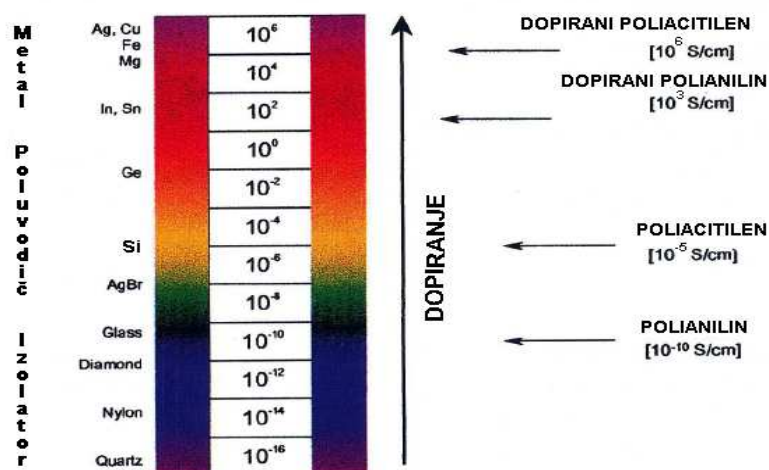


# Poglavlje 1

## Uvod

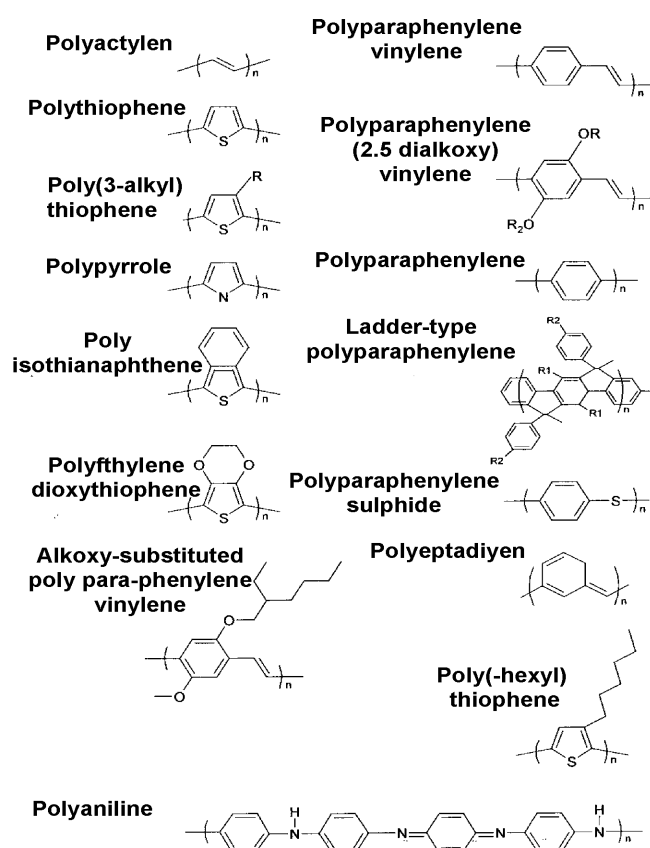
Nobelova nagrada 2000. godine dodjeljena je A. MacDermidu, A. Heegeru i H. Shirakawi za otkriće električne vodljivosti u konjugiranim polimerima [1]. Otkriće je publicirano 1976 godine, a postignuto je dopiranjem konjugiranog polimera poliacetilena. Poliacitilen je u osnovnom, nedopiranom stanju, imao vodljivost reda veličine  $10^{-5}$  (S/cm), dok mu je nakon dopiranja vodljivost porasla na  $10^5$  (S/cm), odnosno za deset redova veličine (slika 1.1) [2]. Otkriće je vrlo značajno jer je rasplinulo dotadašnje uvjerenja da su polimeri (plastike) tvrdi izolatori i time se otvorilo novo istraživačko područje na granici kemije i fizike čvrstog stanja [3]. Sa stajališta fizike čvrstog stanja vodljivi



Slika 1.1: Prikaz električne vodljivosti poliacetilena i polianilina prije i nakon dopiranja. Na grafu se vidi ogroman skok u vodljivosti nakon dopiranja.

polimeri zanimljivi su jer omogućuju istraživanje niza fenomena koji su povezani sa neuređenošću sustava, kao naprimjer: jednodimenzionalna vodljivost (duž lanca molekule), Andersonova lokalizacija, Peierlesova nestabilnost, metal-izolator prijelaz itd. Mnogi vodljivi polimeri posjeduju dobra poluvodička svojstva jer im energetski procjepi leže u optičkom području ( $E_G = 1.5 - 3$  eV), te ih to čini idealnim za optoelektroničke uređaje koji rade u optičkom području elektromagnetskog zračenja [4].

Do danas je otkriven relativno velik broj polimera koji se mogu prevesti u



Slika 1.2: Strukturne formule nekoliko konjugiranih polimera koji se mogu dopiranjem prevesti u vodljivo stanje. Na meru poliacetilena se vrlo jasno vide alternirajuće jednostruke i dvostruke kovalentne veze.

vodljivo (metalno) stanje (slika 1.2). Njihova je zajednička karakteristika da u nedopiranom stanju spadaju u grupu takozvanih  $\pi$ -konjugiranih polimera. To su polimeri koji se sastoje od alternirajućih jednostrukih (dužih) i dvostrukih

(kraćih) ugljik-ugljik (**C-C**) odnosno ugljik-dušik (**C-N**) kovalentnih veza. Jednostruke kovalentne veze su  $\sigma$  veze, odnosno  $sp^2$  hibridizacija. Dvostruke kovalentne veze se sastoje od  $\sigma$  i  $\pi$  veza, pri čemu  $\pi$  veze nastaju prekrivanjem susjednih  $p_z$  orbitala.  $P_z$  orbitale nastaju od valentnih elektrona koji nisu spareni u  $\sigma$  vezu. Tako stvorene  $\pi$  veze bi se protezale duž cijele molekule i omogućile bi delokalizaciju  $\pi$ -elektrona <sup>1</sup> duž cijele "kralježnice" polimera, odnosno došlo bi do stvaranja polupopunjene valentne vrpce [3] [4] [5]. No, polimeru je "isplativije" otvoriti energetski procjep oko Fermijevog nivoa svojom strukturalnom distorzijom (Peierlsove nestabilnosti), i tako smanjiti energiju. Distorzija se očituje u različitim duljinama alternirajućih jednostrukih i dvostrukih kovalentnih veza, što uzrokuje cijepanje vrpce [11]. Cijepanjem se stvaraju,  $\pi$ -vrpca niže energije koja je popunjena i  $\pi^*$ -vrpca više energije koja je prazna, odnosno  $\pi - \pi^*$  energetski procje, čija širina u slučaju poliacetilena iznosi oko 1.5 eV. Na taj način u nedopiranom stanju dobiva se izolatorsko odnosno poluvodičko ponašanje polimera. Iz ovog primjera vidi se važnost  $\pi$ -veza u vodljivim polimerima. Dodatan razlog zašto konjugirani polimeri nisu vodljivi u nedopiranom stanju leži u tome što nosioci naboja ne mogu "preskočiti" sa jednog na drugi lanac molekule. Detaljniji opisi mehanizama vodljivosti u polimerima dati su u trećem poglavlju.

U samom početku istraživanja dopiranih konjugiranih vodljivih polimera glavni cilj istraživanja bio je razumjevanje fundamentalnih procesa u njima, dok je danas glavni cilj istraživanja njihova tehnološka primjena. To je posebice došlo do izražaja nakon otkrića polimerne LED (light emitting diode) 1990 godine, od strane Richarda Friend-a [3]. Ovisno o dopiranju konjugirani polimeri mogu se nalaziti u izolatorskom, poluvodičkom ili u metalnom području vodljivosti, pa im je moguća tehnološka primjena vrlo široka. Odnosno razvija se cijelo novo područje elektronike i mikroelektronike u kojem se poluvodiči i metali nastoje zamjeniti polimerima (plastikama). Tako se od poliparafenil-vinil (PPV) ili polipirol (PPy), koji imaju poluvodičko ponašanje u nedopiranom stanju, izrađuju polimerne LED (PolyLED). Zaslone izrađeni od takvih dioda imaju četiri do pet puta veći luminizitet nego današnji LCD zaslone i samim time manju potrošnju energije, a pošto su izrađeni od plastike vrlo su savitljivi i naravno jeftini.

Jedan od najviše obećavajućih vodljivih polimera je polianilin [8], koji je tema ovog diplomskog rada. Polianilin ima relativno dobru vodljivost (u dopiranom stanju), jednostavno i jeftino se sintetizira, termalno i kemijski je stabilan, a može se dobiti i u topivom obliku čime je jako procesibilan. Moguće su mu upotrebe u antikorozivnoj zaštiti, elektrostatičkoj zaštiti

---

<sup>1</sup>Elektron iz  $p_z$  orbitale.

uređaja, u izradi tranzistora sa efektom polja itd. S druge strane poliacitilen iako ima najveću vodljivost od svih vodljivih polimera, (samo red veličine manju vodljivost od bakra) nema nikakvu predviđenu tehnološku primjenu zbog svoje vrlo složene sinteza i brze degradacije na zraku.

Konjugiranim vodljivim polimerima obuhvaćeno je područje od tvrdih izolatora pa do dobrih vodiča električne struje. Jedino područje u koje se još nije "zakoračilo" je supravodljivost. Mnogi istraživači pa i sam nobelovac Alan J. Heeger, nadaju se da će i do tog otkrića doći. Razlog optimizmu leži u tome što u dopiranim konjugiranim polimerima postoje iste elektron-fonon interakcije koje su odgovorne za supravodljivost u metalima. Jedan od glavnih razloga zbog kojeg još nema napretka na tom području leži u kvaliteti materijala. Moralo bi se postići takvo uređenje materijala u kojem će srednji slobodni put nosilaca naboja bio mnogo veći od duljine monomera polimera što je jedan od većih izazova na ovom području [3].

