البلمرة الكهربية لأغشية بولي O- تولدين وبولي 2- نترو الانيلين كطبقة ناقلة للتيار الكهربائي ومستقرة حرارياً

جامعة البعث – كلية العلوم

إجازة في الماجستير: إيمان الحسون

الدكتورة صبا ناصيف

الملخص:

تم ترسيب بولي O- تولدين (POT) وبولي 2- نترو الانيلين (PNO) على سطح قطب الجرافيت بواسطة البلمرة الكهروكيميائية. باستخدام فوق كلورات الأمونيوم ككهرليت داعم، 0.2M حمض الهيدروكلوريك. تم تطبيق كثافة التيار $1.642x10^{-3}A.cm^{-2}$. تم توصيف القطب المعدل بالبوليمر POT باستخدام مطيافية FT-IR وUV-vis وDXR والميكروسكوب الإلكتروني الماسح (SEM) بينما تم توصيف القطب المعدل PNO باستخدام مطياف FT-IR وUV-vis وH^1-NMR. سجلت منحنيات المسح الحراري التفاضلي للبوليمرين المحضرين، ووجد أن كلا البوليمرين لم ينصهرا عند درجة حرارة أقل من 400^oC. ولدى دراسة الناقلية الكهربائية وجد أن ناقلية POT أكبر من ناقلية PNO.

الكلمات المفتاحية: البوليمرات الناقلة، البلمرة الكهروكيميائية، المسرى المعدل، بولي 2- نترو الانيلين، بولي O- تولدين،

Electropolymerization of Poly-O-toluidine and poly 2-nitroaniline Films as a Conductive Layer and thermally stable

University of AL- Baath - College of Science

Iman Al-Hasoon

Prof. Seba Nassif

Abstract:

Poly-O-toluidine (POT) and poly 2-nitroaniline (PNO) were deposited on the surface of the graphite electrode by electrochemical polymerization. using ammonium perchlorate as supporting electrolyte, 0.2M HCl. Current density 1.642x10-3A.cm^{-2} has been applied. The electrode modified by POT was characterized using FT-IR, UV–vis, DXR spectroscopes, The electrode modified by PNO was characterized using FT-IR, UV-vis and 1H-NMR spectrometry. The Differential Scanning Calorimetry of the prepared polymers were studied, it was found that both polymers didn't melt at a temperature below 400°C. When studying the electrical conductivity, it was found that the conductivity of POT is greater than that of PNO.

Keywords: conductive polymers, electrochemical polymerization, modified electrode, poly 2-nitroaniline, poly O-toluidine,

1. المقدمة:

في الآونة الأخيرة، جذب الاصطناع العضوي الكهربائي اهتمام العديد من الكيميائيين، باعتباره طريقة منهجية قادرة على إنتاج العديد من المركبات العضوية الهامة صناعيا وطبياً [3–1] دون التسبب في تلوث البيئة، وتجنب المنتجات الثانوية السامة على عكس الطرق التقليدية. تتطلب عمليات الأكسدة والارجاع التقليدية العديد من المواد المؤكسدة السامة [4]، بينما تستخدم طرائق الاصطناع الكهربائي التيار الكهربائي كعامل مؤكسد أو مرجع من خلال استخدام مساري كهربائية يمكن إزالتها ببساطة في نهاية التفاعل. يمكن الحصول على هذه المساري الكهربائية بعدة طرق، ويمكن استخدام بعض المعادن (الذهب أو الفضة أو البلاتين) كأقطاب كهربائية عاملة [7–5]، ولكنها باهظة الثمن. ويمكن أيضًا تصنيعها بالوسائل الكيميائية (صفائح أكسيد الجرافيت) [8] أو عن طريق استخراج مساري الغرافيت من البطاريات التالفة عن طريق إعادة تدوير البطاريات. تحتوي بطاريات الكربون – الزنك على مسرى الغرافيت منتصف البطارية. وتعتبر هذه الطريقة منخفضة التكلفة وصديقة للبيئة، مما يجعلها خيارًا شائعًا للباحثين، خاصة في البلدان النامية. تعمل قضبان الجرافيت كعامل مؤكسد بدلاً من استخدام المواد الكيميائية المؤكسدة الضارة بالبيئة. وهذا هو أهم مبدأ في الكيمياء الخضراء. تعد البلمرة الكهروكيميائية طريقة بسيطة وأكثر ملاءمة لتصنيع البوليمرات الموصلة [9–10]. تم استخدام العديد من البوليمرات الموصلة، مثل بولي بيرول، والبولي ثيوفين، كمواد معدلة لأقطاب الجرافيت التي تم استخدامها كحساس فعال لأيونات المعادن [12–11]، وذلك بسبب ناقليتها الكهربائية العالية ونشاطها الكهربائي، بالإضافة إلى

هيكلها المهم الذي يمكن استخدامه في تطبيقات متعددة. مثل البطاريات القابلة لإعادة الشحن، والمكثفات الفائقة، والخلايا الشمسية [15–13]. إن هذا النوع من البوليمرات يسمى بالبوليمرات المترافقة، تتميز هذه البوليمرات بوجود روابط مزدوجة مترافقة على طول سلسلة البوليمر وهي الخاصية الرئيسية المسؤولة عن الناقلية الكهربائية للبوليمر، تتناوب الروابط بين ذرات الكربون بين روابط أحادية وثنائية نمط التهجين (sp^2)، مما يؤدي إلى عدم تمركز الكترونات π على طول سلسلة البوليمر بأكملها، الأمر الذي يجعل هذه البوليمرات تتمتع بخاصية الناقلية للتيار الكهربائي [16]. تعتمد الخصائص الكهربائية للبوليمرات المترافقة على حالة الأكسدة والارجاع، والتي تؤدي إلى تبديل التركيب الإلكتروني للبوليمرات، وبالتالي يكتسب البوليمر خاصية التحول من مادة عازلة إلى مادة ناقلة، عرفت هذه العملية باسم عملية التنشيط [17].

تقسم عملية التنشيط إلى نوعان: التنشيط من النوع N والتنشيط من النوع P يحصل التنشيط من النوع N عند خضوع البوليمر لعملية الإرجاع وفيها تضاف الكترونات إلى سلسلة البوليمر، ويعرف البوليمر الناتج ببوليمر من النوع N من ناحية أُخرى، يشار إلى عملية التنشيط من النوع P على خضوع البوليمر لعملية أكسدة وفيها تتم إزالة الكترونات من سلسلة البوليمر، ويعرف البوليمر الناتج ببوليمر من النوع P . وتعد عملية التنشيط من النوع P أكثر أنواع التنشيط استخداماً في صناعة أنصاف النواقل ولتحقيق هذا التغيير في خاصية المادة، يمكن إحداث عملية كيميائية عن طريق إضافة مادة مؤكسدة أو مادة مرجعة [18]، أو باستخدام الاصطناع الكهروكيميائي [19]. تتميز البوليمرات الناقلة بمزايا أكثر من

