تأثير المالئات المتناهية الصغر المختلفة على اداء توليفات البوليمرات المشتركة الموصلة النانونية

دينا فيصل كتوعة

رسالة مقدمه لنيل درجه الدكتوراه في العلوم
(الكيمياء العضوية)

إشراف

أ.د. محمود علي حسين **أ.د. طارق رشاد سبحي**

كليه العلوم
جامعه الملك عبد العزيز
جدة ـ المملكة العربية السعودية
رجب ١٤٤١ هـ ـ فبراير ٢٠٢١ م

تأثير المالئات المتناهية الصغر المختلفة على اداء توليفات البوليمرات المشتركة الموصلة النانونية

دينا فيصل كتوعة

المستخلص

من المعروف أن البوليمرات الموصلة لها مرونة كبيرة في تعديل أشكالها الكيميائية. عن طريق النمذجة الكيميائية والتصميم والتحضير، وبذلك من الممكن تعديل الخصائص المرغوبة للبوليمرات الموصلة، كالخصائص الحرارية والكهربية والكهروكيميائية. في هذه الدراسة تم البحث عن تحضير وتحسين خصائص كلا من البوليمر المشترك بولي (البيرول المشارك مع أورثوا توليدين) والبوليمر المشترك البولي أنيلين الشبكي. تمت هذه التحسينات من خلال تصميم وتطوير مركبات نانوية جديدة تحمل خصائص كهروكيميائية مثالية لتصنيع الأقطاب الكهربائية المستخدمة في تطبيقات الاستشعار (اكتشاف أيونات المعادن الثقيلة والفينول في البيئات المائية) .تم تحضير التوليفات النانوية التالية عبر طريقة البلمرة التأكسدية الكيميائية: الثنائي بولي (البيرول المشارك مع أورثوا توليدين)/انواع مختلفة من الفيريت[P(Py-co-OT)/MFe_2O_4 (M = Mg, Co, Ni, Cu, and Zn)] و الثلاثي بولي (البيرول المشارك مع أورثوا توليدين)/نيكل فيريت/ أنابيب الكاربون احادية الجدار الشبكية [P(Py-co-OT)/NF/C-SWCNTs] و كذلك الثنائي بولي (البيرول المشارك مع أورثوا توليدين)/نسب مختلفة من الكوبلت فيريت [P(Py-co-OT)/$CF_{(5, 10, 30, 50, 70)}$] والثلاثي بولي (البيرول المشارك مع أورثوا توليدين)/ كوبلت فيريت/ الخليط المختزل للجرافين اوكسيد مع أنابيب الكاربون النانوية احادية الجدار المؤكسدة-P(Py-co-OT)/CF/R(GO-OXSWCNTs)] و الثلاثي بولي (البيرول المشارك مع أورثوا توليدين)/ كوبلت فيريت/ كيتوزان [P(Py-co-OT)/CF/CS] وكذلك الثنائي بولي أنيلين الشبكي/مواد كاربون نانوية [CPA/CNMs] حيث أن CNMs عبارة عن : (G و SWCNTs و MWCNTs و خليط مكون من G-SWCNTs و G-MWCNT) و تم تحضير الثنائي بولي أنيلين الشبكي/مواد كاربون نانوية مؤكسدة [CPA/OXCNMs] حيث أن OXCNMs عبارة عن : GO و OXSWCNTs و OXMWCNTs و خليط مكون من GO-OXSWCNTs و GO-OXMWCNT و أخيرا تم توليف الثلاثي بولي أنيلين الشبكي/كيتوزان-جرافين اوكسيد-أنابيب الكاربون النانوية أحادية الجدار المؤكسد/ اوكسيد النحاس [CPA/CS-GO-OXSWCNTs/CuO]. تم دراسة الخصائص الهيكلية والشكلية والحرارية والكهربائية والكهروكيميائية لجميع التوليفات النانوية الجديدة باستخدام المجهر الإلكتروني الماسح مع تحليل الطاقة المشعة للأشعة السينية، رسم الخرائط للعناصر، المجهر الإلكتروني النافذ، مجهر القوة الذرية، التحليل الطيفي بالأشعة تحت الحمراء، أطياف رامان، أشعة الحيود السينية، التحليل الوزني الحراري كذلك إجراء قياسات للخصائص التوصيلية والكهروكيميائية. أظهرت جميع المركبات ثبات حراري وتوصيل كهربائي بالإضافة الى الأداء الكهروكيميائي المميز. لقد تم عمل تحليل كيميائي حراري للحرارة الناتجة من تكون البوليمر المشترك باستخدام نظرية دالية الكثافة. بالإضافة لذلك تم اقترح ميكانيكيات لتكون جميع التوليفات النانوية الجديدة في هذه الدراسة. أخيرا تم فحص الأداء الكهروكيميائي للمركبات النانوية الجديدة من خلال تطبيق طريقتين مختلفتين .تم تصنيع المستشعر الكهروكيميائي الانتقائي للأيونات من خلال طلاء قطب كهربائي زجاجي المركبات النانوية الجديدة باستخدام طريقة (I-V) وجهاز (Keithley electrometer). وجد أن جهاز الاستشعار الكهروكيميائي المكون من التوليف P(Py-co-OT)/NF/C-SWCNTs) يعطي انتقائية لأيون Fe^{3+} بينما (P(Py-co-OT)/CF_{10}) أظهر انتقائية لأيون Pb^{2+} والتوليف P(Py-co-OT)/CF/ R(GOOXSWCNTs) أظهر انتقائية لأيون Ga^{3+} واخيرا التوليف P(Py-co-OT)/CF/CS) أظهر انتقائية لأيون Co^{2+}. بينما تمت دراسة الأقطاب الكهربائية المعدلة لكل من التوليفات(CPA/CNMs, CPA/OXCNMs, and CPA/CS-GO-OXWCNTs/CuO) من خلال استخدام تقنية الموجه المربعة الفولتاميترية (SWV). أظهرت المركبات النانوية تأثيرا لتأكسد مركبات الكلوروفينول. أظهرت جميع أجهزة الاستشعار المقترحة ثباتًا جيدًا وحساسية وانتقائية وكذلك أظهرت إمكانات للكشف عن المواد في عينات البيئية الحقيقية.

