

POLIMERI

Sadržaj izlaganja

- Uvod - povijest vodljivih polimera
- Struktura i primjena polianilina
- Modeli električne vodljivosti u polianilinu
- Sinteza hidrokloriranog polianilina i izrada uzoraka
- Mjerenja električne vodljivosti i rezultati
- Ispitivanje strukture uzoraka difrakcijom X-zraka
- Zaključak

Uvod

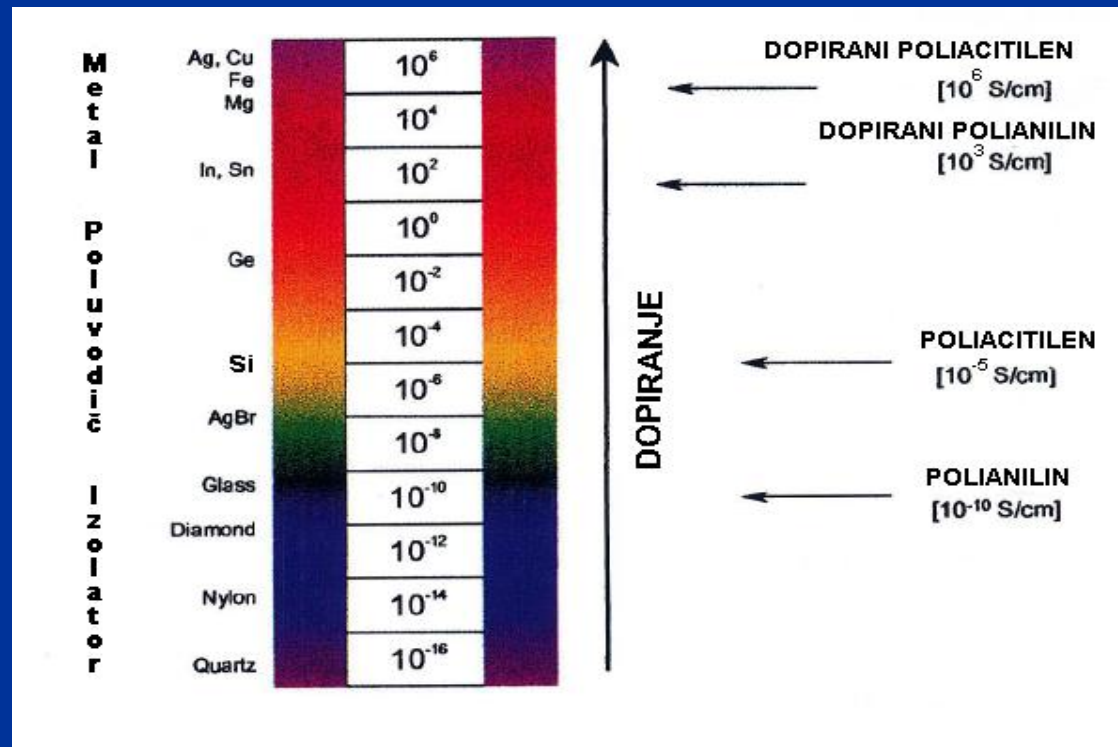
- Prvi vodljivi polimer otkriven je 1976. od strane A. MacDermid, A. Heeger i H. Shirakawa
- Za otkriće im je 2000. godine dodijeljena Nobelova nagrada iz kemije (provjeri)
- Vodljivost je otkrivena u dopiranom poliacetilenu
- Vodljivost poliacetilena u nedopiranom stanju je oko 10^{-5} (S/cm), dok mu nakon oksidacijskog dopiranja vodljivost iznosila oko 10^5 (S/cm)
- Nakon otkrića vodljivosti u poliacetilenu otkriveno je niz drugih polimera koji se mogu dopiranjem prevesti u vodljivo stanje

- Na samom početku istraživanja vodljivih polimera glavni cilj je bio razumijevanje fundamentalnih procesa u njima
- U današnje vrijeme glavni cilj istraživanja je njihova tehnološka primjena
- Razvija se novo područje mikroelektronike u kojoj se metali i poluvodiči nastoje zamijeniti polimerima
- Izborom vrste polimera i njegovim dopiranjem pokriveno je područje od izolatora preko poluvodiča pa skoro do metala čime im je moguća tehnološka primjena vrlo široka
- Da bi vodljivi polimeri tehnološki zanimljivi moraju zadovoljavati nekoliko uvjeta:
 - Jeftino i jednostavno sintetizirati
 - Termalno i kemijski stabilni
 - Procesibilni

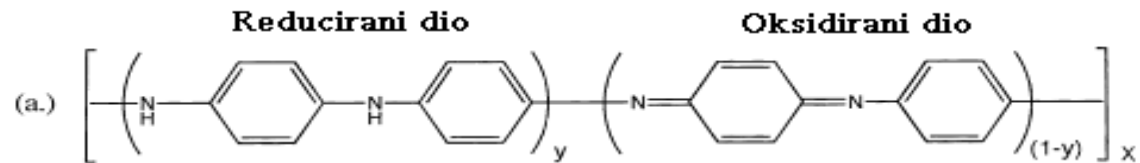
- Poliacitilen iako ima veliku vodljivost nema nikakvu predviđenu tehnološku primjenu zbog brza degradacija molekula
- Poliparafenil-vinil i polipirol od njih se izrađuju PolyLED koje pak mogu služiti za izradu savitljivih ekrana
- Polianilin tehnološki najviše obećavajući vodljivi polimer jer je jeftin i lagano se sintetizira, vrlo je stabilan, procesibilan i ima relativno visoku vodljivost oko 100 (S/cm)

Pregled svojstava i primjena polianilina

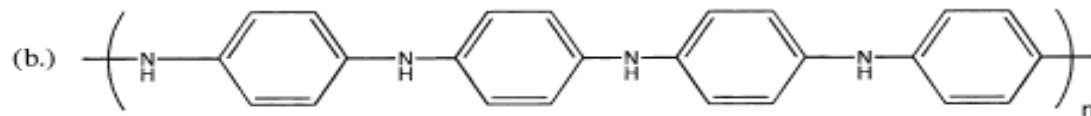
- Polianilin poznat je već od 1862 godine
- 1987 godine je A. MacDermid sa suradnicima dopiranjem polianilin preveo u vodljivo stanje
- Polianilin se uglavnom proizvodi direktnom oksidacijskom polimerizacijom anilina ($C_6H_5NH_2$)



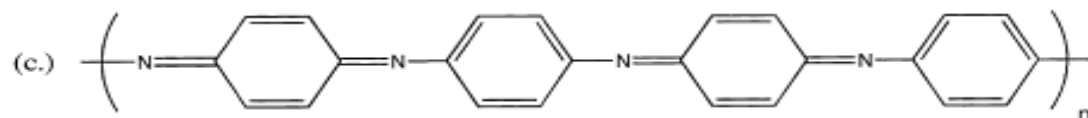
Opći oblik strukturne formule oksidiranog polianilina



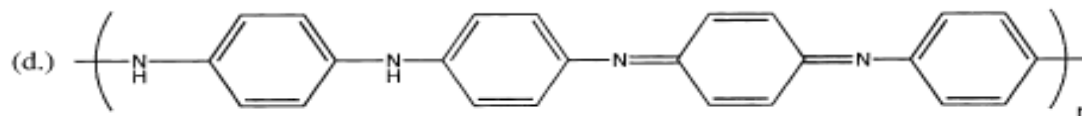
Potpuno reducirana baza polianilina (Leukoemeraldinska baza, svijetložute boje)



Potpuno oksidirana baza polianilina (Perniganilinska baza, plavo-ljubičaste boje)



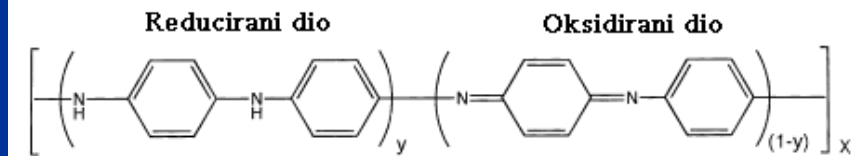
Poluoksidirana baza polianilina (Emeraldinska baza, plave boje)



Slika 2.1: a) Opći oblik strukturne formule polianilinske baze, b) Potpuno reducirana polianilinska baza, c) Potpuno oksidirana polianilinska baza, d) Emeraldinska baza.

