

**Západočeská univerzita v Plzni**

**Fakulta elektrotechnická**

**Katedra technologií a měření**

# **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

**Polymery s vlastní vodivostí**

**vedoucí práce: Ing. Robert Vik, PhD.**

**2012**

**autor: Pavel Houska**

**ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE**  
(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavel HOUSKA**  
Osobní číslo: **E10N0220P**  
Studijní program: **N2612 Elektrotechnika a informatika**  
Studijní obor: **Komerční elektrotechnika**  
Název tématu: **Polymery s vlastní vodivostí**  
Zadávací katedra: **Katedra technologií a měření**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární řešení dané problematiky.
2. Charakterizujte polymery s vlastní vodivostí.
3. Popište vodivostní mechanismy v těchto materiálech.
4. Popište a prakticky ověřte vliv dopování na vodivost polymerů.

Rozsah grafických prací: podle doporučení vedoucího  
Rozsah pracovní zprávy: 30 - 40 stran  
Forma zpracování diplomové práce: tištěná/elektronická  
Seznam odborné literatury:


1. Rupprecht L.: Conductive polymers and plastics in industrial applications, William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1999
2. Skotheim T. A., Reynolds J. R.: Handbook of conducting polymers: Theory, synthesis, properties, and characterization, CRC Press, 2007
3. Internet

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Robert Vik**  
Katedra technologií a měření

Datum zadání diplomové práce: **17. října 2011**  
Termín odevzdání diplomové práce: **11. května 2012**

  
Doc. Ing. Jiří Hammerbauer, Ph.D.  
děkan



  
Doc. Ing. Vlastimil Skočil, CSc.  
vedoucí katedry

V Plzni dne 17. října 2011



## **Polymery s vlastní vodivostí**

### **Anotace**

Předkládaná diplomová práce se zabývá charakteristikou polymerů s vlastní vodivostí. Ve své úvodní kapitole se zaměřuje na obecný popis problematiky vodivých polymerů. V následující kapitole jsou pak vysvětleny vodivostní mechanismy a dopování těchto materiálů.

V závěrečné kapitole je prakticky ověřen vliv dopování na elektrickou vodivost polyanilinu dopovaného kyselinou sírovou, octovou a dusičnou. Pro vyhodnocení vlivu dopování na elektrickou vodivost tohoto polymeru byly změřeny voltampérové charakteristiky a frekvenční závislost impedance při různých teplotách.

### **Klíčová slova**

Vodivé polymery, konjugované polymery, polyanilin

## **Intrinsically conducting polymers**

### **Abstract**

The master thesis deals with the characterization of intrinsically conducting polymers. The first chapter of this master thesis focuses on a general description of the problem of conductive polymers. The following chapter explains the conduction mechanisms and doping of these materials.

In the last chapter is practically verified the influence of doping on the electrical conductivity of the polyaniline doped with sulfuric, acetic and nitric acid. To evaluate the effect of doping on the electrical conductivity of this polymer volt-ampere characteristics and frequency dependence of impedance at different temperatures were measured.

### **Key words**

Conductive polymers, conjugated polymers, polyaniline

81 pages

83 figures

9 tables

## **Prohlášení**

Předkládám tímto k posouzení a obhajobě diplomovou práci, zpracovanou na závěr studia na fakultě elektrotechnické Západočeské univerzity v Plzni.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, s použitím odborné literatury a pramenů uvedených v seznamu, který je součástí této diplomové práce.

Dále prohlašuji, že veškerý software, použitý při řešení této diplomové práce, je legální.

V Plzni dne 10. 5. 2012

Pavel Houska

.....

## **Poděkování**

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu diplomové práce Ing. Robertu Vikovi, PhD. za profesionální rady, připomínky a metodické vedení práce.

Dále bych chtěl poděkovat kolegovi Bc. Martinu Ziglerovi za spolupráci při výrobě vodivého polymeru a Ing. Pavlu Prosovi, PhD. za provedení FT-IR spektroskopie.

Nakonec bych chtěl také poděkovat svým rodičům, příbuzným a přátelům za jejich podporu po celou dobu mého studia.

Děkuji.



## OBSAH

<b>OBSAH</b> .....	<b>9</b>
<b>SEZNAM SYMBOLŮ A ZKRATEK</b> .....	<b>11</b>
<b>ÚVOD</b> .....	<b>13</b>
<b>1 VODIVÉ POLYMERY</b> .....	<b>14</b>
1.1 <i>Historie vodivých polymerů</i> .....	14
1.2 <i>Konjugované polymery</i> .....	15
1.3 <i>Nejdůležitější zástupci vodivých polymerů</i> .....	17
1.3.1 Polyanilin.....	17
1.3.2 Polypyrrol.....	19
1.3.3 Polyacetylen.....	20
1.3.4 Polythiofen.....	21
1.3.5 Poly-para-fenylen.....	22
1.3.6 Poly-para-fenylen-vinylen .....	23
1.4 <i>Možnosti aplikací pro vodivé polymery</i> .....	25
1.4.1 Ochrana proti korozi.....	25
1.4.2 Baterie .....	26
1.4.3 Biosenzory .....	27
1.4.4 Polymerní LED .....	29
1.4.5 Displeje na bázi polymerů .....	30
1.4.6 Polymerní tranzistory .....	31
<b>2 VODIVOSTNÍ MECHANISMY VE VODIVÝCH POLYMERECH</b> .....	<b>33</b>
2.1 <i>Teorie chemické vazby</i> .....	33
2.2 <i>Konjugované vazby</i> .....	35
2.3 <i>Modely popisující mechanismus elektrické vodivosti</i> .....	36
2.4 <i>Dopování vodivých polymerů</i> .....	38
<b>3 PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>42</b>
3.1 <i>Příprava vzorků</i> .....	42
3.1.1 Výroba polyanilinu.....	42
3.1.2 Lisování pelet.....	43
3.2 <i>Metody měření</i> .....	46
3.2.1 Měření V-A charakteristik.....	46

3.2.2	Měření frekvenčních charakteristik.....	49
3.2.3	FT-IR spektroskopie.....	51
3.3	<i>Naměřená data</i> .....	52
3.3.1	V-A charakteristiky.....	52
3.3.2	Frekvenční charakteristiky .....	61
3.3.3	FT-IR spektroskopie.....	73
<b>4</b>	<b>ZÁVĚR</b> .....	<b>76</b>
	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b> .....	<b>77</b>

## Seznam symbolů a zkratk

ICPs .....	intrinsically conductive polymers (intrinzičně vodivé polymery)
PANI .....	polyanilin
PPy .....	polypyrrol
PA .....	polyacetylen
PT .....	polythiofen
PPV .....	poly (p-fenylenvinylen)
PPE .....	polyfenylen
P3AT .....	poly(3-alkylthiofen)
PEDOT .....	poly(3,4 - ethylendioxythiofen)
PEDOT:PSS .....	poly (3,4 - ethylendioxythiophen) poly (styrenesulfonate)
LCD .....	liquid crystal display (displej na bázi tekutých krystalů)
PPP .....	poly(p-fenylen)
LED .....	Light emitting diode (světlo emitující dioda)
OLED .....	Organic light emitting diode (organická světlo emitující dioda)
MEH-PPV .....	2-methoxy-5- ( 2'-ethylhexyloxy )-1,4-phenylenvinylen
Li-pol .....	Lithium-polymer
ITO .....	Indium tin oxide (oxid india a cínu)
PLED .....	Polymer light emitting diode (polymerní světlo emitující dioda)
PMOLED .....	Passive Matrix Organic Light Emitting Diode (displej s pasivní maticí na bázi organických světlo emitujících diod)
FET .....	Field effect transistor (polem řízený tranzistor)
TFT .....	Thin Film Transistor (tenkovrstvý tranzistor)
OFET .....	Organic Field Effect Transistor (organický polem řízený tranzistor)
AO .....	Atomový orbital
VB .....	Valence band theory (teorie valenčních pásů)
MO .....	Molekulový orbital
MO-LCAO .....	Molecular orbital – Linear combination of atomic Orbitals (teorie molekulových orbitalů vznikajících lineární kombinací atomových orbitalů)

HOMO .....	Highest Occupied molecular orbital (nejvyšší obsazený molekulový orbital)
LUMO .....	Lowest unoccupied molecular orbital (nejnižší neobsazený molekulový orbital)
VRH .....	Variable range hopping (přeskoková vodivost s proměnlivou délkou skoku)
CELT .....	Charging energy limited tunneling (model pro přenos náboje tunelování mezi dvěma vodivými zrny)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	kyselina sírová
CH <sub>3</sub> COOH .....	kyselina octová
HNO <sub>3</sub> .....	kyselina dusičná
V-A .....	voltampér
FT-IR .....	Fourier transform infrared (infračervená spektroskopie)
ATR .....	Attenuated total reflectance (zeslabená úplná reflektance)
H .....	Hamiltonův operátor
$\psi$ .....	Vlnová funkce
$E$ [eV] .....	energie
$U$ [V] .....	elektrické napětí
$I$ [A] .....	elektrický proud
$Z$ [ $\Omega$ ] .....	impedance
$\varphi$ [ $^\circ$ ] .....	fázový úhel
$X$ [ $\Omega$ ] .....	reaktance
$\sigma$ [ $S \cdot m^{-1}$ ] .....	měrná elektrická vodivost
$R$ [ $\Omega$ ] .....	elektrický odpor
$G$ [S] .....	elektrická vodivost
$S$ [ $m^2$ ] .....	plocha
$l$ [m] .....	tloušťka
$\alpha$ .....	koeficient nelinearity

## ÚVOD

Pod pojmem polymery si jistě většina z nás představí nevodivé organické makromolekulární látky, které nacházejí uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích a se kterými se běžně setkáváme v podobě nejrůznějších plastů. Tyto polymery vynikají velmi nízkou elektrickou vodivostí, která předurčuje jejich využití zejména do oblasti izolace elektrických vodičů nebo tepelných izolací. Kromě izolačních vlastností vynikají polymery také velmi dobrými mechanickými vlastnostmi, které podstatně zjednodušují jejich zpracování a tím ještě více rozšiřují oblast jejich použití. To je dáno tím, že polymery se v určité fázi zpracování nacházejí v kapalně formě, což jim za určitých podmínek dovoluje udělit požadovaný tvar podle zamýšleného použití.

Vedle těchto nevodivých organických materiálů ovšem existuje i zvláštní skupina materiálů, známá jako vodivé polymery. Tyto polymery vykazují podobné elektrické vlastnosti jako většina anorganických polovodivých či vodivých materiálů. Kombinují tak elektrické vlastnosti anorganických materiálů s dobrými mechanickými vlastnostmi a snadnou zpracovatelností polymerních látek. Protože tyto polymery mají vlastní elektrickou vodivost, jsou nazývány taktéž jako intrinzičně vodivé polymery (ICPs). Vedle těchto intrinzičně vodivých polymerů je nutné odlišovat také druhou skupinu vodivých polymerů, která je tvořena běžně nevodivými polymery, jejichž vodivost je způsobena přidáním částic anorganického vodivého materiálu, tzv. kompozity.

K významným objevům v oblasti vodivých polymerů došlo již v 60. letech minulého století. Postupem času bylo provedeno mnoho výzkumů zejména v oblasti dopování těchto látek, čímž je možné ve velkém rozsahu ovlivňovat jejich vodivost. Během posledních desetiletí jsou vodivé polymery pod intenzivním výzkumem a vývojem v celém akademickém světě, jak v oblasti chemického, tak i elektronického průmyslu. Možnosti využití jako nových materiálů v průmyslových a spotřebních výrobcích otevírá pro tyto polymerní materiály zcela novou dimenzi.

Jedním z těchto výzkumů se zabývá i tato předkládaná práce. Práce je zaměřena na problematiku dopování vodivých polymerů a popis jeho vlivu na elektrickou vodivost polymerů. Praktické ověření tohoto experimentu je předcházeno rovněž teoretickým rozбором dané problematiky, zejména charakteristikou vodivých polymerů a popisem vodivostních mechanismů v těchto materiálech.

# 1 Vodivé polymery

Tato kapitola je zaměřena na teoretický popis vodivých polymerů. Jsou zde vysvětleny pojmy, jako např. konjugované polymery, které tvoří základ vodivých polymerů. Dále jsou zde uvedeni hlavní zástupci této poměrně mladé třídy materiálu, která se od dob svého vzniku stala nedílnou součástí celého akademického světa v čele s elektrotechnickým a chemickým odvětvím. Samotná teorie vodivých polymerů je předcházena krátkým uvedením do historie.

## 1.1 Historie vodivých polymerů

První zmínka o vodivých polymerech se datuje již do 60. let minulého století. Konkrétně tomu bylo v roce 1963, kdy australský vědec D. E. Weiss společně se svými spolupracovníky popsal poměrně vysokou elektrickou vodivost polypyrrolu (PPy), které dosáhl za pomoci dopování jódem [1]. Tento objev se však ve své době příliš velkého ohlasu v oblasti chemie nedočkal. Podobně dopadlo i mnoho dalších prací, které byli publikovány později a popisovali například vysokou vodivost polyanilinu (PANI).

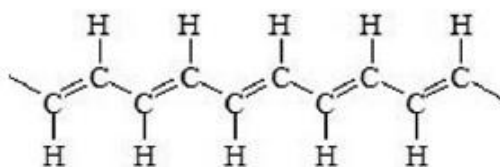
Za objevitele této nové třídy materiálů, nazývaných taktéž jako tzv. „inteligentní“ materiály, je považována skupina tří vědců. Jedná se o profesora chemie na Pensylvánské univerzitě Alana G. Macdiarmida (\*1927), profesora fyziky a ředitele Výzkumného ústavu polymerů a organických pevných látek při Kalifornské univerzitě v Santa Barbaře Alana J. Heegera (\*1936) a profesora chemie ve Výzkumném ústavu materiálových věd Univerzity v Cucubě Hideki Širakawu (\*1936) [2]. Stalo se tak v roce 1977, kdy společně při svých pokusech zjistili, že halogenace trans-polyacetilenu zvýšila jeho vodivost (konduktivitu) o několik řádů [3]. Na základě tohoto objevu se stali v roce 2000 držitelé Nobelovy ceny za chemii za „Výzkum a vývoj vodivých organických materiálů“.

Tento objev odstartoval vlnu zájmu v oblasti vodivých polymerů a dal tak za vznik mnoha pozdějších prací, které se touto tematikou zabývají. Postupem času byly vyvíjeny stále nové polymery a jejich modifikace a hlavním cílem tohoto vývoje bylo zlepšit jak jejich elektrické vlastnosti, tak optické vlastnosti a dlouhodobou stabilitu. Právě proto našly tyto inteligentní materiály široké uplatnění v elektronice i optoelektronice. Přestože od prvních objevů v této oblasti uplynulo již mnoho let, je tento vědní obor v dnešní době stále ještě poměrně mladý a je zde ještě co zlepšovat.

## 1.2 Konjugované polymery

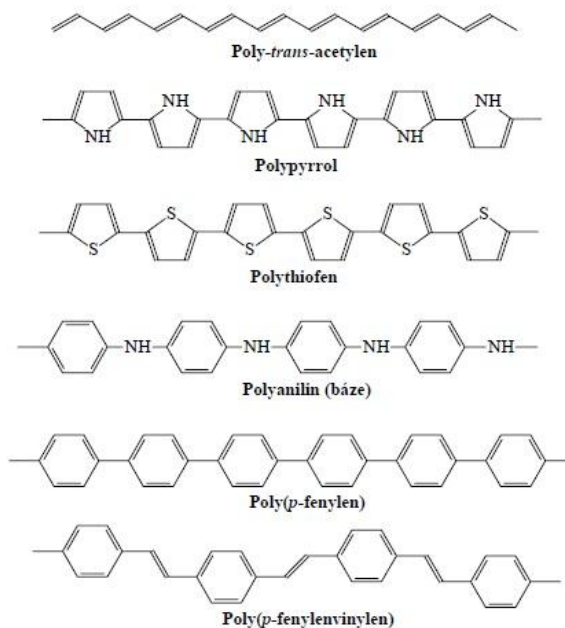
Obecně jsou polymery chápány jako organické látky tvořené molekulami, pro které je charakteristické mnohonásobné opakování jednoho nebo více druhů atomu nebo skupin atomů (tzv. konstitučních jednotek). Tyto konstituční jednotky jsou navzájem spojeny v tak velkém počtu, že po přidání nebo odebrání jedné nebo několika konstitučních jednotek zůstane řada vlastností polymeru nezměněna [4, 5, 6].

Jedním z předpokladů, proč vodivé polymery na rozdíl od ostatních organických látek mohou vykazovat vlastní elektrickou vodivost, je skutečnost, že jde o tzv. konjugované polymery. Konjugované polymery lze jednoduše popsat jako polymery, u nichž dochází k pravidelnému střídání jednoduchých a dvojných vazeb, které je nazýváno jako „konjugace“ [7]. Toto střídání vazeb je jednoduše zobrazeno na molekule trans-polyacetyleny znázorněné na *Obr. 1-1*.

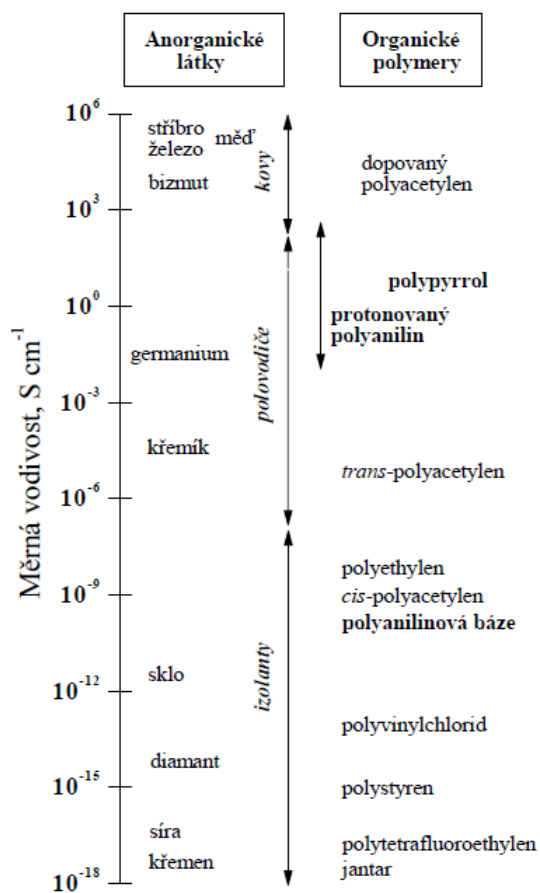


*Obr. 1-1. Molekula trans-polyacetyleny, převzato z [7]*

Kromě tohoto střídání jednoduchých a dvojných vazeb je dalším nezbytným předpokladem elektrické vodivosti v těchto látkách také přítomnost nositelů náboje, bez kterých by přenos náboje po řetězci nebyl možný. Tyto nositelé vznikají procesem, který je nazývá dopování, stejně jako tomu je u anorganických polovodičů. Mezi dopováním organických a anorganických polovodičů ovšem spočívá zásadní rozdíl. Zatímco u anorganických polovodičů postačuje pouze stopové množství koncentrace dopující látky k velkému ovlivnění elektrických vlastností, u polymerů musí být tato koncentrace podstatně vyšší, řádově jednotky až desítky procent. Hlavními představiteli této skupiny vodivých polymerů jsou např. polyacetylen (PA), polyanilin (PANI), polypyrrol (PPy), polythiofen (PT), polyfenylen (PPE) a poly(p-fenylenvinylen) (PPV), které jsou zobrazeny na *Obr. 1-2*. Protože elektrická vodivost této skupiny polymerů dosahuje hodnot  $0,01 - 30 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ , jsou tyto polymery srovnatelné s některými anorganickými polovodiči, jako je např. germanium [8]. Srovnání elektrické vodivosti vybraných anorganických látek a organických polovodičů je zobrazeno na *Obr. 1-3*.



Obr. 1-2. Nejdůležitější vodivé polymery, převzato z [8]



Obr. 1-3. Elektrická vodivost vybraných anorganických látek a organických polymerů, převzato z [8]



### 1.3 Nejdůležitější zástupci vodivých polymerů

V této podkapitole jsou stručně představeni hlavní zástupci vodivých polymerů.

#### 1.3.1 Polyanilin

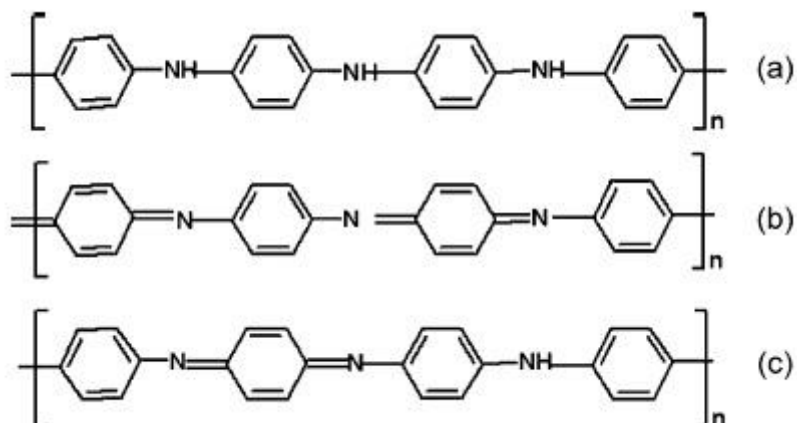
Polyanilin je považován asi za nejstarší syntetický polymer, který byl člověkem připraven. Je to také doposud asi nejzkoumanější vodivý polymer a oproti ostatním vodivým polymerům je velmi nadřazený. To je dáno hlavně jeho výbornými vlastnostmi. Například tepelná stabilita PANI je mnohem vyšší ve srovnání s ostatními intrinzičně vodivými polymery. Také jeho elektrická vodivost a zpracovatelnost jsou na velmi dobré úrovni. Z ekonomického hlediska je PANI také podstatně lepší než ostatní vodivé polymery, protože náklady na výrobu anilinu, základní konstituční jednotky (monomeru) PANI, jsou podstatně nižší než náklady na výrobu ostatních vodivých polymerů. Syntéza PANI je také velmi jednoduchá a jeho vlastnosti lze velmi jednoduše ladit. Všechny tyto faktory vysvětlují fakt, proč je PANI považován za nadřazeného oproti ostatním intrinzičně vodivým polymerům [9]. Porovnání tří hlavních vlastností (elektrické vodivosti, zpracovatelnosti a teplotní stability) vybraných vodivých polymerů je zobrazeno v *Tab. 1-1*.