Razlog odabira dopiranog polianilina kao teme mog diplomskog rada leži u tome što mi je pojam "vodljive plastike" djelovao fascinantno i želio sam naučiti nešto više o tome.

# Poglavlje 2

## Pregled svojstava polianilina

U ovom ću poglavlju dati pregled dosad poznatih strukturnih karakteristika polianilina, te opisati moguće načine dopiranja, utjecaj dopiranja na vodljivost i na kraju dati pregled mogućih tehnoloških primjena polianilina.

### 2.1 Struktura polianilina

Polianilin je poznat već od 1862 godine, ali zanimanje za njegovu masovnu primjenu započinje nakon 1987. godine kada ga je A.G. MacDermid sa suradnicima uspio dopiranjem prevesti u vodljivo stanje [9] [10]. Tehnološki je zanimljiv jer je vrlo stabilan, lako se sintetizira, ima nisku cijenu proizvodnje i može se otapati u organiskim otapalima [8].

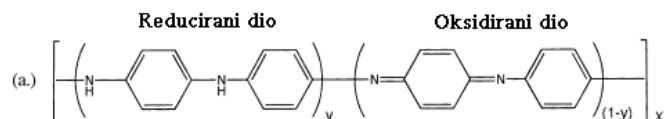
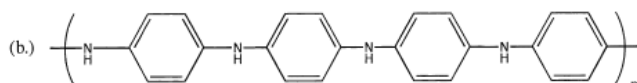
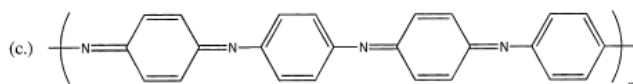
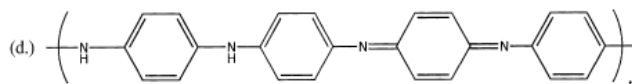
Polianilin se uglavnom proizvodi direktnom oksidacijskom polimerizacijom anilina ( $C_6H_5NH_2$ ), pri čemu se koriste kemijska ili elektrokemijska oksidacija [12]. Osnovna strukturna (građevna) jedinica polianilina je mer, dat na slici 2.1a. Molekulu polianilina dobija se spajanjem vrlo velikog broja indentičnih merova  $n \gg \gg 1$ . Parametar  $y$  (sa slike 2.1a) nosi informaciju o prosječnoj oksidaciji molekule, može se kontinuirano mijenjati od vrijednosti  $y = 1$  pa do  $y = 0$  ovisno o uvjetima oksidacije [10] [13]. Svako oksidacijsko stanje dobiva se miješanjem triju osnovnih oksidacijskih stanja [13]:

- u slučaju  $y = 0$  molekula polianilina se sastoji od potpuno oksidiranih merova, slika 2.1c, takvo stanje se naziva pernigranilinska baza (PB) <sup>1</sup>;
- u slučaju  $y = 0.5$  molekula polianilina se sastoji od jednakog broja oksidiranih i reduciranih merova (polu-oksudirana faza); takvo stanje se naziva emeraldinska baza (PANI-EB) slika 2.1d;

---

<sup>1</sup>Polianilin je u nedopiranom stanju slaba baza (lužina).

## 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 ( $y = 1$ ), c) Potpuno oksidirana polianilinska baza ( $y = 0$ ), d) Emeraldinska baza ( $y = 0.5$ )

- u slučaju  $y = 1$  molekula polianilina se sastoji od potpuno reduciranih merova; takvo stanje naziva se leukoemeraldinska (LE) baza slika2.1b.

Sva oksidacijska stanja mogu postojati u dva oblika; oblik baze ili soli. Tretiranjem polianilinske baze sa protonskom kiselinom, naprimjer sa 1M HCl, ona prelazi u emeraldinsku sol [9]. Boja dobivenog polianilina ovisi o stupnju oksidacije; leukoemeraldinska baza je svjetlo-smeđe boje, pernigranilinska baza je plavo-ljubičaste boje, dok je emeraldinska baza plave boje koja hidrokloriranjem prelazi u smaragdno zelenu boju. Polianilin je u volumnom (bulk) stanju vrlo krto, odnosno nema elastično područje deformacije, čemu je uzrok mala molekularna masa molekulskih lanaca [14]. Da mu se svojstva približe svojstvima standardnih plastika dopirani polianilin se

može ukorporirati u matricu nekog drugog polimera (plastike), te se na taj način dobiva vodljivi polimer mnogo boljih mehaničkih karakteristika [13].

## 2.2 Dopiranje polianilina i njegova električna vodljivost

Svi konjugirani polimeri u nedopiranom stanju su izolatori ili poluvodiči, ali samo neki od njih imaju svojstvo da se dopiranjem mogu prevesti u vodljivo (metalno) stanje. Dopiranjem se postiže konačna gustoća stanja na Fermijevom nivou ili stvaranje novih energetskih stanja (akceptorskih ili donorskih) unutar energetskog procjepa, što pak dovodi do pomicanja Fermijevog nivoa odnosno povećanja broja elektrona (šupljina) u vodljivoj (velentnoj) vrpci pa time i velikog porasta vodljivosti [15]. Dopiranje se može vršiti na nekoliko načina kao naprimjer; redoks dopiranje, fotodopiranje, injekcija naboja na granici metala i poluvodičkog polimera te ne-redoks dopiranje .

Redoks dopiranje je najčešća metoda dopiranja. Tom vrstom dopiranja se mijenja broj  $\pi$  elektrona u kralježnici polimera. Postoje dvije vrste redoks dopiranja; oksidacijsko (p-tip) dopiranje kojim se smanjuje broj  $\pi$  elektrona u kralježnici polimera i redukcijsko (n-tip) dopiranje kojom se povećava broj  $\pi$  elektrona u kralježnici polimera. Obje vrste dopiranja mogu se vršiti kemijski ili elektrokemijski, pri čemu je kemijsko dopiranje mnogo jednostavnije jer se može vršiti u procesu sinteze polimera, ali se time smanjuje mogućnost kontrole stupnja dopiranja. Elektrokemijsko dopiranje vrši se nakon polimerizacije i omogućuje dobro kontroliranje stupnja dopiranja, jer dopiranje ovisi o razlici napona na elektrodama [13].

Ne-redoks dopiranje se razlikuje od redoks dopiranja u tome što se broj  $\pi$  elektrona u kralježnici polimera ne mijenja. Takva metoda dopiranja omogućava vrlo lako dopiranje jer je potrebno polimer samo uroniti u otopinu protonske kiseline i pustiti da molekule protonske kiseline difundiraju u polimer, stupanj oksidacije se određuje kiselošću otopine.

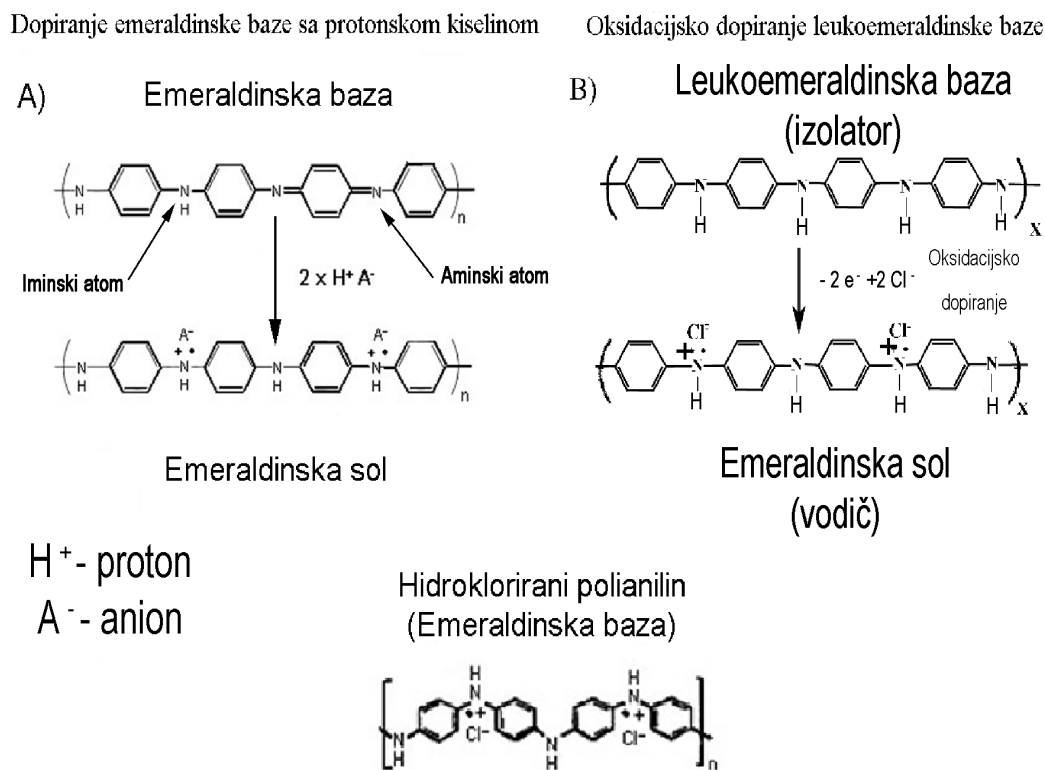
Polianilin se u vodljivo stanje može prevesti na dva načina;

- Oksidacijom (kemijski ili elektrokemijski) leukoemeraldinske baze <sup>2</sup> slika2.2b;
- Protonacijom emeraldinske baze (najčešće korištena metoda dopiranja polianilina) slika2.2a.