- Polianilin je polimer odnosno plastika
 - Osnovna građevna jedinica mu je mer
 - Cijeli polimerski lanac dobije se spajanjem velikog broja merova
- Opći oblik mera polianilina

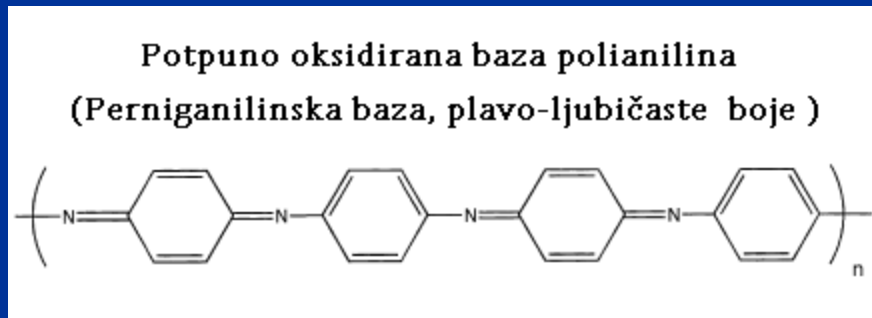
Opći oblik strukturne formule oksidiranog polianilina



Parametar y nosi informaciju o prosječnoj oksidaciji molekule

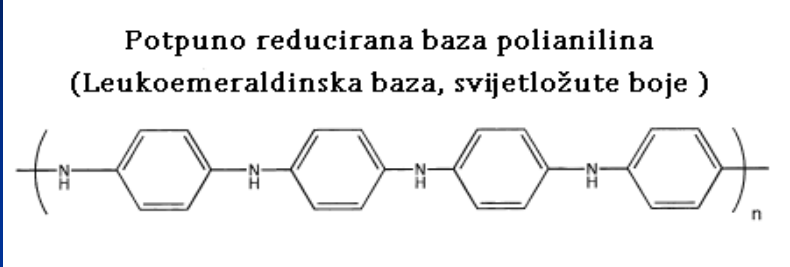
Ima vrijednost između $y=0$ i $y=1$

- Potpuno oksidirano stanje (Prenigranilinska baza)



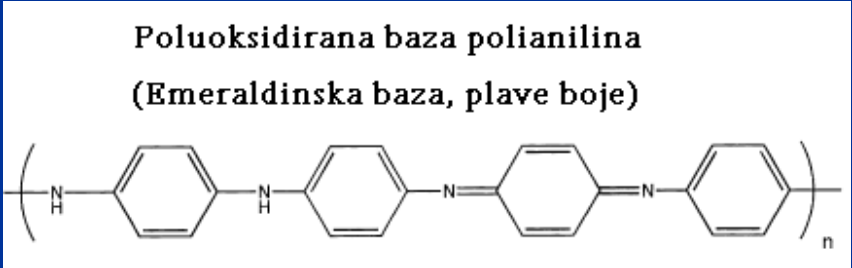
Parametar $y=0$

- Potpuno reducirano stanje (Leukoemeraldinska baza)



Parametar $\gamma=1$

- Polu-oksidirano stanje (Emeraldinska baza) (Pani-ES)



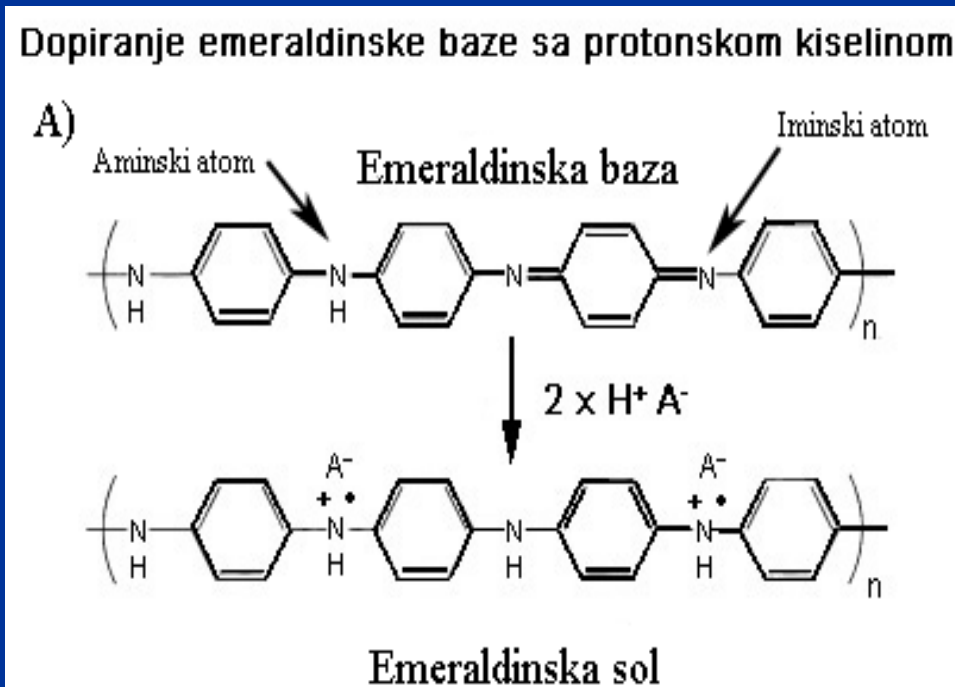
Parametar $\gamma=0.5$

- Svako oksidacijsko stanje može postojati u obliku baze ili soli

Dopiranje polinilina

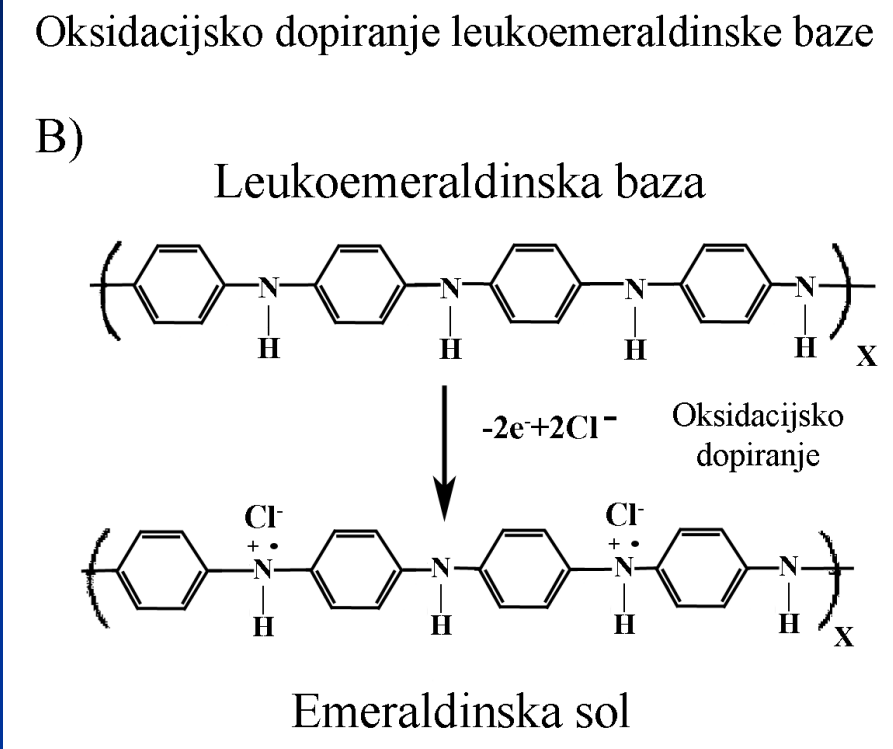
- Polianilin je u nedopiranom stanju izolator
- Dopiranjem se postiže konačna gustoća stanja na Fermijevo nivou
- Polianilin se u vodljivo stanje može prevesti na dva načina:

