۶]. در پژوهش حاضر استفاده از ماده گرافن و ماتریس پلیمری پلی کتکول سبب شد که با افزایش سرعت اسکن، شدت قله‌های سرعت روبشی افزایش یابد و پیک سرعت روبش با افزایش سرعت روبش به سمت مقادیر مثبت تر جابه‌جا شود. لو و همکاران (۲۰۱۶) در پژوهشی بیان داشتند که در طول ولتامتری چرخه‌ای الکترودها بی حرکت بوده و در محلولی بدون همزن قرار می‌گیرند. این روش در محلول راکد منجر به قله‌های مربوط به واکنش کنترل شده با نفوذ خواهد شد. این روش همچنین اجازه می‌دهد تا بخشی از نمونه پس از اکسایش و احیا باقی بماند، طوری که ممکن است فعالیت ردوکس بیشتری نیز نشان دهد. به منظور فراهم کردن نمونه تازه در سطح الکترواد برای هر آزمایش هم زدن محلول ما بین ترسیم‌های ولتامتری چرخه‌ای مهم می‌باشد. حالیت یک نمونه می‌تواند با تغییر بار کلی آن به شدت تغییر کند. همچنین رسوب‌دهی گونه احیا یا اکسید شده بر روی الکترواد متداول می‌باشد. این لایه نشانی گونه بر روی الکترواد می‌تواند سطح الکترواد را جدا کرده و فعالیت ردوکسی مربوط به خود را در روبش‌های بعدی نشان دهد یا به طریق دیگر سطح الکترواد را دگرگون کرده و بر روی آزمایش ولتامتری چرخه‌ای تأثیر بگذارد. به همین دلیل معمولاً تمیز کردن الکترودها مابین روبش‌ها ضروری می‌باشد. مواد رایج به کار رفته برای الکترواد شامل کربن، پلاتین و طلا می‌باشد. این الکترودها معمولاً با یک ماده عایق روکش می‌شوند به طوری که خود الکترواد به صورت یک دیسک در انتهای آن نمایان است. یک الکترواد کار عادی شعاعی به درجه بزرگی یک میلی‌متر دارد. داشتن یک مساحت کنترل شده با شکلی مشخص برای یک الکترواد برای تفسیر درست نتایج ولتامتری چرخه‌ای ضروری می‌باشد [۲۷].

۵- مراجع

- [1] S. Su, J. Chao, D. Pan, The formation and characterization of a Polypyrrole based sensor for the detection of urea. *Electroanalysis*. 27(2015),1-12.
- [2] R. Davarnejad, N. Mohammad Niza, S. Arpanahzadeh, M. Zakeri, Supercritical Fluid Extraction of β -Carotene from Crude Palm Oil Using CO₂ in a Bubbler Extractor: Mass Transfer Study. *Iranian Journal of Chemistry and Chemical Engineering (IJCCE)*. 33(2014), 79-87.
- [3] I. Apetrei, C. Apetrei, Biosensor based on tyrosinase immobilized on a single-walled carbon nanotube-modified glassy carbon electrode for detection of epinephrine. *Int J Nanomedicine*. 8(2013), 4391-8.
- [4] C. Soldano, A. Mahmood, E. Dujardin, Production, Properties and Potential of Graphene. *J. Carbon*. 48(2016), 2127-2150.
- [5] S. Alhassan, M. Katsiotis, H. Ishida, S. Qutubuddin, Interactions, morphology and thermal stability of graphene-oxide reinforced polymer aerogels derived from star-like telechelicaldehyde-terminal benzoxazine resin. *RSC Advances*. 5(2016), 9-31.
- [6] D. Lu, S. Lin, L. Wang, X. Shi, C. Wang, Y. Zhang, Synthesis of cyclodextrin reduced graphene oxide hybrid nanosheets for sensitivity enhanced electrochemical determination of diethylstilbestrol. *Electrochim. Acta*. 85(2015), 131-138.
- [7] P. Searson, T. Moffat, Photoelectrochemical systems. *Crit Rev Surf Chem*. 12(2017), 20-29.
- [8] J. Shah taheri, M. Khadem, P. Nourozi, A. Rahimi Foroshani, M.R. Ganjali, R. Yarahmadi, Development of a specific electrochemical sensor for occupational and environmental monitoring of diazinon. *J. of Health and Safety at Work*. 7(2017), 9-23 [in persian].
- [9] M. Aghayi, M. Bani Mahd keyvani, K. Zare, R. Ansari, Synthesis of nano-polymer and electro-nanocomposites based on poly-aniline. Study of mechanical properties, electrical conductivity and thermal stability. *J. Basic Sciences (Islamic Azad University)*. 72(2010), 1-16 [in persian].