المواد اللاعضوية التقليدية: على سبيل المثال، التكلفة المنخفضة وسهولة التصنيع والاستقرار البيئي والحراري عاليين، والحساسية العالية والنوعية تجاه التحليلات المطلوبة لهذه الأسباب، يعد البولي انيلين ومشتقاته واحد من أكثر البوليمرات الناقلة دراسة.[20]

2. هدف البحث وأهميه:

أظهرت البلمرة الكهربائية دوراً فعالاً في الحصول على البوليمرات الناقلة للتيار الكهربائي حيث أتاحت هذه الطريقة الوصول في نهاية التفاعل إلى البوليمرات باقتصاد ذري فعال دون ضياع للمواد الكيميائية المستخدمة في التفاعل وذلك عبر تنشيط المونومر كهربائياً أي لا حاجة الاستخدام مواد مؤكسدة مثل: $FeCl_3$، $KMnO_4$، BrO_3 وبالتالي لا ينتج عنها مواد ثانوية ضارة بالبيئة، الأمر الذي يجعل الطرائق الكهربائية أكثر جدوى اقتصادياً بالإضافة إلى كونها طرائق نظيفة وصديقة للبيئة. لذا اهتم البحث بإعادة تدوير مساري الغرافيت المستخرجة من البطاريات التالفة واستخدامها كمسرى عامل في تفاعلات البلمرة الكهربائية.

كما يهدف البحث إلى تعديل سطح مسرى الغرافيت عن طريق الترسيب الكهروكيميائي لبولي O- تولدين (POT) وبولي 2- نترو الانيلين (PNO) ثم دراسة الخصائص الحرارية والناقلية الكهربائية للبوليمرات المحضرة.

الشكل 1 إعادة تدوير مساري الغرافيت واستخدامها كمسرى عامل في تفاعلات البلمرة الكهربائية.

القسم التجريبي:

3.1 الأجهزة والأدوات المستخدمة:

1) جهاز طيف الأشعة تحت الحمراء FT-IR-4100 من شركة Jasco اليابانية.
2) المجهر الالكتروني الماسح Quanta 200.
3) جهاز الأشعة الفوق بنفسجية و المرئية UV-VIS من شركة jasco model V-530.
4) مغذية كهربائية DC (12 V / 3 A)
5) مقياس أفوميتر DT9201A

3.2 المواد الكيميائية المستخدمة:

O- تولدين (POT) و 2- نترو الانيلين (PNO) من شركة (Merck) بنقاوة % 98، أسيتونتريل انتاج شركة (Merck) الألمانية، بيروكلورات الامونيوم من شركة (PRS) بنقاوة 99% و حمض كلور الماء من شركة (Merck) بنقاوة 37% .

3. القسم العملي:

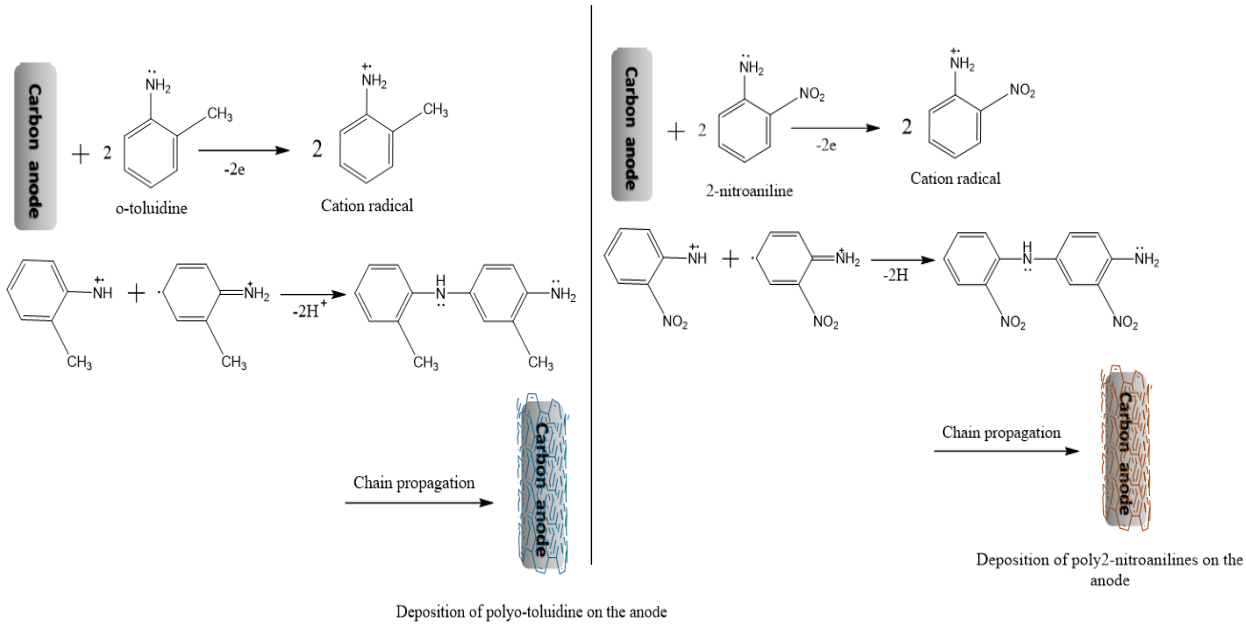
4.1 اصطناع البوليمرات كهروكيميائياً:

تم الاصطناع العضوي الكهربائي بتحفيز المونومرات كهربائياً باستخدام أنود من الغرافيت والكاثود من الزنك في خلية تحليل كهربائي غير مقسمة وذلك بإذابة 0.1 M من المونومرات في 10 ml من الأسيتونيتريل لكل مونومر، كذلك اذيب الكهرليت الداعم بيروكلورات الامونيوم (1M) في الماء المقطر. تمت إضافة 0.2 M من حمض HCl إلى مزيج التفاعل، تم تطبيق كمون كهربائي مقداره 2.5 V وشدة تيار قدرها 4.5 mA، استخدام محرك مغناطيسي لخلط مزيج التفاعل بشكل صحيح. حيث اجريت البلمرة الكهربائية في جو خامل من الازوت وعند درجة حرارة الغرفة. تم الحصول على البوليمر مترسب على سطح مسرى الغرافيت.

تم تنقية البوليمرات المترسب على سطح المساري بغسلها أولاً بحمض كلور الماء 0.2 M ثم غسلت بالماء المقطر عدة مرات وتركت لمدة 24 ساعة عرضة للهواء حتى تمام الجفاف.

4. النتائج والمناقشة:

يبين الشكل 2 عملية أكسدة O– تولدين و 2– نترو الانيلين. في البداية التفاعل تكون فترة تنشيط المونومرات قصيرة ويكون المزيج التفاعل عديم اللون، ثم يتحول مزيج التفاعل POT إلى اللون الأزرق الداكن، بينما يتحول مزيج التفاعل PNO إلى اللون البرتقالي الداكن، ثم تبدأ البوليمرات بالترسيب على سطح قطب الجرافيت.