Impact of Different Nanofillers on the Performance of Conducting Copolymers Nanocomposites

By
Dina Faisal Katowah

A thesis submitted for the requirements of the degree of Doctor of Philosophy in Organic Chemistry

Supervised By

Prof. Dr. Mahmoud Ali Hussein **Prof. Dr. Tariq Rashad Sobahi**

FACULTY OF SCIENCE
KING ABDULAZIZ UNIVERSTY
JEDDAH - SAUDI ARABIA
Rajab 1441 H - February 2020 G

ABSTRACT

The conducting polymers (CPs) are known to have considerable flexibility in chemical structures that can be modified. By chemical modelling, design and synthesis, it is possible to modulate the required thermal, electrical and electrochemical properties of CPs. This study examined the synthesis and improvements to the properties of poly(pyrrole-co-o-toluidine) (P(Py-co-OT)) and crosslinked polyaniline copolymer (CPA); these improvements were facilitated by the design and development of new nanocomposites (NCs) that bear electrochemical properties ideal for the fabrication of electrodes used in sensor applications (i.e., the detection of heavy metal ions and phenol in aquatic environments). The following new NCs were prepared via the chemical oxidation polymerization method. Binary P(Py-co-OT)/MFe_2O_4 (M = Mg, Co, Ni, Cu, and Zn), ternary P(Py-co-OT)/$NiFe_2O_4$/crosslinked single-walled carbon nanotubes [P(Py-co-OT)/NF/C-SWCNTs)], binary P(Py-co-OT)/$CoFe_2O_4$ with different $CoFe_2O_4$ weight ratios (5, 10, 30, 50, and 70 w/w) [P(Py-co-OT)/$CF_{(5, 10, 30, 50, 70)}$], ternary P(Py-co-OT)/$CoFe_2O_4$/reduced (graphene, oxide-oxidized single-walled carbon nanotube) [P(Py-co-OT)/CF/R(GO-OXSWCNTs)], ternary P(Py-co-OT)/$CoFe_2O_4$/Chitosan [P(Py-co-OT)/CF/CS], binary CPA/carbon nanomaterials [CPA/CNMs] [CNMs = G, SWCNTs, MWCNTs, (G-SWCNTs), and (G-MWCNTs)], binary CPA/oxidized carbon nanomaterials [CPA/OXCNMs] [OXCNMs = GO, OXSWCNTs, OXMWCNTs, (GO-OXSWCNTs), and (GO-OXMWCNTs)] and ternary CPA/Chitosan-graphene oxide-oxidized single-walled carbon nanotube/CuO NCs [CPA/CS-GO-OXSWCNTs/CuO]. The structural, morphological, thermal, electrical, and electrochemical properties of all NCs were investigated in-depth by using XRD, FT-IR, RAMAN, SEM, EDX, elemental mapping, TEM, AFM, TGA-DTG, DTA, electrical, and sensing measurements. All NCs displayed thermal stability, conductive behaviour and superior electrochemical performance. Thermochemical analysis of the heat generated by copolymer formation was undertaken by employing density functional theory (DFT). This study additionally suggests a potential mechanism underlying the formation of each novel NC herein. The electrochemical performance of the new NCs was examined through two different methods. A selective ions electrochemical sensor was fabricated by coating a glassy carbon electrode (GCE) with synthesized NCs. Based on the I-V approach and with the use of a Keithley electrometer, it was found that the electrochemical sensors of P(Py-co-OT)/NF/C-SWCNTs, P(Py-co-OT)/CF_{10}, P(Py-co-OT)/CF/R(GO-OXSWCNTs), and P(Py-co-OT)/CF/CS NCs showed a preference for Fe^{3+}, Pb^{2+}, Ga^{3+}, and Co^{2+} ions, respectively. The modified electrodes of CPA/CNMs, CPA/OXCNMs, and CPA/CS-GO-OSWCNTs/CuO NCs were studied through the use of square wave voltammetry (SWV) techniques; all showed an affinity for the oxidation of chlorophenol compounds. The suggested sensors exhibited good stability, sensitivity, and selectivity, and display potential for detection in real environmental samples.