*Tab. 1-1: Elektrická vodivost, teplotní stabilita a zpracovatelnost řady dopovaných IPCs, převzato z [9]*

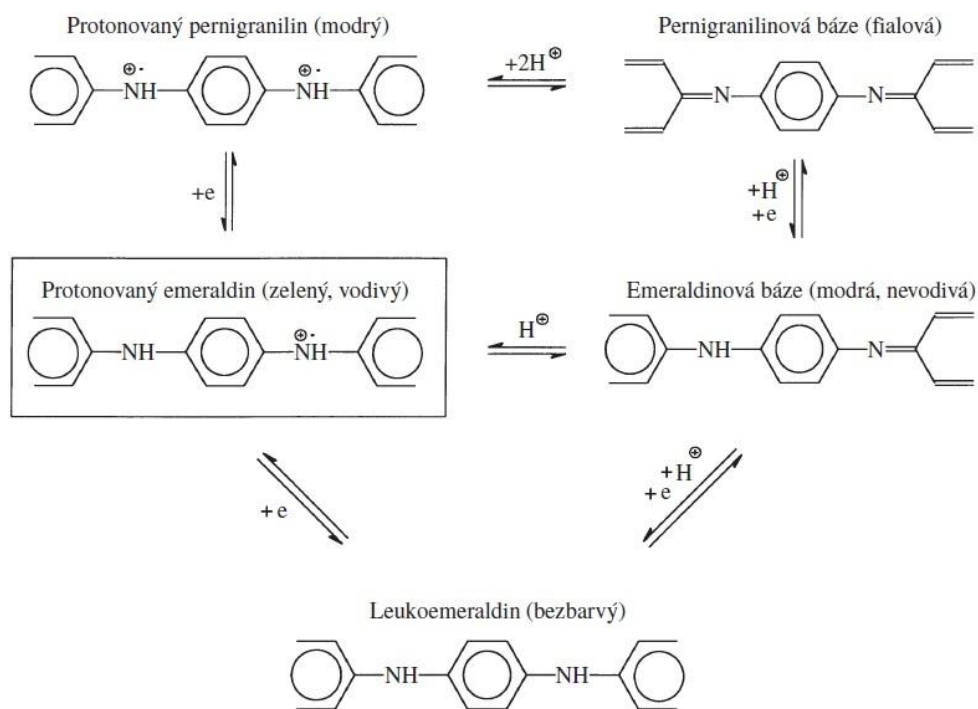
Polymer	Elektrická vodivost ( $S \cdot cm^{-1}$ )	Teplotní stabilita	Zpracovatelnost
Polyacetylen	$10^{-3} - 10^{-5}$	špatná	omezená
Polyfenylen	1000	špatná	omezená
Poly (p-fenylen vinylen)	1000	špatná	omezená
Poly (p-fenylen sulfid)	100	špatná	výborná
Polypyrrol	100	dobrá	dobrá
Polythiofen	100	dobrá	výborná
Polyanilin	10	dobrá	dobrá

Anilin, jehož oxidací se připravuje polyanilin, byl objeven už v roce 1826 německým fyzikem Unverdorbenem jako produkt pyrolytické destilace indiga. Samotný polyanilin byl ovšem vytvořen a popsán až o několik desítek let později. Například v tehdejší Československu byly syntetické postupy vedoucí k polyanilinu popsány v roce 1968 Honzlem a spol [8]. Polyanilin lze připravit v řadě forem, které se od sebe navzájem liší. Tato odlišnost spočívá zejména ve stupni protonace či oxidace, chemické struktuře, stabilitě, zbarvení

a elektrických vlastnostech. Tyto různé formy polyanilinu lze získat zejména odebráním nebo přidáváním elektronů chemickou nebo elektrochemickou oxidací nebo redukcí [3]. V závislosti na způsobu přípravy může polyanilinová báze existovat v plně redukovaném stavu, zvaná jako leukoemeraldin, částečně redukovaném stavu, známá pod názvem emeraldinová báze a v plně oxidovaném stavu, nazývaném pernigranilin. Různé polyanilinové formy jsou zobrazeny na Obr. 1-4.



Obr. 1-4 Oxidativní formy PANI: (a) plně redukovaná forma – leukoemeraldin; (b) plně oxidovaná forma – pernigranilin; (c) částečně redukovaná forma – Emeraldin, převzato z [9]



Obr. 1-5 Různé formy polyanilinu, převzato z [3]

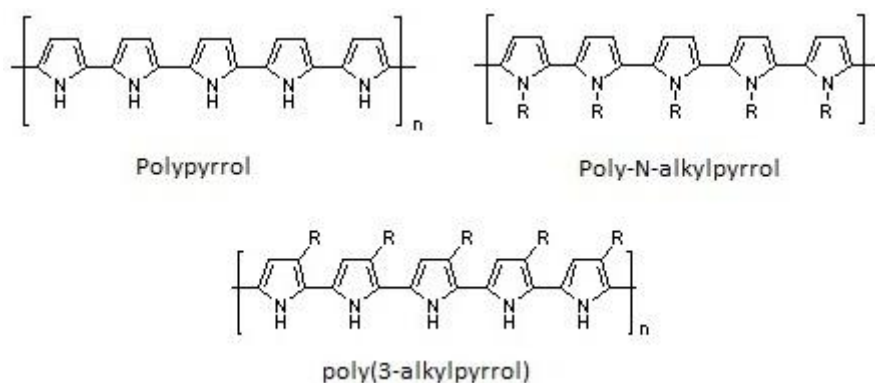
### 1.3.2 Polypyrrol

Polypyrrol (PPy) je také někdy nazýván jako pyrrolová čerň nebo polypyrrolová čerň. Polypyrrolová čerň je známá již od roku 1916, kdy byla objevena jako prášek vzniklý při chemické oxidaci monomeru polypyrrolu. Tento nerozpustný polymer nebyl charakterizován do detailu, i když byl známý jako polymer pyrrolu, kde je spojení především přes  $\alpha$  a  $\alpha'$  uhlík. Až v roce 1968 byly tenké filmy z těchto materiálů vyrobeny pomocí elektrochemické polymerace. V roce 1979 byly pro přípravu polypyrrolu použity vylepšené elektrochemické metody umožňující vytvořit tyto látky s dostatečně dobrými mechanickými vlastnostmi pro jejich lepší praktické vyšetřování jako vodivé polymery [10].

Polypyrrol může vykazovat kovový typ vodivosti v dopovaném stavu podobně jako polyanilin, spolu s vyšší stabilitou a větší variabilitou vlastností než polyacetylen. Elektrochemickou metodou byl získán tenký polypyrrolový film, který vykazoval elektrickou vodivost až  $100 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ . Přesto, že byly publikovány ještě mnohé práce, jako např. v roce 1982 práce popisující elektrochemickou syntézu polypyrrolu ve vodných roztocích, není mechanismus elektrochemické polymerace polypyrrolu doposud zcela objasněný. K přípravě většího množství polypyrrolu je ovšem metoda chemická vhodnější než metoda elektrochemická. Zdokonalením přípravy polypyrrolu, ať už chemické či elektrochemické, se zabývá mnoho chemických laboratoří dodnes [3].

Polypyrrol je v ideálním případě tvořen lineárním řetězcem. Nicméně je velmi obtížné získat přesně lineární řetězec kvůli vysoké reaktivitě a nízké selektivitě pyrrolových radikálů během přípravy [11]. Díky tomu vznikají v jeho struktuře poruchy linearity. Další známou skupinou polypyrrolů jsou jejich deriváty substituované např. alkylovými skupinami. Příkladem je poly(3-alkylpyrrol), který může být rozpustný s různou úrovní uspořádání.

Nejjednodušší polypyrroly jsou nerozpustné a netavitelné. V dopovaném stavu jsou využívány ve formě vysoce vodivého prášku. Jejich rozpustný derivát poly(3-alkylpyrrol) je stále příliš drahý, aby našel větší komerční využití. Derivát označovaný jako poly-N-alkylpyrrol byl testován pro chemické senzory a umělé svaly.



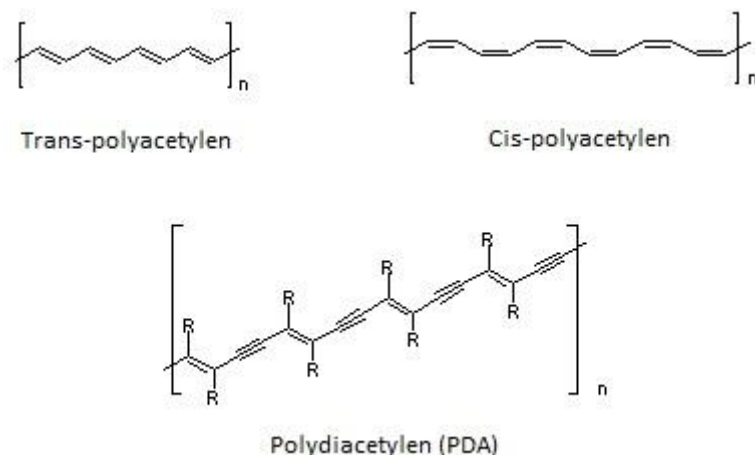
Obr. 1-6 Polypyrrol a jeho deriváty, převzato z [11]

### 1.3.3 Polyacetylen

Polyacetylen je strukturně nejjednodušší konjugovaný polymer, který je také znám pod názvem polyethyn. Obsahuje opakující se konstituční jednotku  $(C_2H_2)_n$ . Je tedy složen z řetězce uhlíkových atomů, mezi nimiž dochází ke střídání jednoduché a dvojné vazby, přičemž každý atom uhlíku váže ještě jeden atom vodíku [12].

Polyacetylen byl poprvé získán ve formě nevodivého prášku vědeckým týmem pod vedením italského chemika Guilia Natty a amerického fyzika Joaquina Luttingera v šedesátých letech minulého století. První, komu se podařilo získat vodivý film toho polymeru, byl japonský chemik Hideki Širakawa. Polymerací ethynu za přítomnosti Ziegler-Nattova katalyzátoru byl získán polyacetylenový film. Zásadním objevem bylo zjištění, že při dopování tenkého polyacetylenového filmu parami jódu vzroste jeho elektrická vodivost přibližně milionkrát [2].

Polyacetylen je získáván polymerací ethynu (acetylen). V závislosti na způsobu přípravy se polyacetylen může nacházet ve dvou konfiguracích. První z nich je tzv. cis-konfigurace, druhou je tzv. trans-konfigurace. Obě tyto konfigurace, které jsou znázorněny na Obr. 1-7, jsou nazývány jako stereoregulární formy. Pokud polyacetylen obsahuje oba tyto typy náhodně distribuovaných dvojných vazeb, pak je tato forma nazývána jako stereoneregulární. Vysokou vodivost vykazují i některé deriváty polyacetyleny, jedním z nich je např. polydiacetylen [11].



Obr. 1-7 Formy polyacetylenů a derivát polydiacetylen, převzato z [11]

Polyacetylen je charakteristický velmi úzkým zakázaným pásmem a v dopovaném stavu také vodivostí kovového typu. Je velmi citlivý na vzduch, vlhkost či světlo a také časově nestabilní. Mimo jiné je polyacetylen také nerozpustný a netavitelný. Díky těmto limitujícím vlastnostem nachází omezené využití v elektrotechnickém průmyslu, např. jako vodivý prášek nebo přísada, není však vhodný pro polovodičové nebo optoelektronické aplikace [11].

### 1.3.4 Polythiofen

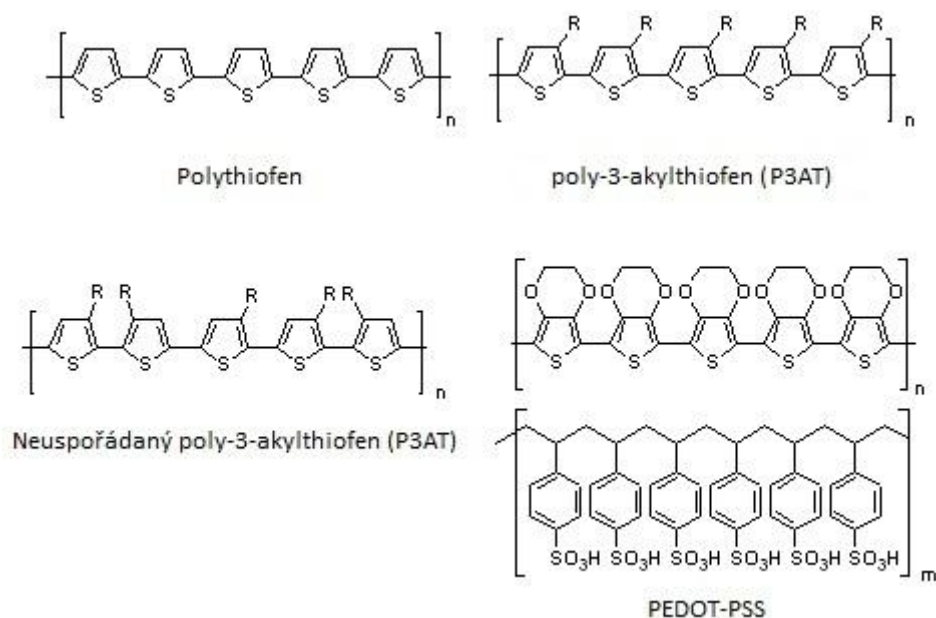
Polythiofeny jsou považovány za jednu z nejdůležitějších skupin konjugovaných polymerů. Je to dáno zejména jejich snadnou modifikací pro dosažení výborné teplotní stability, stability na vzduchu a také velmi vysoké elektrické vodivosti v dopovaném stavu [11]. Největší problém u těchto materiálů spočívá v jejich obtížné zpracovatelnosti a rozpustnosti. Polythiofen je rozpustný pouze v některých roztocích, jako jsou například směsi arsen trifluoridu a arsen pentafluoridu [13].

Poprvé byl polythiofen připraven v brzkých osmdesátých letech. Polythiofen je obvykle syntetizován chemickou nebo elektrochemickou polymerací thiofenu. K dopování polythiofenu může být použito mnoho činidel. Při dopování jódem nebo bromem je dosaženo vysoké vodivosti, avšak na úkor stability. Při využití dopování organickými kyselinami včetně kyseliny trifluoroctové a sulfonové lze získat polythiofen s lepší stabilitou než u jódu, ale s nižší elektrickou vodivostí.

V ideálním případě tvoří polythiofen lineární řetězec. V závislosti na způsobu přípravy může tento polymer obsahovat variabilní procento defektů a je tím také ovlivněna úroveň

regioregularity. Substituovaný derivát poly(3-alkylthiofen) (P3AT) je obvykle bez takovýchto závad a vyznačuje se užším zakázaným pásem. Tento derivát byl připraven Dr. Ronaldem L. Elsebaumerem za účelem vytvoření rozpustného, zpracovatelného vodivého polythiofenu. Bylo prokázáno, že upevněním pružných postranních řetězců na páteř nevodivého polymeru může dojít k dramatickému ovlivnění rozpustnosti [4].

Další z derivátů tohoto polymeru je poly(3,4-ethylendioxythiofen), tzv. PEDOT. Mezi výhodné vlastnosti tohoto opticky transparentního derivátu patří středně široký zakázaný pás, vysoká stabilita a nízký oxidačně-redukční potenciál. Naopak velkou nevýhodou je jeho špatná rozpustnost, kterou lze částečně obejít vytvořením kompozitu s jinými polymery, např. PEDOT:PSS. PEDOT je transparentní vodič, který je využíván v LCD technologiích a solárních článcích.



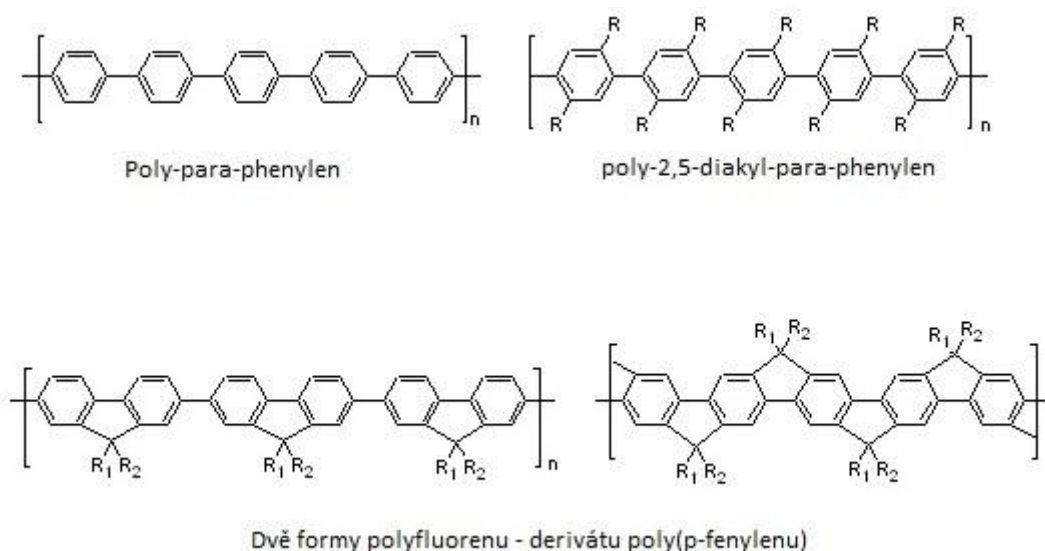
Obr. 1-8 Polythiofen a jeho deriváty, převzato z [11]

### 1.3.5 Poly-para-fenylen

Poly(p-fenylen) (PPP) je mezi vodivými polymery vysoce ceněný hlavně z důvodu jeho výborné stability na vzduchu a chemické stability [11]. Na rozdíl od všech vodivých polymerů, které jsou uvedeny výše, poly(p-fenylen) není vyroben oxidační polymerací monomeru. Nejrozšířenější způsob výroby poly(p-fenylen) je oxidace benzenu s Friedel-Craftsovým katalyzátorem, jejímž výsledkem je polykrystalický prášek [14].

Míra vodivosti Poly(p-fenylen) je ovlivněna typem dopantu a jeho koncentrací. Bylo prokázáno, že tento amorfnní polymer po dopování chloridem železitým vykazuje vodivost  $10^{-8} - 10^{-5} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  [15].

Nejjednodušší člen této skupiny polymerů, základní poly(p-fenylen), je zcela nerozpustný a nepoddajný. Proto se běžněji používají jeho deriváty substituované alkylovými skupinami. Jedním z těchto derivátů je například polyfluoren. Poly-para-fenyleny nevykazují kovový typ vodivosti, a to ani v dopovaném stavu. Proto jsou typickými organickými polovodiči. Tento polymer má také výborné vlastnosti pro vytváření tenkých filmů a také velmi dobré luminiscenční vlastnosti. Proto je velmi vhodný pro použití v technologii organických LED (OLED).



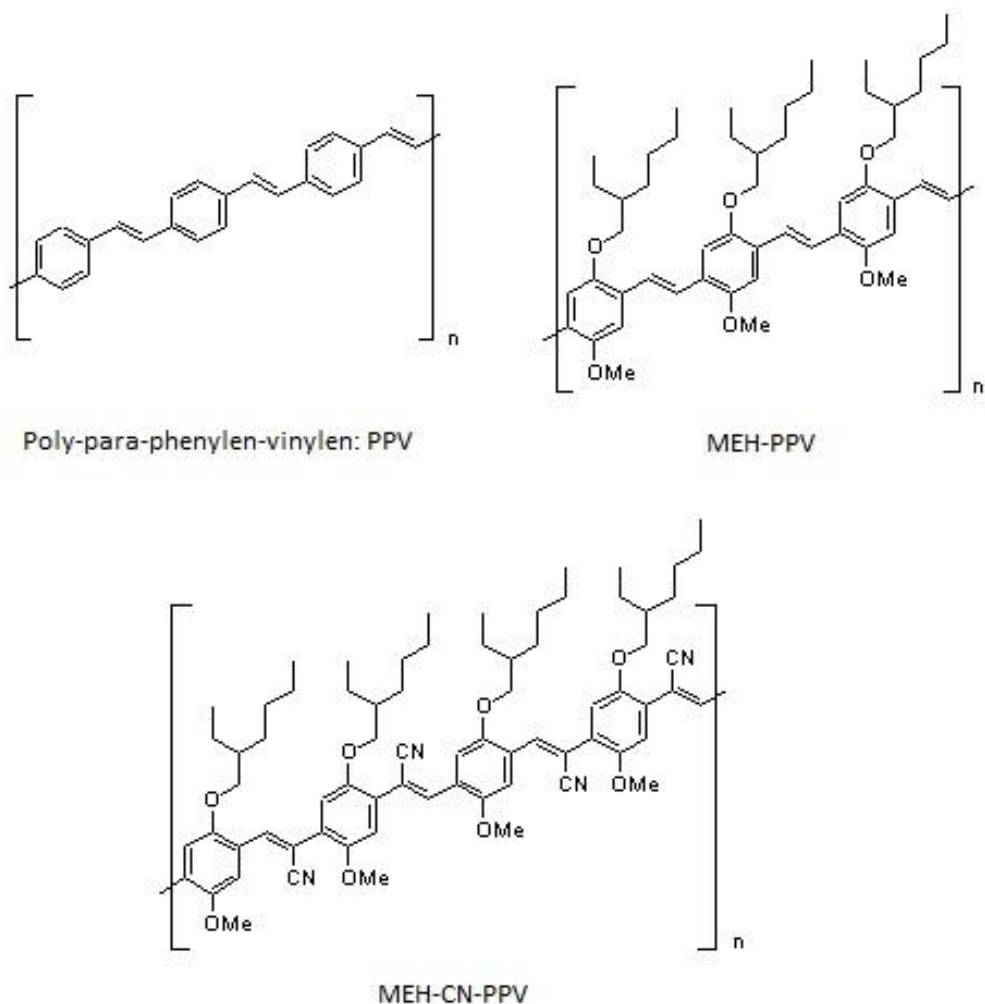
Obr. 1-9 Poly-para-fenylen a jeho deriváty, převzato z [11]

### 1.3.6 Poly-para-fenylen-vinylen

Poly-para-fenylen-vinylen (PPV) je jedním z nejlépe rozpustných materiálů ze skupiny vodivých polymerů. Je výborně zpracovatelný v podobě tenkých filmů. PPV může být stejně jako PPP syntetizován pomocí dvou různých cest. Jednou z nich je přímá syntéza a druhou je využití tzv. prekurzoru, tedy sloučeniny podílející se na chemické reakci, která vytváří jinou sloučeninu. Ačkoli oba způsoby využívají polykondenzační reakci, přímá syntéza vede na PPV, zatímco druhá zmíněná syntéza vytváří polymer s nasycenými vazbami namísto dvojných vazeb mezi fenylovými jádry [11]. Takto získané polymery jsou mnohem lépe rozpustné než ty, které jsou získány přímou syntézou.

Na strukturu PPV lze pohlížet jako na kombinaci struktur polyanilinu a polyacetyleny. Orientovaný PPV je vysoce krystalický, mechanicky pevný a na vzduchu stálý. PPV je diamagnetický materiál, který má velmi malou vlastní vodivost. Vodivost toho materiálu lze zvýšit dopováním jódem, chloridem železitým, alkalickými kovy nebo kyselinami [16]. Dalšími významnými vlastnostmi PPV jsou fluorescence a úzké optické zakázané pásmo, které jej předurčují do mnoha elektronických aplikací zahrnujících např. světlo emitující diody (LED) nebo fotovoltaické panely.

Stejně jako u PPP, i u PPV jsou v hojné míře využívány jeho deriváty. Nejvíce používaným derivátem z této skupiny je poly ( 2-methoxy-5- ( 2'-ethylhexyloxy )-1,4-phenylenvinylen) (MEH-PPV). Tento materiál je využíván zejména pro jeho komerční dostupnost, vysokou luminiscenci a výbornou zpracovatelnost.



Obr. 1-10 PPV je jeho deriváty, převzato z [11]



## 1.4 Možnosti aplikací pro vodivé polymery

Vodivé polymery nacházejí v oblasti elektrotechnického průmyslu široké uplatnění. Jsou využívány jako náhrada anorganických polovodičů a vodičů zejména z důvodu nízkých výrobních nákladů, některých unikátních vlastností nebo z důvodu, že anorganické materiály mohou být toxické a znečišťovat životní prostředí. V této podkapitole jsou některé možnosti uplatnění uvedeny.