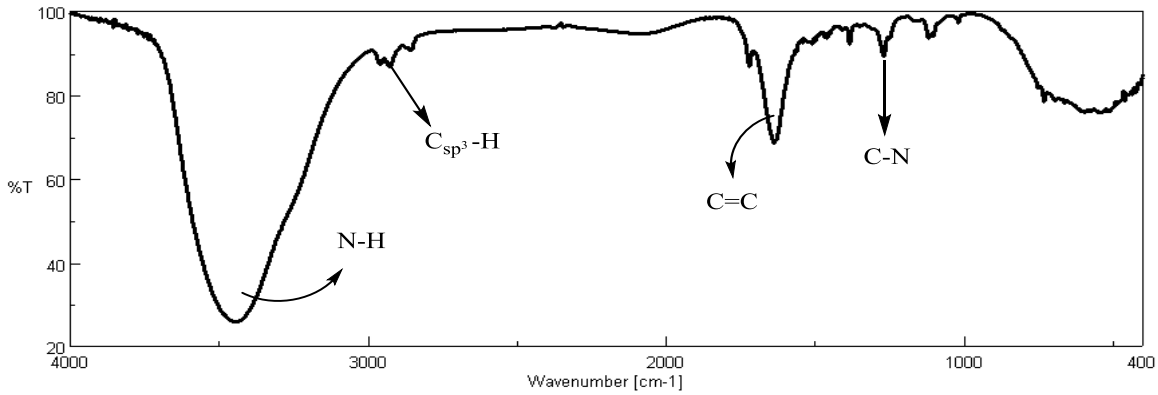


الشكل 2 آلية الترسيب الكهربي لـ POT, PNO.

يلاحظ من الشكل 2 أنه تم أولاً أكسدة المونومرات بطريقة كهربائية ثم تليها مرحلة انتشار البوليمر بطريقة كيميائية حيث يتشكل عدد كبير من الراديكالات والتي تتحد مع بعضها بطريقة كيميائية لتتشكل البوليمرات PNO, POT.

5.1 توصيف POT وPNO:

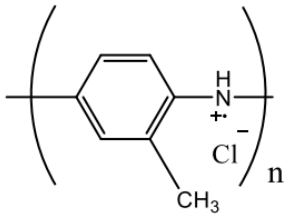
تم التأكد من بنية البوليمرات أولاً باستخدام مطيافية FT-IR، ويعرض الشكل 3 طيف ما تحت الأحمر للبوليمر POT.



الشكل 3 طيف ما تحت الأحمر لـ POT

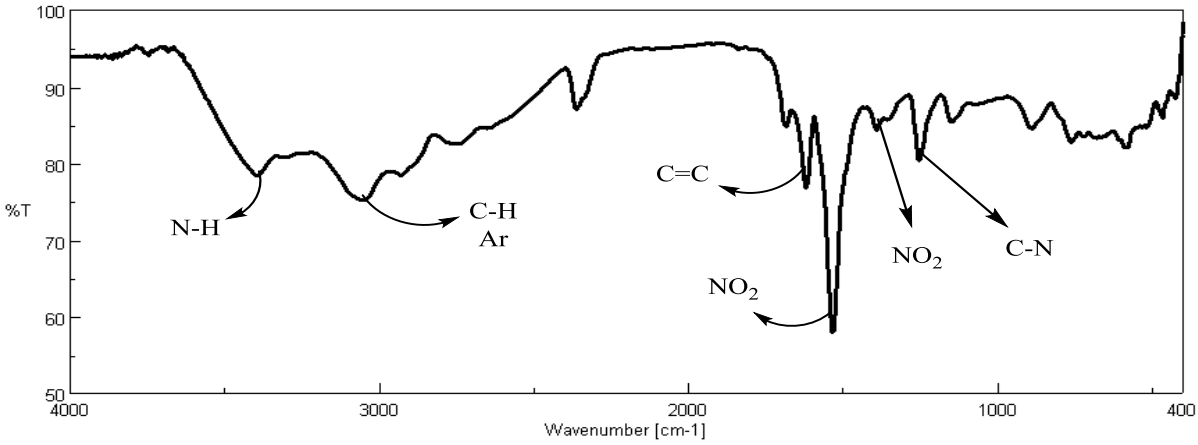
يلاحظ ظهور عصابة امتصاص واضحة لزمرة H–N عند $3443cm^{-1}$ كما يلاحظ اختفاء عصابة الامتصاص العائدة لزمرة NH_2 في الأمين العطري. ويبين الجدول 1 أهم عصابات الامتصاص للزمر والروابط الكيميائية الموجودة في البولي POT .

جدول 1 أهم الامتصاصات IR لـ زمر والروابط الكيميائية الموجودة في POT .



الزمرة الوظيفية	N–H (stretch)	Csp^3–H	C=C benzoid	$\overset{+}{N}H$ (bend)	$\overset{+}{N}H$ (stretch)
العدد الموجي (cm^{-1})	3443.26	2927.41	1637.29	1369.9	2857.02

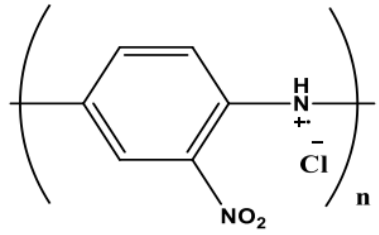
ويبين الشكل 4 طيف ما تحت الأحمر للبوليمر PNO .



الشكل 4 طيف ما تحت الأحمر لـ PNO.

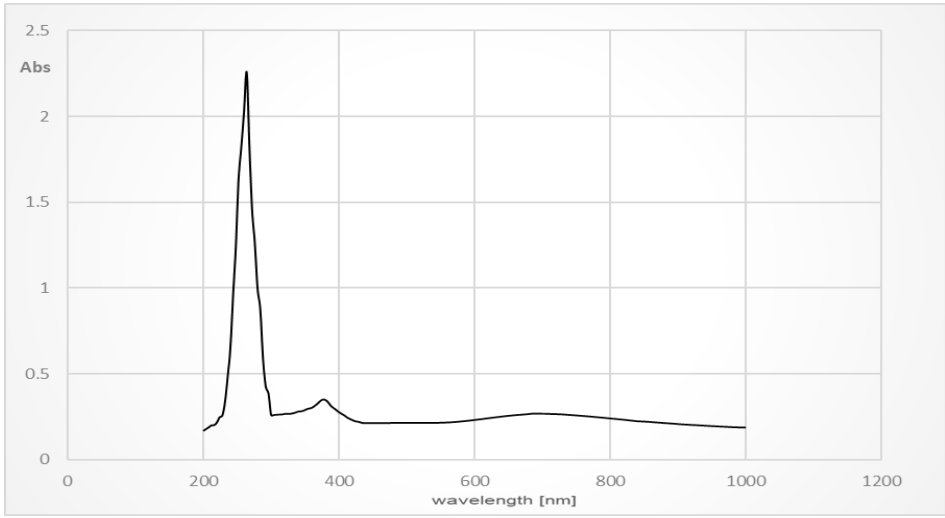
يلاحظ ظهور عصابة امتصاص واضحة العائدة لزمرة H–N عند $3443cm^{-1}$ كما يلاحظ اختفاء عصابة الامتصاص لزمرة NH_2 في الأمين العطري. ويبين الجدول 2 أهم عصابات الامتصاص للزمر والروابط الكيميائية الموجودة في البولي PNO.