Protonacija emeraldinske baze omogućava vrlo lagano dopiranje koje je moguće izvesti već prilikom procesa polimerizacije, tako da se polimerizacija odvija u

---

<sup>2</sup>Pernigranilinska baza se ni na koji način ne može prevest u vodljivo stanje.



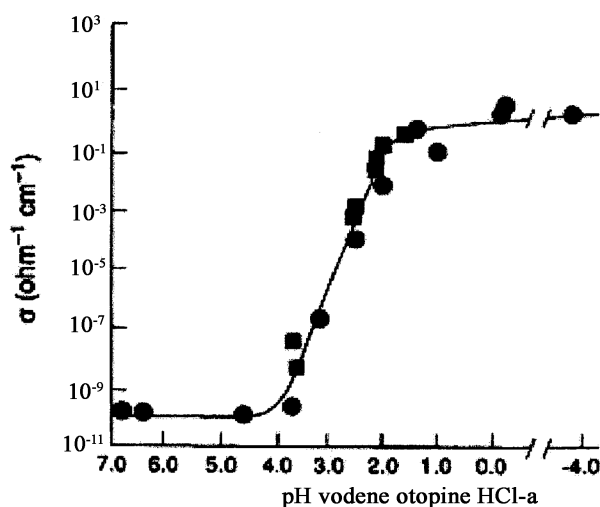
Slika 2.2: A) Prikaz prevođenja emeraldinske baze u emeraldinsku sol dopiranjem protonskom kiselinom.

B) Oksidacijsko dopiranje leukoemeraldinske baze koja nakon dopiranja prelazi u emeraldinsku sol.

kiseloj otopini protomske kiseline. U slučaju naknadnog dopirana emeraldinske baze jednostavno se uroni u otopinu protomske kiseline. Za dopiranje odnosno protonaciju najčešće se koriste vodene otopine klorovodične kiseline (HCl), sulfatne kiseline ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), DBSA itd. [3]. Otopina protomske kiseline vrši protonizaciju iminskih dušikovih (N) atoma, jer se ti atomi mnogo lakše protoniraju nego aminski atomi [15]. Protonirana mjesta postaju pozitivno nabijena što dovodi do privlačenja negativnih disociranih iona iz otopine protomske kiseline ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{HSO}_4^-$ ,  $\text{DBSA}^-$ ). Na taj način dobiva se polikation sa jednim anionom po meru (cijeli sistem je neutralan) odnosno emeraldinska sol polianilina (PANI-ES) [3].

Na slici 2.3 prikazana je ovisnost vodljivosti polianilina o stupnju dopiranja tj. pH-vrijednosti vodene otopine HCl-a. Sa slike je vidljiv veliki skok u vodljivosti, oko deset redova veličine koji je posljedica dopiranja. Sam prijelaz je ograničen na malo područje vrijednosti pH (između  $\text{pH}=4$  i  $\text{pH}=2$ ).





Slika 2.3: Prikaz ovisnosti vodljivosti hidrokloriranog polianilina o pH-vrijednosti otopine HCl-a koja je služila za dopiranje [9].

Ostalo područje je saturirano odnosno vodljivost gotovo ne ovisi o pH otopine HCl-a.

Osim promjene u vodljivosti dopiranjem se mijenja i boja polianilina, emeraldinska baza je plave boje, dok je emeraldinska sol smaragdno zelene boje.

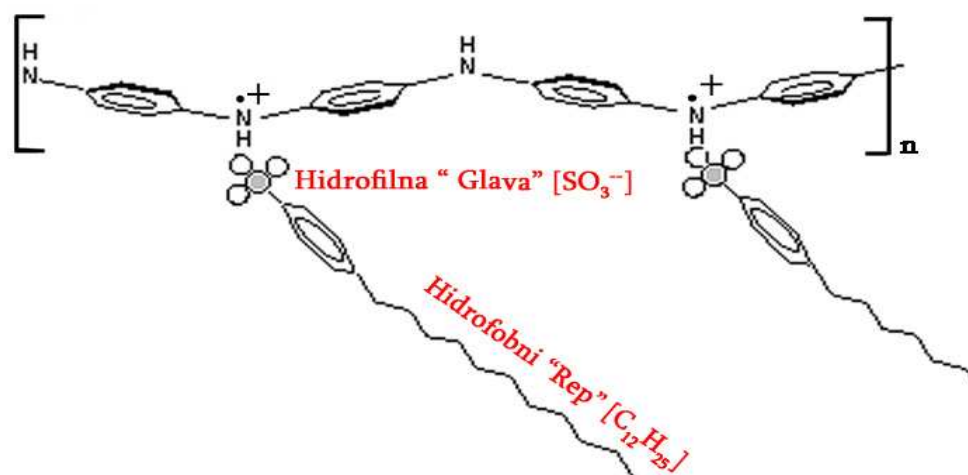
Vodljivost dopiranog polianilina ovisi o tri parametra; stupanju oksidacije (o kojem ovisi broj iminskih i aaminskih dušikovih atoma), vrsti protonske kiseline i pH otopine te kiseline.

## 2.3 Topivost polianilina

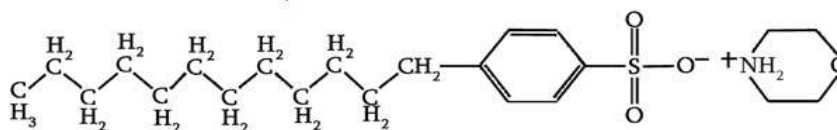
Temperatura taljenja i omekšavanja polianilina je iznad temperature njegove degradacije pa nije procesibilan povećanjem temperature kao većina plastika. Rješenje tog problema leži u otapanju polianilina u organskim otapalima ili jakim kiselinama, takav postupak omogućava miješanje sa drugim polimerima, te izradu tankih filmova, žica itd. Polianilin u obliku emeraldinske baze je topivi u *N*-metilprolidinu (NMP) ili u *N,N'*-dimetilpropilenu (DMPU) pri čemu je potrebno naknadno dopiranje da prijeđe u vodljivo stanje [16].

Hidroklorirana emeraldinska sol polianilina gotovo je netopiva. Djelomično se može otopiti tek u jakim kiselinama što uzrokuje deprotonizaciju i time smanjivanje vodljivosti [17]. Topivost emeraldinske soli se može postići korištenjem

funkcionalnih protonskih kiselina općeg oblika  $H^+(M^- - R)$ , gdje je R oznaka za funkcionalnu grupu koja je kompatibilna sa nepolarnim ili slabo polarnim organskim otapalima [8]. Najčešće korištene "funkcijske protonske kiseline" (FPK) su dodecil-benzen-sulfonska kiselina (DBSA), kamfor-sulfonska kiselina (CSA) ili dibutil-naftalen-sulfonska kiselina (DBNSA). Te kiseline omogućavaju topivost emeraldinske soli u "običnim" organskim otapalima kao npr. u kloroformu, toluenu. FPK osim što omogućavaju topivost, vrše i dopiranje polianilina na isti način kao i HCl, odnosno, kiselina vrši protonaciju iminskih dušikovih atoma u meru emeraldinske baze, čime ta mjesta postaju pozitivno nabijena. Anionski dio FPK ponaša se kao sulfaktant (deterdžent), njegova



#### Molekula 4-Dodecylbensensulfoničke Kiseline (DBSA)



Slika 2.4: Shematski prikaz dopiranja emeraldinske baze s DBSA. Hidrofobni repovi omogućavaju otapanje tako dobivene emeraldinske soli u "običnim" otapalima.

negativno nabijena polaronaska glava se veže na pozitivna protonirana iminska mjesta (slika 2.4), dok je alifatski rep kompatibilan sa nepolarinim ili slabo polarnim otapalima i time odgovoran za otapanje. Topivost nam omogućava stvaranje mješavina vodljivih i klasičnih polimera, kao npr. mješavinu polianilina i poliimida ili polistirena. Takve mješavine posjeduju vodljiva i dobra

mehanička svojstva [18].

Vodljivost polianilina dopiranog sa FPK doseže vijednost do 10 S/cm. Hidroklorirani polianilin ima veću vodljivost (do 300 S/cm [19]), ali je manje stabilan od polianilina dopiranog sa FPK čemu je razlog relativno velika mobilnost  $\text{Cl}^-$  iona.

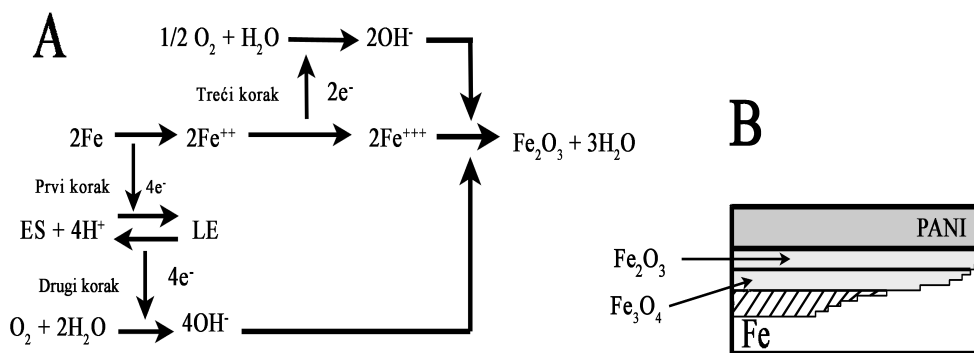
## 2.4 Primjena polianilina

### 2.4.1 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  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (slika 2.5), koji ima jednaku ulogu kao oksidni slojevi na aluminiju  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ili bakru  $\text{CuO}$ .