### 1.4.1 Ochrana proti korozi

Současné ochrany proti korozi nevydrží příliš dlouho a jsou čím dál více zkoumány z hlediska jejich působení na životní prostředí. Například použití chromu a kadmia pro antikorozi nátěry bude z tohoto důvodu brzy zakázáno. Současný mechanismus ochrany proti korozi spočívá ve využití obětované elektrody, např. zinkového povlaku, která na podkladu koroduje (oxiduje) působením vody nebo vlhkosti. Původní podklad je chráněn proti korozi do té doby, dokud je na něm neoxidovaná vrstva zinku. Problémem je, že tento způsob ochrany nevydrží příliš dlouho. Dále se zde musí brát ohled na životní prostředí, protože při této oxidaci mohou být do okolního prostředí uvolňovány toxické kovy. Značně jsou také využívány ochranné epoxidové nátěry, které však nejsou příliš mechanicky odolné.

Antikorozi vlastnosti vodivých polymerů byly objeveny McDiarmidem již v roce 1985. První studie ochrany kovových povrchů pomocí vodivých polymerů se objevily v literatuře ještě tentýž rok. Z počátku byly mnohé práce v této oblasti zaměřeny hlavně na PANI, postupem času se však rozšířili i na ostatní vodivé polymery.

Jedním ze způsobů jak zabránit korozi materiálu je potáhnout povrch kovu bariérou, která zabrání oxidačním činidlům dostat se k němu. Například galvanizace pomocí zinku nebo jiného kovu s nízkým oxidačním potenciálem vytvoří meziplošný potenciál na rozhraní zinek - kov. Zinek pak oxiduje přednostně. Zvýšený oxidační potenciál způsobí, že kov je nereaktivní. Koroze je tak potlačena. První práce s využitím PANI jako antikorozi ochrany ukázaly, že funguje podobně. Bylo prokázáno, že odhalený povrch kovu hraničící s antikorozi nátěrem z vodivého polymeru je vůči korozi nereaktivní [17].

Existuje několik mechanismů pro antikorozi ochranu. Jedním z nich je jednoduchý galvanický proces, při kterém je povrch kovu chráněn povlakem vodivého polymeru s nižším oxidačním potenciálem, který oxiduje přednostně. Vzhledem k tomu, že jsou oxidované polymery většinou nerozpustné a nejsou tak uvolňovány do roztoku jako tomu bylo u zinku,

měla by tato antikorozní ochrana vydržet déle. Další mechanismus je takový, při kterém polymer s vyšším oxidačním potenciálem reaguje s povrchem kovu a dochází k vytvoření pasivní vrstvy, která brání další korozi buď vytvořením bariéry, nebo změnou povrchového potenciálu případně oběma způsoby zároveň [17].

Velmi diskutovaným tématem je využití PANI jako antikorozní ochrany zaoceánských lodí. Ovšem nevýhodou použití PANI jako antikorozní ochrany je jeho závislost na hodnotě pH. Je prokázáno, že v kyselém prostředí takto chráněné materiály korodují stokrát pomaleji než ostatní materiály, zatímco v prostředí s hodnotou pH = 7 pouze dvakrát pomaleji [17]. Pro antikorozní ochranu materiálů tedy může být důležité vytvořit takový vodivý polymer, který je nezávislý na hodnotě pH okolního prostředí.

#### 1.4.2 Baterie

Využití polymerů v oblasti baterií mělo velký komerční dopad. Při vývoji nových technologií baterií vzbudili vodivé polymery velké ohlas.

Vodivé polymery jsou obvykle používány v bateriových článcích na bázi lithia, kde lze získat napětí přibližně 3V. Tyto baterie jsou známy pod zkratkou Li-pol. Baterie na bázi vodivých polymerů fungují na principu oxidace a redukce polymerního řetězce. Během nabíjení polymer oxiduje anionty v elektrolytu, které vstupují do porézního polymeru a vyrovnávají vytvořený náboj. Zároveň jsou lithiové ionty v elektrolytu galvanicky vyloučeny na povrchu lithia. Během vybíjení jsou z lithia odebrány elektrony a takto vzniklé lithiové ionty znovu vstupují do elektrolytu a procházejí do oxidovaného polymeru [18]. Tento proces může probíhat tak často, jako u běžných bateriových článků. Dosažitelná hustota energie těchto článků je několikrát vyšší než u nikl-kadmiových nebo olovených akumulátorů [19]. Typické příklady baterií na bázi vodivých polymerů jsou uvedeny v *Tab. 1-2*.

*Tab. 1-2: Baterie na bázi vodivých polymerů, převzato z [19]*

Anoda	Katoda	Napětí [V]	Hustota náboje [Ah/kg]
lithium	Polyacetylen	3,5 – 3,9	100 – 300
lithium	Polyanilin	3 – 4	50 – 150
lithium	Polypyrrol	3 – 4	50 – 170

Tyto baterie na bázi vodivých polymerů byly zavedeny na trh japonskou firmou Bridgestone, americkou firmou Allied Signal a německou firmou Volta již na počátku devadesátých let minulého století. Z důvodu nízkého prodeje byly však velmi brzy staženy.

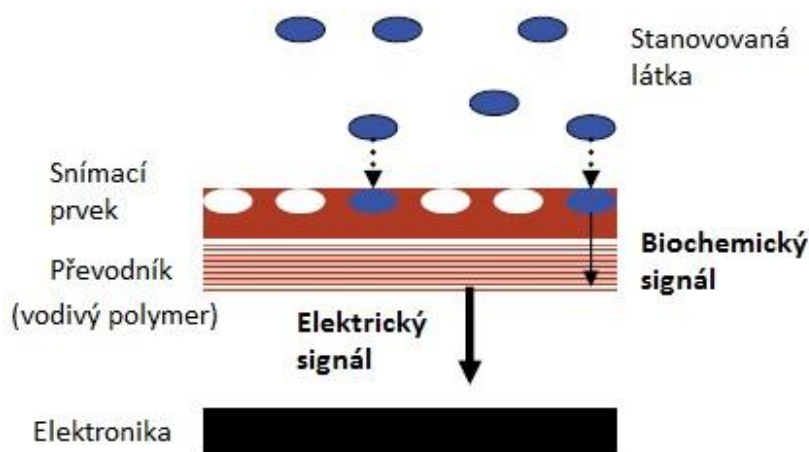
Tento malý prodej byl následkem konkurenčních bateriových technologií, jako jsou např. lithium-iontové baterie. Velký průlom v návrhu těchto baterií nastal v roce 1996, kdy vědci z university Johna Hopkinse vytvořili bateriový článek obsahující obě elektrody i elektrolyt na bázi vodivého polymeru, na místo dosavadních článků, které měly na této bázi pouze jednu elektrodu [19]. Toto řešení poskytuje velmi dobrou výkonnost, vysokou flexibilitu a nízkou hmotnost.

Dnes jsou Li-pol baterie jedny z nejvíce komerčně využívaných. Výhodou těchto článků je jejich malá hmotnost, vysoká kapacita, dlouhá životnost a velmi malé samovybití. Lithium-polymerové baterie jsou využívány především v mobilních telefonech, fotoaparátech, laptotech a mnoha dalších přenosných elektronických zařízeních.

### 1.4.3 Biosenzory

Ke vzniku biosenzorů vedl velký zájem na vývoji a využívání analytického zařízení pro detekci, kvantifikování a monitorování specifických chemických látek. Biosenzory představují nový trend v diagnostice. Detekce metabolitů jako jsou glukóza, močovina, cholesterol a laktáty v krvi mají zásadní význam v klinické diagnostice [20].

Jednoduché principiální schéma biosenzoru ukazuje *Obr. 1-11*. Biosenzor je zařízení skládající se ze snímacího prvku a převodníku. Snímací prvek reaguje se stanovovanou látkou vytvářející chemický signál, který je přiváděn k převodníku. Vstupující chemický signál je nakonec v převodníku převeden na signál elektrický [21].



*Obr. 1-11 Schéma biosenzoru, převzato z [21]*

Vodivé polymery jsou v biosenzorech široce využívány jako převodníky, které integrují signál produkovaný biologickými snímači, jako jsou např. enzymy. V závislosti na tom jak je chemický signál snímán a přenášen, mohou být biosenzory rozděleny na

ampérometrické (měřící elektrický proud), potenciometrické (měřící potenciál), konduktometrické (měřící změnu vodivosti), optické (měřící světelnou emisi a absorpci), kalometrické (měřící změnu entalpie) a piezoelektrické (měřící mechanické namáhání) [21]. Mezi nejčastější typy převodníků patří ampérometrické a potenciometrické. Některé příklady biosenzorů využívajících vodivé polymery jsou uvedeny v *Tab. 1-3*.

Klíčovým aspektem biosenzorových aplikací je integrace elektrické součásti (vodivého polymeru) s biologickou součástí. V této souvislosti došlo k mnoha výzkumům v oblasti imobilizace biologicky aktivních makromolekul na elektricky vodivé polymery ve snaze poskytnout těsný kontakt mezi těmito dvěma prvky. Nejčastěji používané vodivé polymery pro biosenzory jsou polyacetylen, polyanilin, polythiofen a polypyrrol. Mezi ostatními vodivými polymery hraje klíčovou roli zejména polypyrrol a jeho deriváty díky své univerzální použitelnosti a široké škále substituentů připojitelných k pyrrolové skupině.

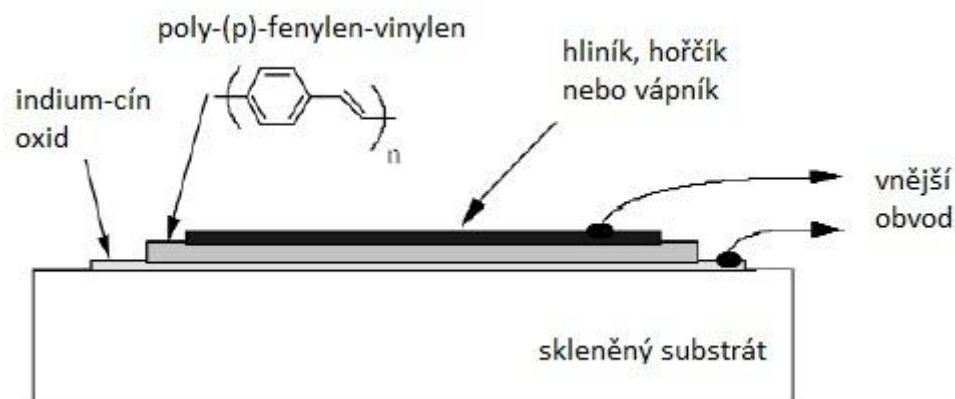
Biosenzory našli postupem času širokou škálu využití. Vedle již zmiňované klinické diagnostiky, kde jsou využívány například při detekci glukózy u diabetických pacientů, nachází biosenzory uplatnění i při kontrole životního prostředí. Dá se jimi zjišťovat například přítomnost pesticidů a kontaminantů říční vody, jako jsou ionty těžkých kovů.

*Tab. 1-3 Příklady biosenzorů využívající vodivé polymery, převzato z [21]*

<b>Stanovovaná látka</b>	<b>Typ senzoru</b>	<b>Druh polymeru</b>
Glukóza	Ampérometrické Potenciometrické	PPy PANI PT
Cholesterol	Ampérometrické	PPy PANI
L-laktát	Ampérometrické	PPy PANI PT
Močovina	Ampérometrické Potenciometrické Konduktometrické	PPy
DNA (DNA hybridizace)	Ampérometrické Gravimetrické	PPy PT

#### 1.4.4 Polymerní LED

Konjugované polymery vyvozují své polovodičové vlastnosti z faktu, že obsahují delokalizované  $\pi$ -elektronové vazby podél polymerního řetězce.  $\pi$ -vazebné a  $\pi^*$ -protivazebné orbitály vytvářejí delokalizované valenční a vodivostní vlnové funkce [22]. Elektroluminiscence konjugovaných polymerů byla poprvé zaznamenána při použití poly-(p)-fenylen-vinylenu jako jediné vrstvy mezi dvěma kovovými elektrodami, jak je naznačeno na obrázku *Obr. 1-12*. V této struktuře funguje oxid india a cínu (ITO) jako transparentní vrstva, která umožňuje světlu generovanému diodou projít ven. Horní elektroda je obvykle vytvořena tepelně napařeným kovem.



*Obr. 1-12* Struktura polymerové LED využívající PPV jako aktivní polovodič, převzato z [22]

LED efektu je dosaženo, když je dioda ovlivňována natolik, že dojde v injekci kladných a záporných nosičů náboje z opačné elektrody. Zachycení opačných nosičů náboje na vrstvě polymeru může mít za následek emisi fotonů. Tento typ LED diody lze velmi snadno vyrobit nanesením vodivého polymeru na skleněný substrát potažený oxidem india a cínu, přičemž dosahovaná tloušťka není větší než 100 nm. Elektrody jsou vybírány tak, aby umožnili injekci náboje. Elektroda tvořená oxidem india a cínu má relativně vysokou vstupní práci a proto je vhodná pro injekci děr. Naopak kovy s nízkou vstupní prací jako je hliník, hořčík či vápník jsou vhodné pro injekci elektronů. PPV má energetický rozdíl mezi  $\pi$  a  $\pi^*$  stavy přibližně 2,5 eV a produkuje žlutozelenou luminiscenci v pásmu pod touto energií. Energetický rozdíl mezi valenčním a vodivostním pásmem polymeru určuje vlnovou délku emitovaného světla.

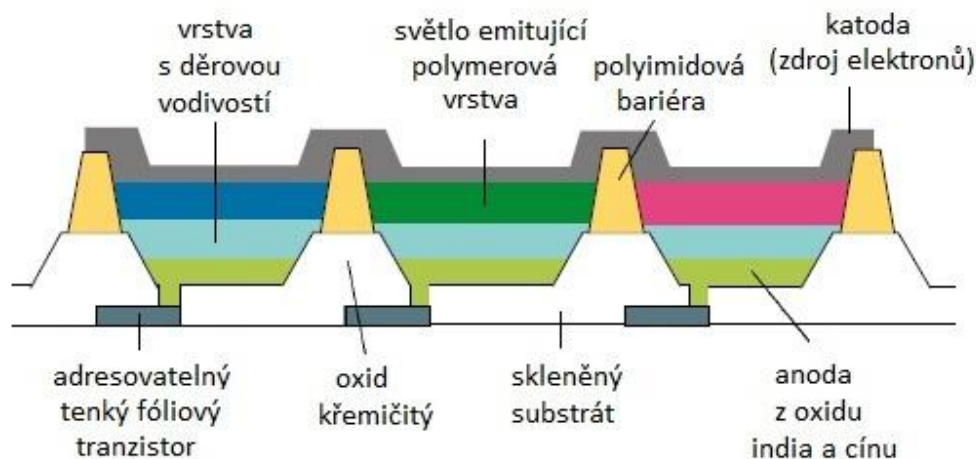
U prvních polymerních diod (PLED) na bázi PPV nebyla účinnost příliš vysoká. Větší účinnosti se dosáhlo až při podrobnějším pochopení funkce těchto zařízení. Později bylo dosaženo vysoké účinnosti v LED diodách s podobnou strukturou použitím vrstvy na bázi

poly(dioxyetylen thienylenu) mezi vrstvou oxidu india a cínu a emisní polymerní vrstvou. Efektivita v zelené části spektra byla až 22 lm/W pro polymerní vrstvy na bázi polyfluorenu [22]. Nastal také velký pokrok v chemické úpravě konjugovaných polymerů, aby bylo možné dosáhnout požadované barvy emitovaného světla, což umožnilo vyrábět plně barevné displeje.

#### 1.4.5 Displeje na bázi polymerů

V oblasti zobrazovacích jednotek a displejů nacházejí vodivé polymery zdaleka nejlukrativnější uplatnění. Displeje na bázi polymerů jsou uvažovány jako nejpravděpodobnější náhrada obrazovek s katodovými trubicemi a displejů na bázi tekutých krystalů.

V displejích jsou využívány organické LED diody na bázi vodivých polymerů jako je např. PPV nebo PEDOT:PSS. V systémech PMOLED je využíváno adresování pasivní matice. Spodní elektroda je uspořádána do série sloupců a horní elektroda do série řádků. Pro adresování jednotlivého subpixelu je nutno napájet jemu příslušný řádek a sloupec [22]. Usměrnovací charakteristiky použitých diod odstraňují přeslechy a poskytují dobrý výkon pro displeje s ne větším než středním množstvím informace, např. QVGA (320 x 240 pixelů). Struktura adresace subpixelu je zobrazena na *Obr. 1-13*.



*Obr. 1-13 Řez třemi adresovanými subpixely (červeným, zeleným a modrým) v plochém displeji s tloušťkou menší než 100 μm s tenkým filmem vodivého polymeru umístěného mezi elektrodami, převzato z [23]*

Potřeba řídit každý řádek po kratší dobu se stali omezujícím parametrem a tak se začal soustředit zájem na používání aktivních matic používaných pro vysoce kvalitní LCD displeje, kde jsou použity tranzistorové obvody z tenkého filmu amorfního křemíku, které udržují

správný potenciál na tekutých krystalech po celou dobu obnovovacího cyklu. Aby tento systém mohl být použit i v oblasti organických LED displejů, je nutné, aby byl tranzistor schopen řídit proud pomocí diody. Toho ovšem nelze dosáhnout tranzistorem z amorfního křemíku, protože vykazuje nízký pohyb nosičů náboje, proto se zde využívá polykrystalický křemík [22]. Tato metoda byla nejprve vyvinuta pro LCD displeje, ale ukázalo se, že je vhodná i pro OLED displeje.

Nad ostatními technologiemi mají polymerové displeje nesporné výhody, jako jsou vyšší jas a kontrast, větší pozorovací úhel, rychlejší obnovovací frekvence obrazu, tenčí profil, nižší hmotnost a dostupnost všech barev viditelného spektra. Kromě toho dosahují vyššího jasu při nízkých hodnotách napájecího napětí a proudové hustoty, čímž mají i nižší spotřebu energie na rozdíl od ostatních technologií [23]. Navíc mohou být polymery zpracovány do tenkých velkoplošných filmů použitím mnohem jednodušší a levnější technologie.

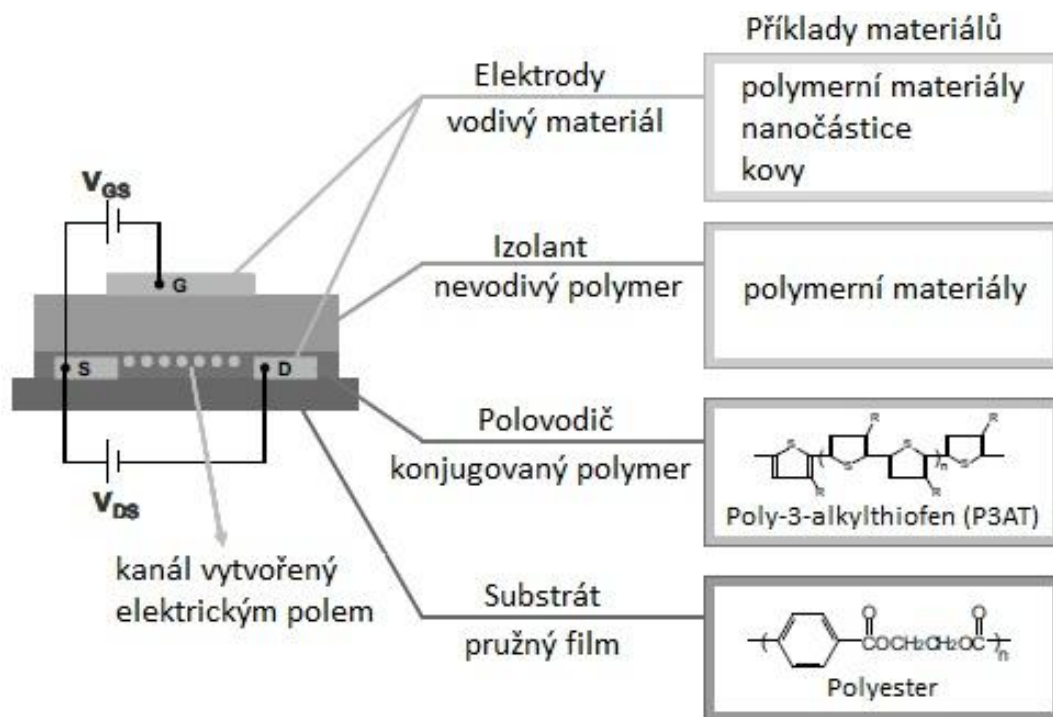
#### 1.4.6 Polymerní tranzistory

První tranzistor kompletně vyrobený z organického materiálu byl poprvé popsán v roce 1994 francouzským vědcem Francisem Garnierem. Tento polymerní tranzistor bylo možné ohnout do pravého úhlu, aniž by ztratil svou funkci. Mezi organickými materiály zde zpočátku našel velké uplatnění zejména polyanilin, pomocí něhož pracovníci firmy Philips vytvořili v roce 1998 integrovaný obvod, který obsahoval 326 polymerních tranzistorů. Později bylo dosaženo firmou Lucent ještě většího stupně integrace, když představila integrovaný obvod s 826 organickými tranzistory [2]. Od té doby zaznamenala tranzistorová technika na bázi organických polovodičů velký pokrok.

Všechny polem řízené tranzistory (FET) se skládají z několika částí. Jsou jimi polovodivá vrstva, izolační vrstva, elektroda zvaná source (elektroda na níž jsou tvořeny nosiče náboje, drain (elektroda k níž tečou nosiče náboje při přiloženém napětí) a gate (elektroda, která moduluje tvar kanálu a tím i maximální proudový tok vodičem) [24]. I když všechny části tranzistoru mohou být nahrazeny organickými materiály, je tranzistor FET nazýván organickým už v případě, kdy má z organického materiálu pouze polovodivou vrstvu.

Organické materiály našly uplatnění zejména u tranzistorů vyrobených z tenkého filmu, tzv. TFT tranzistorů (Thin Film Transistor). Jedná se o technologii, kdy jsou tenké vrstvy polovodivého materiálu, izolačního materiálu a kontaktů naneseny na nosný substrát. Struktura takového tranzistoru je zobrazena na *Obr. 1-14*. Elektrody source a drain jsou

u tohoto tranzistoru umístěny na tenkém substrátu z polyesteru. Na elektrody je dále nanese na vrstva z polovodivého materiálu. Právě v této vrstvě jsou uplatněny konjugované polymery. Používá se zde například polythiofen a jeho deriváty. Na tuto polovodivou vrstvu je dále nanese na izolační vrstva, většinou z nějakého nevodivého polymeru. Nakonec je na tuto izolační vrstvu nanese na poslední elektroda, gate [25].



Obr. 1-14 Struktura organického tranzistoru, převzato z [25]

Obvody na bázi organických polymerních tranzistorů jsou zkoumány hlavně pro řadu nízkorozpočtových aplikací. Organické pole řízené tranzistory (OFET) našly širokou škálu využití, nejčastěji se však využívají na spínací matice v aktivních displejích. S postupem času roste složitost obvodů na bázi organických tranzistorů a s nově přicházejícími technologiemi jsou vyráběny obvody se stále větším počtem tranzistorů.



## 2 Vodivostní mechanismy ve vodivých polymerech

Tato kapitola je zaměřena na popis vodivostních mechanismů ve vodivých polymerech. Pro snadnější pochopení této problematiky jsou nejprve uvedeny základní informace z teorie chemické vazby. Následuje popis vysvětlení pojmu konjugace a modely popisující mechanismus elektrické vodivosti. V poslední části této kapitoly je teoreticky popsán vliv dopování na elektrickou vodivost těchto materiálů.