جدول 2 أهم الامتصاصات IR لـ زمر والروابط الكيميائية الموجودة في PNO.



الزمرة الوظيفية	N–H (stretch)	Csp^3–H	NO_2	$\overset{+\cdot}{N}H$ (bend)	$\overset{+\cdot}{N}H$ (stretch)
العدد الموجي (cm^{-1})	3395.07	3050.83	1533.13 & 1391.39	1253.5	2926.45

ونظراً لعدم قابلية ذوبان البوليمر POT في المذيبات العضوية الشائعة، تم ترسيبه على صفيحة زجاجية ذات الأبعاد (6.5 and 2.5 cm) المضافة إلى وسط تفاعل البلمرة الكهربائية وذلك لتسجيل طيف الامتصاص الالكتروني UV–Vis. ويعرض الشكل 5 طيف UV–Vis لبوليمر POT ضمن المجال (200–1000 nm).



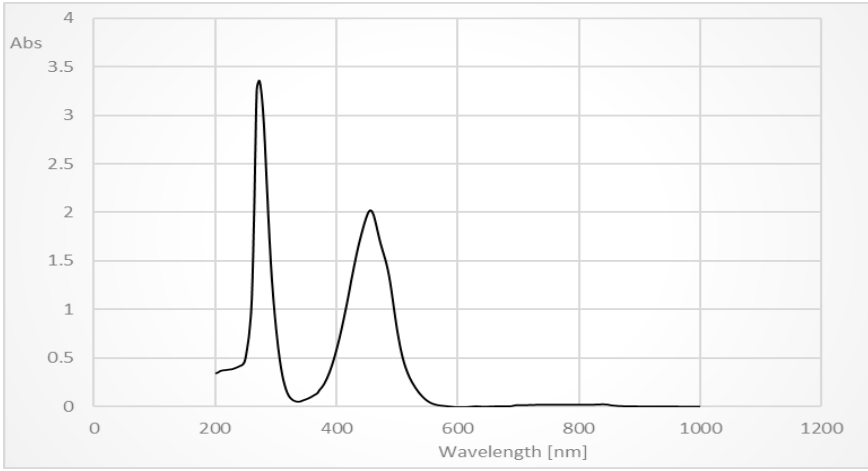
الشكل 5 طيف UV-Vis لبوليمر POT .

يلاحظ من الشكل 5 ثلاث عصابات امتصاص تعود عصابة الامتصاص الأولى الحادة عند (288nm) لانتقال π–π* بينما تعود عصابة الامتصاص الثانية عند (376nm) لانتقال π - Polaron أما عصابة الامتصاص الثالثة الواسعة عند (688nm) تعود لانتقال π* - Polaron. ترتبط عصابة الامتصاص الأولى بالروابط المزدوجة في حلقات الفينيل الموجودة في بنية البوليمر، بينما ترجع عصابة الامتصاص الثانية والثالثة إلى حالة البولارون في POT الناتج عن تشكل شحنات موجبة عند التحول من الشكل benzenoid إلى quinoid.

جدول 3 الأطوال الموجية العظمى في طيف UV-Vis لبوليمر POT .

λmax (nm)	Abs	الانتقال الموافق
288	2.258	$\pi \rightarrow \pi^*$
376	0.348	π - Polaron
688	0.265	Polaron - π*

ونظراً لقابلية PNO للذوبان في DMSO سجل طيف الامتصاص الالكتروني UV–Vis باستعمالDMSO كمذيب ضمن المجال (200–1000 nm) يظهر الشكل 6 طيف الامتصاص الالكتروني UV–Vi لـ PNO.



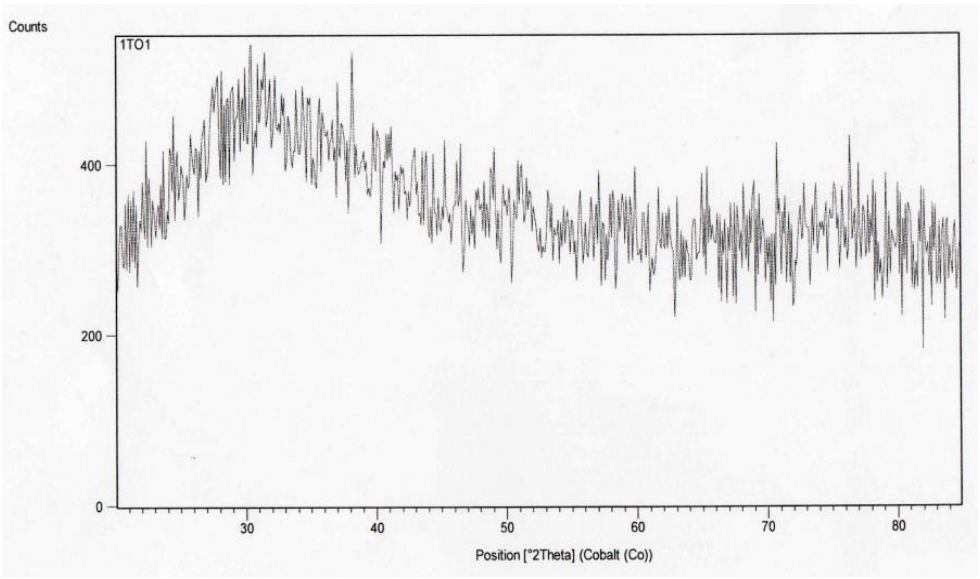
الشكل 6 طيف UV-Vis لبوليمر PNO .

يلاحظ من الشكل 6 عصابتي امتصاص، عصابة امتصاص حادة عند(272 nm) و عصابة امتصاص واسعة عند (456 nm). ترتبط عصابة الامتصاص الاولى بالانتقال $\pi-\pi^*$العائدة للروابط المزدوجة في حلقات الفينيل الموجودة في بنية البوليمر، بينما ترجع عصابة الامتصاص الثانية Polaron - π إلى حالة البولارون في PNO الناتج عن تشكل شحنات موجبة عند التحول من الشكل benzenoid إلى quinoid, كما يلاحظ اختفاء عصابة الامتصاص العائدة للانتقالπ^* - Polaron بسبب وجود زمرة NO_2الساحبة للالكترونات التي تزيد من عرض الفجوة الطاقية[21] .

جدول 4 الأطوال الموجية العظمى في طيف UV-Vis لبوليمر PNO .