Slika 2.5: A) Shematski prikaz reakcije na dodirnoj površini polianilina i željeza. Prvi korak; polianilin (PANI-EB) oksidira željezo  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{++}$  i prelazi u LB. Drugi korak; kisik re-oksidira LB i stvara PANI-EB. Treći korak; daljnja oksidacija  $\text{Fe}^{++} \rightarrow \text{Fe}^{+++}$  čime se stvara željezni oksid  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

B) Prikaz sloja  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na granici polianilina i čelika.

Tim procesima brzina korozije u čeliku usporena je od 10 do 1000 puta [20]. 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  $\mu m$  [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 "tiskanim pločicama" (printed circuit board). Prekrivanjem tih vodiča tankim filmom polianilina vrlo dobro se neutralizira njihova degradacija [23].

## 2.4.2 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 [23].

Najtipičniji primjer zaštite od ESP je plastična ambalaža koja služi za transport elektroničkih komponenti, kao naprimjer: čipova, djelova elektroničkih uređaja itd. U današnje vrijeme površine takvih ambalaža prekrivaju se ionskim vodičima, sistemima punjenim ugljikom ili se površina metalizira. Presvlake od ionskih vodiča imaju malu površinsku vodljivost i osjetljive su na vlažnost zraka. Kod sistema punjenih ugljikom potrebna je velika količina ugljika da se postigne zadovoljavajuća vodljivost čime je otežan proces recikliranja takve ambalaže. Metalne presvlake su najbolje rješenje ali su skupe.

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 [24] [23].

### 2.4.3 Litografija elektronskim snopom

Litografija je osnovna metoda u proizvodnji čipova jer omogućava gusto "pakiranje" integriranih krugova na silicijski supstrat (wafer). Danas se najčešće koristi fotolitografija, dok se elektronska litografija koristi u izradi maski za fotolitografiju i čipova nove generacije gdje je potrebna još veća gustoća pakiranja integriranih krugova [25]. Kod elektronske litografije dobro fokusirana elektronska zraka direktno "piše" po tzv. risistu, pa nije potrebna maska jer je put elektronske zrake kompjutorski vođen. Ovakva metoda omogućuje rezoluciju do desetinke nanometra [26]. Prilikom procesa elektronske litografije dolazi do statičkog nabijanja "resista" što može dovesti do distorzije elektronske zrake a samim time i do pojave grešaka. Za rješavanje tog problema koriste se vodljivi slojevi materijala koji se nalaze iznad ili ispod tzv. risista. Vodljivi polimeri pokazali su se kao dobar materijal za izradu vodljivih slojeva. Polianilin je bio prvi polimer korišten u tu svrhu [27]. Tanki vodljivi slojevi polianilina nanose se "spin coating-om" otopine emeraldinske baze ili emeraldinske soli. Film emeraldinske baze mora se nakon nanošenja dopirati. Dopiranje se vrši na dva načina, uranjanjem u vodenu otopinu protonske kiseline nekoliko sati (čime se dobija homogeno dopiranje po cijeloj dubini filma), ili se koriste soli ukorporirane u polianilin koje pod utjecajem ultraljubičastog ili elektronskog zračenja djeluju kao dopandi [28].

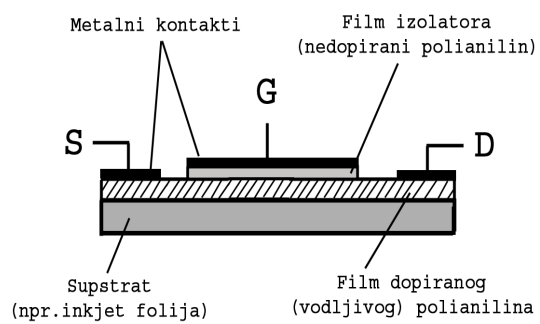
Kod skenirajućeg elektronskog mikroskopa polianilin se koristi za izradu maski koje omogućuju visoku rezoluciju mikroskopa jer odvođe inducirani naboj sa uzorka [23].

### 2.4.4 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. Mijenjanjem napona na G (gate) mijenja se iznos struje koja prolazi između S (source) i

D (drain).



Slika 2.6: Skica MIP-FET-a, gdje su S-source, D-drain, G-gate

## Poglavlje 3

# Model električne vodljivosti u polimerima

### 3.1 Električna vodljivost metala i poluvodiča

Energetski spektar elektrona u metalima i poluvodičima organiziran je u vrpce i prikazuje se unutar prve Brillouenove zone. Vrpčasta struktura je posljedica gibanja gotovo slobodnog elektrona<sup>1</sup> u periodičnom potencijalu kristalne rešetke za normalne metale, odnosno posljedica aproksimacije čvrste veze tj. tuneliranja valentnih elektrona između prvih susjeda za prijelazne metale i poluvodiče. Svakom elektronu unutar dane vrpce  $n$  i valnog vektora  $\vec{k}$  odgovara jedinstvena valna funkcija  $\phi_{\vec{k},n}$  koja zadovoljava Blochov teorem. U svakom stanju unutar vrpce maksimalno mogu biti dva elektrona, što je posljedica Paulijevoj principa odnosno fermionskog karaktera elektrona.

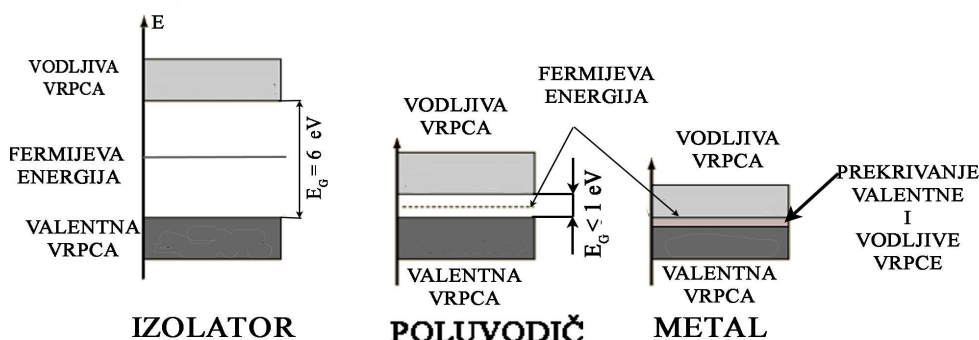
Da li je materijal izolator, poluvodič ili vodič ovisi o broju elektrona u vodljivoj vrpci, odnosno o položaju Fermijeve energije (slika 3.1).

Kod izolatora postoji velik energetski procjep između valentne i vodljive vrpce ( $E_G = 3 - 6$  eV), pa je broj elektrona u vodljivoj vrpci na sobnoj temperaturi vrlo mala (rep Fermijeve raspodjele), dok na  $T=0$  K nemamo elektrona u valentnoj vrpci. Kod poluvodiča postoji mali energetski procjep ( $E_G = 0.1 - 2$  eV) pa na sobnoj temperaturi gustoća elektrona (šupljina) u vodljivoj (valentnoj) vrpci je npr. za Si reda veličine  $10^{16} \text{ m}^{-3}$ . Dopiranjem se ta koncentracija može povećati na  $10^{23} \text{ m}^{-3}$  [29].

U metalima valentna vrpca je ujedno i vodljiva, odnosno Fermijev nivo nalazi se unutar vodljive vrpce. Gustoća elektrona na sobnoj temperaturi je reda veličine  $10^{28} \text{ m}^{-3}$  [31].

---

<sup>1</sup>Elektroni su u metalima gotovo slobodni zbog zasjenjenja dugodosežne kulonske sile tj. "elektroni se međusobno slabo vide".



Slika 3.1: Pojednostavljen prikaz elektronskih vrpca u izolatorima, poluvodičima i metalima. Izolatori posjeduju veliki energetski procjep (EP) ( $E_G \approx 6\text{eV}$ ) zbog kojeg i na visokim temperaturama broj zaposjednutih stanja u vodljivoj vrpca je zanemariv. Poluvodiči imaju mali EP ( $E_G < 2\text{eV}$ ), Fermijeve energije se nalazi u sredini EP i visokim temperaturama "rep" Fermijeve raspodjele leži u vodljivoj vrpca. Kod metala valentna i vodljiva vrpca se preklapaju, Fermijev nivo se nalazu unutar vodljive vrpce.

Ako su sva stanja u vrpca zaposjednuta, elektroni u njoj ne mogu voditi struju jer djelovanjem vanjskog električnog polja mijenja se valni vektor elektrona  $k$ . No u popunjenoj vrpca nema slobodnih stanja u koje bi elektroni mogli prijeći<sup>2</sup>, pa nema ni struje.

### 3.1.1 Drudeov model električne vodljivosti

Drude je 1900. godine razvio model električne i toplinske vodljivosti u metalima. Primijenio je kinetičku teoriju plinova na metale i time dobio model koji je samo gruba aproksimacija ali daje dobro slaganje sa mjerenjima.

U modelu se uzima da vodljivi elektroni koji nastaju delokalizacijom valentnih elektrona čine neinteragirajući slobodni elektronski plin, pri čemu se ne uzima u obzir Paulijev princip<sup>3</sup>. Kada nema vanjskog polja ukupna srednja brzina svih elektrona izčezava, pa samim time nema ni struje. Primjenom vanjskog električnog polja javlja se komponenta brzine (driftna brzina  $v_d$ ) proporcionalna električnom polju i suprotnog smjera. Jednadžba koja

<sup>2</sup>Elektroni pod utjecajem električnog polja ne prelaze u drugu vrpca.