### 2.1 Teorie chemické vazby

Chemická vazba je silová interakce mezi dvěma nebo více atomy, pomocí které se atomy seskupují do molekul. Funkce popisující prostorové rozložení možného výskytu elektronu daného kvantového stavu v elektronovém obalu se nazývá atomový orbital (AO) [26].

Pro popis chemické vazby existuje několik teorií. První kvantově chemická teorie byla vypracována v roce 1916 G. N. Lewisem. Základním principem této teorie se stal fakt, že dva atomy společně sdílejí elektronový pár. Dochází zde ke snaze o doplnění valenčního pásu (oktetu) a tím ke stabilizaci elektronového orbitalu. Existují zde i volné elektronové páry tvořené dvěma spárovanými elektrony, které se na chemické vazbě nepodílí. Tato teorie byla zdokonalena a je nazývána VB teorií (z angl. Valence Band theory). Vazebný pár je vyjádřen vlnovou funkcí, která byla odvozena od vlnových funkcí oddělených atomů [27].

VB teorie se stala základem pro teorii hybridizace popisující vytvoření určité geometrie molekul, jejímž základem je složení vlnových funkcí orbitalů s podobnou energií, které se podílejí na tvorbě chemické vazby. Tato teorie ovšem postrádá jakýkoli matematický aparát a z tohoto důvodu je tedy používána pouze omezeně. Hybridizované orbitály jsou degenerované (energeticky rovnocenné) a proto jsou rovnocenné i vazby vycházející z těchto orbitalů [27].

Základním předpokladem pro vznik chemické vazby je dostatečné přiblížení atomů tak, aby došlo k překrytí valenčních orbitalů. Další důležité předpoklady se týkají samotných elektronů. Na vznik chemické vazby má vliv počet elektronů, jejich energie a prostorové uspořádání. Na přibližování atomů mají vliv jejich přitažlivé síly a dochází ke snižování potenciální energie. V okamžiku kdy potenciální energie dosáhne své minimální hodnoty, dojde ke vzniku chemické vazby a atomy se již dále nepřibližují. Pokud by se atomy stále

přibližovaly, začaly by se uplatňovat jejich odpudivé síly a docházelo by k růstu potenciální energie. V tomto případě by se jednalo o tzv. nevazebnou interakci [27].

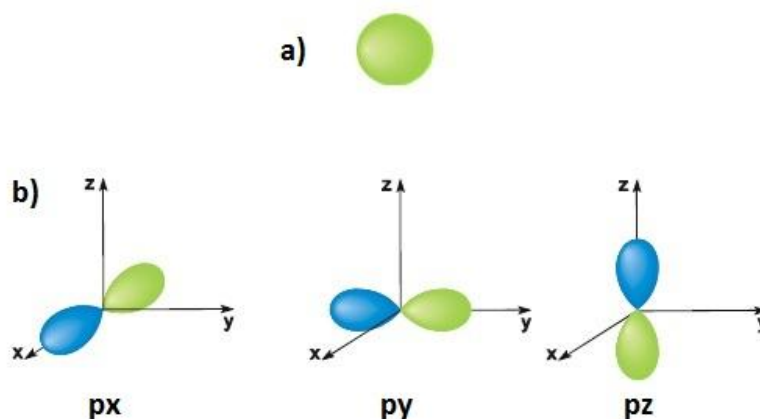
Překrytím atomových orbitalů vznikají molekulové orbitály (MO). To lze popsat teorií lineárních kombinací atomových orbitalů MO-LCAO (Molecular Orbital – Linear Combination of atomic Orbitals). Tato teorie vychází ze Schrödingerovy rovnice, která popisuje časový a prostorový vývoj vlnové funkce částice, která se pohybuje v poli sil. Zvláštním případem Schrödingerovy rovnice je tzv. stacionární (bezčasová nebo nečasová) Schrödingerova rovnice. Obecně lze vyjádřit bezčasovou Schrödingerovu rovnici takto [28]:

$$H\psi_{(r)} = E\psi_{(r)}, \quad (1)$$

kde  $H$  je časově nezávislý Hamiltonův operátor popisující pohyb částice v časově nezávislých vnějších polích,  $E$  je celková energie systému a  $\psi$  je vlnová funkce.

Teorie MO-LCAO popisuje vznik molekulových orbitalů jako lineární kombinaci atomových orbitalů, k čemuž dochází prostorovým překrytím atomových orbitalů. Aby mohlo k takovému překrytí dojít, musí být energie původních atomových orbitalů podobná, dále musí být počet vytvořených MO shodný s počtem AO, přičemž AO musí mít stejnou symetrii vzhledem k ose vznikající vazby [29].

Překrytím atomových orbitalů se mezi těmito atomy vytváří kovalentní vazba. Pomocí rozložení hustoty výskytu vazebných elektronových párů mezi jádru vázaných atomů lze rozlišovat tři druhy kovalentní vazby. Vazba, která vzniká interakcí atomových orbitalů na spojnici jader, se nazývá  $\sigma$ -vazba. Jde o jednoduchou kovalentní vazbu, u níž jsou s-orbitály prostorově charakteristicky uspořádány a určují základní tvar molekuly. S-orbital je kulově symetrický a znázorněn na Obr. 2-1 a.



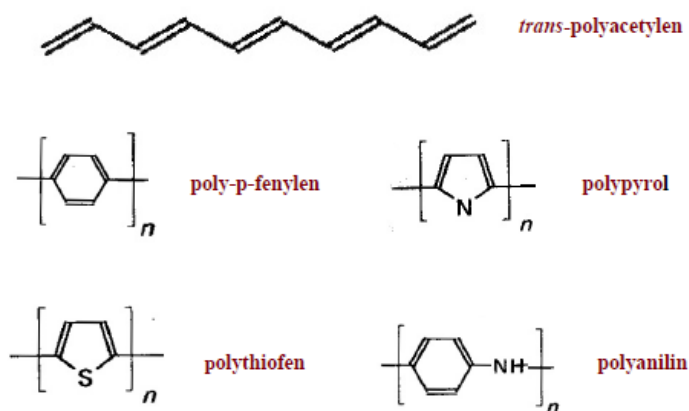
Obr. 2-1: a) Kulově symetrický orbital s, b) tři degenerované orbitaly p, převzato z [30]

$\pi$ -vazba vzniká interakcí atomových orbitalů mimo spojnici jader. Jedná se o násobnou kovalentní vazbu. Tato vazba může vzniknout interakcí dvou orbitalů  $P_x$ ,  $P_y$ , popř. d. Existují tři degenerované p-orbitaly, které mají stejný tvar, ale liší se rozložením v prostoru. Tyto orbitaly znázorněné na *Obr. 2-1 b* mají tvar prostorové osmičky. Posledním typem je  $\delta$ -vazba, tvořená atomovými d-orbitaly, kde největší pravděpodobnost výskytu elektronu je také mimo spojnici jader [31]. Tato vazba je ze všech uvedených nejslabší.

## 2.2 Konjugované vazby

Polymery, ve kterých se jednonouché vazby střídají s vazbami násobnými, se nazývají konjugované polymery. V těchto polymerech s konjugovanými vazbami nejsou elektrony lokalizovány mezi dvěma atomy, ale dochází zde k rozptýlení po celém konjugovaném systému a hovoříme zde o delokalizaci elektronu. Jedná se tedy o systém spojených  $\pi$ -orbitalů s delokalizovanými elektrony ve sloučeninách se střídavými jednoduchými a dvojnými vazbami. Konjugace je překrývání jednoho  $\pi$ -orbitalu s ostatními [32].

Základním způsobem, jak zvýšit vodivost materiálu, je dopování polymerů pomocí vodivých aditiv (kovové prášky, vodivé saze), při kterém dochází k prudkému nárůstu vodivosti při překročení určité koncentrace vodivého aditiva (perkolační mez) [33]. Hlavním předpokladem pro elektrickou vodivost u nedopovaných polymerů je právě přítomnost konjugovaných dvojných vazeb v polymerním řetězci. Konjugace lze dosáhnout různými způsoby. Jedním z nich je modifikace (degradace) polymeru za zvýšené teploty bez přístupu vzduchu nebo ozařování vysokoenergetickými svazky. Dalším způsobem je syntéza polymerů s vysokou vodivostí obsahující konjugaci dvojných vazeb. Strukturální vzorce některých těchto polymerů, které jsou nazývány jako vodivé polymery, můžeme vidět na *Obr. 2-2*.

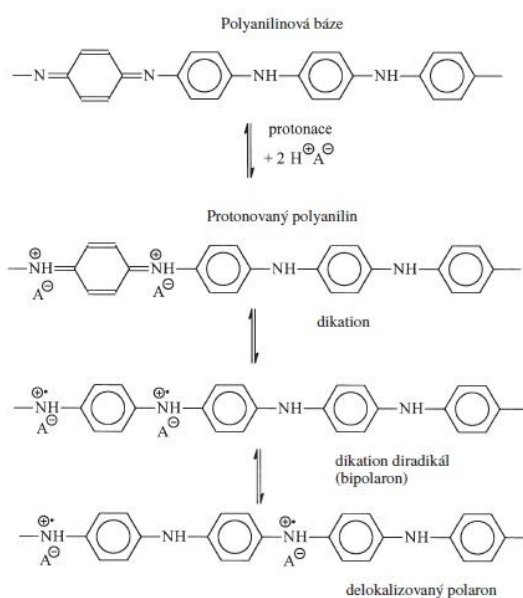


*Obr. 2-2* Strukturální vzorce některých vodivých polymerů, převzato z [33]

### 2.3 Modely popisující mechanismus elektrické vodivosti

Jedno z prvních vysvětlení popisující vodivé polymery používá pásovou teorii pro vysvětlení metody vedení. Tato teorie vychází z principu přenosu náboje stejného jako u amorfních polovodičů. Pásky ve vodivých polymerech analogické pásům v polovodičích jsou důsledkem delokalizace  $\pi$ -elektronů po celé délce řetězce, která je ovlivněna neuspořádaností [3].

V ideálním případě se předpokládá, že  $\pi$ -pás označovaný jako HOMO (highest occupied molecular orbital) je zcela zaplněn a naopak  $\pi^*$ -pás označovaný jako LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) je zcela prázdný, čímž je způsobeno, že je materiál nevodivý. Elektrická vodivost polymeru je pak zvyšována procesem analogickým jako u amorfních polovodičů, který se nazývá dopování [3, 34]. Příklad dopování vodivého polymeru je znázorněn na Obr. 2-3. Vodivý polymer může být dopován buď donorem  $e^-$ , nebo akceptorem  $e^-$ , obdobně jako je tomu v případě, kdy dopujeme křemík arsenem nebo borem. Rozdíl spočívá v tom, že polymerní řetězce mají statistické rozdělení délek a je zde omezena rotační volnost jednotlivých řetězců. Rotační volnost jednotlivých řetězců je při dopování zvyšována, při vyšších koncentracích dopantu však dosáhne svého maxima a dále se již nezvyšuje.



Obr. 2-3 Dopování nevodivé polyanilinové báze kyselinou, převzato z [3]

Vlivem neuspořádanosti těchto polymerů vzniká v těchto materiálech řada poruch, které významným způsobem ovlivňují přenos náboje. Výpočet elektrické vodivosti u reálných vodivých polymerů je tak výrazně zkomplikován, protože potenciální energie

systemu je neperiodická. Kvůli neperiodické potenciální energii těchto systémů, již nelze popsat vlnovou funkci nositele náboje pomocí Blochova teorému, jako tomu je u systémů s periodickou potenciální energií [3]. Porucha periodicity je zapříčiněna nečistotami a defekty, s jejichž růstem roste i ohmický charakter materiálu. Po dosažení určité koncentrace poruch dochází díky rozptylu k uvěznění nositele náboje, tzv. lokalizaci. Lokalizace náboje znamená lokální zkreslení geometrie důsledkem náboje, která stojí polymer nějakou energií. Nicméně generace této lokální geometrie snižuje ionizační energii polymerního řetězce a zvyšuje tvorbu elektronové afinity, která lépe pojme čerstvě se tvořící náboj. Tato metoda zvyšuje energii polymeru méně, než kdyby náboj byl delokalizován a tudíž se koná v upřednostnění před delokalizací náboje [34]. Nositel náboje se tedy nepohybuje spojitě ale pomocí přeskoků mezi jednotlivými energetickými stavy.

Mechanismus, při kterém dochází k přeskoku nositele mezi jednotlivými energetickými stavy, je nazýván jako přeskoková vodivost s proměnlivou délkou skoku (z angl. Variable range hopping – VRH) [3]. Pro tento mechanismus vodivosti je typická teplotní závislost měrné vodivosti  $\sigma$ :

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-(T_0/T)^{1/(d+1)}\right], \quad (2)$$

kde  $d$  je dimenze vzorku a  $\sigma_0$  a  $T_0$  jsou parametry. V závislosti na velikosti exponentu se určuje, zda dochází k přeskoku náboje podél molekulárního řetězce, nebo k přeskoku mezi řetězci. Ve většině případů se jedná o přeskok podél jedno molekulárního řetězce z důvodu nižší energetické náročnosti.

Dalším modelem popisujícím přenos náboje ve vodivých polymerech je model označovaný jako CELT (charging-energy-limited tunneling), který popisuje přenos náboje tunelováním mezi dvěma vodivými zrny oddělenými izolační mezerou [3]. U tohoto modelu je považován za původce transportu náboje korelovaný přeskok mezi polaronovými klastry, které vznikají fluktuacemi v koncentraci dopantu.

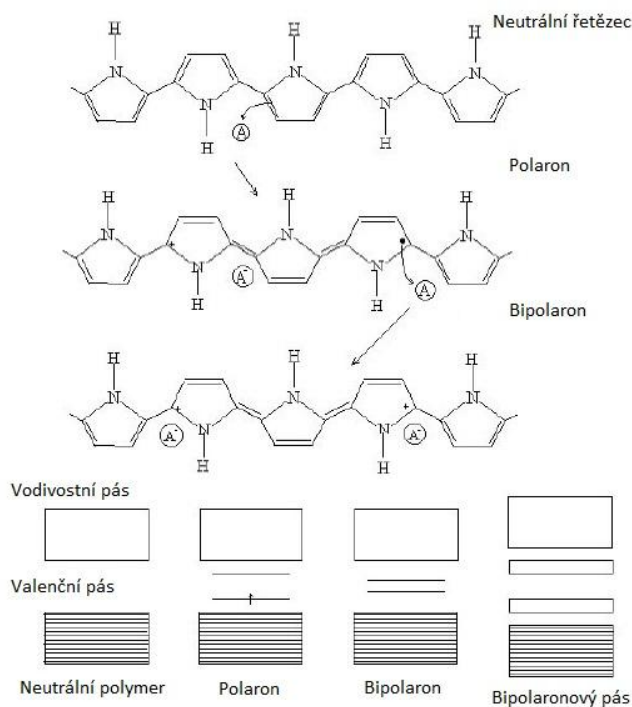
Při popisu vodivostního mechanismu ve vodivých polymerech je nutné zohlednit jak přeskok náboje mezi molekulárními řetězci, tak podél jednoho molekulárního řetězce. Pro výběr modelu, kterým bychom chtěli popsat transport náboje, je nutné získat celou řadu informací. Ať už se jedná o teplotní závislost vodivosti, závislost vodivosti na intenzitě elektrického pole, teplotní závislost termosíly, frekvenční či teplotní závislost permitivity, nebo magnetické susceptibility, všechny tyto měřené vlastnosti napomáhají k volbě vhodného modelu [3].

## 2.4 Dopování vodivých polymerů

Jak již bylo řečeno v předchozích podkapitolách, dopování vodivých polymerů je proces obdobný jako u běžných anorganických polovodičů. Zásadní rozdíl ovšem spočívá v koncentraci dopantu. U vodivých polymerů, na rozdíl od anorganických polovodičů, nepostačuje pouze stopové množství koncentrace dopantu. Procentuální zastoupení dopantu u těchto materiálů musí být podstatně vyšší. Stejně jako u anorganických polovodičů, existují i u vodivých polymerů dva druhy dopování, jedná se o dopování typu p a typu n.

Vodivý polymer může získat náboj dvěma způsoby. Při oxidačním procesu může dojít ke ztrátě elektronu z jedné z vazeb nebo lokalizaci náboje přes malou část řetězce [34]. Podobný scénář nastává i u redukčního procesu. Hlavním kritériem dopantů je schopnost oxidovat nebo redukovat vodivý polymer, aniž by snížily jeho stabilitu nebo to, zda jsou či nejsou schopny podílet se na vedlejší reakci, která by snižovala schopnost polymerů vést proud.

Například u polypyrrolu probíhá oxidační dopování způsobem, při kterém je z páteře  $\pi$ -systému odebrán elektron a vzniká volný radikál a bezspinový kladný náboj. Tato kombinace náboje a radikálu je nazývána jako polaron a vytváří nové lokalizované elektronové stavy mezi valenčním a vodivostním pásem. Vznik polaronu je znázorněn na Obr. 2-4.



Obr. 2-4 Vznik polaronu a bipolaronu, převzato z [34]

Polaron vytváří nové lokalizované elektronové stavy s nižší energetickou hladinou, které jsou obsazovány nespárovanými elektrony. Při další oxidaci je z toho polaronu odejmut volný radikál a dojde k vytvoření nové bezspinové poruchy zvané bipolaron. Tento bipolaron má nižší energii než dva různé polarony. Na vyšších úrovních dopování je možné, že kombinací dvou polaronů může být vytvořen bipolaron. S pokračujícím dopováním se bipolarony mohou zformovat do bipolaronových pásů. V případě polypyrrolu jsou bipolarony umístěny symetricky se zakázaným pásmem 0,75 eV [34].

Konjugované polymery v degenerovaném základním stavu mají trochu odlišný mechanismus. Tento mechanismus lze pozorovat například při dopování polyacetyleny jodem [2]. Jak ukazuje *Obr. 2-5*, dojde zde k prohození pořadí jednoduché a dvojně vazby, čímž jsou rozlišeny dva ekvivalentní stavy polyacetyleny, které se označují jako degenerovaný základní stav.



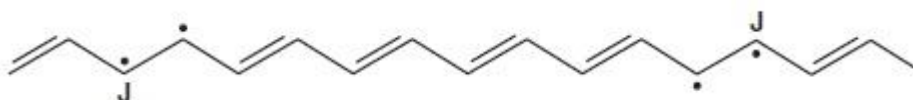
*Obr. 2-5 Přehození vazeb u polyacetyleny, převzato z [2]*

Při spojení těchto dvou forem vznikne jedna volná vazba uhlíku, která je nazývána dancing bond. Tato porucha, zobrazená na *Obr. 2-6*, je též nazývána jako neutrální soliton (volný radikál) a může se bez změny energie libovolně šířit na obě strany, protože oba tyto stavy jsou energeticky ekvivalentní.



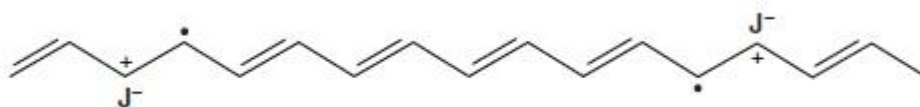
*Obr. 2-6 Vznik volné vazby uhlíku, převzato z [2]*

Pokud bude polyacetylen dopován jodem, jak je zobrazeno na *Obr. 2-7*, dojde k rozbití dvojně vazby a vytvoří se zde soliton a antisoliton.



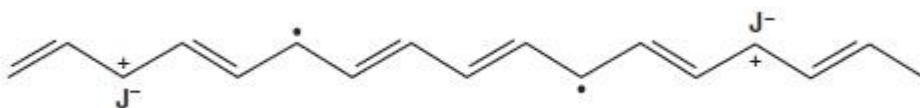
*Obr. 2-7 Vznik páru soliton - antisoliton, převzato z [2]*

Soliton je neutrální, zatím co antisoliton je kladně nabitý, což je způsobeno výměnou náboje s dopující látkou. Antisoliton spolu se záporně nabitým iontem jodu vytvářejí kation radikál nazývaný jako polaron (viz. *Obr. 2-8*).



*Obr. 2-8* Vytvoření polaronu, převzato z [2]

V důsledku pohybu solitonů a antisolitonů po polymerním řetězci jsou překlápěny polohy dvojných vazeb. Tento jev je zobrazen na *Obr. 2-9*.



*Obr. 2-9* Překlápění dvojných vazeb, převzato z [2]

Neutrální soliton a antisoliton společně vytvářejí dvojnou vazbu. Z důvodu, že solitonů a antisolitonů není stejný počet, je na řetězci přítomen jejich nenulový počet, jak je vidět na *Obr. 2-10*.



*Obr. 2-10* Pohyb solitonů a antisolitonů po řetězci, převzato z [2]

Přestože jsou solitony a antisolitony považovány za hlavní zdroj nositelů náboje, není přesný mechanismus přenosu náboje zcela znám. Problém spočívá ve snaze sledovat cestu nositele náboje ve vodivém polymeru. Všechny tyto polymery jsou velmi neuspořádané, obsahují směs krystalických a amorfních oblastí. Je třeba brát v úvahu transport podél a mezi polymerovými řetězci. Mechanismus elektrické vodivosti byl studován různými pokusy, například zkoumáním vlivu dopování, nebo vlivu teploty a magnetismu či frekvence použitého proudu. Pomocí těchto zkoušek bylo zjištěno, že na transportu náboje ve vodivých polymerech se nejvíce podílejí polarony a solitony. Při nehomogenním dopování mohou vzniknout vodivá místa oddělená místy izolačními. V těchto případech nastává přenos náboje také prostřednictvím tepelně aktivovaného přeskočení nebo tunelování [34].



Dopováním vodivých polymerů lze zvýšit jejich vodivost až o několik řádů. V Tab. 2-1 jsou uvedeny měrné elektrické vodivosti PANI dopovaného různými druhy dopantů. Zde je zcela patrné, že vodivost PANI lze řídit v závislosti na druhu dopantu a použité koncentrace v poměrně širokém rozsahu.

Tab. 2-1 Měrná elektrická vodivost PANI dopovaného různými kyselinami, převzato a upraveno z [35]

Druh dopantu	Koncentrace $C_A$ [mol * L <sup>-1</sup> ]	$\sigma$ [S*m <sup>-1</sup> ]
Kyselina tetrafluoroboritá	50%	$1,22 * 10^{-1}$
Kyselina tetrafluoroboritá	1	$0,80 * 10^{-1}$
Kyselina sírová	5	$0,53 * 10^{-1}$
Kyselina fosforečná	5	$0,50 * 10^{-1}$
Kyselina jodovodíková	1	$0,40 * 10^{-1}$
Kyselina chlorovodíková	5	$0,39 * 10^{-1}$
Kyselina sulfamová	5	$0,38 * 10^{-1}$
Kyselina bromovodíková	1	$0,34 * 10^{-1}$
Kyselina chlorovodíková	1	$0,33 * 10^{-1}$
Kyselina sírová	1	$0,32 * 10^{-1}$
Kyselina dusičná	1	$0,23 * 10^{-1}$
Kyselina jodovodíková	5	$0,14 * 10^{-1}$
Kyselina fosforečná	1	$0,13 * 10^{-1}$
Kyselina sulfamová	1	$0,11 * 10^{-1}$
Kyselina bromovodíková	5	$9 * 10^{-4}$
Kyselina fluorovodíková	1	$3,9 * 10^{-4}$
Kyselina octová	99%	$3,8 * 10^{-5}$
Kyselina fluorovodíková	5	$1,6 * 10^{-5}$
Kyselina octová	5	$5,4 * 10^{-9}$
Kyselina šťavelová	1	$7,6 * 10^{-11}$
Voda	-	$1,8 * 10^{-12}$

## 3 Praktická část

Tato kapitola se zabývá praktickým zkoumáním vodivého polymeru PANI. V úvodní části je nejprve popsán způsob výroby PANI a dále výroba samotných měřených vzorků. V dalších částech jsou popsány metody měření elektrických parametrů a dále analýza FTIR a v části poslední jsou interpretovány naměřené výsledky.