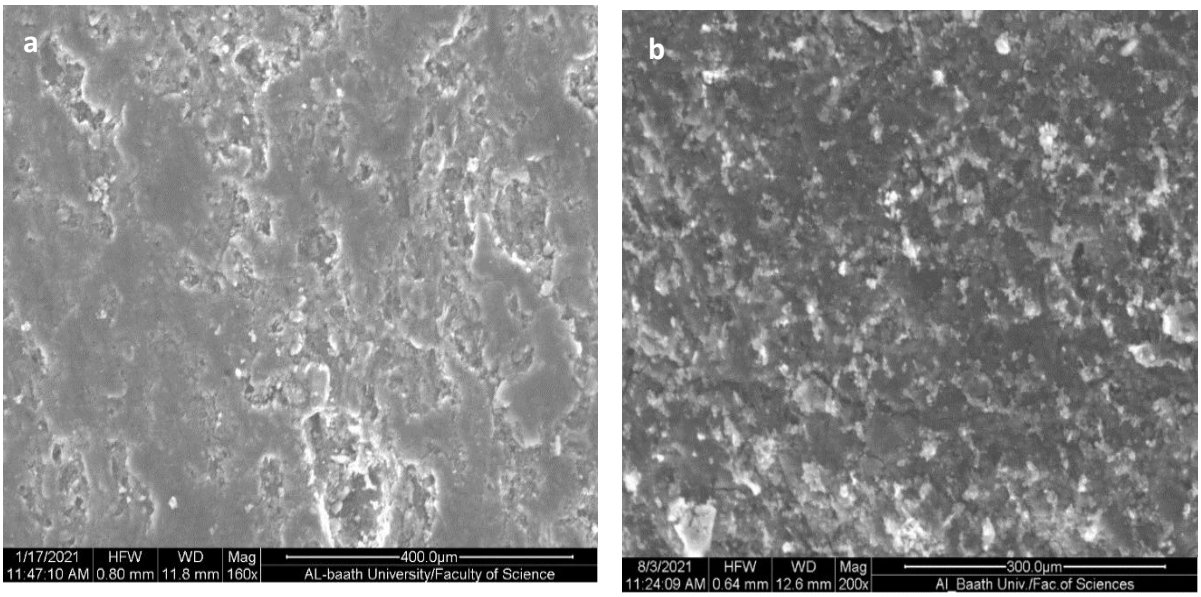
λmax (nm)	Abs	الانتقال الموافق
272	3.36	$\pi \rightarrow \pi^*$
456	2.024	π - Polaron

كما تم تسجيل مخطط انعراج الأشعة السينية لأغشية البوليمر POT ويبين الشكل 7 طيف انعراج الأشعة السينية لأغشية POT يمكن ملاحظة ذروة واحدة واسعة لـ POT النقي عند $2\theta = 32$، وهي قريبة من القيمة الموجودة في المرجع [22]. تشير القمة الواسعة إلى طبيعة POT غير المتبلورة.



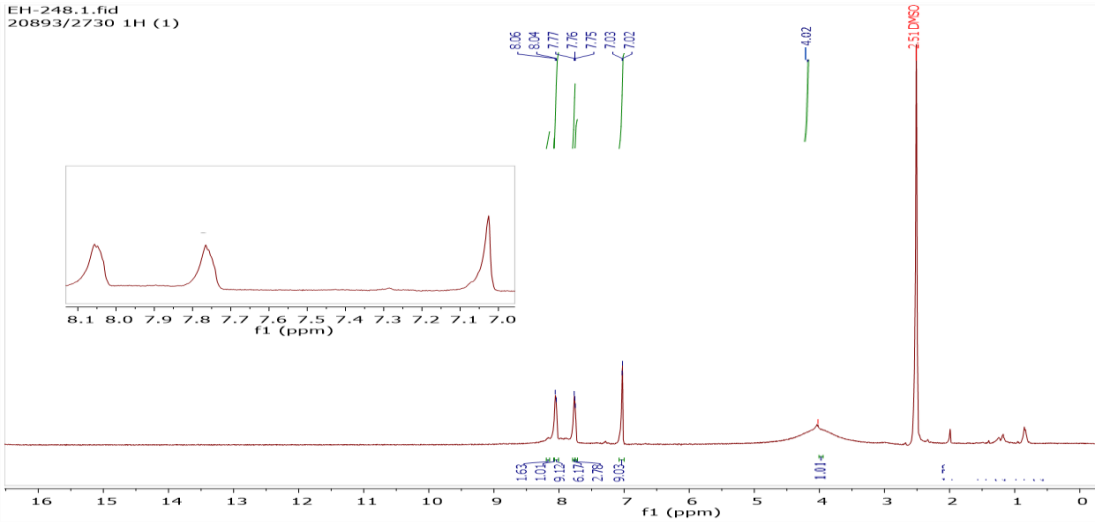
الشكل 7 طيف انعراج الأشعة السينية لأغشية POT.

لتحديد الشكل المورفولوجي لأغشية POT المترسبة على سطح مسرى الغرافيت تم تسجيل مسح المجهر الإلكتروني (SEM). تظهر صورة SEM مسرى الغرافيت المعدل بأغشية P OT الشكل8 b بينما يظهر الشكل،8 a صورة SEM لمسرى الغرافيت غير المعدل (قبل الترسب) لغرض المقارنة، يكون شكل سطح مسرى الغرافيت غير المعدل خشناً نسبياً. يتم تغطية هذا السطح الخشن بالبوليمر عند كمون قدره 2V. يلاحظ أن غشاء POT ذو بنية اسفنجية، والتي يمكن أن تعزى إلى نمو غشاء POT على سطح الغرافيت في أماكن أكثر من أماكن أخرى.



الشكل 8 صورة SEM ، a مسرى الغرافيت غير المعدل b مسرى الغرافيت المعدل بأغشية POT.

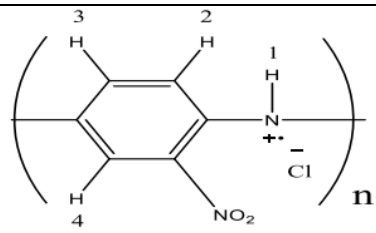
ولكون PNO قابل للذوبان في DMSO سجل طيف الطنين النووي البروتوني له باستخدام محلDMSO المديتر ويوضح الشكل 9 طيف $NMR-H^1$ للبوليمر PNO .



الشكل 9 طيف NMR-H1 لـ PNO في محل DMSO المديتر.

يعرض الجدول 5 قيم الانزياحات البروتونية العائدة لـ PNO.

الجدول 5 قيم الانزياحات البروتونية العائدة لـ PNO.

			
شكل الإشارة	الانزياح البروتوني ppm	ذرة H	**NO**
S	4.02	$\overset{+\cdot}{N}H$	**1**
d	7.03	C–H	**2**
d	7.76	C–H	**3**
d	8.06	C–H	**4**

5.2 حساب نسبة اقتصاد الذرة:

اقتصاد الذرة Atom Economy هو تعبر عن قدرة العمليات الكيميائية على دمج أكبر عدد ممكن من ذرات المواد الداخلة في التفاعل لتشكيل المنتج النهائي دون حدوث أي ضياع في الذرات من خلال نواج ثانوية غير مرغوب بها.