<sup>3</sup>U Sommerfeldovom modelu je uzeta u obzir fermionska karakteristika elektronskog plina.



opisuje gibanje elektrona u tom slučaju je oblika (Langevinova jednačba);

$$m^* \dot{\vec{v}} = -\frac{m^*}{\tau} \vec{v} - e\vec{E} \quad (3.1)$$

gdje je  $m^*$  efektivna masa elektrona,  $\tau$  relaksacijsko vrijeme odnosno vrijeme između dva sudara elektrona i  $\vec{E}$  vanjsko električno polje. Prvi član s desne strane javlja se jer se elektroni prilikom gibanja sudaraju s nečistoćama i fononima što uzrokuje relaksaciju brzine. Nakon što je elektron doživio relaksaciju brzine vanjsko polje ga ponovo ubrzava do sljedećeg sudara. Prosječno vrijeme u kojem se elektron ubrzava je  $\tau$ . Statičko rješenje jednačbe 3.1 ( $\dot{\vec{v}} = 0$ ) daje driftnu brzinu elektrona;

$$\vec{v}_d = -\frac{e\tau}{m^*} E \quad (3.2)$$

Ukupnu struju elektrona je oblika;

$$\vec{j} = ne\vec{v}_d = n\frac{e^2\tau}{m^*} \vec{E} \quad (3.3)$$

gdje je  $n$  prosječan broj vodljivih elektrona, što je zapravo Ohmov zakon. Konstanta proporcionalnosti između struje ( $\vec{j}$ ) i električnog polja ( $\vec{E}$ ) je vodljivost ( $\sigma$ );

$$\sigma = n\frac{e^2\tau}{m^*} = ne\mu \quad (3.4)$$

gdje je  $\mu$  mobilnost elektrona. Vodljivost je temperaturno ovisna jer relaksacijsko vrijeme ( $\tau(T)$ ) ovisi o temperaturi.

Tipične vrijednosti relaksacijskog vremena za metale na sobnoj temperaturi iznose oko  $\tau \approx 10^{-14} - 10^{15}$  s, dok na niskim temperaturama naprimjer za bakar (Cu), na  $T=4$  K iznosi  $10^{-9}$  s.

### 3.1.2 Temperaturna ovisnost vodljivosti u metalima i poluvodičima

Vodljivost u općem obliku može se napisati kao

$$\sigma(T) = e\mu(T)n(T) \quad (3.5)$$

gdje je  $e$  naboj,  $\mu(T)$  mobilnost i  $n(T)$  koncentracija nosioca naboja.

U metalima nosioci naboja su elektroni, njihova koncentracija je gotovo neovisna o temperaturi  $n(T) \approx n_e$ . Mobilnost elektrona proporcionalno je relaksacijskom vremenu  $\tau_e$  tj. srednjem vremenu između dva raspršenja

$$\mu(T) = \frac{e\tau_e}{m_e} \quad (3.6)$$

koje je temperaturno ovisno. Izvori raspršenja u metalima su;

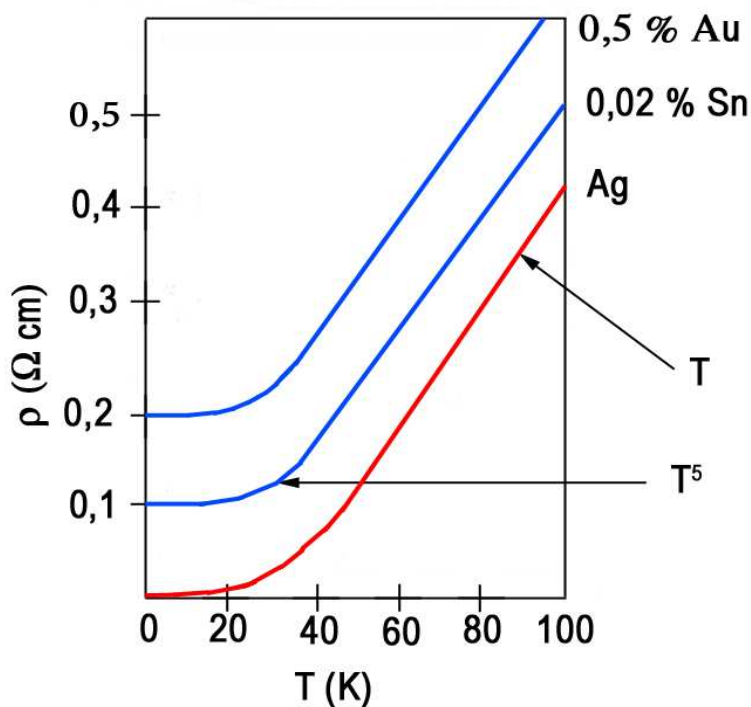
POGLAVLJE 3. MODEL ELEKTRIČNE VODLJIVOSTI U POLIMERIMA20

- raspršenje na fononima,  $\tau_{e-ph}$ ;
- raspršenje na nečistoćama i defektima,  $\tau_{e-d}$ ;
- elektron-elektron raspršenje,  $\tau_{e-e}$ .

Ukupno relaksacijsko vrijeme prema Matthiess-ovom pravilu je

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{e-ph}} + \frac{1}{\tau_{e-d}} + \frac{1}{\tau_{e-e}} \quad (3.7)$$

pri čemu se pretpostavlja da nema interferencijskih efekata između raspršenja.



Slika 3.2: Temperaturna ovisnost vodljivost čistog srebra (Ag) i srebra pomiješanog sa kositrom (Sn) i zlatom (Ag). Jasno se vidi utjecaj nečistoća na vodljivost u području niskih temperatura.

Raspršenje na fononima dominira na visokim temperaturama. Elektroni vide fononsko titranje kao statički nered odnosno odstupanje od periodičnosti kristalne rešetke, jer je  $v_{ele} \gg v_{ph}$ . Relaksacijsko vrijeme raspršenja elektrona na fononima  $\tau_{e-ph}$  u slučaju male koncentracije nečistoća i defekata

ima temperaturnu ovisnost oblika;

$$\frac{1}{\tau_{e-ph}} \sim T^5 \text{ za } T < T_{Debye} \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{\tau_{e-ph}} \sim T \text{ za } T > T_{Debye} \quad (3.9)$$

Raspršenje na nečistoćama i defektima dominira na niskim temperaturama i nije temperaturno ovisno  $\tau_{e-d} = \text{const.}$ , slika 3.2. Elektron-elektron raspršenje (e-e) postaje značajno u vrlo čistim kristalima gdje je raspršenje na nečistoćama zanemarivo i to na niskim temperaturama. Jer na sobnoj temperaturi srednji slobodni put za e-e raspršenje iznosi  $l \approx 10^{-4}$  cm što je barem za faktor 10 veće nego kod elektron-fonon raspršenja. Relaksacijsko vrijeme ima temperaturnu ovisnost oblika:  $\tau_{e-e} \propto T^2$  [31].

U poluvodičima elektroni i šupljine sudjeluju u vođenju struje. Kod intrinzičnih poluvodiča broj elektrona u vodljivoj vrpici jednak je broju šupljina u valentnoj vrpici. Kod dopiranih poluvodiča njihov broj ovisi o vrsti i količini donora odnosno akceptora. Temperaturna ovisnost intrinzične koncentracije elektrona ( $n_i$ ) i šupljina ( $p_i$ ) ima oblik;

$$n_i = p_i = 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi\hbar} \right)^{3/2} (m_e m_h)^{3/4} \exp(-E_G/2k_B T) \quad (3.10)$$

U slučaju dopiranih poluvodiča temperaturna ovisnost koncentracije elektrona u vodljivoj vrpici je;

$$n \cong 2 \left( \frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar} \right)^2 N_D^{1/2} \exp(-E_d/2k_B T) \quad (3.11)$$

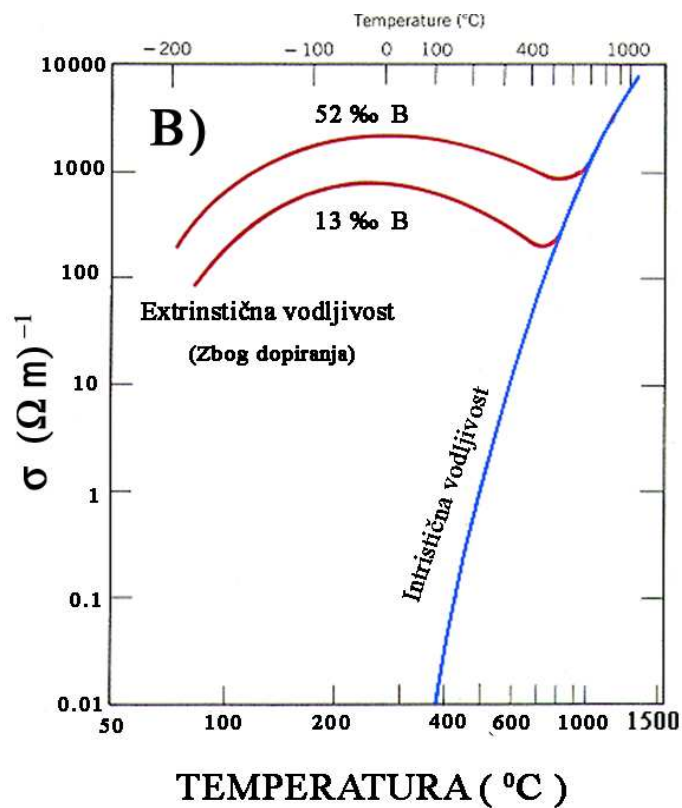
gdje je  $N_D$  koncentracija donora,  $E_D$  udaljenost donorskog energetskeg nivoa od ruba vodljive vrpce ( $E_C$ ). Izraz istog oblika vrijedi i za šupljine u valentnoj vrpici.

U poluvodičima smjer struje elektrona i šupljina je u istom smjeru pa je ukupna vodljivost oblika;

$$\sigma(T) = |e| (p\mu_p + n\mu_n) \quad (3.12)$$

gdje su  $p$  i  $n$  koncentracije šupljina odnosno elektrona i  $\mu_p, \mu_n$  njihove mobilnosti [30].