- Protonacija emeraldinske baze



- ne-redoks dopiranje
- vrši se u otopina protonske kiseline
- Broj protoniranih iminskih mjesta ovisi o pH otopine protonske kiseline

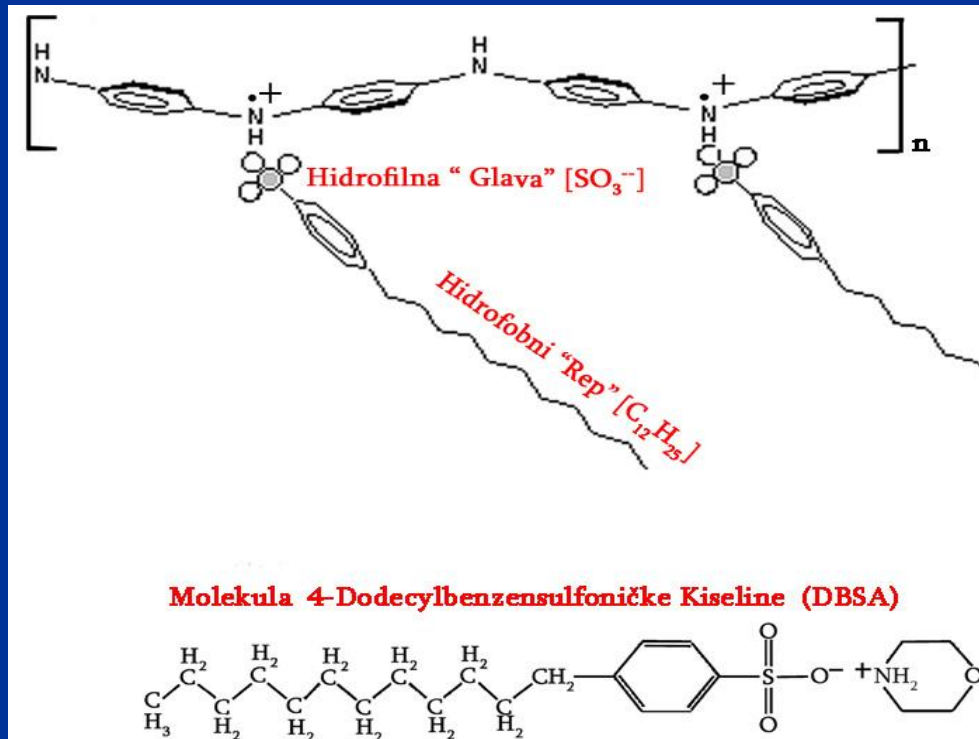
- Oksidacija leukoemeraldinske baze



- Pernegrnilinska baza se ni na koji način nemože prevesti u vodljivo stanje

Topivost polianilina

- Temperatura taljenja i omekšavanja polianilina je viša od temperature njegove degradacije
- Nedopirani polianilin je topiv u *N*-metilprolilin (NMP)
- Hidroklorirani polianilin gotovo je netopiv
- Topivost dopiranog polianilina (Pani-ES) postiže se dopiranjem pomoću funkcijskih protonskih kiselina (FPK)



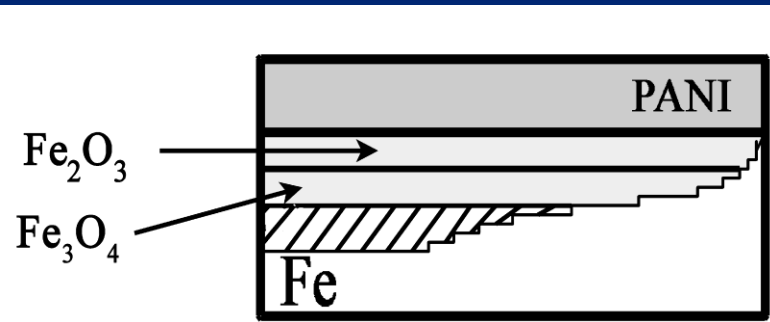
Tipočne FPK su:

Dodecil-benzen-sulfonska kiselina (DBSA)

Kamfor-sulfonska kiselina (CSA)

Primjene polinalina

■ Antikorozivna zaštita željeza



Na spoju polianilina i željeza dolazi do:

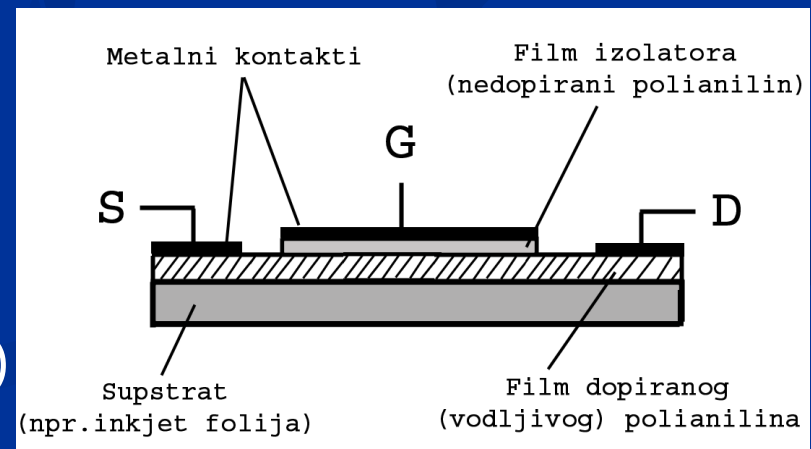
- porasta elektrokemijskog potencijala
- Stvara se Fe_2O_3 koji ima jednaku ulogu kao i CuO kod bakra

■ Litografija elektronskim snopom

■ Polimerni čipovi i tranzistori

-performanse takvih čipova mnogo slabija nego čipova načinjenih od Si, Ge

-MIP-FET (Metal-Insulator-Polymer FET)



Model električne vodljivosti u polianilinu

- Dopirani polianilin posjeduje veliki stupanje strukturalnog nereda, stanja na Fermijevoj energiji su lokalizirana
- Vodljivost je jedino moguća fononski potpomognutim preskocima između lokaliziranih stanja
- Vodljivost je opisana Mott-ovim modelom vođenja mehanizmom preskoka varijabilnog dosega (VRH)
- Preskoci su varijabilnog dosega jer vjerojatnost preskoka ovisi o dva parametra:
 - udaljenost između lokaliziranih stanja
 - razlici energija između lokaliziranih stanja

- VRH istosmjerna vodljivost za $d=2, 3$ je oblika:

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/d+1} \right]$$

gdje su σ_0 temperaturno ovisan prefaktor, T_0 "Temperatura preskoka" ovisi o gustoći stanja na Fermijevom nivou i laokalizacijskoj duljini ζ ; $T_0 \propto \frac{1}{\zeta^d N(E_F)}$

- Za $d=1$ vodljivost slijedi Arrheniusov zakon $\sigma(T) = C \exp\left(\frac{-(E_\mu - E_F)}{kT}\right)$

- U slučaju kvazi jednodimenzionalnog sistema (Q1D)

$$\sigma_T = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \right]$$

$$k_B T_0 = \frac{1}{N(E_F) \zeta}$$

- Nosioi naboja mogu se gibati po lokaliziranim stanjima uzduž i između molekula.