استغرقت تفاعلات البلمرة الكهربائية ثلاث خطوات للحصول على المركب النهائي وهي مرحلة التنشيط ثم مرحلة النمو والانتشار وأخيراً مرحلة التوقف، ولتأكد من قدرة تفاعلات

البلمرة الكهربائية على عدم حدوث أي ضياع في الذرات على شكل نواتج ثانوية غير مرغوب فيها تم حساب نسبة اقتصاد الذرة لتفاعلات البلمرة الكهربائية السابقة بتطبيق العالقة الآتية [23]

$$AE = \frac{\text{الوزن الجزيئي للمنتج النهائي}}{\text{مجموع الوزن الجزيئي للمواد المتفاعلة}} \times 100$$

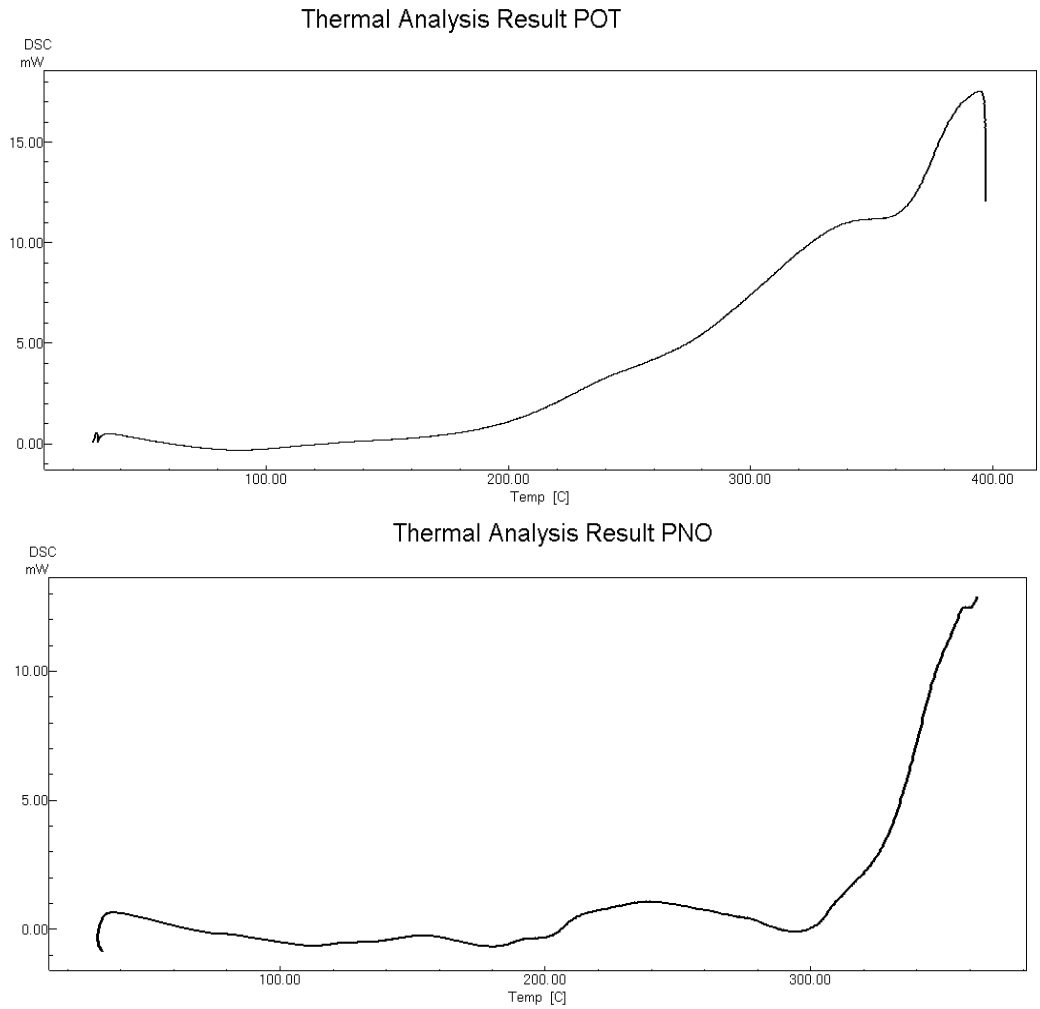
الجدول 6 قيم اقتصاد الذرة للبوليمرات المحضرة.

	POT	PNO
AE	97.68%	97.68%

ومن قيم اقتصاد الذرة وجد أن 97.68% من ذرات المواد المتفاعلة تسهم في تشكيل المركب المطلوب، بينما % 2.32 من الذرات المتفاعلة تنتهي على شكل H^+ التي تعمل على زيادة حموضة الوسط.

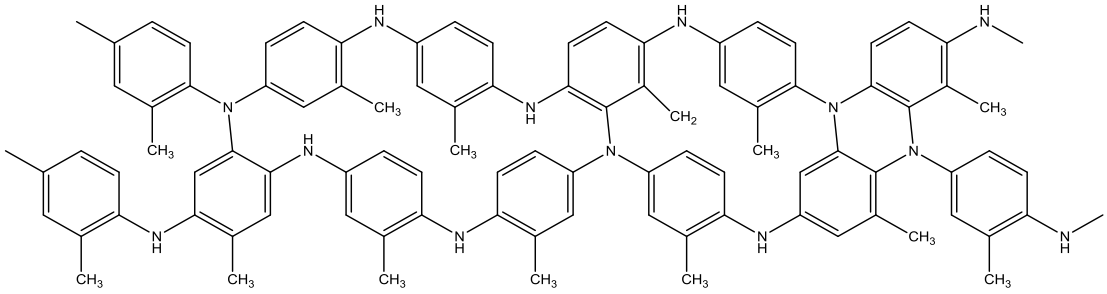
5.3 المسح الحراري التفاضلي (Calorimetry Scanning Differential) (DSC):

لدى دراسة الخصائص الحرارية للبوليمرات المحضرة تم تسجيل منحني المسح الحراري التفاضلي لهذه البوليمرات. توضح الأشكال التالية منحنيات الـ DSC للبوليمرات PNO, POT,



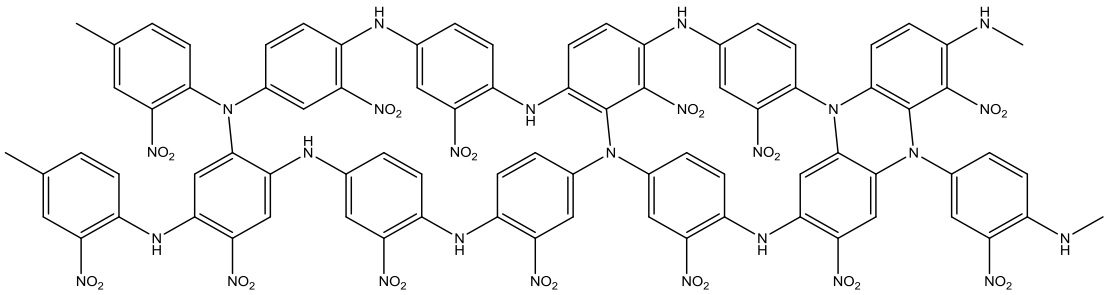
الشكل 10 منحنيات المسح الحراري الفاضلي (DSC) .

يوضح الشكل 10 منحني DSC لـ POT وجود قمة وحيدة ناشرة للحرارة عند (335˚C) عائدة لتفاعل تماكب متشابك للبوليمر أثناء التسخين.[24]



الشكل 11 التماكب متشابك للبوليمر POT أثناء التسخين.