Temperaturna ovisnost vodljivosti u poluvodičima data je na slici 3.3. Na niskim temperaturama glavni doprinos vodljivosti potječe od naboja eksitiranog iz donorskih odnosno akceptorskih stanja koja se nalaze u energetskom procjepu. Ta stanja se nalaze blizu ruba vrpici pa je potrebna mala energija



Slika 3.3: Temperaturna ovisnost vodljivost intrinzičnog silicija (Si) i silicija dopiranog sa borom (B). Lokalni minimum nastaje zbog pada mobilnosti na visokim temperaturama.

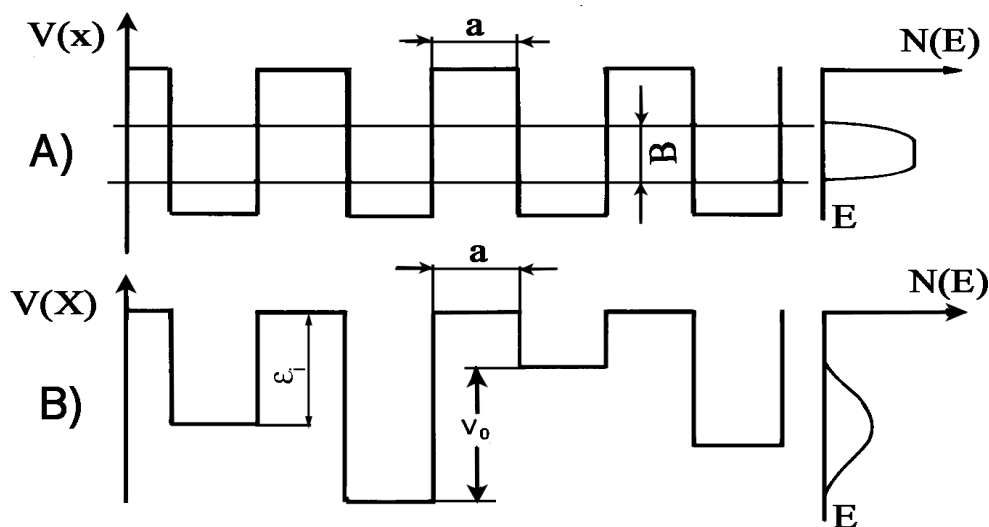
(temperatura) za njihovu ekscitaciju . U srednjem području temperatura svi elektroni (šupljine) iz donorskih (akceptorskih) stanja su pobuđeni(e) i njihova koncentracija je mnogo veća od intrinzične. Na visokim temperaturama dolazi do eksponencijalnog porasta intrinzične koncentracije nosilaca naboja i od njih potječe glavni doprinos vodljivosti. Lokalni minimum u vodljivosti nastaje zbog toga što na višim temperaturama mobilnost počinje padati, ali gustoća intrinzičnih nosilaca naboja na tim temperaturama počinje naglo rasti i poništava pad u mobilnosti.

## 3.2 Vodljivost mehanizmom preskoka varijabilnog doseg

Mehanizam vodljivosti preskocom varijabilnog doseg (*Variable range hopping* VRH) razvijen je za opis vodljivosti u staklima odnosno ne-kristaliničnim sistemima kao što su naprimjer: amorfni poluvodiči, amorfne slitine itd. Taj se model pokazao dobar i za opis vođenja u vodljivim polimerima. U takvim sistemima može se primjeniti koncept vodljivih i valentnih vrpce, ali za razliku od kristala takve vrpce imaju složeniju strukturu raspodjele gustoće stanja  $N(E)$  [33]. Vodljivi polimeri posjeduju veliki stupanj strukturalnog nereda što uzrokuje pojavu lokaliziranih stanja (Andersonova lokalizacija).

### 3.2.1 Andersonov model lokalizacije

U Andersonovom modelu lokalizacije pretpostavlja se da je kristalni potencijal i dalje periodičan ali dubina potencijalnih jama je nasumična ( $\epsilon_i$ ) u intervalu širine  $V_0$  čime je uveden nered u sistem (slika 3.4b) [39]. Udaljenost



Slika 3.4: A) Potencijal i gustoća stanja periodične kristalne rešetke  
 B) Potencijal i gustoća stanja u Andersonovom modelu.

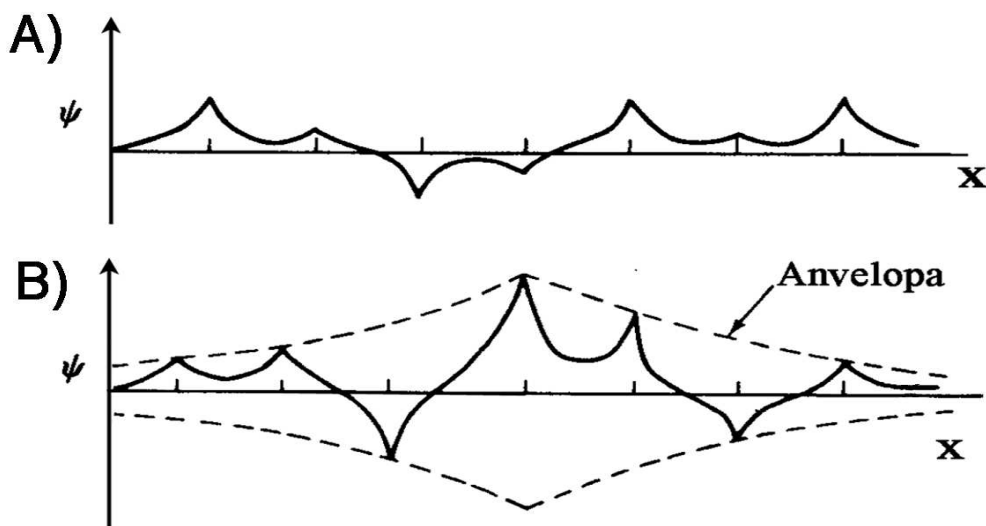
između jama dovoljno je velika da se može upotrijebiti aproksimacija čvrste veze. Hamiltonijan takvog sustava je oblika:

$$H = \sum_i \epsilon_i |i\rangle \langle i| + \sum_{i,m \neq 0} I(m) |i\rangle \langle i+m| \quad (3.13)$$

pri čemu su  $|i\rangle$  lokalizirana stanja,  $I(m)$  matrični element tuneliranja između lokaliziranih stanja. Širina tako nastale vrpce je  $B = 2zI$ ,  $z$  je koordinacijski broj (obično se uzima  $z \leq 6$ ). Ukoliko je  $V_0$  mali tada je srednji slobodni put u Bornovoj aproksimaciji

$$\frac{l}{a} = \frac{4\pi}{z^2} \left( \frac{B}{V_0} \right)^2 \quad (3.14)$$

Ukoliko je parametar  $V_0/B$  manji od kritične vrijednosti  $(V_0/B)_{critical}$  stanja će biti proširena (slika 3.5A), ukoliko je vrijednost parametra veća od kritične vrijednosti stanja će biti lokalizirana (slika 3.5B).

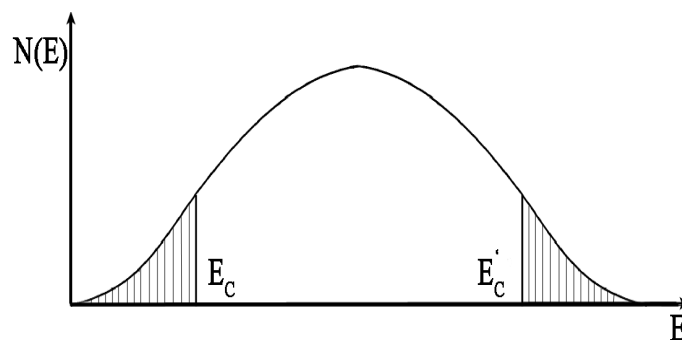


Slika 3.5: A) Proširena valna funkcija B) Lokalizirana valna funkcija

Na slici 3.6 prikazan je Mott-Daviesov model gustoće stanja. Vrpca ovakvog sistema je proširena naspram vrpce uređenog kristala. U repovima vrpce odnosno za energiju manju od  $E_C$ <sup>4</sup> i veću od  $E'_C$  postoje lokalizirana stanja.

Između energija  $E_C$  i  $E'_C$  stanja su proširena i povećanjem stupnja nereda područje proširenih stanja se sužuje. Ukoliko se Fermijeva energija nalazi u području lokaliziranih stanja takav sistem se naziva "Fermijevo staklo". Vodljivost mu na  $T = 0$  K nestaje, dok na  $T \neq 0$  K vodljivost je moguća samo termalno aktiviranim preskocima između lokaliziranih stanja. Ukoliko Fermijeva energija prijeđe "prag mobilnosti" ( $E_F > E_C$ ) sistem će prijeći u

<sup>4</sup> $E_C$  i  $E'_C$  nazivaju se "pragovi mobilnosti"



Slika 3.6: Gustoća stanja u neuređenim (distordiranim) sistemima. Energije  $E_C$  i  $E'_C$  označavaju pragove mobilnosti.

metalno stanje sa konačnom vodljivošću na  $T = 0$  K. Takav prijelaz naziva se "Andersonov prijelaz" [32].

### 3.2.2 Mott-ov model vođenja mehanizmom preskoka varijabilnog doseg

Ukoliko se Fermijev nivo nalazi iznad granice pokretljivosti  $E_\mu$  vodljivost je opisana Arrhenius-ovim zakonom (vođenje u vrpci) [34]

$$\sigma(T) = C \exp\left(\frac{-(E_\mu - E_F)}{kT}\right) \quad (3.15)$$

Ukoliko se Fermijev nivo nalazi ispod praga mobilnosti tada su stanja na Fermijevom nivou lokalizirana i elektroni se ne mogu gibati slobodno nego samo fononski potpomognutim preskocima između lokaliziranih stanja. Prema N.Mott-u ovakav mehanizam vođenja trebao bi postojati samo na niskim temperaturama [33].