- [10] H. Bagheri, A. Shirzadmehr, Fabrication of potentiometric sensor based on new and high-performance nanocomposite of molecular imprinting for the determination of tramadol. *J. of Applied Chem*. 47(2017), 197-212 [in persian].
- [11] M. Hasanpour Taei, M. Nekoeinia, B. Dadras, S. Divanzadeh, Fabrication of modified electrochemical sensor using graphen nano particle for determination of warfarin in plasma samples. *J. of Shahrekord University of Medical Sciences*. 19(2017), 32-40 [in persian].
- [12] J. Ping, J. Wu, Y. Wang, Y. Ying, Simultaneous determination of ascorbic acid, dopamine and uric acid using high-performance screen-printed graphene electrode. *Bioelectron*. 34(2017), 70-76.
- [13] L. Wang, P.F. Huang, H.J. Wang, J.Y. Bai, L.Y. Zhang, Y.Q. Zhao, Covalent modification of glassy carbon electrode with aspartic acid for simultaneous determination of hydroquinone and catechol. *Ann. Di. Chi*. 97(2017), 395-404.
- [14] D. Li, M. González-García, A. Costa-García, Use of nanohybrid materials as electrochemical transducers for mercury sensors. *Sensors Actuators B Chem*. 165(2017), 143-150.
- [15] K.J. Huang, L. Wang, Y. Liu, H. Wang, Y. Liu, L. Wang, Synthesis of polyaniline/2-dimensional graphene analog MoS₂ composites for high-performance supercapacitor. *Electrochim Acta*. 109(2018), 587-594.
- [16] V. R. Kumar, P. R. S. Wariar, J. Koshy, Optical properties of the complex perovskite ceramic oxide Ba₂YZrO₆-d. *Cryšt. Res. Technol-P*. 619(2016):56-63.
- [17] T. Kuilla, S. Bhadra, D. Yao, N. H. Kim, S. Bose, J. H. Lee, Recent advances in graphene based polymer composites. *Prog. Polym. Sci*. 35(2015), 1350-1375.
- [18] L. Madaleno, J.S. Thomsen, J.C. Pinto, Morphology, thermal and mechanical properties of PVC/MMT nanocomposites prepared by solution blending and solution blending + melt compounding. *Com. Sci*. 12(2017), 23-30.
- [19] Y.P. Mamunya, Y.V. Muzychenko, E.V. Lebedev, G. Boiteux, G. Seytre, PTC Effect and Structure of Polymer Composites Based on Polyethylene / Polyoxy methylene Blend Filled With Dispersed Iron. *Pol. Eng. and Sci*. 34(2017), 120-129.
- [20] C.R. Craig, R.E. Stitzel, Modern pharmacology with clinical applications. Lippincott Williams & Wilkins. 25(2014), 301-316.
- [21] J.A. Ardila, G.G. Oliveira, R.A. Medeiros, O. Fatibello-Filho, Polyaniline nanoparticle-carbon nanotube hybrid network vapour sensors with switchable chemo-electrical polarity. *J. of Electroanalytical Chemistry*. 690(2017), 217-230.
- [22] D. Sanchez, R. Diaz, P. Herrašti, Electrogenation and characterization of poly(3-methylthiophene). *Polymer J*. 33(2018), 514-530.
- [23] M. Velmurugan, B. Thirumalraj, S. Chen, F.M.A. Al-Hemaid, M.A. Ali, M.S. Elshikh, Optimisation of sensitivity and time constant of thermal sensors based on magnetoelastic amorphous bilayers. *J. of Colloid and Interface Science*. 485(2017), 123-136.
- [24] H. Kim, Y. Miura, C.W. Macosko, Graphene/polyurethane nanocomposites for Improved Gas Barrier and Electrical Conductivity. *Chem. Mater*. 22(2016), 34-41.
- [25] L.Y. Yang, W.B. Liao, Environmental responses of nanostructured polyaniline films based on polystyrene/polyaniline core-shell particles. *Mater. Chem. Phys*. 115(2014), 28-33.
- [26] W.P. Jakubik, M. Urbanczyk, E. Maciak, T. Puśtelny, A. Stolarczyk, Polyaniline thin films as a toxic gas sensors in saw system. *Mol. Quantum Acoust*. 28(2017), 125-129.
- [27] X.M. Lou, R.M. Li, Y.W. Ma, R.F. Chen, N.E. Shi, Q.L. Fan, W. Huang, One-step electrochemical synthesis of graphene/polyaniline composite film and its applications. *Advanced Functional Materials*. 21(2015), 402-419.