كما يلاحظ من الشكل 10 منحني DSC لـ PNO وجود قمة واسعة ناشرة للحرارة بين 208–279 C عائدة لتفاعل تماكب متشابك للبوليمر أثناء التسخين.[25]

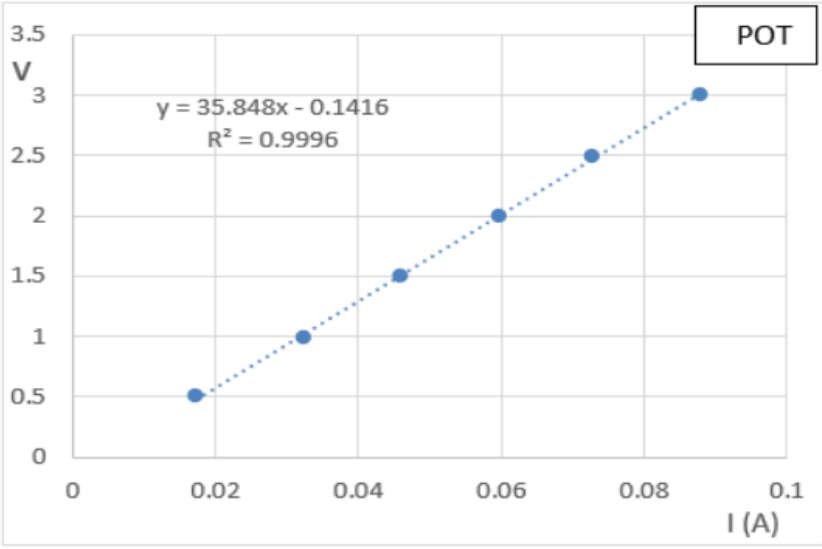


الشكل 12 التماكب متشابك للبوليمر PNO أثناء التسخين.

ظهرت منحنيات DSC السابقة أن البوليمرات المحضرة لم تتفكك عند درجات حرارة أقل من400 C وبالتالي يمكن اعتبار أن البوليمرات السابقة تتمتع بثبات حراري عند هذه الدرجة من الحرارة.

5.4 قياس الناقلية الكهربائية:

هنالك عدة طرائق لقياس الناقلية الكهربائية للمواد الصلبة منها استخدام جهاز قياس الناقلية بالمجسات الأربعة أو استخدام جهاز أفوميتر أو بتطبيق فرق الجهد بين طرفي العينة ثم قياس شدة التيار الكهربائي ثم تليها عملية حساب المقاومة حيث تكرر هذه الخطوات عدة مرات ثم ترسم العالقة U=I.F حيث يعبر الرمز U عن فرق الجهد بين طرفي العينة والرمز I شدة التيار الكهربائي، يتم تحديد ميل المنحني البياني بحيث يكون مساوياً لقيمة المقاومة R وبأخذ مقلوب المقاومة نحصل على قيمة الناقلية وهي الطريقة المتبعة في تحديد قيمة الناقلية البوليمر POT .



الشكل 13 تغير شدة التيار الكهربائي بتغير فرق الكمون المطبق.

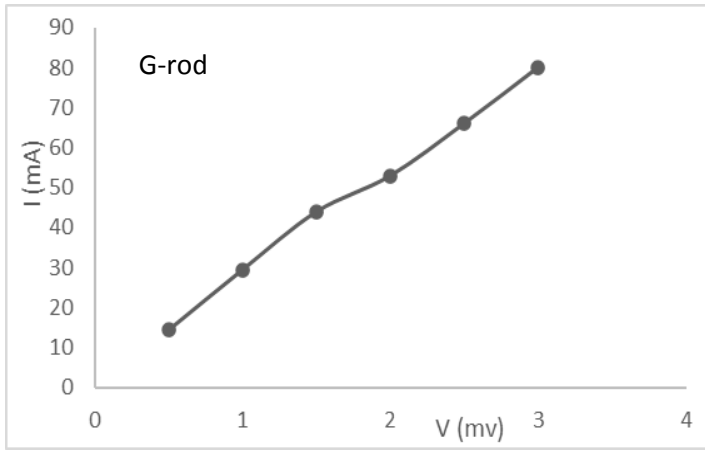
$$G = \frac{1}{R} \quad .....1$$

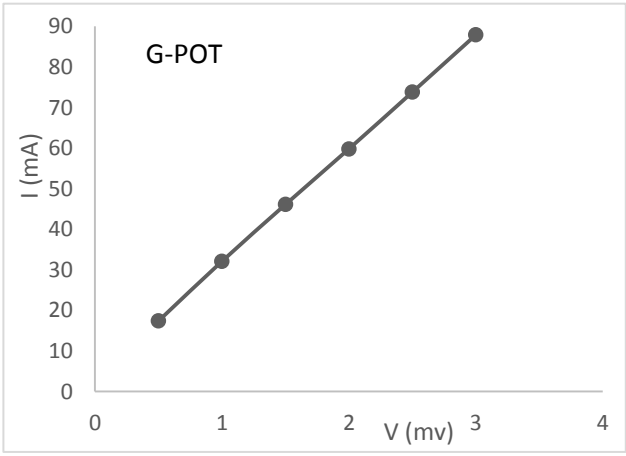
وبالتعويض في العالقة 1 نجد أن قيمة الناقلية الكهربائية للبوليمر POT تساوي $2.78x10^{-2}$ S ، أما البوليمر PNO تمت قياس ناقليته الكهربائية باستخدام مقياس الناقلية الكهربائية الالكتروني نظراً لقابلية انحلاله في المذيب DMSO وجد أن قيمة الناقلية الكهربائية البوليمر تساوي $2.78x10^{-2}$ S PNO .

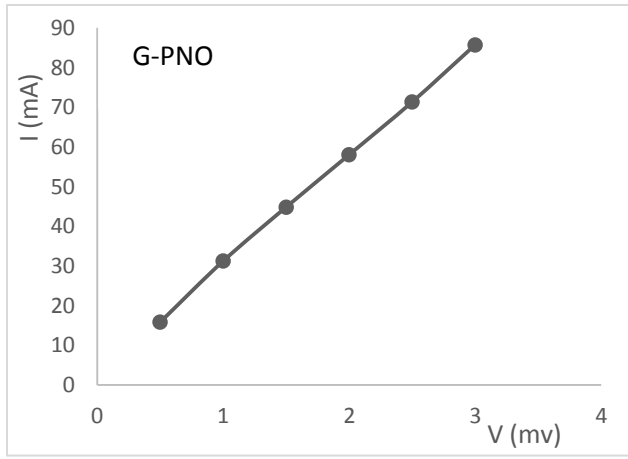
يلاحظ أن قيمة الناقلية الكهربائية للبوليمر المحضر أقل من ناقلية المعادن 10^4 S أي أن البوليمرات المحضرة تعتبر من انصاف النواقل للتيار الكهربائي.

5.5 الخصائص (I–V) للبوليمرات المحضرة:

تمت دراسة الخصائص شدة التيار وجهد القطب المعدل (I–V)، حيث تمت مقارنة العلاقة بين شدة التيار والجهد قطب الغرافيت غير المعدل وقطب الغرافيت المعدل لتعزيز أهمية التعديل. يعرض الشكل 14 المنحني البياني المقارن (I–V) عند درجة الحرارة الغرفة. يظهر منحنى قطب الغرافيت سلوكاً غير خطي بسبب منطقة النضوب Depletion region، ولكن في حالة (G/POT) و (G/PNO) يظهر سلوك خطي (أومي) لجميع المناطق. ويرجع ذلك إلى الناقلية الكهربائية لـ POT و PNO.