Vjerojatnost preskoka  $w_{i,j}$  iz stanja  $i$  u stanje  $j$  data je izrazom

$$w_{i,j} p_i (1 - p_j) = v_{ph} \exp(-2f_{i,j}) \quad (3.16)$$

$$f_{i,j} = \frac{|\epsilon_j - \epsilon_i| + |\epsilon_j - \epsilon_F| + |\epsilon_i - \epsilon_F|}{4kT} + \frac{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|}{\xi} \quad (3.17)$$

gdje su  $p_i$  vjerojatnost zaposjednuća stanja,  $v_{ph}$  frekvencija pokušaja preskoka, njezina vrijednost je reda veličine fononske frekvencije ( $v_{ph} \approx 10^{12}$  Hz),  $\xi$  lokalizacijski radijus. Iz izraza 3.16 i 3.17 se vidi da vjerojatnost preskoka ovisi o dva parametra: udaljenosti lokaliziranih stanja i njihovoj energetskej razlici [34] [35]. Veća udaljenost između lokaliziranih stanja smanjuje, dok manja razlika u energiji povećava vjerojatnost preskoka.

VRH istosmjerna vodljivost za  $d=2,3$  dimenzionalni sistem, zanemarujući elektron-elektron interakciju, je oblika;

$$\sigma_{DC} = \sigma_0 \mathbf{exp} \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/d+1} \right] \quad (3.18)$$

gdje su  $\sigma_0$  temperaturno ovisan predfaktor, čija je temperaturna ovisnost zanemariva naspram temperaturne ovisnosti eksponencijalnog dijela. Parametar  $T_0$  naziva se "temperatura preskoka" te ovisi o gustoći stanja na Fermijevom nivou  $N(E_F)$  i lokalizacijskoj duljini  $\zeta$ ,

$$T_0 \propto \frac{1}{\zeta^d N(E_F)} \quad (3.19)$$

Za striktno jednodimenzionalni slučaj  $d=1$  ne vrijedi izraz 3.18, već vodljivost slijedi Arrhenius-ov zakon 3.15 [36].

U slučaju kvazi jednodimenzionalnog sistema vodljivost je oblika:

$$\sigma_T = \sigma_0 \mathbf{exp} \left[ - \left( \frac{T_0}{T} \right)^{1/2} \right] \quad (3.20)$$

$$k_B T_0 = \frac{1}{N(E_F) \zeta} \quad (3.21)$$

tj. opisana je Mott-ovim kvazi jednodimenzionalnim VRH modelom. U kvazi jednodimenzionalnom sistemu nosioci naboja mogu se gibati po lokaliziranim stanjima uzduž i između molekulskih lanaca. Frekvencija preskoka unutar lanaca je veća od frekvencije preskoka između lanaca. Razlog leži u tome što gibanje između lanaca jedino moguće na mjestima gdje su lanci dovoljno blizu odnosno gdje su povezani pomoću dopanda npr.  $\text{Cl}^-$  iona.

### 3.2.3 Efros-Shklovskii model vođenja mehanizmom preskoka varijabilnog dosega

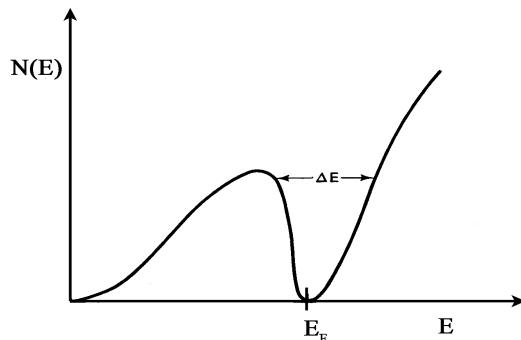
Efros i Shklovskii su pokazali da zbog dugodosežne kulonske interakcije između lokaliziranih stanja, gustoća stanja na Fermijevom nivou teži nuli tj. otvara se takozvani "meki" kulonski procjep ("soft" Coulomb gap) (slika 3.6). Vodljivost je i dalje postignuta preskocima varijabilnog dosega (VRH) između lokaliziranih stanja. Temperaturna ovisnost dana je izrazom:

$$\sigma_T = \sigma_0 \mathbf{exp} \left[ - \left( \frac{T'_{ES}}{T} \right)^{1/2} \right] \quad (3.22)$$

$$T'_{ES} = \text{const.} \frac{e^2}{k_B \zeta \kappa} \quad (3.23)$$



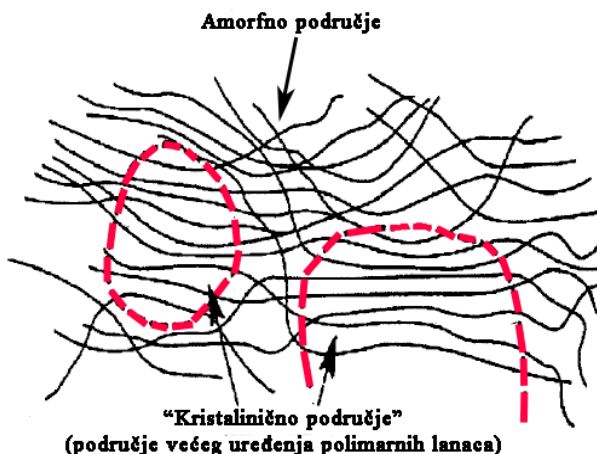
gdje su  $\zeta$  duljina lokalizacija i  $\kappa$  dielektrična konstanta [32] [40].



Slika 3.7: Gustoća stanja  $N(E)$  u sistemu sa visokim stupnjem nereda u kojem se javlja "meki" kulonski procjep. Procjep se javlja oko Fermijeve energije, gustoća stanja u tom području je paraboličnog oblika. Procjep je posljedica kulonskog odbijanja između nosilaca naboja u lokaliziranim stanjima.  $\Delta E$

### 3.3 Vodljivost u polimerima

Mehanizam vođenja u vodljivim polimerima nije u potpunosti jasan. Smatra se da su glavni izvori nosilaca naboja solitoni, bipolaroni i polaroni [37]. Solitoni i polaroni nastaju dopiranjem konjugiranih polimera sa degeneri-



Slika 3.8: Shematski prikaz "kristaliničnih" područja u kojima su lanci uređeni i okolnog neuređenog amornog područja.

ranim osnovnim stanjem npr. u poliacetilenu, dok bipolaroni i polaroni nastaju kad osnovno stanje nije degenerirano npr. u polianilinu [5].

Zajednička karakteristika svih dopiranih vodljivih polimera je da posjeduju veliki stupanj strukturalnog nereda i složenu morfologiju koja ovisi o metodi sinteze i postprocesiranju uzorka. Posljedica takve strukture je lokalizacija valnih funkcija nosioca naboja. Nosioci nabija više se ne mogu gibati slobodno nego samo "preskocima" između lokaliziranih stanja.

Obično se materijal (uzorak) sastoji od "kristaliničnih" područja u kojem su lanci dobro uređeni, valne funkcije nosilaca naboja su 3D delokalizirane (prosječne veličine do 3 nm do 10 nm) i amorfno područja koje ga okružuje (slika 3.8) [5] [38]. Amorfno područje se sastoji od slabo uređenih i distordiranih lanaca što uzrokuje lokalizaciju nosilaca naboja. Pošto su "kristalinična" područja udaljena direktno tuneliranje između njih je nemoguće. Naboj se može gibati između "kristaliničnih" područja (kroz amorfno područje) samo preskocima po lokaliziranim stanjima na lancu i između lanaca, te je vodljivost opisana modelom preskoka varijabilnog dosega.

# Poglavlje 4

## Sinteza polianilina

### 4.1 Pregled metoda sinteze polianilina

#### 4.1.1 Klasična kemijska sinteza oksidacijom

Polianilin se uglavnom priprema direktnom oksidacijom anilina uz odgovarajući kemijski oksidant ili elektrokemijskom oksidacijom na elektrodama izrađenima od različitih materijala [12].

Klasična kemijska sinteza anilina provedena je s različitim kemijskim oksidantima: kalij-bikromatom, amonij-persulfatom, peroksi-disulfatom, vodikovim peroksidom, cerij-nitratom te cerij-sulfatom. Oksidacija se uglavnom izvodi u kiselom mediju, s pH-vrijednošću između 0 i 2. Ponekad se koriste alkalne ili amonijske soli koje se dodaju otopini gdje djeluju kao "spremnik", povećavajući vodljivost otopine te količinu i kvalitetu dobivenog polimera. Jedan od kriterija koji bitno utječe na kvalitetu sintetiziranog materijala je njegova molarna masa. U pravilu se teži postići što je moguće veću molarnu masu, tj. duže polimerne lance. Kada se anilin pomiješa s kemijskim oksidantom u reakcijskoj posudi te ostavi neko vrijeme (koje ovisi o temperaturi i koncentraciji reaktanata), otopina polako dobiva boju te se pojavljuje precipitat. Bojanje otopine najvjerojatnije je posljedica stvaranja topivih oligomera. Oksidacija anilina kemijskim oksidantom može se izvoditi uvelikom rasponu temperatura. Oksidacijska reakcija anilina može se podijeliti u dvije faze:

- sporu endotermičnu fazu koja ovisi o pH-vrijednosti, temperaturi i koncentraciji reaktanata;
- brzu egzotermičnu fazu koja je ovisna o temperaturi i slabo ovisi o koncentraciji oksidanta.

U većini slučajeva, polimer sintetiziran gore navedenim metodama iz reakcijske smjese odvađa se filtracijom a precipitat se zatim ispire.