Sinteza hidrokloriranog polianilina

- Polimerizacija PANI-HCl-a
 - kemijska oksidacija anilina ($C_6H_5NH_2$) na $0\text{ }^\circ\text{C}$
 - vodena otopina HCl-a (1M)
 - oksidacijsko sredstvo amonij-peroksidsulfat $(NH_4)_2S_2O_8$ (APS)
- Redosljed postupaka sinteze:

Prva posuda

- 94 ml deionizirane vode
- 8.4 ml 37% otopine HCl-a, pH=0.2
- 8 ml anilina

Druga posuda

- 94 ml deionizirane vode
- 8.4 ml 37% otopine HCl-a
- 10.08 g APS-a

Sadržaj iz druge posude uz miješanje dodan je u prvu posudu

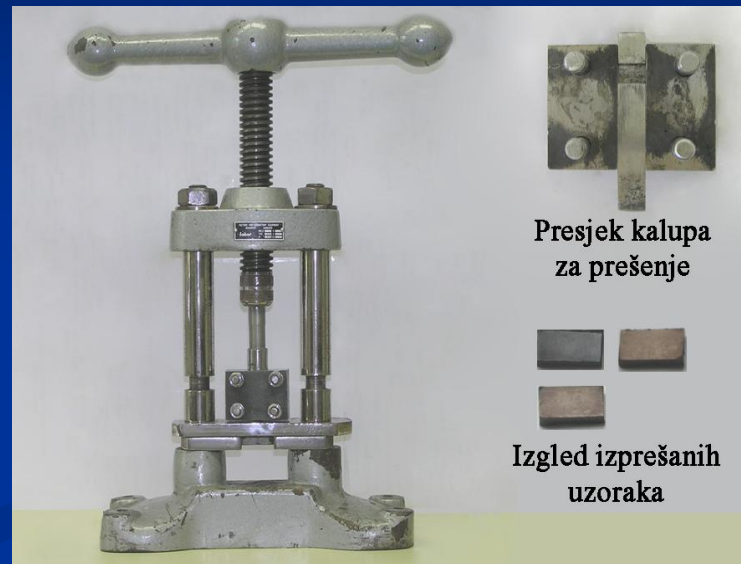
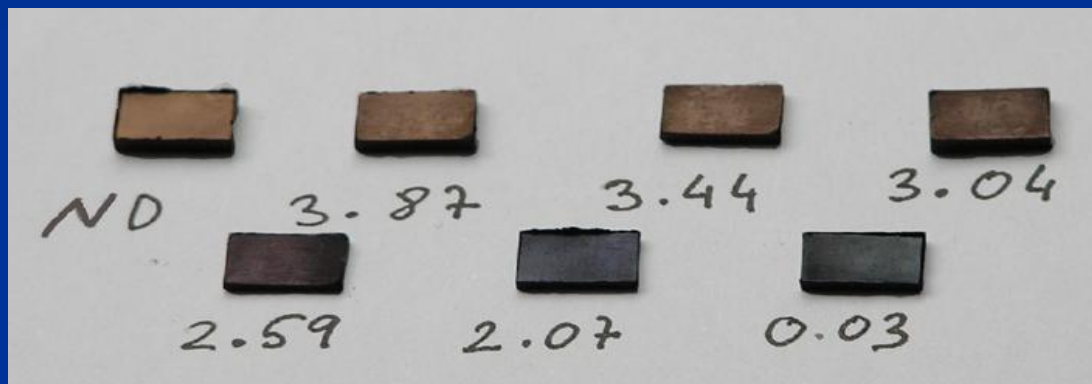
- Smjesa je postala tamnoplave a nedugo zatim smaragdno zelene boje
- Nakon približno 20^h na dnu se izlučio smaragdno zeleni precipitat
- Ispiranje metanolom da se uklone svi neželjeni produkti polimerizacije
- Ispiranje vodom da se ukloni metanol i filtracija
- Sušenje u digestoru i u eksikatoru pod vakuumom
- Vodljivost dobivenog PANI-HCl-a je iznosila 62 S/m

Deprotonacija i kontrolirana protonacija (dopiranje)

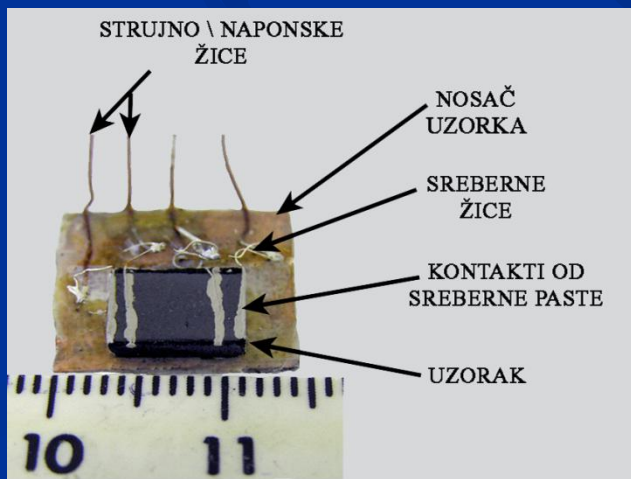
- Deprotonacija je izvršena u 0.1M otopini NH₄OH
- Kontrolirana protonacija:
 - šest otopina HCl-a različitih koncentracija
 - boja protoniranog materijala ovisi o stupnju protonacije

Izrada uzoraka prikladnih za mjerenje

- Materijal nakon protonacij je vrlo porozan i male gustoće pa je jedini način izrada uzoraka prešanje