### 3.1 Příprava vzorků

Zkoumání vlivu dopování bylo realizováno na vzorcích polyanilinu. V následujících podkapitolách je popsána jeho výroba včetně zhotovení finálních vzorků ve formě pelet použitých pro měření.

#### 3.1.1 Výroba polyanilinu

Polyanilin byl připraven nejjednodušším způsobem, který popisuje např. RNDr. Jaroslav Stejskal, CSc. ve své práci [8], a to oxidací 0,2 M anilin hydrochloridu pomocí peroxydvojsíranu amonného. V našem případě bylo nejprve rozpuštěno 25,9 g (200 mmol) anilin hydrochloridu ve 250ml vody a odděleně 57,1 g (250 mmol) peroxydvojsíranu amonného také ve 250 ml vody. Po důkladném promíchání byly oba roztoky smíchány dohromady. Při smísení obou roztoků došlo přibližně po 10 minutách k polymeraci a zvýšení teploty roztoku. Postupem reakce roztok nejprve zmodrá za vzniku anilinových oligomerů. Výsledný roztok byl polymerován po dobu jedné hodiny při míchání na magnetické míchačce. Po skončení reakce je získán tmavozelený emeraldin.

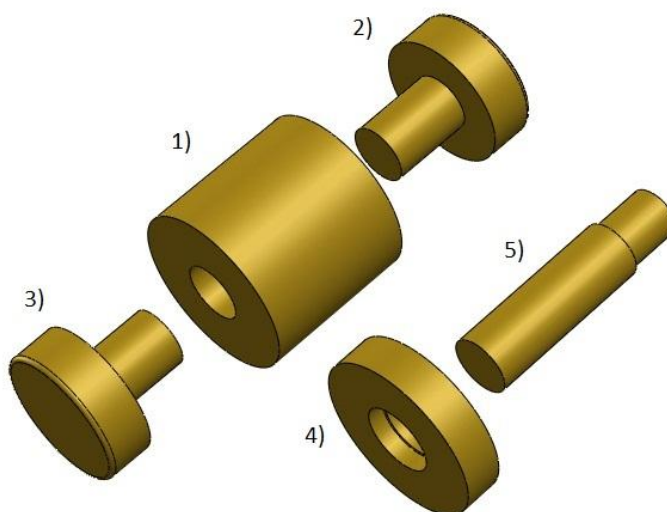
Po ukončení polymerace byla pomocí membránové vývěvy přes filtrační papír odfiltrována tekutina. Výsledná sraženina byla poté prolita acetone, aby došlo k odstranění nezreagovaných monomerů a nakonec byla ještě prolita amoniakem, čímž došlo k dedopování a získali jsme tak tmavě modrou nevodivou emeraldinovou bázi. Poté byl získaný produkt vysušen při teplotě 55 °C.

Po vysušení jsme získali 21,9 g nevodivého polyanilinu, což odpovídá procentuálnímu výtěžku okolo 26 %, který ovšem neodpovídá teoretickým předpokladům, ve kterých se uvažovalo o téměř 100 % výtěžku. Nicméně získané množství polyanilinu bohatě postačilo našemu výzkumu. Pokud bychom chtěli dosáhnout většího procentuálního výtěžku, museli bychom roztok ponechat mnohem déle polymerovat a při filtraci použít jemnější filtrační papír.

Protože cílem výzkumu bylo sledování vlivu dopování na elektrickou vodivost polyanilinu, museli jsme nevodivý polyanilin pro tyto účely dopovat. Jako dopanty byly použity kyselina sírová ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), kyselina octová ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) a kyselina dusičná ( $\text{HNO}_3$ ). Všechny tyto kyseliny byly použity pro dopování ve třech různých koncentracích, konkrétně to byly 0,1 M, 0,5 M a 1 M koncentrace. Získali jsme tím tedy devět druhů dopantu (tři koncentrace od tří kyselin), s nevodivým polyanilinem tedy celkem 10 druhů materiálu. Dopování se provádělo smísením jednotlivých dávek nevodivého polyanilinu s roztoky kyselin o daných koncentracích. Získaná disperze byla na dobu jedné hodiny vložena do ultrazvuku, kde došlo k důkladnému promíchání. Poté byla ze všech roztoků opět odfiltrována tekutina a výsledná sraženina opět vysušena v peci při teplotě 55 °C. Při dopování bylo pro každou kyselinu a každou koncentraci dopováno vždy 0,5 g nevodivého polyanilinu. Po nadopování, filtraci a vysušení jsme získali přibližně 0,45 g polianilinu od každého druhu dopantu, což odpovídá procentuálnímu výtěžku okolo 90 %. Tím se potvrdilo, že ztráty způsobené při výrobě samotného PANI byly způsobeny pravděpodobně krátkým časem polymerace.

### 3.1.2 Lisování pelet

Pro sledování vlivu dopování na elektrickou vodivost PANI byly vytvořeny vzorky z tohoto materiálu ve formě tenkých pelet. Pelety byly lisovány ve speciálně vyrobeném lisovacím přípravku (viz. *Obr. 3-1*), do kterého bylo vloženo vždy 0,1 g PANI. Přípravek na lisování byl složen z pěti částí. První částí je lisovací pouzdro (1), do kterého jsou shora a zdola zasunuty lisovací trny (2, 3), mezi které se vkládá lisovaný materiál. Zbývající dvě části, prstenec (4) a čep (5) slouží pro vytlačení pelety z pouzdra po vylisování.



Obr. 3-1 Lisovací pouzdro používané pro lisování pelet

Pelety byly lisovány na univerzálním zkušebním stroji od LabTest 3.100 od firmy LaborTech. Tímto strojem bylo na lisovací pouzdro působeno silou 18 kN po dobu 15 minut, což při ploše vzorku 153,9 mm<sup>2</sup> odpovídá tlaku téměř 117 MPa. Výsledkem byly válcové pelety o průměru 14 mm a tloušťce okolo 0,5 mm. Z vyrobeného polyanilinu bylo vytvořeno celkem 30 pelet. Od každého druhu dopantu o každé koncentraci vždy tři vzorky a další tři vzorky byly vytvořeny pro výsledné porovnání vodivosti z nevodivého polyanilinu. Aby nedošlo k záměně vzorků různých dopantů, koncentrací nebo v rámci jednoho materiálu, nesl každý vzorek specifické označení. Toto značení je zobrazeno v *Tab. 3-1*.

*Tab. 3-1* Označení jednotlivých vzorků polyanilinu

Označení vzorku	Druh dopantu	Koncentrace dopantu	Číslo vzorku
1_H2SO4_0,1M	kyselina sírová	0,1M	1
2_H2SO4_0,1M	kyselina sírová	0,1 M	2
3_H2SO4_0,1M	kyselina sírová	0,1M	3
1_H2SO4_0,5M	kyselina sírová	0,5M	1
2_H2SO4_0,5M	kyselina sírová	0,5 M	2
3_H2SO4_0,5M	kyselina sírová	0,5M	3
1_H2SO4_1M	kyselina sírová	1 M	1
2_H2SO4_1M	kyselina sírová	1 M	2
3_H2SO4_1M	kyselina sírová	1 M	3
1_CH3COOH_0,1M	kyselina octová	0,1M	1
2_CH3COOH_0,1M	kyselina octová	0,1 M	2
3_CH3COOH_0,1M	kyselina octová	0,1M	3
1_CH3COOH_0,5M	kyselina octová	0,5M	1
2_CH3COOH_0,5M	kyselina octová	0,5 M	2
3_CH3COOH_0,5M	kyselina octová	0,5M	3
1_CH3COOH_1M	kyselina octová	1 M	1
2_CH3COOH_1M	kyselina octová	1 M	2
3_CH3COOH_1M	kyselina octová	1 M	3
1_HNO3_0,1M	kyselina dusičná	0,1M	1
2_HNO3_0,1M	kyselina dusičná	0,1 M	2
3_HNO3_0,1M	kyselina dusičná	0,1M	3
1_HNO3_0,5M	kyselina dusičná	0,5M	1
2_HNO3_0,5M	kyselina dusičná	0,5 M	2
3_HNO3_0,5M	kyselina dusičná	0,5M	3

Označení vzorku	Druh dopantu	Koncentrace dopantu	Číslo vzorku
1_HNO3_1M	kyselina dusičná	1 M	1
2_HNO3_1M	kyselina dusičná	1 M	2
3_HNO3_1M	kyselina dusičná	1 M	3
1_PANI_EB	nedopováno	-	1
2_PANI_EB	nedopováno	-	2
3_PANI_EB	nedopováno	-	3

Protože výsledné pelety nebyly po vylisování symetrické z hlediska tloušťky, což by způsobilo nerovnoměrný styk měřicího přístroje s plochou vzorku, byla na ně nalepena měděná fólie tloušťky 5  $\mu\text{m}$  (viz. Obr. 3-2).



Obr. 3-2 Peleta polepená tenkou měděnou fólií

Protože tloušťka pelet nebyla ve všech místech absolutně stejná, byly potřebné tloušťky pelet určeny průměrem. U každé pelety byla změřena tloušťka na třech místech a výsledná tloušťka byla stanovena průměrem z těchto hodnot. Velikosti tloušťky jednotlivých pelet jsou zobrazeny v tabulce.

Tab. 3-2 Tloušťky jednotlivých pelet

Označení vzorku	Tloušťka [mm]			Průměrná tloušťka [mm]
1_H2SO4_0,1M	0,704	0,718	0,475	0,632
2_H2SO4_0,1M	0,468	0,606	0,461	0,512
3_H2SO4_0,1M	0,595	0,492	0,472	0,520
1_H2SO4_0,5M	0,604	0,509	0,51	0,541
2_H2SO4_0,5M	0,506	0,595	0,555	0,552
3_H2SO4_0,5M	0,555	0,509	0,589	0,551
1_H2SO4_1M	0,489	0,589	0,527	0,535
2_H2SO4_1M	0,609	0,557	0,515	0,560
3_H2SO4_1M	0,559	0,542	0,52	0,540
1_CH3COOH_0,1M	0,74	0,613	0,588	0,647

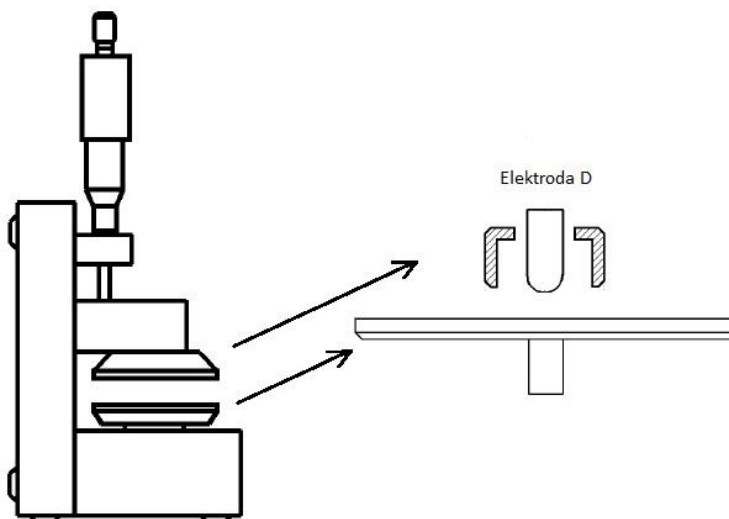
Označení vzorku	Tloušťka [mm]			Průměrná tloušťka [mm]
2_CH3COOH_0,1M	0,748	0,664	0,553	0,655
3_CH3COOH_0,1M	0,657	0,604	0,638	0,633
1_CH3COOH_0,5M	0,546	0,705	0,678	0,643
2_CH3COOH_0,5M	0,573	0,679	0,611	0,621
3_CH3COOH_0,5M	0,641	0,706	0,569	0,639
1_CH3COOH_1M	0,699	0,538	0,654	0,630
2_CH3COOH_1M	0,68	0,584	0,538	0,601
3_CH3COOH_1M	0,719	0,552	0,694	0,655
1_HNO3_0,1M	0,546	0,618	0,528	0,564
2_HNO3_0,1M	0,642	0,539	0,494	0,558
3_HNO3_0,1M	0,532	0,562	0,601	0,565
1_HNO3_0,5M	0,597	0,511	0,526	0,545
2_HNO3_0,5M	0,546	0,602	0,52	0,556
3_HNO3_0,5M	0,458	0,655	0,641	0,585
1_HNO3_1M	0,492	0,675	0,619	0,595
2_HNO3_1M	0,493	0,508	0,655	0,552
3_HNO3_1M	0,637	0,543	0,598	0,593
1_PANI_EB	0,673	0,563	0,685	0,640
2_PANI_EB	0,653	0,623	0,583	0,620
3_PANI_EB	0,553	0,717	0,649	0,640

## 3.2 Metody měření

Pro sledování vlivu dopování na elektrickou vodivost byly na vzorcích změřeny stejnosměrné voltampérové charakteristiky a dále frekvenční závislost impedance a fáze. Metody těchto měření jsou popsány v následujících podkapitolách.

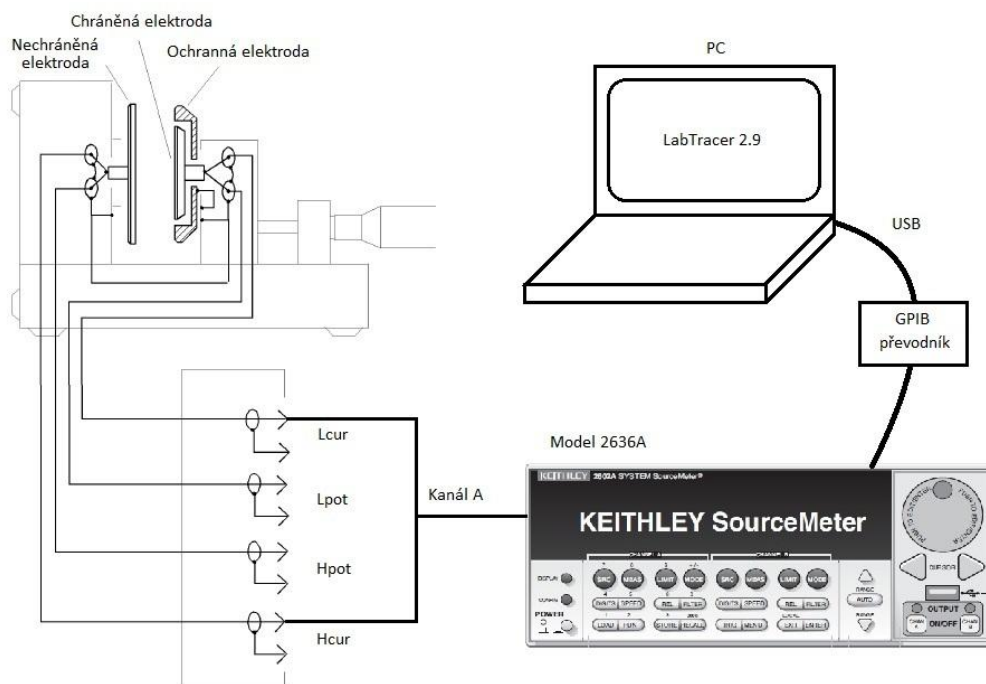
### 3.2.1 Měření V-A charakteristik

Stejnosemné měření V-A charakteristik jednotlivých vzorků bylo provedeno v rozsahu napětí od -10 V do +10 V. K měření byl použit systémový přesný měřicí zdroj Keithley 2636A, na který byl připojen zkušební přípravek pro měření dielektrických materiálů Agilent 16451B (viz. Obr. 3-3). Mezi elektrody tohoto přípravku byly umístěny jednotlivé měřené vzorky.



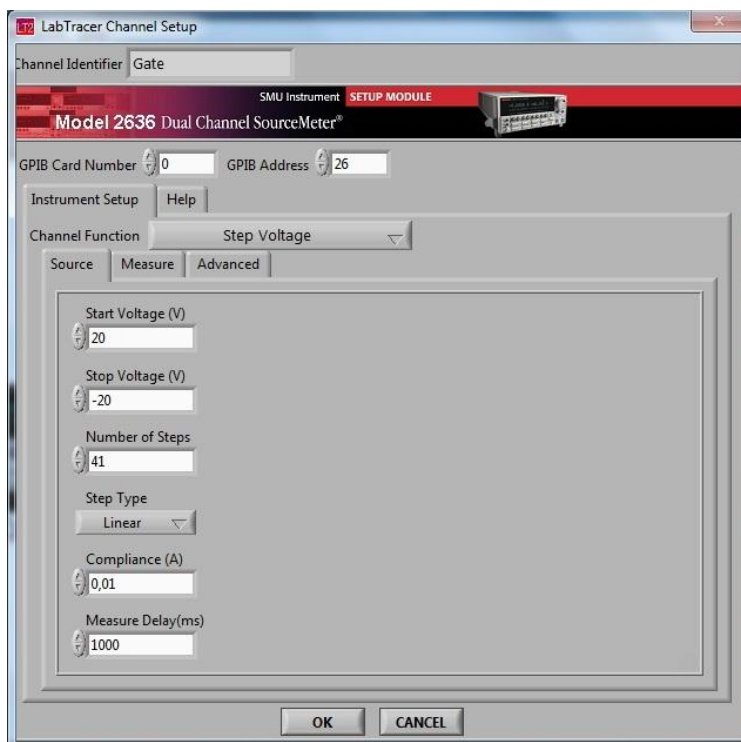
Obr. 3-3 Přípravek pro měření dielektrických materiálů Agilent 16451B, převzato a upraveno z [36]

U přípravku pro měření dielektrických materiálů byla z důvodu rozměru měřených vzorků použita horní elektroda D (dle označení v manuálu). Tím byl zajištěn přesný styk měřící elektrody s měděnou fólií na měřené peletě. Také pod měřený vzorek byla umístěna měděná fólie z důvodu lepšího styku se spodní elektrodou. Měřicí přístroj byl ovládán z PC přes rozhraní USB pomocí softwaru LabTracer 2.9 dodávaného k tomuto přístroji firmou Keithley. Schéma zapojení pro měření V-A charakteristik je zobrazeno na Obr. 3-4.



Obr. 3-4 Schéma zapojení pro měření V-A charakteristik, převzato a upraveno z [36, 37]

Měření jednotlivých vzorků probíhalo automaticky ovládáním přes software LabTracer 2.9, ve kterém bylo možné nastavit parametry měření. Měření V-A charakteristik byl měřený vzorek napájen napětím se skokovou změnou a měřen procházející proud. V našem případě jsme nastavovali napětí od -10V do +10 V s krokem 1 V. Ukázka dialogového okna softwaru LabTracer 2.9 pro nastavení parametrů měření je zobrazena na Obr. 3-5.



Obr. 3-5 Dialogové okno softwaru LabTracer pro nastavení parametrů měření



Obr. 3-6 Fotografie pracoviště pro měření V-A charakteristik



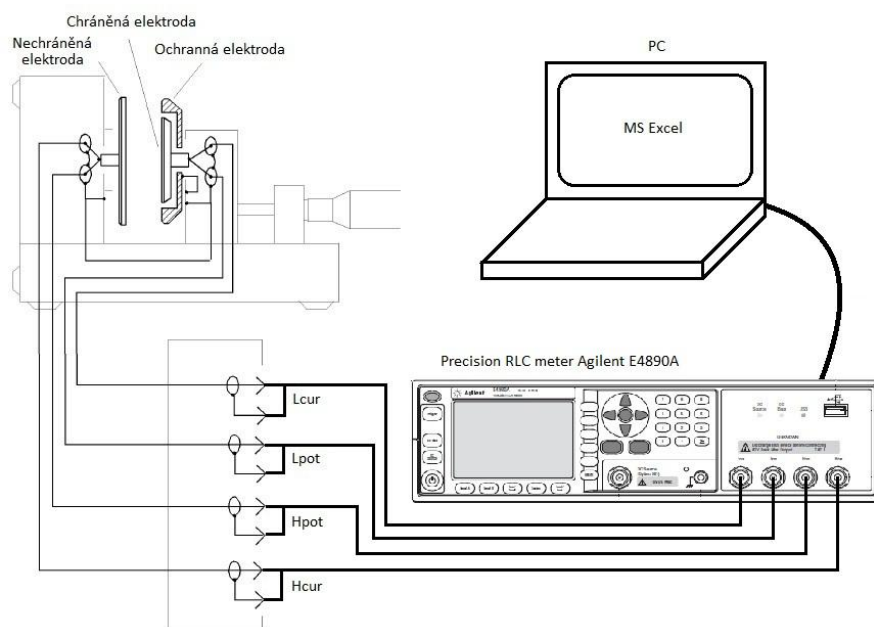
Každá napěťová hladina byla měřena po dobu 10 s pro ustálení hodnot. Po proměření všech napěťových hladin byly všechny naměřené hodnoty uloženy do textového souboru pro další zpracování. Z deseti naměřených hodnot na každé napěťové hladině byl dále spočten průměr pro výsledné zpracování. Kromě grafického znázornění V-A charakteristik byla z těchto hodnot dále vypočítána měrná elektrická vodivost jednotlivých vzorků ze vztahu:

$$\sigma = \frac{I * l}{U * S} [S * m^{-1}], \quad (3)$$

kde  $l$  je tloušťka vzorku,  $S$  plocha vzorku (plocha vnitřní části nalepené měděné fólie o průměru 9 mm),  $U$  nastavované napětí a  $I$  je proud při tomto napětí naměřený.

### 3.2.2 Měření frekvenčních charakteristik

Při měření frekvenčních charakteristik byl použit také přípravek pro měření dielektrických materiálů Agilent 16451B s tím rozdílem, že v tomto případě byl připojen na RLC měřič Agilent E4980A, taktéž ovládaný přes PC, tentokrát programem napsaným v prostředí MS Excel. Schéma zapojení pro měření frekvenčních charakteristik je zobrazeno na Obr. 3-7.



Obr. 3-7 Schéma zapojení pro měření frekvenčních charakteristik, převzato a upraveno z [36, 38]

Měření probíhalo v plném frekvenčním rozsahu přístroje, a to od 20 Hz do 2 MHz. Zvolené měřené frekvence pro toto měření jsou zobrazeny v Tab. 3-3.

Tab. 3-3 Frekvence použité pro měření frekvenčních charakteristik

f [Hz]	20	50	80	100	200	500	800	1 k	2 k	5 k	8 k
	10 k	20 k	50 k	80 k	100 k	200 k	500 k	800 k	1 M	2 M	

Po vložení měřeného vzorku mezi měřicí elektrody bylo zahájeno měření. Měření bylo spuštěno v PC pomocí programu MS Excel, kdy po stisknutí tlačítka pro měření cyklu byla na každé zvolené frekvenci zaznamenána impedance a fáze při napětí 1 V. Změřená data byla v témže programu ukládána do tabulky. Z naměřených dat lze dále vypočítat reálnou složku impedance (odpor) ze vztahu:

$$\operatorname{Re}\{Z\} = R = Z * \cos \varphi [\Omega], \quad (4)$$

kde  $Z$  je naměřená impedance a  $\varphi$  je naměřený fázový úhel. Obdobným vztahem lze spočítat i imaginární složka impedance (reaktance):

$$\operatorname{Im}\{Z\} = X = Z * \sin \varphi [\Omega] \quad (5)$$

Pro výpočet vodivosti je použit vztah:

$$G = \frac{1}{R} = \frac{1}{Z * \cos \varphi} [S] \quad (6)$$

Výslednou měrnou elektrickou vodivost potom vypočítáme ze vztahu:

$$\sigma = \frac{l * G}{S} [S * m^{-1}], \quad (7)$$

kde  $l$  je tloušťka měřeného vzorku a  $S$  je plocha vzorku (v našem případě plocha vnitřní části měděné fólie o průměru 9 mm nalepené na vrchní straně pelety).