### 4.1.2 Elektrokemijska sinteza

Danas se za sintezu polianilina najčešće koristi anodna oksidacija anilina na inertnoj metalnoj elektrodi [12]. Metoda se koristi zbog prednosti koje elektrokemijska metoda pruža pred klasičnim kemijskim metodama. Dobiveni produkt je čist i uglavnom se ne mora ekstrahirati iz početne mješavine monomera, oksidanta i otapala. Ova metoda pruža mogućnost uporabe fizikalnih mjernih postupaka kao što su vidljiva, infracrvena i Ramanova spektroskopska tehnika, elipsometrija te konduktometrija.

Kao materijal za inertnu elektrodu najčešće se koristi platina, no u istraživanjima su korišteni i željezo, bakar, cink, krom-zlato, olovo, paladij, nekoliko vrsta ugljika (stakleni, pirolni, grafitni) te razni poluvodiči. Upotrebljavane su i optički transparentne elektrode koje se rade od stakla ili od filmova polimera na koje se zbog očuvanja vodljivosti deponiraju platina, zlato, indij ili olovni oksidi.

Postoje dvije metode koje se uglavnom koriste, to su galvanostatička i potencio-statička metoda. U posljednjem slučaju potencijal se drži konstantnim ili se pak ciklički mijenja. Ciklička promjena potencijala dovodi do homogenijih finalnih struktura. Anodna oksidacija anilina normalno se izvodi i na sobnoj temperaturi. Brzina reakcije proporcionalna je temperaturi u rasponu od 0 do 60°C.

### 4.1.3 Sinteza drugim metodama

Jedna od alternativnih metoda sintetiziranja vodljivih polimera je takozvana metoda plinovite plazme. Uglavnom se koristila za oksidaciju anilina i nekoliko anilinskih supstituiranih derivata. Prednost procesa leži u tomu što se monomer polimerizira bez oksidanta i otapala. Proizvod je iznimno "čist", u nedopiranom stanju je i nije ga potrebno odvajati iz smjese. Loše strane ove metode su ta što je energija vezana za ovaj proces vrlo velika i vrlo često dovodi do degradacije polimera.

Postoji i metoda sinteze polianilina u dvofaznom sustavu. Polarna faza sastoji se od vodene otopine željezo-klorida i 0.1 M sulfatne kiseline, dok se nepolarna sastoji od anilina te mješavine toluena i benzena. Polianilin nastaje na dodiru ove dvije faze. Ova metoda može se koristiti zajedno s elektrokemijskom metodom.

Vrlo zanimljiva je metoda neparivanja polianilina na kvarc grijanjem prirodnog emeraldina na 350°C. Produkt ima kraće polimerne lance ali je znatno manje onečišćen kisikom.

## 4.2 Sinteza hidrokloriranog polianilina

Polimerizacija hidrokloriranog polianilina izvršena je kemijskom oksidacijom anilina u vodenoj otopini klorovodične kiseline (1 M aqHCl), pri čemu je korišten amonij-peroksidsulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$  (APS) kao oksidacijsko sredstvo.

Prije početka sinteze potrebno je izvršiti kalibraciju pH-metra. Kalibracija se vrši pomoću dvije puferske otopine. Prva puferska otopina sa pH-vrijednošću 4.2, dok je druga puferska otopina sa pH-vrijednošću 6.5. Pomoću pH-metra mjeri se kiselost vodene otopine klorovodične kiseline u kojoj se odvija polimerizacija i naknadno kontrolirano dopiranje. Sve posude, menzure, štapići za miješanje moraju biti čisti. Zato se nakon pranja ispiru deioniziranom vodom da se ukloni sav talog koji bi nastao isušivanjem "obične" vode.

### 4.2.1 Redoslijed postupaka sinteze

Za sintezu je korištena deionizirana voda i rađena je na  $0^\circ\text{C}$ .

Redoslijed postupaka kod sinteze je sljedeći:

- u dvije posude (A i B) stavljeno je 94 ml deionizirane vode, posude su uronjene u kupku sa ledom
- 1M HCl-a stavljen je u svaku posudu odnosno 8.4 ml 37 % otopine HCl, pH-vrijednosti dobivenih otopina iznose  $\text{pH}=0.19$ ;
- u prvu posudu (A) stavljeno je 8 ml (0.00884 mol) anilina<sup>1</sup> ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ). Smjesa je miješana do potpunog otapanja anilina odnosno do dobivanja prozirne svijetlo žute otopine;
- u drugu posudu (B) stavljeno je 10.08 g (0.0442 mol) APS-a koji je miješan do potpunog otapanja;
- polagano uz neprekidno miješanje sadržaj posude B dodan je u posudu A;
- ubrzo nakon miješanja smjesa postaje tamnopalve a nedugo nakon toga smaragdno zelene boje. Cijela smjesa miješana je nekoliko sati sa električnom miješalicom i zatim je puštena da stoji bez miješanja približno 20 sati;
- nakon približno 20 sati stajanja na dnu se izlučio smaragdno zeleni precipitat. Dekantiranjem je precipitat izdvojen iz vode u kojoj je vršena sinteza;

---

<sup>1</sup>Anilin je vrlo slaba baza

- nakon dekantacije precipitat je ispiran metanolom da se uklone svi neželjeni produkti polimerizacije (produkti oksidacije, oligomeri itd.). ispiranje je vršeno na način da se u posudu sa precipitatom ulijevao metanol, nakon sedimentacije precipitata izvršila se dekantacija i ponovo stavljanje novog metanola. Postupak se ponavljao sve dok iznad sedimentiranog precipitata nije ostao samo čisti metanol;
- nakon toga precipitat se ispirao vodom da bi se u potpunosti uklonio metanol i izvršena je filtracija preko filter papira;
- dobiveni filtrat (smaragdno zelene boje) pušten je da se suši u digestoru približno 12 sati, nakon toga je stavljen u eksikator na daljnje sušenje pod sniženim tlakom na oko 48 sati da bi se uklonila sva preostala voda iz dobivenog materijala.

Kao rezultat sinteze dobiveno je  $m_{[PANI-HCl]}=10.41$  g hidrokloriranog polianilina (PANI-HCl). Dobiveni materijal je tvrd i vrlo krt. Boja mu nakon sušenja više nije smaragdno zelena nego plava, a vodljivost mu je na sobnoj temperaturi iznosila  $\sigma = 62$  (S/m).

Napomena: Prilikom sinteze vrlo je važno da između svakog koraka protokne dovoljno vremena, odnosno prije svakog sljedećeg koraka potrebno je pričekati da se u sistemu odviju sve reakcije pa da sistem bude u ravnoteži.

#### 4.2.2 Deprotonacija i kontrolirano dopiranje polianilina

Za PANI-HCl dobiven na prije opisan način nemoguće je točno utvrditi postotak dopiranosti. Zato se vrši deprotonacija sa amonij-hidroksidom ( $NH_4OH$ ) čime se emeraldinska sol pretvara u emeraldinsku bazu (nevodljiva faza polianilina) te se nakon toga vrši kontrolirana protonacija (dopiranje).

Deprotonacija PANI-HCl-a izvršena je na slijedeći način:

- u čašu sa deioniziranim vodom stavljeno je 0.1 M  $NH_4OH$ ;
- zatim je PANI-HCl uronjen u pripremljenu otopinu i pušten na oko 48 sati da se deprotonira;
- nakon 48 sati materijal je izvađen te stavljen na sušenje u digestor.

Pomoću "multimetra" grubo je provjeren otpor materijala, čime se utvrdilo da je materijal zaista izolator, odnosno da je prešao u emeraldinsku bazu.

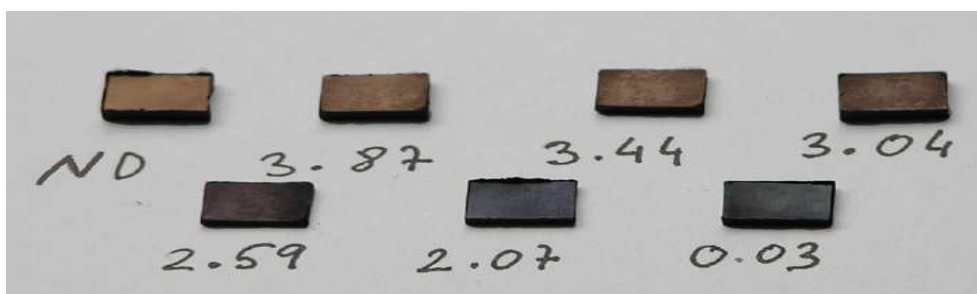
Kontrolirano dopiranje izvršeno je na slijedeći način:

- načinjeno je šest vodenih otopina HCl-a različitih kiselosti i u svaku je stavljena određena količina deprotoniranog polianilina;
- nakon 48 sati materijal je izvađen i ostavljen da se suši u digestoru nakon čega je slijedilo sušenjepod vakuumom u eksikatoru oko 48 sati.

Dobiveni materijal je vrlo porozan (šupljikav) i male gustoće iz čega se može zaključiti da HCl-a uzrokuje djelomično otapanje što pak omogućuje homogenije dopiranje materijala. Boja dobivenog materijala ovisi o pH-vrijednosti aqHCl-a. Tako jako dopirani materijal je plave dok je slabo dopirani materijal smeđe boje (slika 4.1)

Oznaka uzorka	pH-vrijednost otopine HCl-a	Dimenzija uzorka L-W-H (mm)
J010504	Nedopiran	8-5-1.2
I010504	3.87	8-5-1.2
H010405	3.44	8-5-1.0
G010504	3.04	8-5-1.2
F010504	2.59	8-5-0.7
E010504	2.07	8-5-0.8
C010504	0.03	8-5-0.9

Tablica 4.1: Tablica sa podacima o uzorcima.



Slika 4.1: Izgled dobivenih uzoraka za mjerenje.