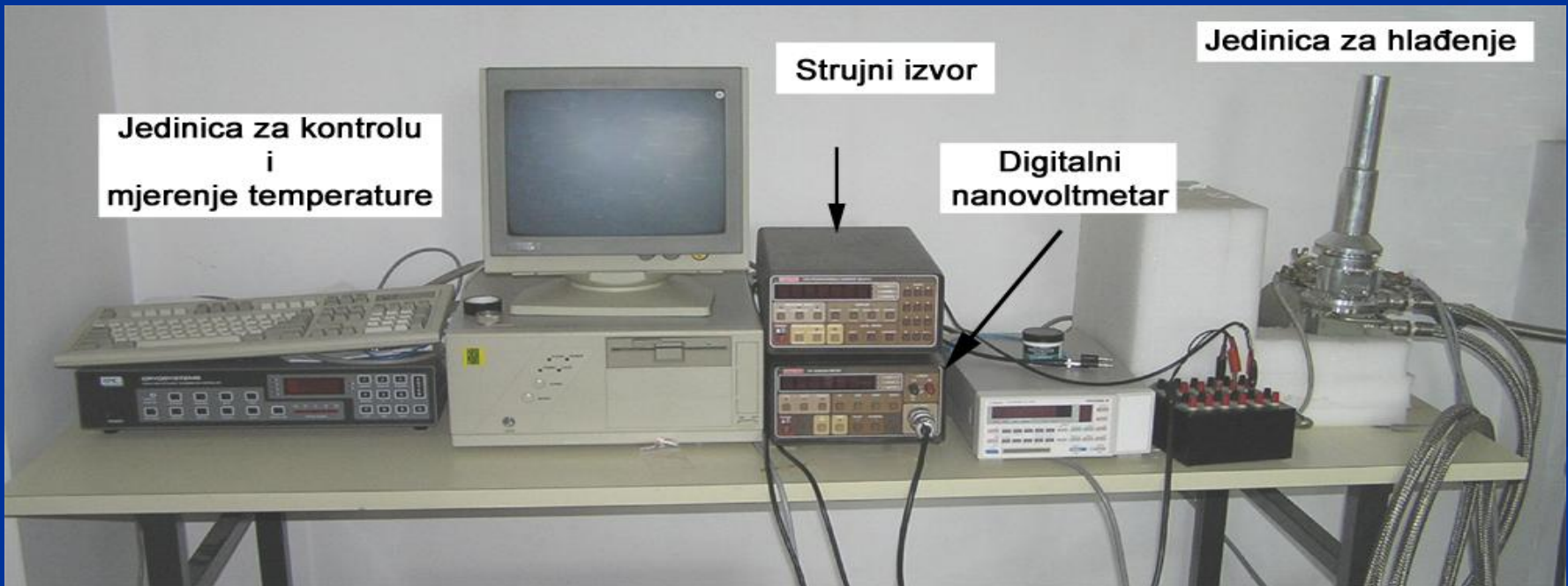


- Stavljanje kontakata

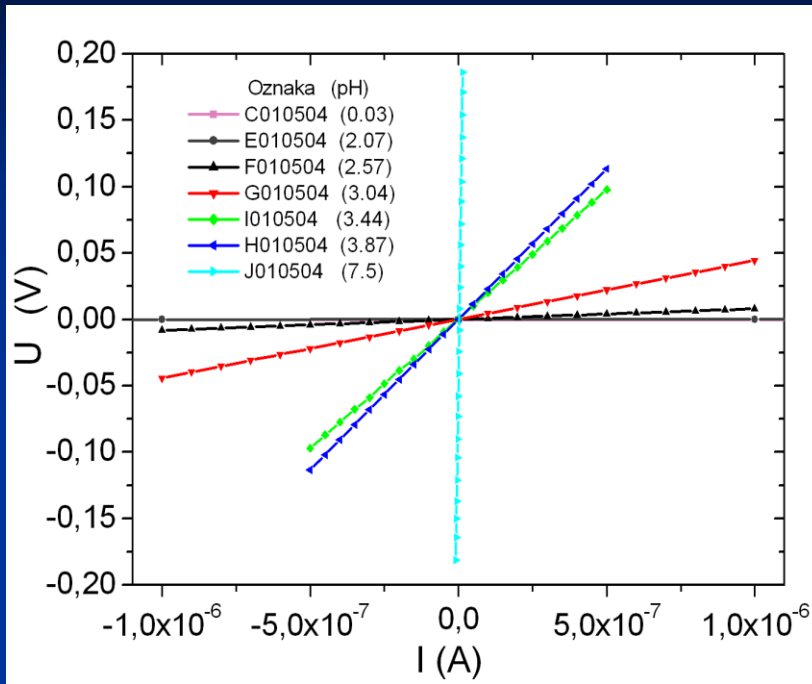


Mjerenje električne vodljivosti i rezultati

- Električni otpor uzoraka mjerenja pomoću istosmjerne struje tehnikom četiri kontakta u temperaturnom području od 290K od 10K
- Za hlađenje je korišten hladnjak sa zatvorenim ciklusom (CCR: Close Cycle Refrigerator)
- Cijeli proces je mjerenja vođen je pomoću računala

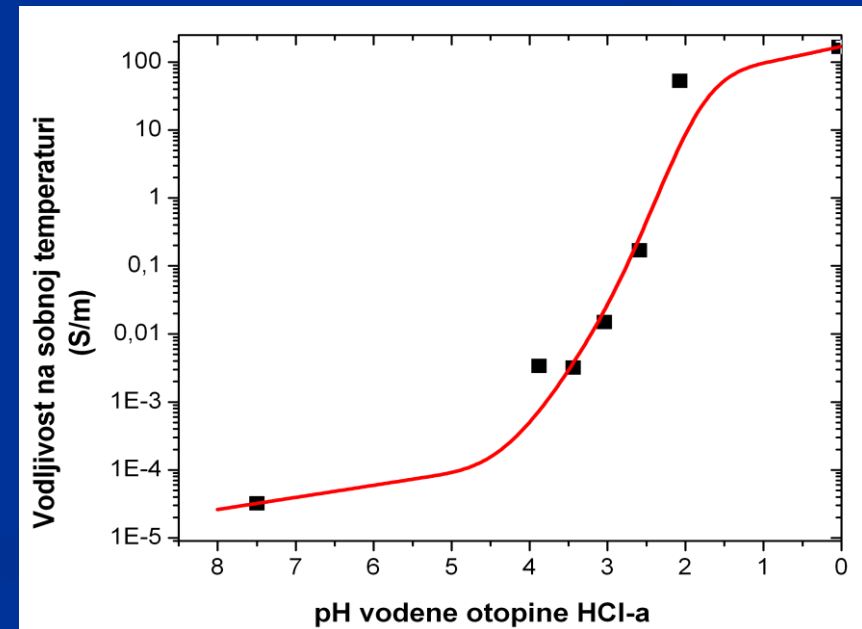


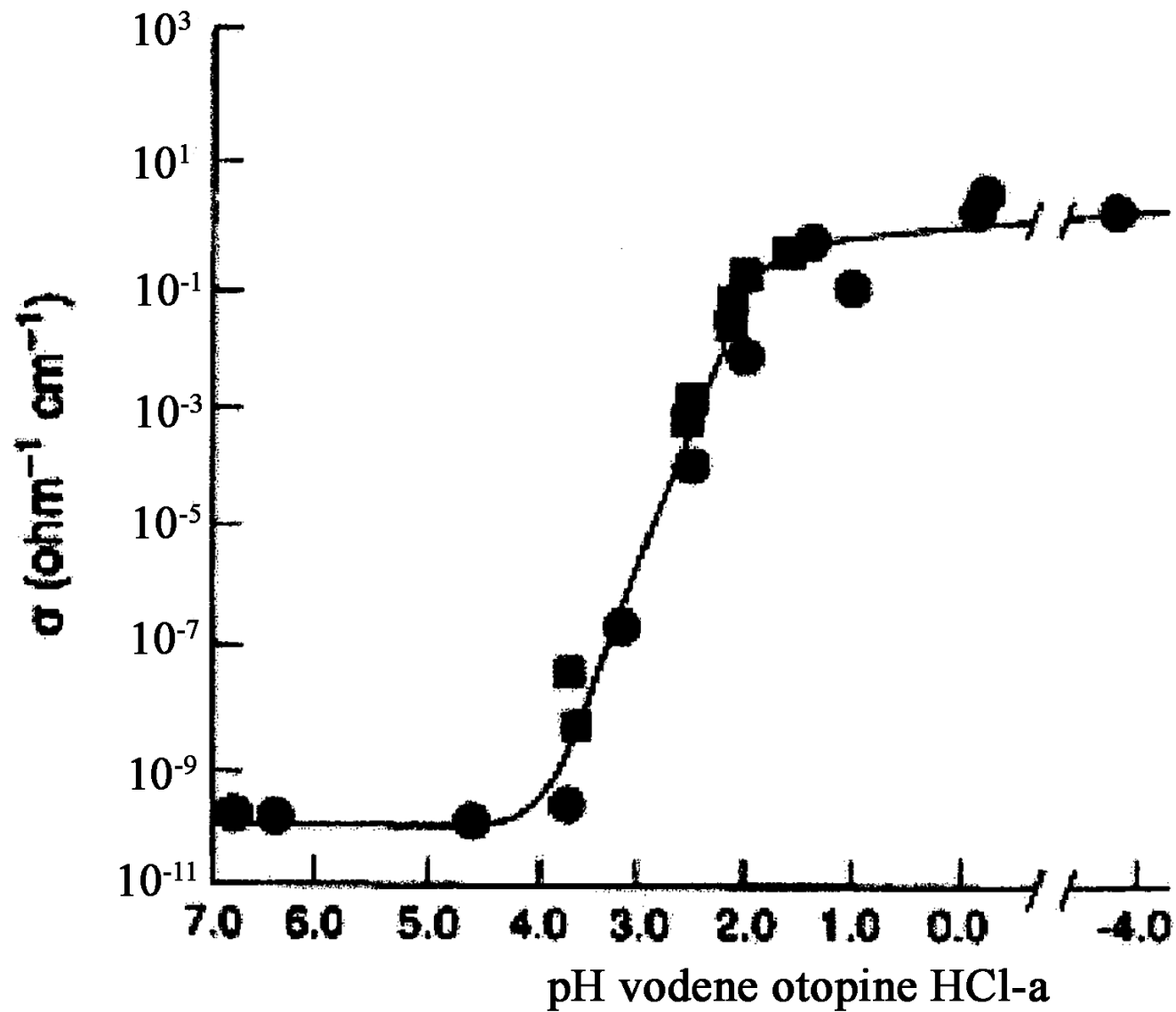
Vodljivost uzoraka na sobnoj temperaturi