Měření frekvenčních charakteristik bylo provedeno při různých teplotách, aby bylo možné ověřit vliv teploty na elektrickou vodivost vzorků. Po změření frekvenčních charakteristik při teplotě 25 °C byl přípravek s měřeným vzorkem vložen do pece a následně změřeny frekvenční charakteristiky při teplotách 40, 55 a 70 °C. Pracoviště pro měření frekvenčních charakteristik společně s pecí pro měření při vyšších teplotách je zobrazeno na Obr. 3-8.



Obr. 3-8 Fotografie pracoviště pro měření frekvenčních charakteristik

### 3.2.3 FT-IR spektroskopie

FT-IR spektroskopie (z angl. Fourier Transform Infrared) je spektroskopická metoda, která zkoumá absorpci infračerveného záření procházejícího měřeným vzorkem při charakterizaci organických sloučenin. Při průchodu infračerveného záření vzorkem dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly, které se promítnou do výsledného spektra. Výsledné spektrum je dáno funkční závislostí energie na vlnové délce záření. Tato energie může být vyjádřena ve formě transmitance nebo absorpance. V případě transmitance je energie vyjádřena jako podíl intenzity záření prošlého vzorkem k intenzitě záření vstupujícího do vzorku. Naopak absorpance udává množství záření, které bylo měřeným vzorkem pohlceno.

V našem případě byl k měření využit spektrometr Nicolet 380 v kombinaci s jednodrazovým ATR nástavcem MIRacle s plochým diamantovým krystalem o velikosti plochy, ze které je snímáno spektrum,  $4 \text{ mm}^2$ . Přitlačení vzorku na krystal bylo zajištěno přes kovovou špachtli samotnou přítlačkou nástavce. Měření bylo provedeno ve střední oblasti infračerveného záření od  $500$  do  $4000 \text{ cm}^{-1}$ . Pro každý vzorek bylo akumulováno 32 skenů (spekter) při rozlišení  $4 \text{ cm}^{-1}$ , ze kterých byl počítán průměr.



Obr. 3-9 Spektrometr Nicolet 380 v kombinaci s jednodrazovým ATR nástavcem MIRacle

### 3.3 Naměřená data

Tato podkapitola se již zabývá samotnými naměřenými daty, jejich interpretací, porovnáním a zhodnocením.

#### 3.3.1 V-A charakteristiky

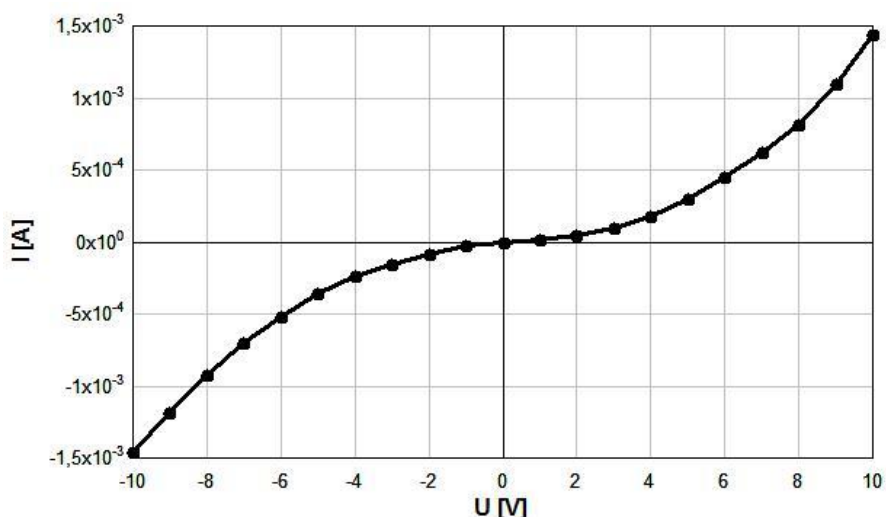
Z důvodu velkého objemu naměřených dat, jsou všechny naměřené hodnoty uloženy v textových souborech na přiloženém CD, stejně jako grafy vytvořené z těchto dat. Zde jsou uvedeny pro ukázkou grafy vždy od jednoho vzorku PANI dopovaného daným typem dopantu.

Tab. 3-4: Tabulka měřené elektrické vodivosti jednotlivých vzorků PANI

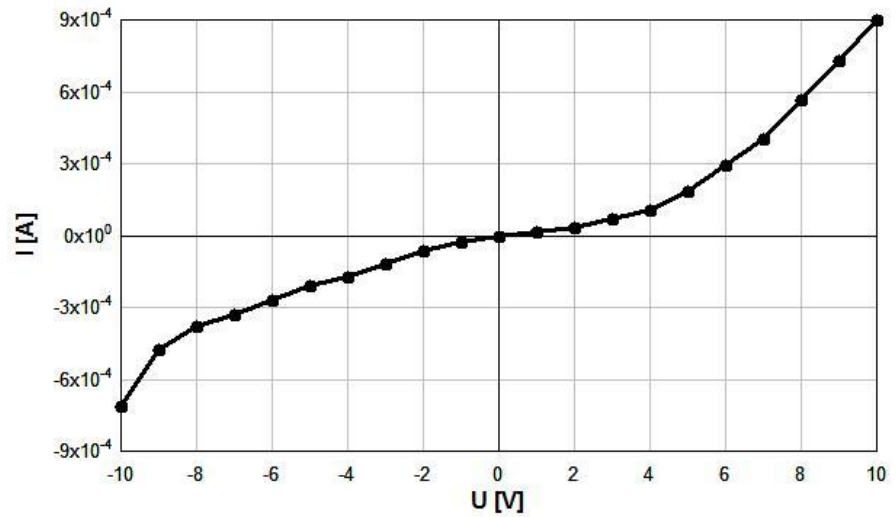
Typ dopantu	$\sigma$ [ $S \cdot m^{-1}$ ]		
	Vzorek č. 1	Vzorek č. 2	Vzorek č. 3
0,1 M $H_2SO_4$	$1,23 \cdot 10^{-3}$	$4,95 \cdot 10^{-4}$	$1,44 \cdot 10^{-3}$
0,5 M $H_2SO_4$	$8,98 \cdot 10^{-4}$	$7,04 \cdot 10^{-4}$	$2,50 \cdot 10^{-4}$
1 M $H_2SO_4$	$8,06 \cdot 10^{-4}$	$4,67 \cdot 10^{-4}$	$1,30 \cdot 10^{-4}$
0,1 M $CH_3COOH$	$9,32 \cdot 10^{-6}$	$8,36 \cdot 10^{-5}$	$4,58 \cdot 10^{-4}$
0,5 M $CH_3COOH$	$1,19 \cdot 10^{-4}$	$2,06 \cdot 10^{-4}$	$3,47 \cdot 10^{-4}$
1 M $CH_3COOH$	$5,46 \cdot 10^{-4}$	$2,58 \cdot 10^{-4}$	$2,63 \cdot 10^{-4}$
0,1 M $HNO_3$	$1,34 \cdot 10^{-3}$	$2,20 \cdot 10^{-3}$	$3,35 \cdot 10^{-3}$
0,5 M $HNO_3$	$5,14 \cdot 10^{-3}$	$1,65 \cdot 10^{-4}$	$9,29 \cdot 10^{-4}$
1 M $HNO_3$	$1,21 \cdot 10^{-3}$	$2,85 \cdot 10^{-3}$	$8,66 \cdot 10^{-4}$
Nevodivý PANI	$1,44 \cdot 10^{-6}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	$2,02 \cdot 10^{-6}$

V Tab. 3-4 jsou uvedeny měrné elektrické vodivosti vypočítané z naměřených hodnot napětí a proudů. V tomto případě byly měrné elektrické vodivosti počítány pro napětí 10 V. Z měrné elektrické vodivosti jednotlivých vzorků je patrný vliv dopování na elektrickou vodivost. Dopováním se dosáhlo vodivosti většinou o 2 – 3 řády vyšší oproti nedopovanému PANI. Je tu i nepatrný vliv koncentrace dopantu na elektrickou vodivost. U některých vzorků způsobuje větší molární koncentrace vyšší vodivost materiálu, u jiných tomu tak není. Pro námi zvolené koncentrace dopantu 0,1 M, 0,5 M a 1 M tedy není příliš viditelný rozdíl v elektrické vodivosti dopovaných vzorků. Pokud bychom chtěli dosáhnout většího rozdílu elektrické vodivosti mezi jednotlivými vzorky, museli bychom je dopovat mnohem rozdílnějšími koncentracemi, např. 0,01 M. I přesto se však prokázalo, že dopování PANI kyselinami má skutečně vliv na elektrickou vodivost. Pokud bychom porovnali elektrickou vodivost vzorků z hlediska použitého druhu dopantu, zjistíme, že nejvyšší elektrické vodivosti je dosaženo při dopování PANI kyselinou dusičnou. Naopak nejnižší vodivosti bylo dosaženo při dopování PANI kyselinou octovou.

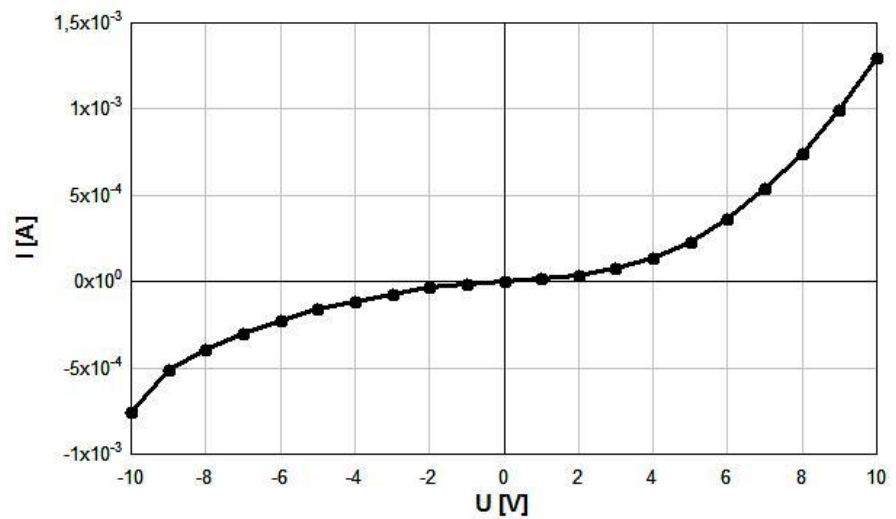
V následujících grafech jsou zobrazeny V-A charakteristiky vybraných vzorků PANI. Z důvodu velkého počtu vzorků jsou zde uvedeny V-A charakteristiky vždy jen jednoho vzorku od každého materiálu. Z V-A charakteristik dopovaného PANI je patrná nelineární závislost typická pro polovodiče. Naopak nedopovaný PANI se chová v daném napětovém rozsahu jako izolant.



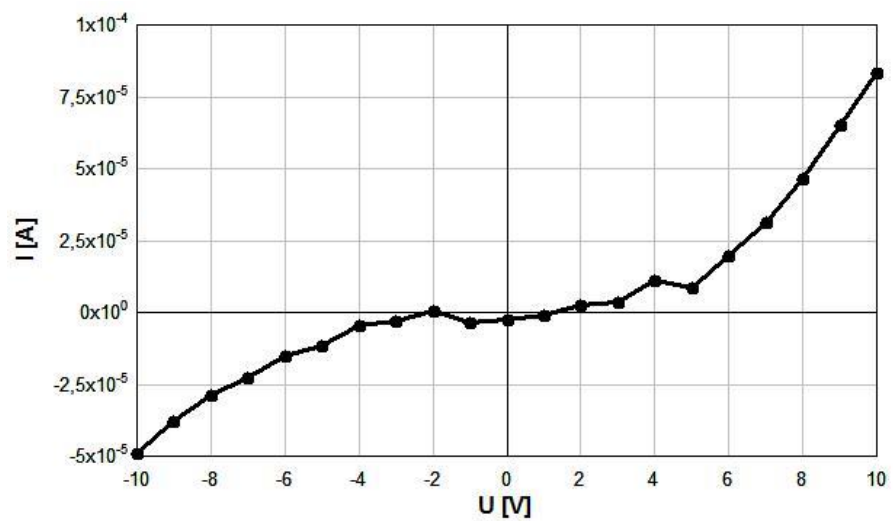
Obr. 3-10 V-A charakteristika PANI dopovaného 0,1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



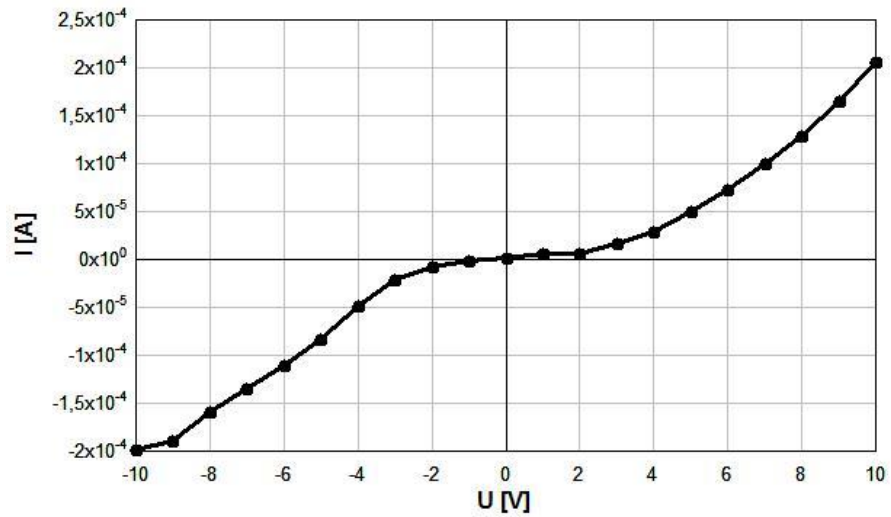
Obr. 3-11 V-A charakteristika PANI dopovaného 0,5M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



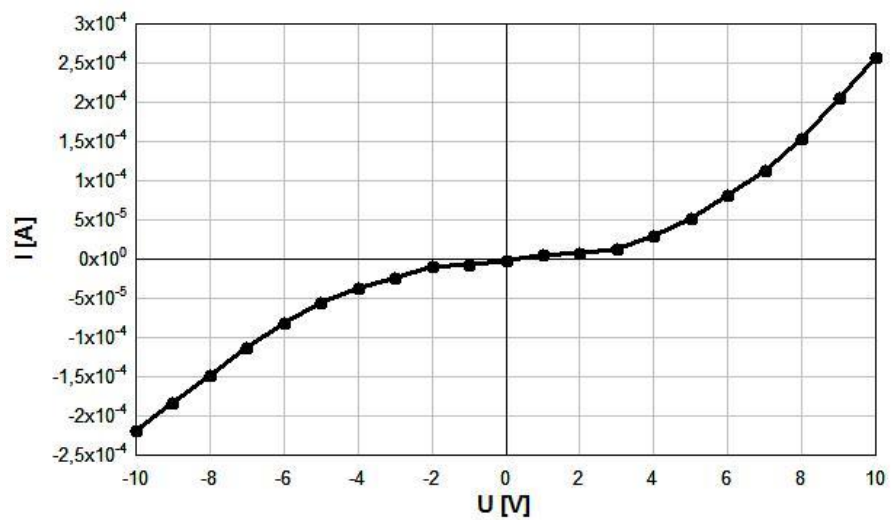
Obr. 3-12 V-A charakteristika PANI dopovaného 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



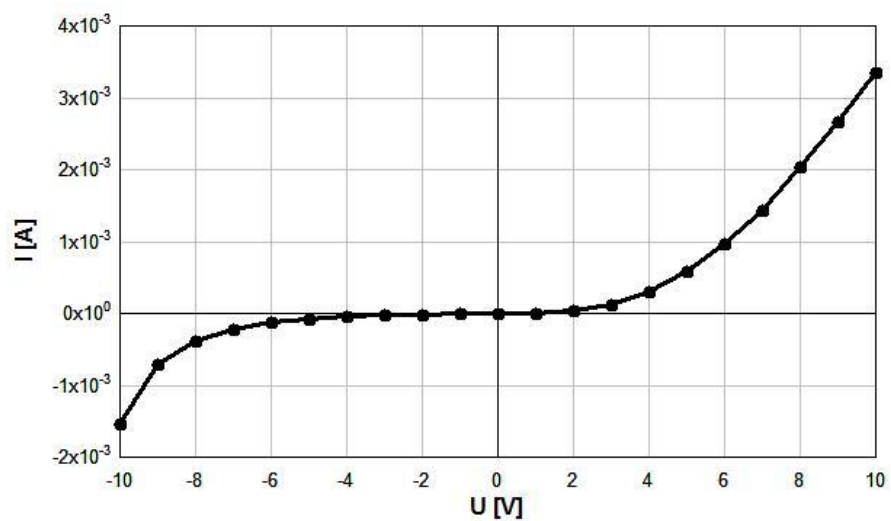
Obr. 3-13 V-A charakteristika PANI dopovaného 0,1M CH<sub>3</sub>COOH



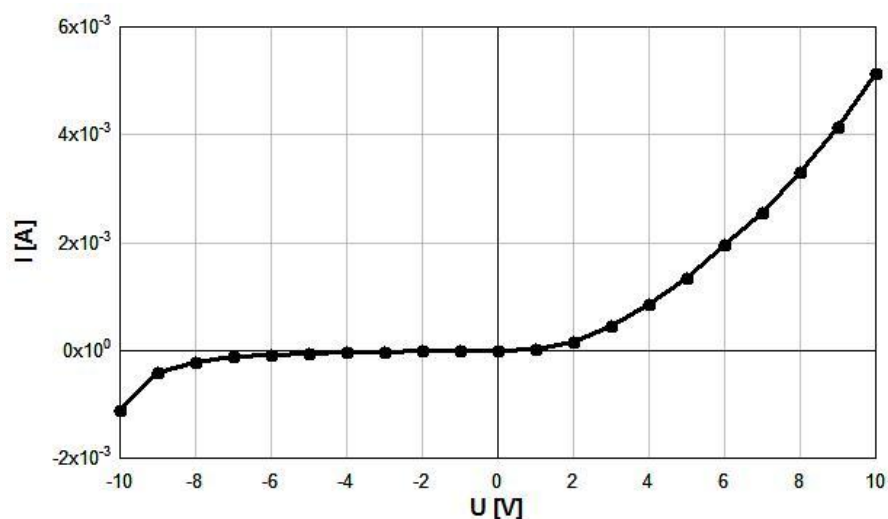
Obr. 3-14 V-A charakteristika PANI dopovaného 0,5M CH<sub>3</sub>COOH



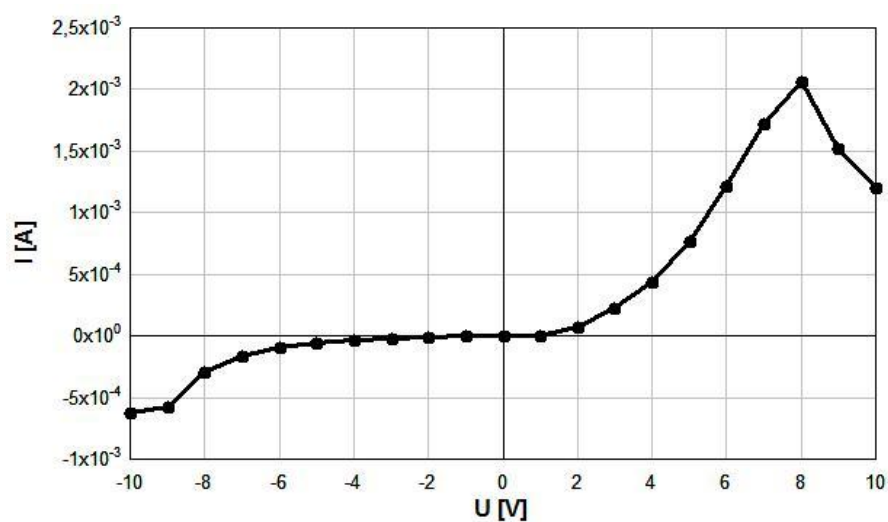
Obr. 3-15 V-A charakteristika PANI dopovaného 1M CH<sub>3</sub>COOH



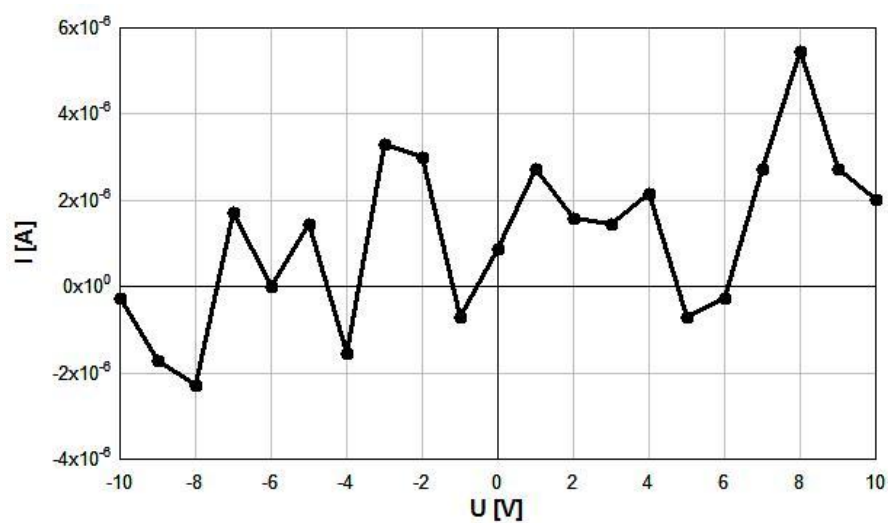
Obr. 3-16 V-A charakteristika PANI dopovaného 0,1M HNO<sub>3</sub>



Obr. 3-17 V-A charakteristika PANI dopovaného 0,5M HNO<sub>3</sub>



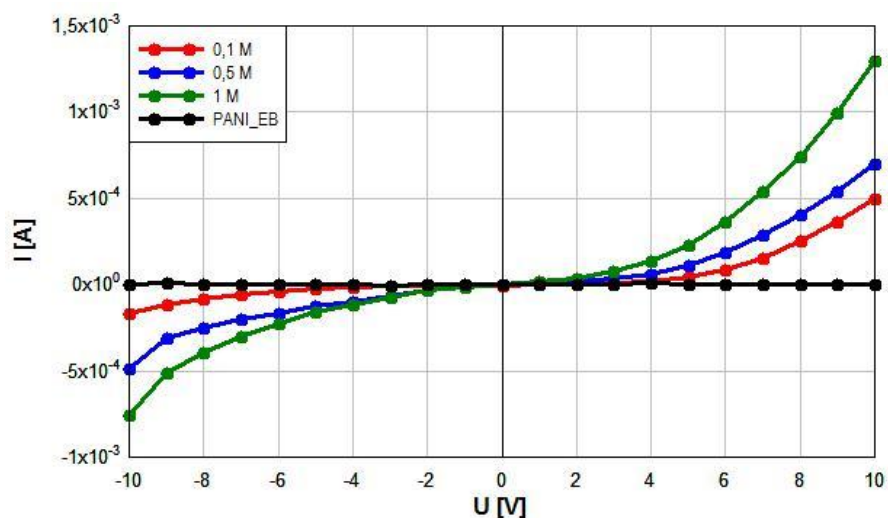
Obr. 3-18 V-A charakteristika PANI dopovaného 1M HNO<sub>3</sub>