الشكل 14 العلاقة بين شدة التيار والجهد (I-V) لـ G-rod وG/POT، G/PNO.

5. الاستنتاجات:

ركز هذا البحث على أهم مبادئ الكيمياء الخضراء:

• إعادة تدوير مساري الغرافيت من نفايات بطاريات الزنك – الكربون الجافة.

• تم إجراء بلمرة لأغشية POT وPNO الناقلة للتيار الكهربائي باستخدام تقنية الترسيب الكهربائي.

• تم تعديل ناقلية مساري الغرافيت عن طريق الترسيب الكهربائي لـ POT وPNO.

• يلعب تفاعل التماكب المتشابك دوراً هاماً في الثبات الحراري للبوليمر.

المراجع:

[1] Yavuz A, Yilmaz Erdogan P, Zengin H. The use of polyaniline films on flexible tape for supercapacitor applications. Int J Energy Res. 2020 Nov;44(14):11941-55.

[2] Synodis M, Pyo JB, Kim M, Wang X, Allen MG. Lithographically patterned polypyrrole multilayer microstructures via sidewall-controlled electropolymerization. J Micromech Microeng. 2021 Jan 6;31(2):025008.

[3] Roushani M, Karazan ZM. Novel Electrochemical Sensor Based on Electropolymerized Dopamine Molecularly Imprinted Polymer for Selective Detection of Pantoprazole. IEEE Sens J. 2022 Feb 8;22(7):6263-9.

[4] Khademi S, Pourabbas B, Foroutani K. Synthesis and characterization of poly (thiophene-co-pyrrole) conducting copolymer nanoparticles via chemical oxidative polymerization. Polym Bull (Berl). 2018 Sep;75(9):4291-309.

[5] Barham AS. Electropolymerization of nitrophenol isomers in various aqueous electrolytic solutions. Int. J. Electrochem. Sci. 2018 Apr 1;13:3660-73.

[6] Souri Z, Alizadeh S, Nematollahi D, Mazloum-Ardakani M, Karami A. A green and template-free electropolymerization of imipramine. The decoration of sponge-like polymer film with gold nanoparticles. J Electroanal Chem. 2021 Aug 1;894:115340.

[7] El Aggadi S, Loudiyi N, Chadil A, El Abbassi Z, El Hourch A. Electropolymerization of aniline monomer and effects of synthesis conditions on the characteristics of synthesized polyaniline thin films. Mediterranean Journal of Chemistry. 2020 Feb 10;10(2):138-45.

[8] Li J, Van Toan N, Wang Z, Ono T. Metal-assisted-chemical-etching of silicon nanowires for templating 3D graphene growth

towards energy storage in microsystems. J Micromech Microeng. 2019 Mar 29;29(5):055007.

[9] Martin CS, Olean-Oliveira A, Teixeira MF. A new polymeric thin film by using electropolymerization: thin film of poly (phenazine-salen) obtained from 2, 2'-[1, 2-ethanediylbis (nitrilomethylidyne)]-bis [4-amino-phenol]. J Electroanal Chem. 2020 Sep 15;873:114404.

[10] Beikmohammadi M, Fotouhi L, Ehsani A, Naseri M. Potentiodynamic and electrochemical impedance spectroscopy study of anticorrosive properties of p-type conductive polymer/TiO2 nanoparticles. Solid State Ionics. 2018 Oct 15;324:138-43.

[11] Akanda MR, Sohail M, Aziz MA, Kawde AN. Recent advances in nanomaterial- modified pencil graphite electrodes for electroanalysis. Electroanalysis. 2016 Mar;28(3):408-24.

[12] Hasanjani HR, Zarei K. An electrochemical sensor for attomolar determination of mercury (II) using DNA/poly-L-methionine-gold nanoparticles/pencil graphite electrode. Biosensors and Bioelectronics. 2019 Mar 1;128:1-8.

[13] Poddar AK, Patel SS, Patel HD. Synthesis, characterization and applications of conductive polymers: A brief review. Polymers for Advanced Technologies. 2021 Dec;32(12):4616-41.

[14] Ramírez AM, Gacitúa MA, Díaz FR, Del Valle MA. Charge Storage and Solar Rechargeable Battery Devices Based on Electrodes Electrochemically Modified with Conducting Polymer Nanowires. Polymers. 2021 Dec 14;13(24):4375.

[15] Topal S, Ipek OS, Sezer E, Ozturk T. Electrochromic-Hybrid energy storage material consisting of triphenylamine and dithienothiophene. Chemical Engineering Journal. 2022 Apr 15;434:133868.

[16] Jamal R, Abdiryim T, Nurulla I. Comparative studies of solid- state synthesized poly (o- methoxyaniline) and poly (o-toluidine). Polymers for Advanced Technologies. 2008 Nov;19(11):1461-6

[17] Bhadra J, Al-Thani NJ, Madi NK, Al-Maadeed MA. Effects of aniline concentrations on the electrical and mechanical properties of polyaniline polyvinyl alcohol blends. Arab J Chem. 2017 Jul 1;10(5):664-72.
[18] Hussein MA, Ganash AA, Alqarni SA. Electrochemical sensor-based gold nanoparticle/poly (aniline-co-o-toluidine)/graphene oxide nanocomposite modified electrode for hexavalent chromium detection: a real test sample. Polymer-Plastics Technology and Materials. 2019 Sep 2;58(13):1423-36.
[19] S. Liu, X. Li. Colorimetric detection of copper ions using gold nanorods in aquatic environment. Materials Science and Engineering B 240 (2019) 49-54
[20] Z. Dwidjosiswojo, J. Richard, MM. Moritz, E. Dopp, HC. Flemming, J. Wingender. Influence of copper ions on the viability and cytotoxicity of Pseudomonas aeruginosa under conditions relevant to drinking water environments. International journal of hygiene and environmental health 214.6 (2011) 485-92
[21] Prabhakar R, Kumar D. Studies on polyacrylate-starch/polyaniline conducting hydrogel. Current Smart Materials. 2019 May 1;4(1):36-44.
[22] Kumar A, Ali V, Kumar S, Husain M. Studies on conductivity and optical properties of poly (o-toluidine)-ferrous sulfate composites. International Journal of Polymer Analysis and Characterization. 2011 Jul 1;16(5):298-306.
[23] Trost BM. On inventing reactions for atom economy. Accounts of chemical research. 2002 Sep 17;35(9):695-705.
[24] Sidheekha MP, Rajendran GE, Shabeeba AK, Ismail YA. Current sensing supercapacitor electrodes based on chitosan/poly-o-toluidine hydrogel composites. Journal of Materials Research. 2021 May 24:1-3.
[25] Waware US, Rashid M, Hamouda AM, Adnan R. Highly crystalline and thermally stable poly (aniline-co-2-nitroaniline). Polymer Bulletin. 2021 Mar;78(3):1407-21.