- I-V ovisnost protoniranih uzoraka
- Uzorci pokazuju omsko ponašanje

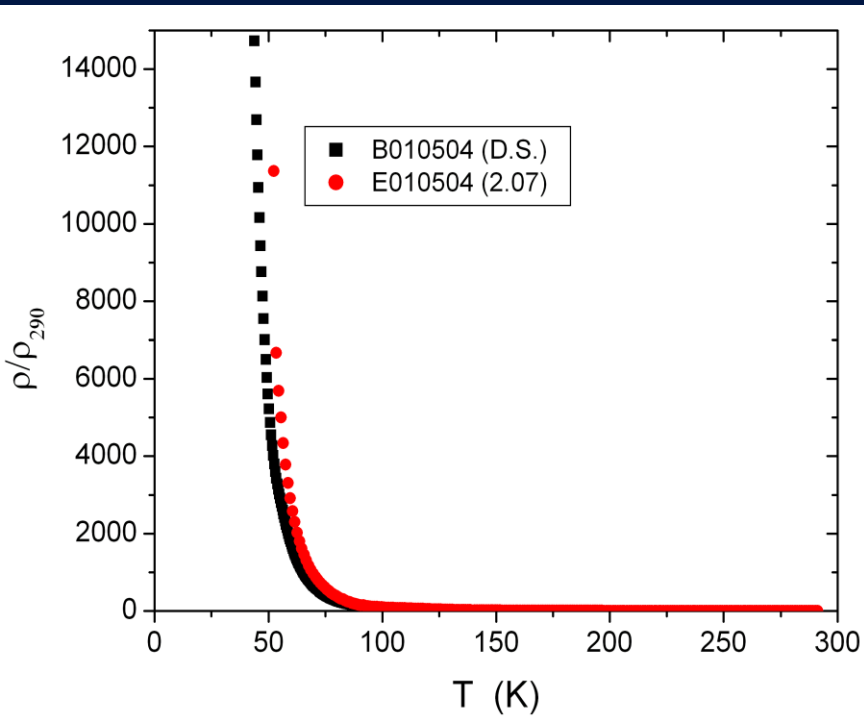
- Vodljivost uzoraka u ovisnosti o pH vodene otopine HCl-a





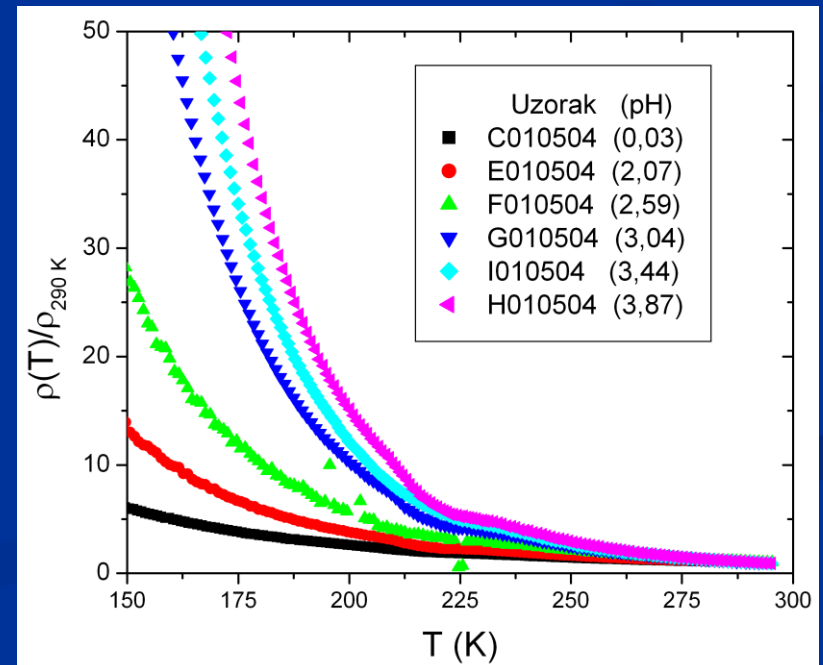
Slika 2.3: Prikaz ovisnosti vodljivosti hidrokloriranog polianilina o pH-vrijednosti

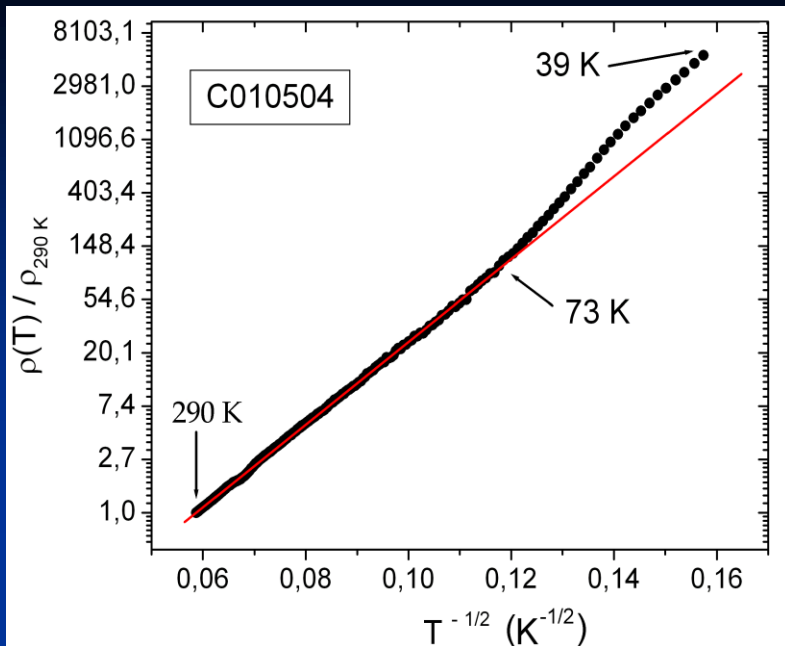
Temperaturna ovisnost otpornosti uzoraka



- Ovisnost otpornosti o temperaturi
- Negativni koeficijent otpora
- Metal-izolator prijelaz u području oko 60 K

- Ovisnost otpornosti o temperaturi svih protoniranih (dopiranih) uzoraka
- Pomicanje metal-izolator prijelaza prema višim temperaturama
- Smanjuje se gustoća stanja na Fermijevoj energiji





■ Ovisnost logaritma otpornosti o $T^{-1/2}$ za uzorak C010504 (pH=0,03)

■ U linearnom području otpornost je oblika:

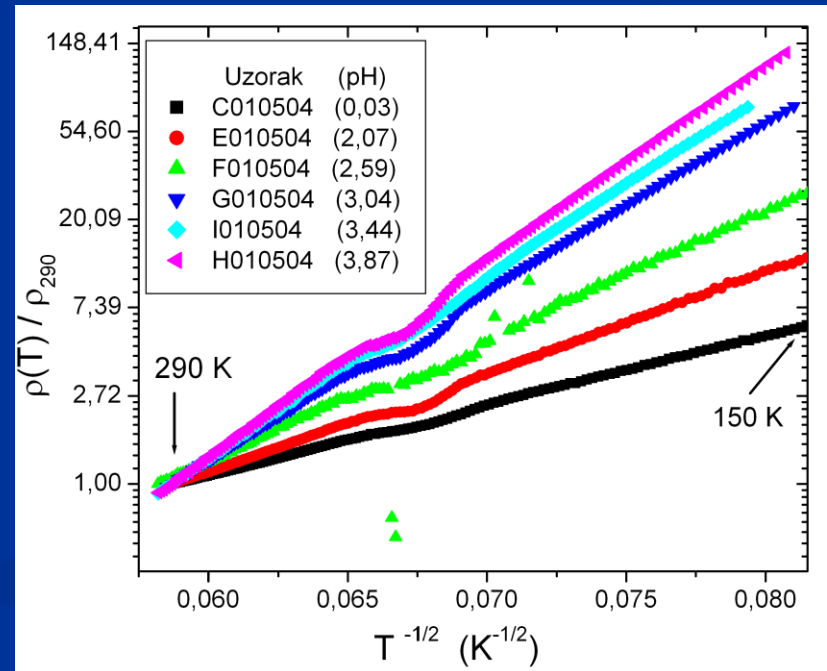
$$\rho(T) = \rho_{290K} \exp \left(\left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2} - \left(\frac{T_0}{T_{290}} \right)^{1/2} \right)$$