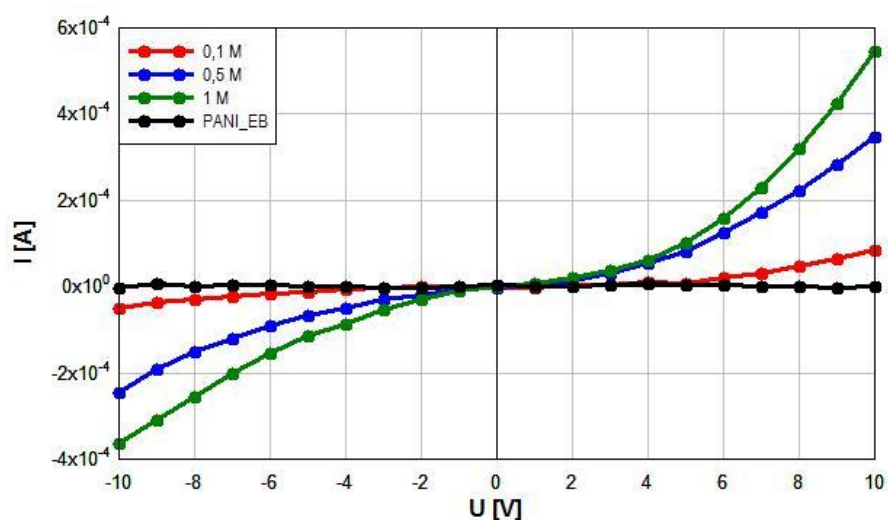
Obr. 3-19 V-A charakteristika nedopovaného PANI



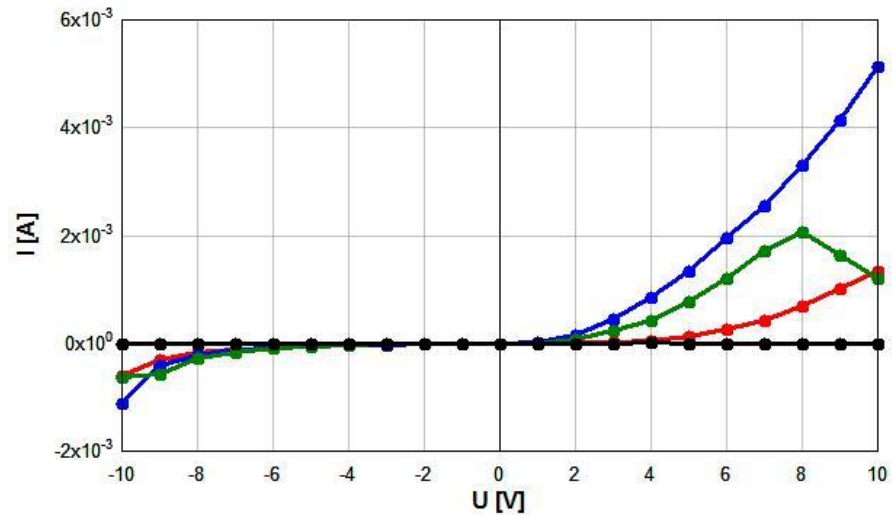
Na Obr. 3-20, 3-21 a 3-22 je graficky znázorněno, jak koncentrace dopantu ovlivňuje vodivost PANI. Pro lepší představu jsou zde porovnány V-A charakteristiky PANI dopovaného kyselinami o daných koncentracích s V-A charakteristikou nedopovaného PANI, aby bylo zřetelné, že se vodivost po dopování skutečně zvyšuje. Je patrné, že s rostoucí koncentrací dopantu roste i vodivost materiálu. Výjimkou je pouze PANI dopovaný kyselinou dusičnou, kde je vodivost materiálu dopovaného 0,5 M koncentrací tohoto dopantu vyšší než v případě 1 M koncentrace dopantu. Tyto rozdíly ve vodivosti PANI dopovaného různými koncentracemi dopantu však nejsou příliš markantní, většinou v rámci jednoho řádu.



Obr. 3-20 V-A charakteristiky PANI dopovaného kyselinou sírovou v závislosti na koncentraci

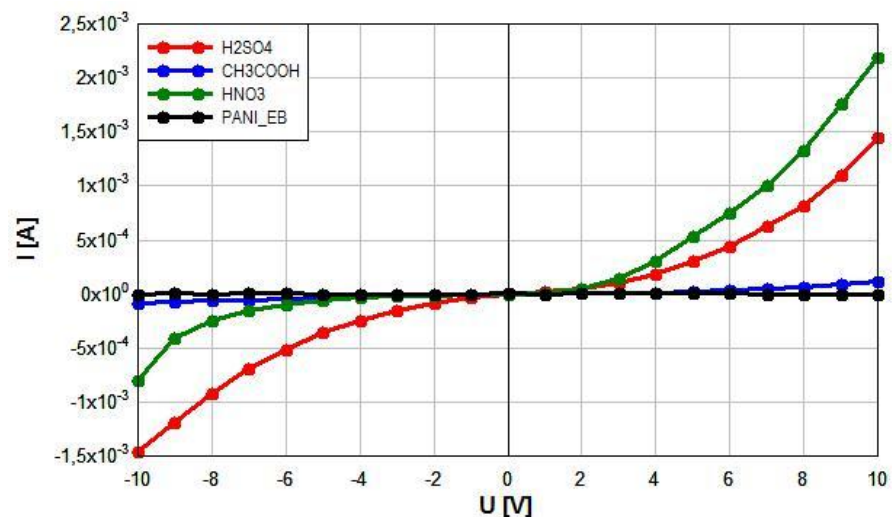


Obr. 3-21 V-A charakteristiky PANI dopovaného kyselinou octovou v závislosti na koncentraci

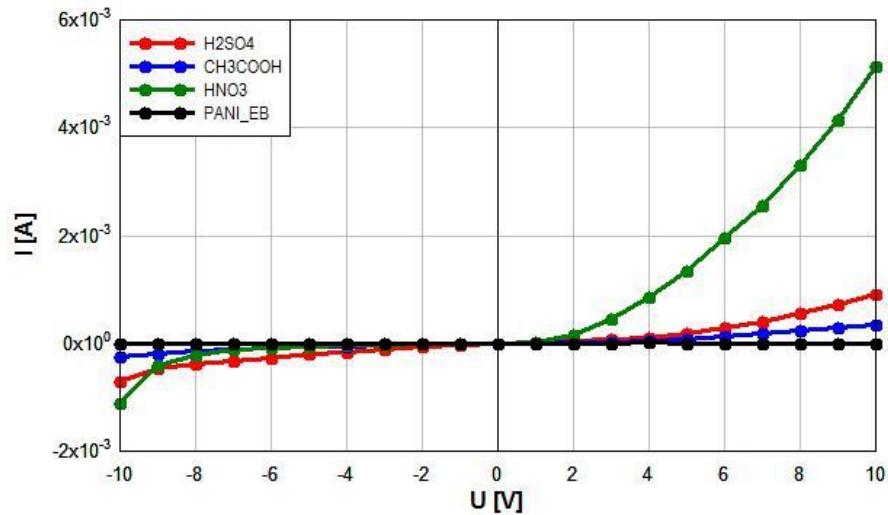


Obr. 3-22 V-A charakteristiky PANI dopovaného kyselinou dusičnou v závislosti na koncentraci

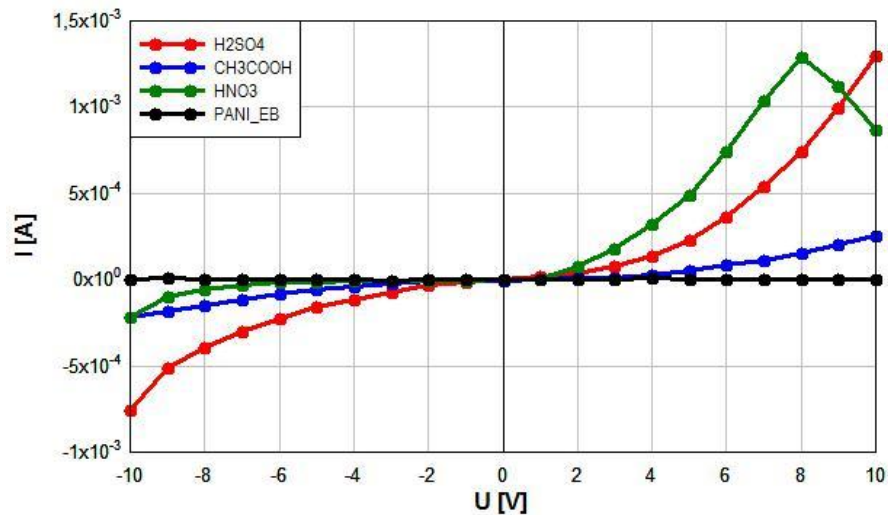
Na Obr. 3-23, 3-24 a 3-25 jsou porovnány V-A charakteristiky PANI z hlediska použitého druhu dopantu pro jednotlivé molární koncentrace. Je zde opět porovnání s nedopovaným PANI. I zde se potvrzuje, že nejvyšší vodivosti bylo dosaženo dopováním PANI kyselinou dusičnou, naopak nejméně zvyšuje vodivost PANI dopování kyselinou octovou. Ani zde však nejsou rozdíly ve vodivosti PANI dopovaného danými kyselinami příliš velké.



Obr. 3-23 Porovnání V-A charakteristik pro 0,1 M koncentrace dopantů



Obr. 3-24 Porovnání V-A charakteristik pro 0,5 M koncentrace dopantů



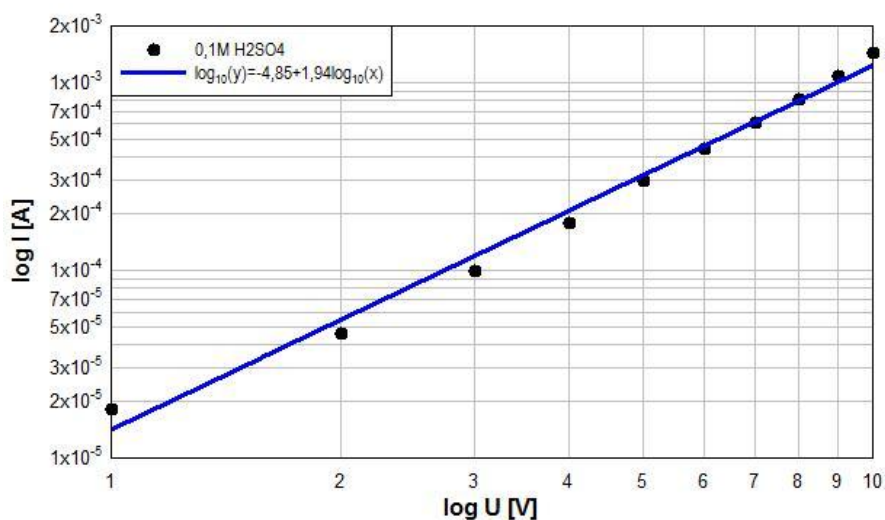
Obr. 3-25 Porovnání V-A charakteristik pro 1 M koncentrace dopantů

Jak již bylo zmíněno, V-A charakteristiky toho materiálu jsou nelineární. Z výsledné závislosti tedy lze spočítat koeficient nelinearity ze vztahu:

$$I = k * U^\alpha, \tag{8}$$

kde  $I$  je elektrický proud,  $U$  je elektrické napětí,  $k$  představuje rezistivitu materiálu a  $\alpha$  je koeficient nelinearity závislosti proudu na napětí. Pokud zobrazíme tyto nelineární V-A charakteristiky v logaritmickém měřítku, získáme přímku, jejíž směrnice určuje právě koeficient nelinearity. V našem případě jsme po zobrazení V-A charakteristik v logaritmickém měřítku nezískali přímku, ale mírně nelineární závislost. Tuto závislost jsme

pak proložili přímkou, z jejíž směrnice jsme teprve určili koeficient nelinearity. Tento koeficient nelinearity byl počítán vždy pouze pro 1. kvadrant V-A charakteristiky. Pro ukázkou je uvedeno určení koeficientu nelinearity pro PANI dopovaný 0,1 M kyselinou sírovou na Obr. 3-26. Po proložení průběhu přímkou je z její rovnice získán koeficient nelinearity o hodnotě 1,94. Koeficienty nelinearity V-A charakteristik pro PANI dopovaný různými druhy kyselin o daných koncentracích jsou uvedeny v Tab. 3-5.



Obr. 3-26 Určení koeficientu nelinearity V-A charakteristiky PANI dopovaného 0,1 M kyselinou sírovou

Tab. 3-5: Koeficienty nelinearity pro V-A charakteristiky PANI dopovaného různými kyselinami o daných koncentracích

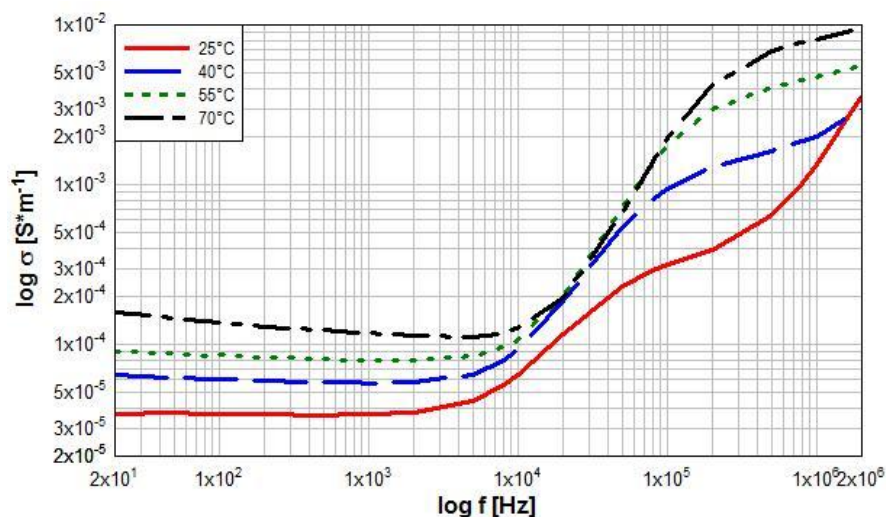
Typ dopantu	Koncentrace $C_A$ [mol * L <sup>-1</sup> ]	Koeficient nelinearity $\alpha$
Kyselina sírová	0,1	1,94
Kyselina sírová	0,5	1,81
Kyselina sírová	1	2
Kyselina octová	0,1	2,26
Kyselina octová	0,5	1,73
Kyselina octová	1	1,89
Kyselina dusičná	0,1	2,71
Kyselina dusičná	0,5	2,38
Kyselina dusičná	1	2,43

### 3.3.2 Frekvenční charakteristiky

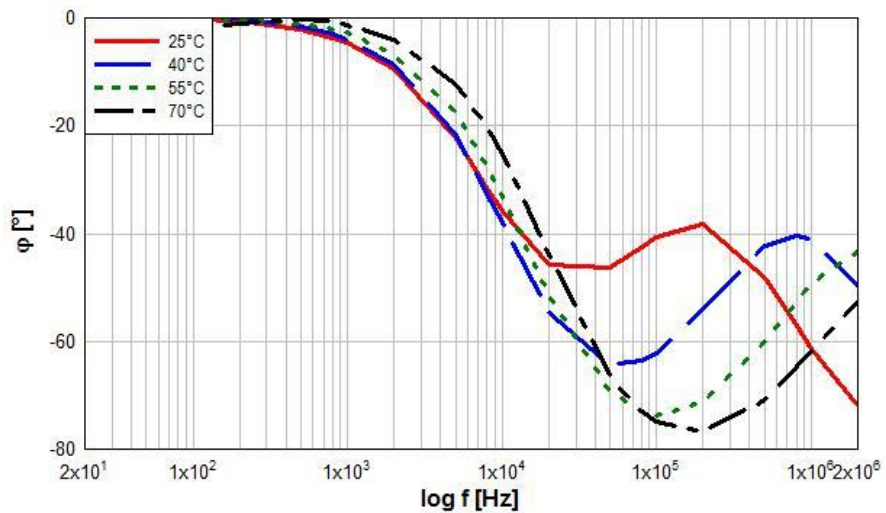
Při měření frekvenčních charakteristik byla měřena impedance a fáze vzorků ve frekvenčním pásmu od 20 Hz do 2 MHz. Protože je tato práce zaměřena na vliv dopování na elektrickou vodivost, jsou zde uvedeny frekvenční závislosti měrné elektrické vodivosti, která byla vypočítána z naměřené impedance pro jednotlivé vzorky.

V následujících grafech jsou zobrazeny frekvenční závislosti měrné elektrické vodivosti a fázové frekvenční charakteristiky měřené při teplotách 25, 40, 55 a 70 °C. Pro ukázkou je zde uveden vždy pouze jeden vzorek od každého materiálu. Z grafických závislostí vyplývá, že vodivost PANI dopovaného různými kyselinami roste se zvyšující se frekvencí.

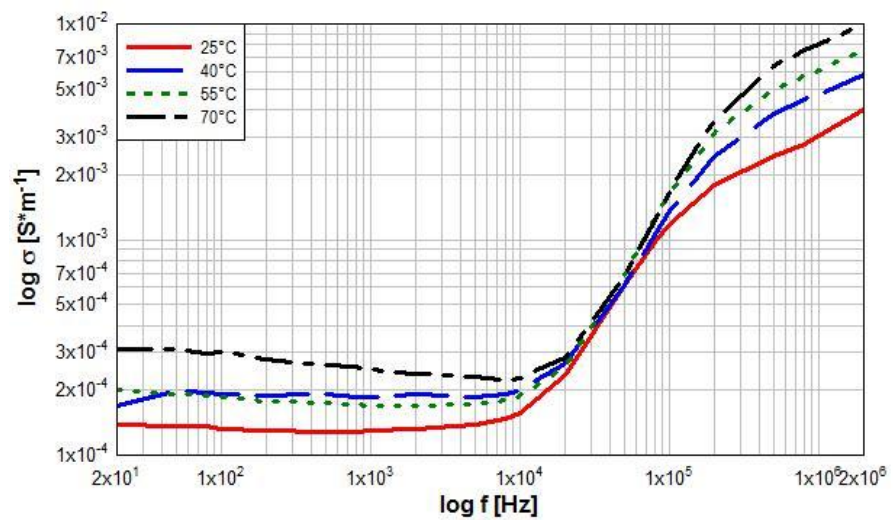
Na nízkých frekvencích, přibližně do 1 kHz, se fázová frekvenční charakteristika materiálu podobá charakteristice vodiče ( $\varphi = 0^\circ$ ). Při vyšších frekvencích se chování materiálu mění a fázová frekvenční charakteristika klesá, podobně jako tomu je u frekvenční fázové charakteristiky kondenzátoru. Za ekvivalentní obvod toho materiálu by se tedy mohl považovat rezistor s parazitní kapacitou. Někde se ovšem průběh frekvenční fázové charakteristiky liší od charakteristiky kondenzátoru. V těchto případech by ekvivalentní obvod musel být složitější, jak bude vysvětleno dále. Z frekvenčních charakteristik měrné elektrické vodivosti je patrná i teplotní závislost měřených vzorků. Měrná elektrická vodivost se totiž zvyšuje s rostoucí teplotou.



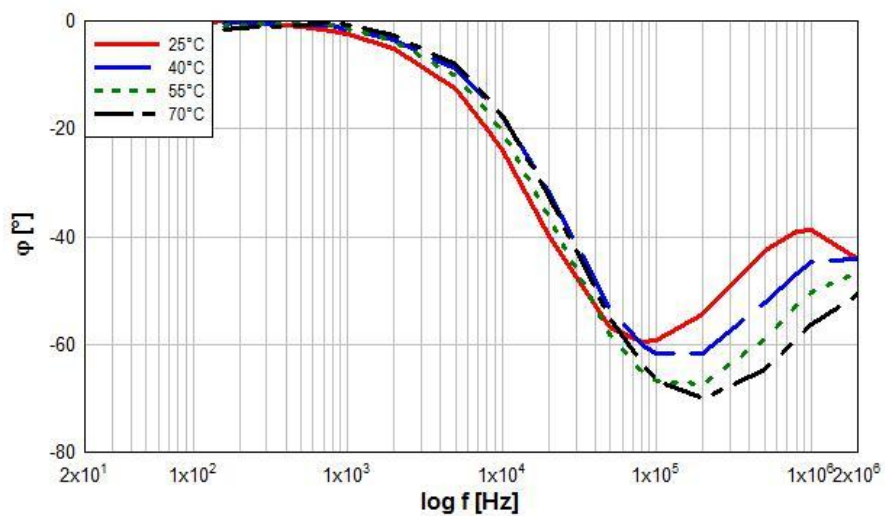
Obr. 3-27 Frekvenční charakteristika měrné elektrické vodivosti PANI dopovaného 0,1 M  $H_2SO_4$



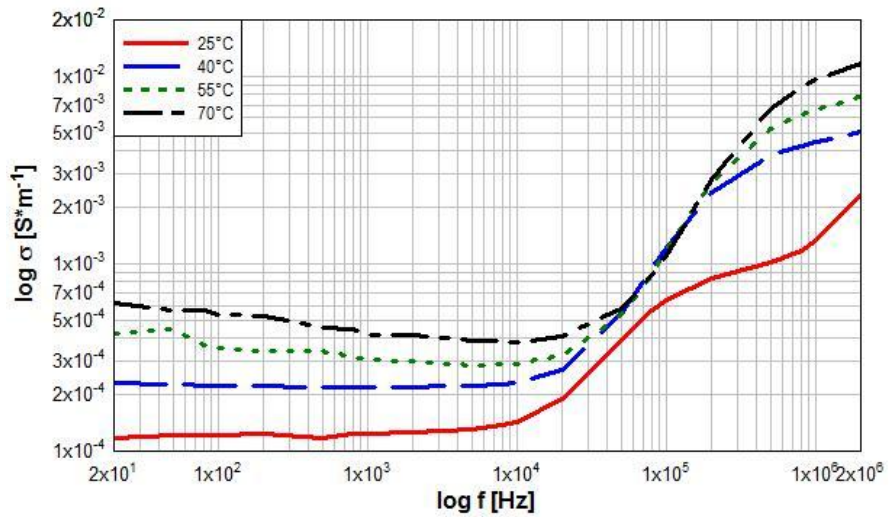
Obr. 3-28 Fázová frekvenční charakteristika PANI dopovaného 0,1 M  $H_2SO_4$