■ Vodljivost je opisana Mott-ovim Q1D VRH

- Ovisnost logaritma otpornosti o $T^{-1/2}$ svih protoniranih (dopranih) uzoraka
- Smanjenjem stupnja protonacija raste parametar T_0

$$T_0 \sim \frac{1}{N(E_F)\zeta}$$

$N(E_F)$ gustoća stanja na Frenijevoj energiji
 ζ lokalizacijska duljine



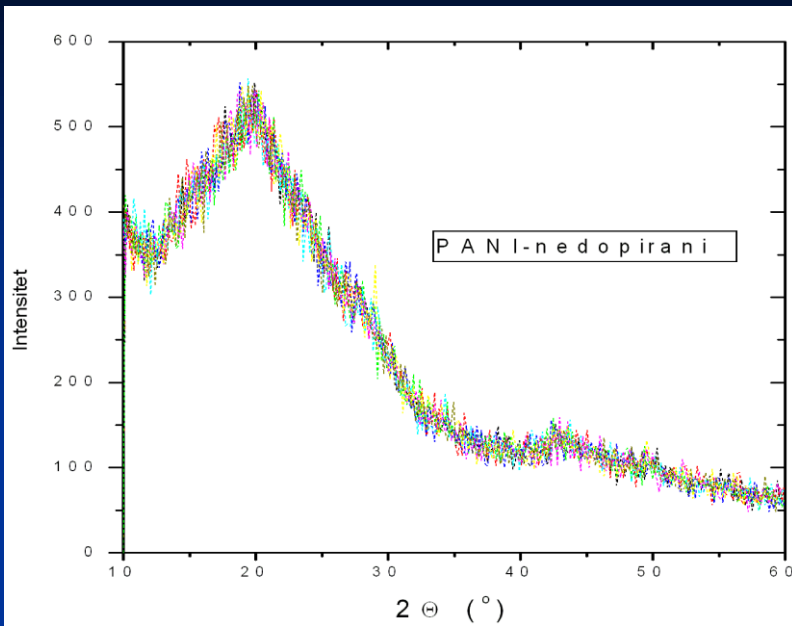
Ispitivanje strukture uzoraka difrakcijom X-zraka

- Korištena valna duljina X-zraka je iznosila $\lambda=0,1542$ nm, što je karakteristična K_α linija zračenja bakra (Cu)
- Iz položaja centra maksimuma intenziteta uz pomoć Bragg-ovog zakona dobije se udaljenost između centara raspršenja

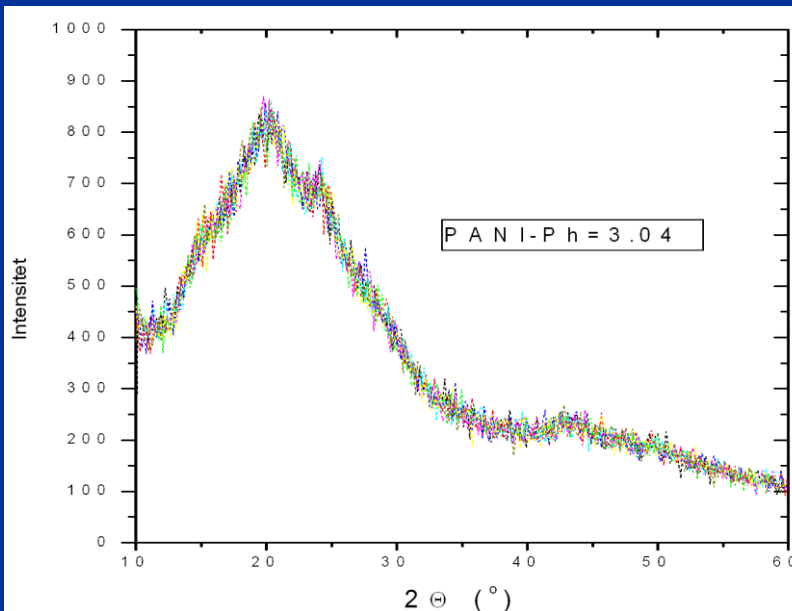
$$2d \sin(\Theta) = n\lambda$$

- Iz širina maksimuma na polovici visine (Δw) dobije se uz pomoć Scherrer-ove formule veličina kristaliničnog područja

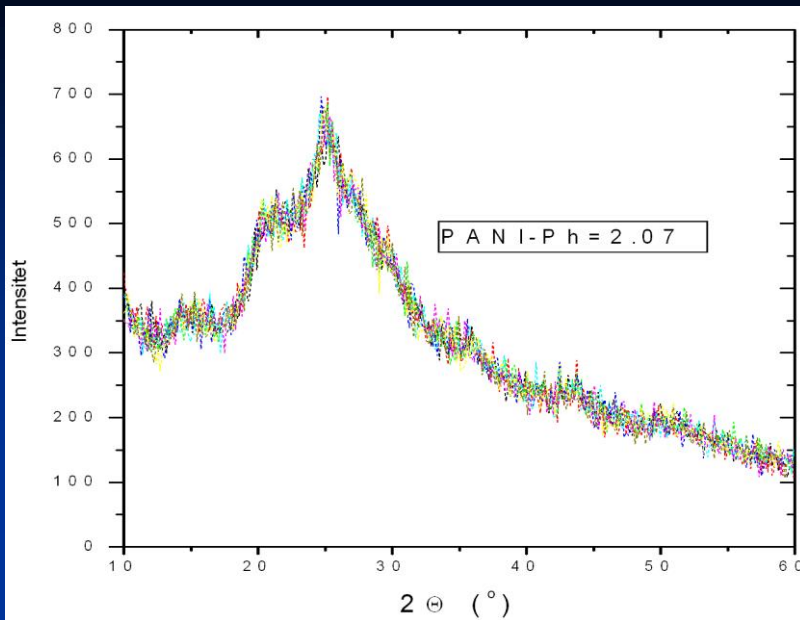
$$D = 0.9\lambda / \Delta w (\cos(\Theta))$$



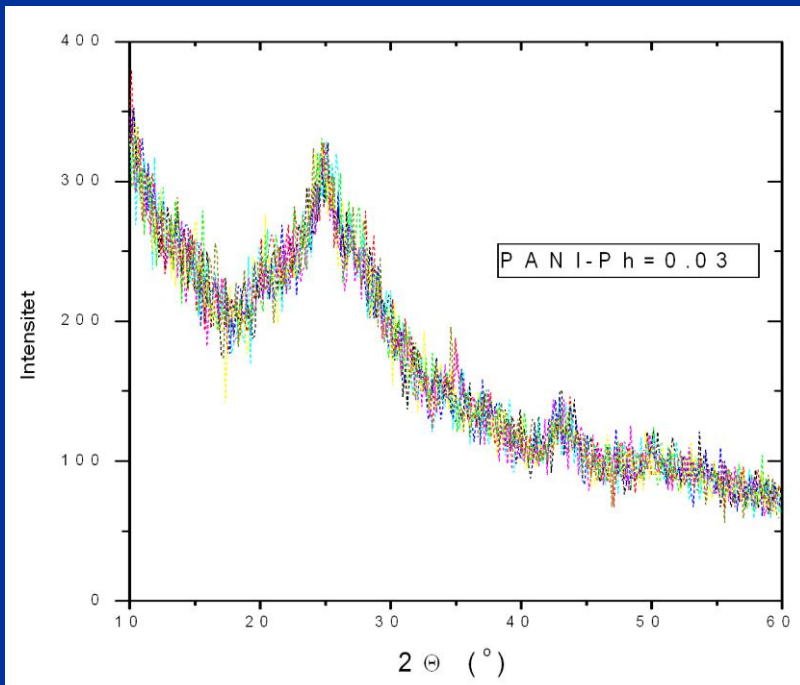
- Difraktogram uzorka nedopiranog polanilina
- Jadan široki maksimum što govori da je uzorak amorfan
- Udaljenost između prvih susjeda $d = 0.45 \text{ nm}$
- Efektivna veličina "kristaliničnog" područja $D = 0.65 \text{ nm}$



- Difraktogram uzorka dopiranog sa otopinom HCl-a vrijednosti $\text{pH} = 3.04$
- Na $2\theta = 25^\circ$ pojavljuje se novi maksimum
- Počinje uređivanje lanaca

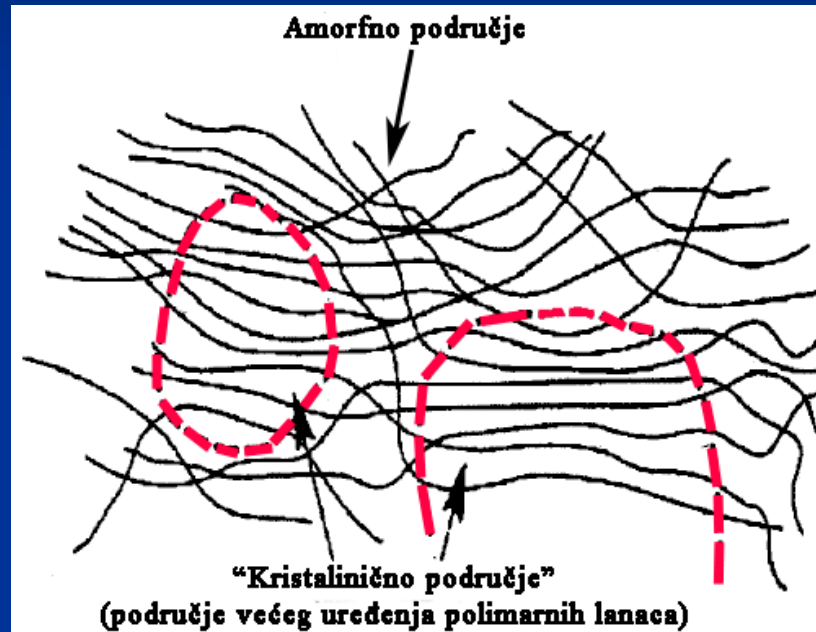


- Difraktogram uzorka dopiranog sa otopinom HCl-a vrijednosti pH=2.07



- Difraktogram uzorka dopiranog sa otopinom HCl-a vrijednosti pH=0.03
- Udaljenost između prvih susjeda $d=0.35$ nm
- Veličina kristaliničnog područja $D=3.0$ nm
- Kristalinično područje proteže u području prvih deset susjeda

- Dopirani uzorci se sastoje od amorfne matrice u kojoj se nalaze područja većeg uređenja lanaca tj. “kristaliničnog područja”



- Ioni klora (Cl^-) osim što utječu na elektronsku strukturu molekula utječu i na morfološku strukturu uzorka jer omogućuju djelomično uređenja molekulskih lanaca

Primjena polianilina

Antikorozivna zaštita metala

Polianilin (PANI-ES) se pokazao dobar u antikorozivnoj zaštiti čelika (željeza), razlog tome je što se ponaša kao plemeniti metal. U elektrokemijskom nizu blizu je srebra, odnosno plemenitiji je od čelika, bakra i aluminija.

Polianilin nanesen na površinu čelika uzrokuje dva pozitivna efekta u zaštiti od korozije;

- elektrokemijski potencijal površine nakon nanošenja polianilina poraste do 800 mV, što je gotovo jednako elektrokemijskom potencijalu srebra;
- na dodirnoj površini polianilina i čelika dolazi do stvaranja gustog oksidnog sloja Fe_2O_3 , koji ima jednaku ulogu kao oksidni slojevi na aluminiju Al_2O_3 ili bakru CuO .

Tim procesima brzina korozije u čeliku usporena je od 10 do 1000 puta. Kao antikorozivna zaštita polianilin se na čelik može nanositi elektrokemijski ili otopljen u otapalu kao premaz. Kod korištenja premaza otopljeni polianilin se nanese na površinu i pusti da otapalo isparava. Tako se dobije čvrsti film polianilina debljine od 1 do 200 μm [21] [22]. Polianilin se može koristiti za antikorozivnu zaštitu bakra (Cu) ili srebra (Ag), koji se koriste u mikroelektronici kao vodiči struje ili za zaštitu od elektromagnetskih interferencija. U prisutstvu vlažnog zraka, visokih temperatura i vanjskog napona dolazi do korozije i otapanja bakrenih i srebrnih vodiča npr. na "tiskananim pločicama" (printed circuit board). Prekrivanjem tih vodiča tankim filmom polianilina vrlo dobro se neutralizira njihova degradacija.

Antistatička zaštita

Elektrostatički naboj (ESN) i elektrostatičko pražnjenje (ESP) stvaraju ozbiljne probleme u mikroelektroničkoj industriji. Samo u S.A.D-u šteta zbog ESP iznosi preko petnaest milijardi dolara godišnje. Iznos elektrostatičkog napona može iznositi čak do stotinu volti. To je mnogo više od napona na kojima rade čipovi i tranzistori. Elektrostatički naboj privlači čestice prašine iz zraka što uzrokuje kontaminaciju površina elektroničkih elemenata čije površine moraju ostati besprijekorno čiste prilikom proizvodnje. Trend povećanja gustoće integriranih krugova dovodi do smanjivanja površine i debljine aktivnih elemenata što uzrokuje povećanu osjetljivost na negativne ESP efekte.

Vodljivi polimeri, posebice polianilin, predstavljaju alternativno rješenje zaštite protiv ESP. Njihova je prednost u tome što im se vodljivost može mijenjati, stabilni su za razliku od ionskih vodiča i imaju nisku cijenu proizvodnje. Polianilin se može pomiješati sa termoplastikama i termosmolama što daje smjesu sa izrazito dobrim ESP svojstvima.

Polimerni tranzistori i čipovi

Polimerni čipovi u svojim performansama mnogo su slabiji od čipova načinjenih od Si, Ge ili GaAs. Razlog leži u maloj mobilnosti nosilaca naboja. No, polimerni čipovi zbog niske cijene, fleksibilnosti i jednostavne proizvodnje idealni su za masovnu primjenu u slučajevima gdje nisu potrebne performanse klasičnih čipova.

Jedna od zanimljivijih primjena plastičnih čipova leži u "elektroničkim barkodovima", odnosno uporabi u supermarketima gdje bi se ugradnjom čipova u ambalažu proizvoda u jednom mahu putem kompjutera na blagajni mogla očitati ukupna cijena svih proizvoda, što je trenutno riješeno skupljim optičkim čitačima. Za ovu namjenu ne mogu se koristiti klasični čipovi zbog visoke cijene proizvodnje.

Od dopiranog polianilina mogu se izraditi i tranzistori sa efektom polja (FET Field-Effect Transistor), točnije rečeno MIP-FET (Metal-Insulator-Polymer FET). Skica takvog tranzistora data je na slici 2.6.