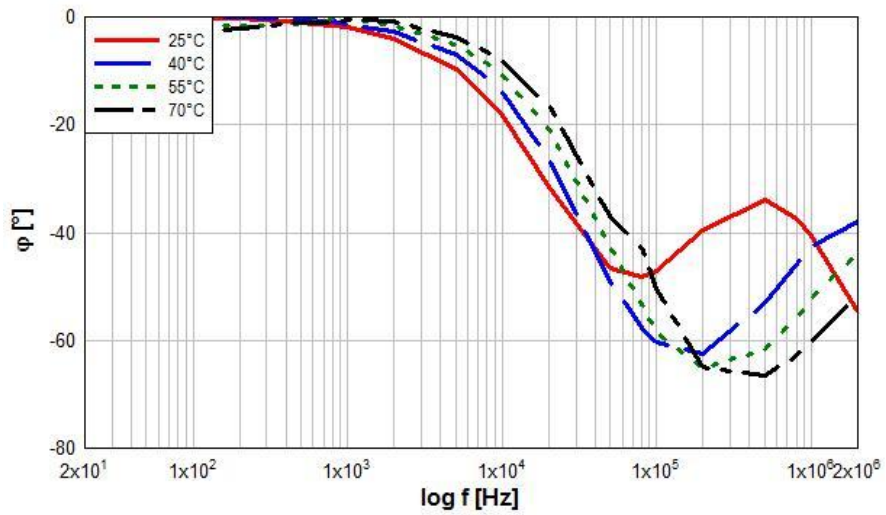
Obr. 3-29 Frekvenční charakteristika měrné elektrické vodivosti PANI dopovaného 0,5 M  $H_2SO_4$



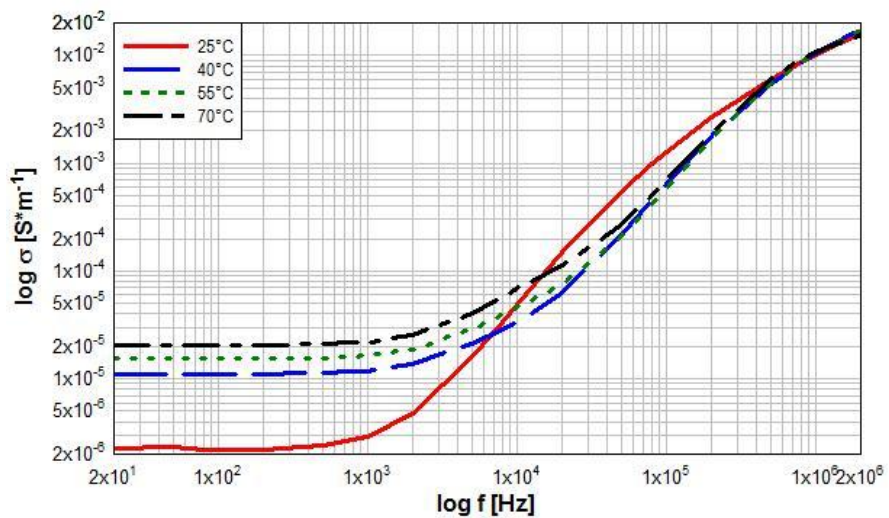
Obr. 3-30 Fázová frekvenční charakteristika PANI dopovaného 0,5 M  $H_2SO_4$



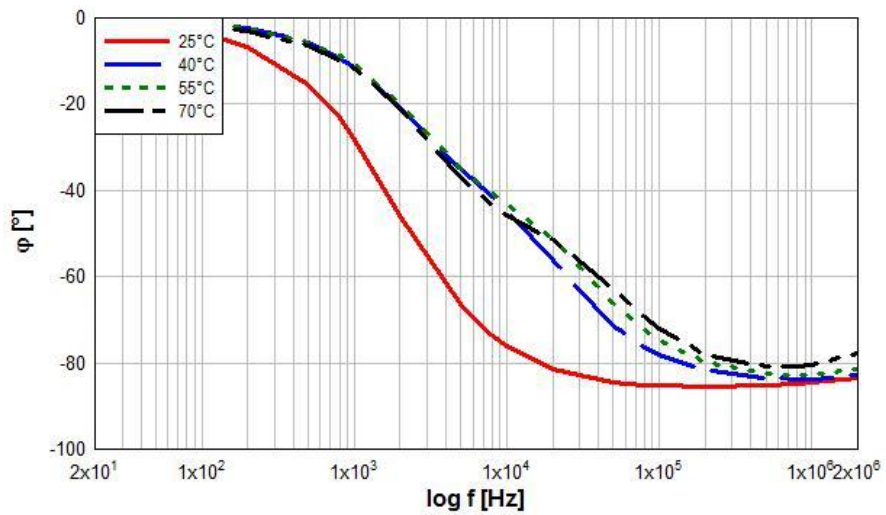
Obr. 3-31 Frekvenční charakteristika měrné elektrické vodivosti PANI dopovaného 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



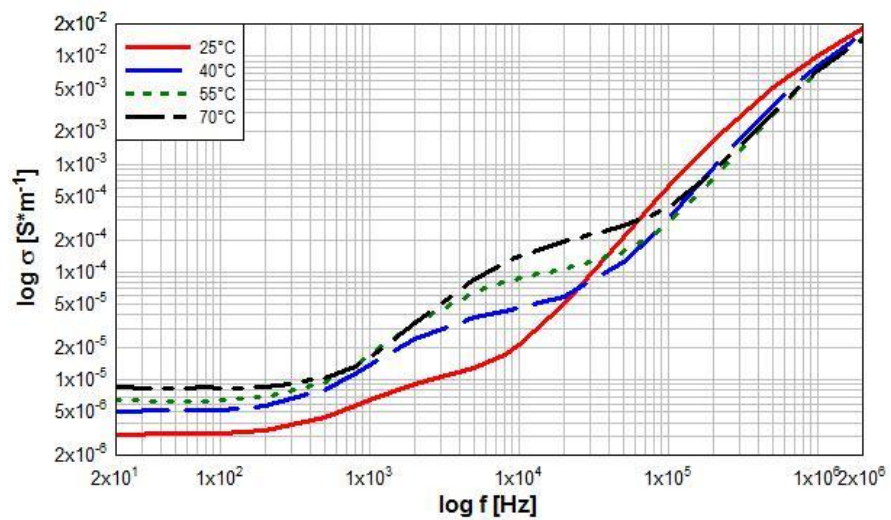
Obr. 3-32 Fázová frekvenční charakteristika PANI dopovaného 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



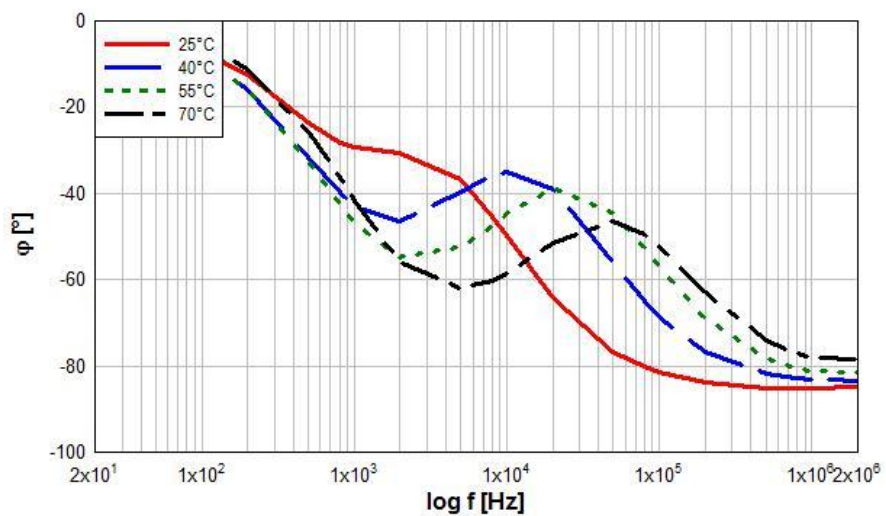
Obr. 3-33 Frekvenční charakteristika měrné elektrické vodivosti PANI dopovaného 0,1 M CH<sub>3</sub>COOH



Obr. 3-34 Fázová frekvenční charakteristika PANI dopovaného 0,1 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$

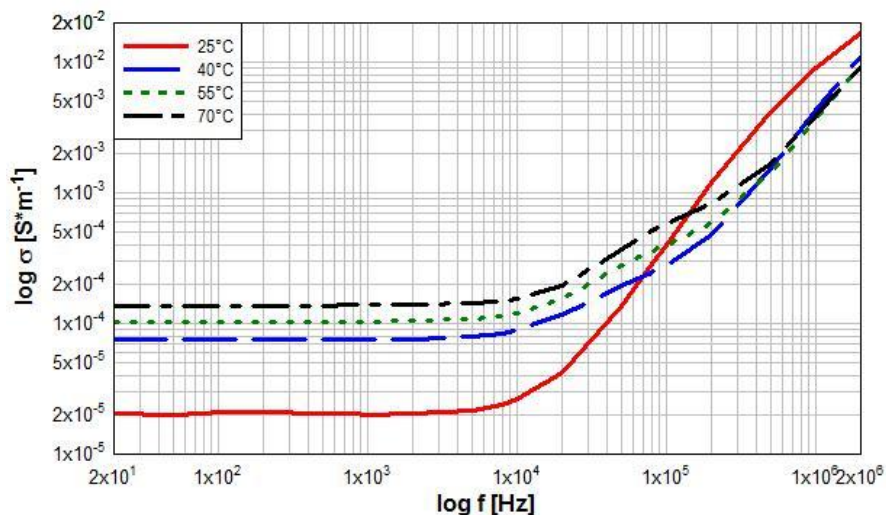


Obr. 3-35 Frekvenční charakteristika měrné elektrické vodivosti PANI dopovaného 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$

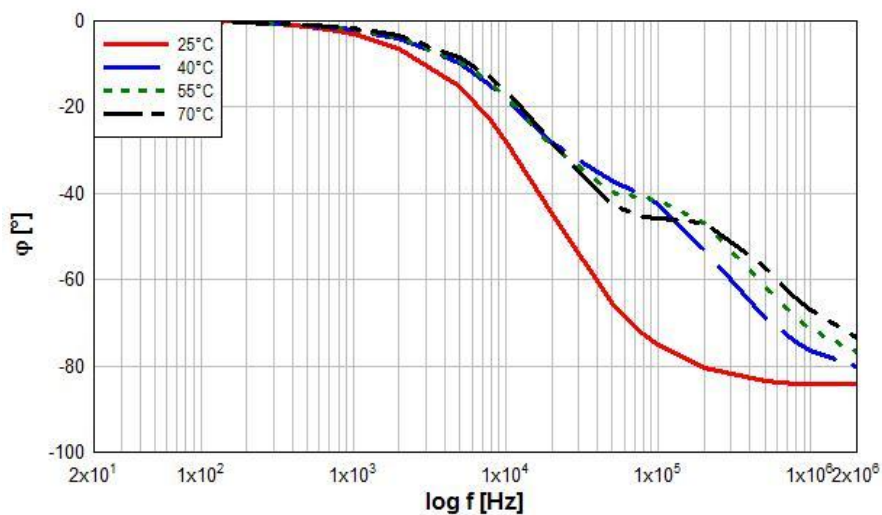


Obr. 3-36 Fázová frekvenční charakteristika PANI dopovaného 0,5 M  $\text{CH}_3\text{COOH}$

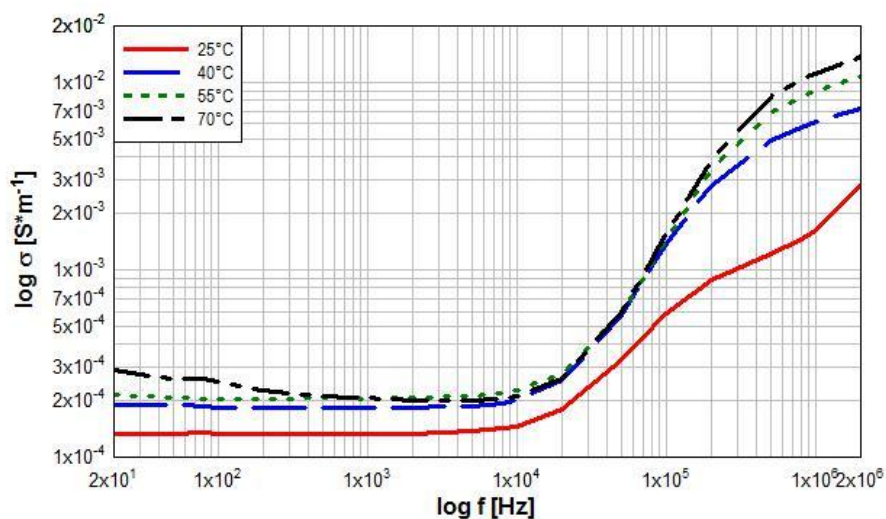




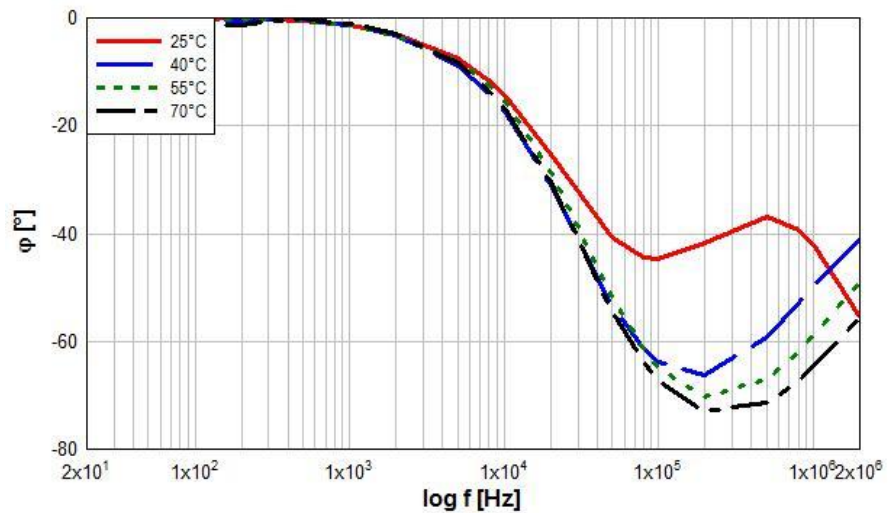
Obr. 3-37 Frekvenční charakteristika měrné elektrické vodivosti PANI dopovaného 1 M CH<sub>3</sub>COOH



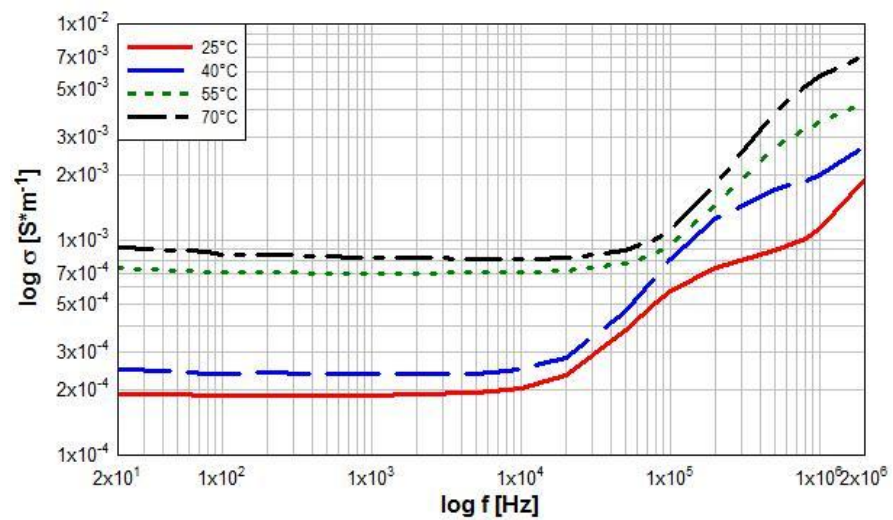
Obr. 3-38 Fázová frekvenční charakteristika PANI dopovaného 1 M CH<sub>3</sub>COOH



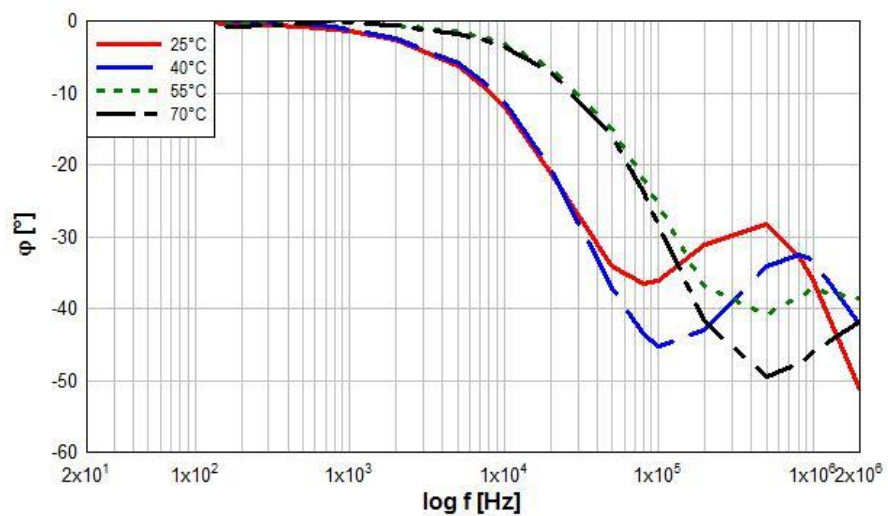
Obr. 3-39 Frekvenční charakteristika měrné elektrické vodivosti PANI dopovaného 0,1 M HNO<sub>3</sub>



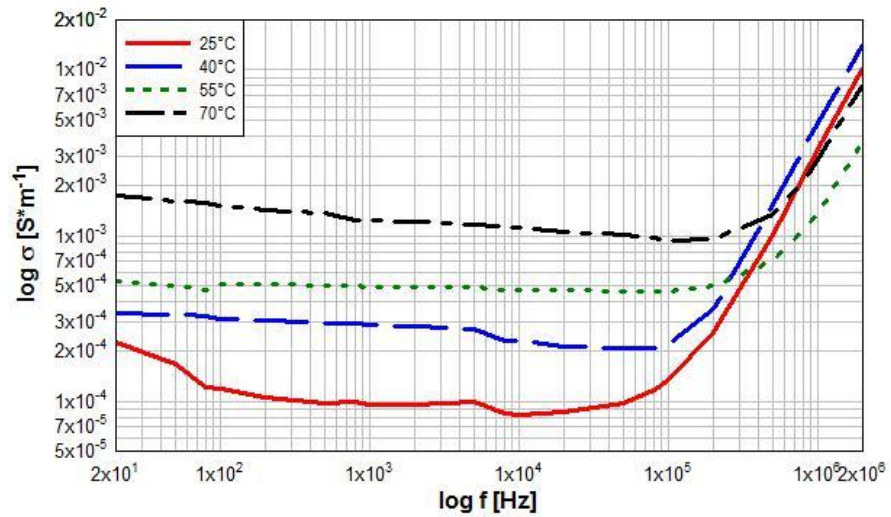
Obr. 3-40 Fázová frekvenční charakteristika PANI dopovaného 0,1 M HNO<sub>3</sub>



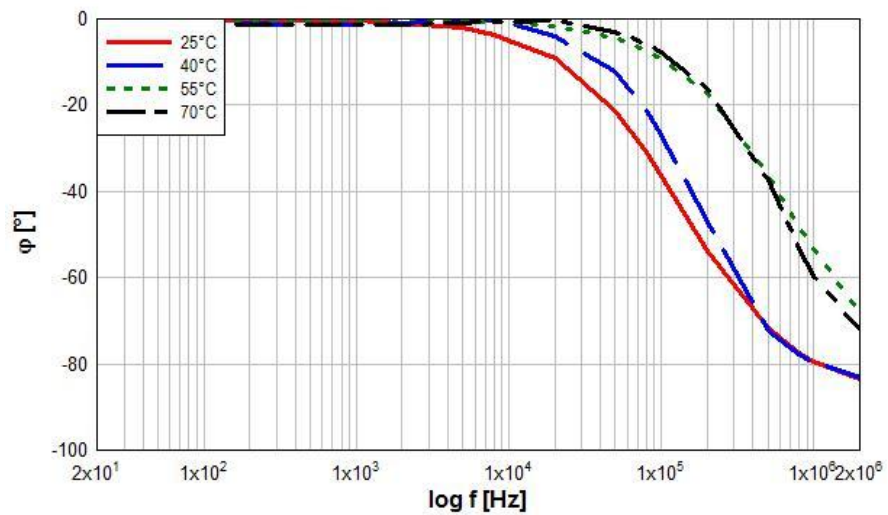
Obr. 3-41 Frekvenční charakteristika měrné elektrické vodivosti PANI dopovaného 0,5 M HNO<sub>3</sub>



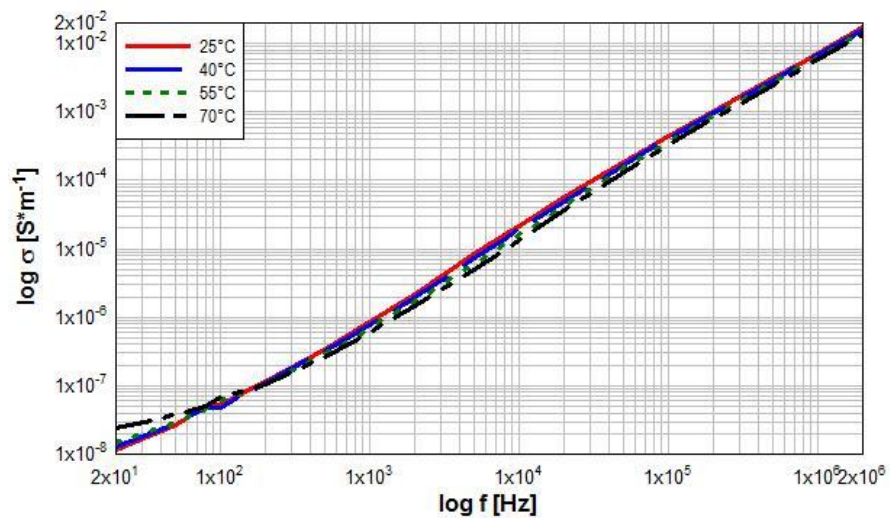
Obr. 3-42 Fázová frekvenční charakteristika PANI dopovaného 0,5 M HNO<sub>3</sub>



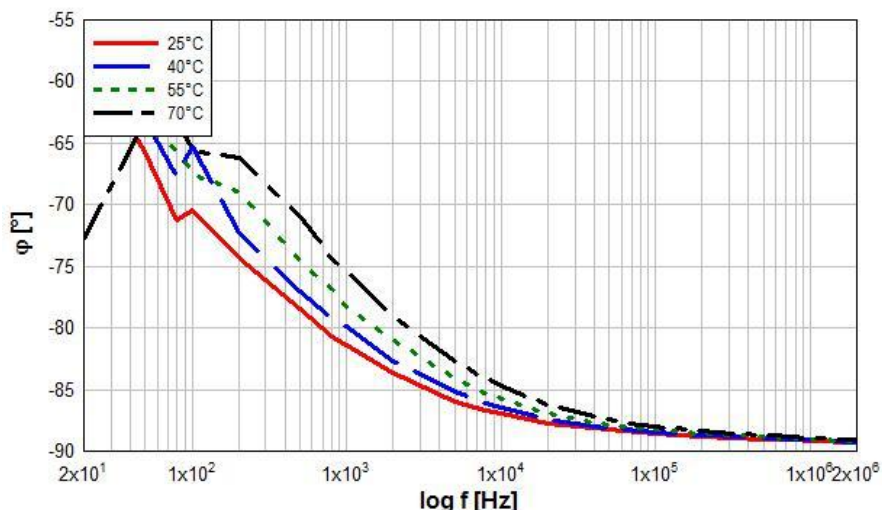
Obr. 3-43 Frekvenční charakteristika měrné elektrické vodivosti PANI dopovaného 1 M HNO<sub>3</sub>



Obr. 3-44 Fázová frekvenční charakteristika PANI dopovaného 1 M HNO<sub>3</sub>



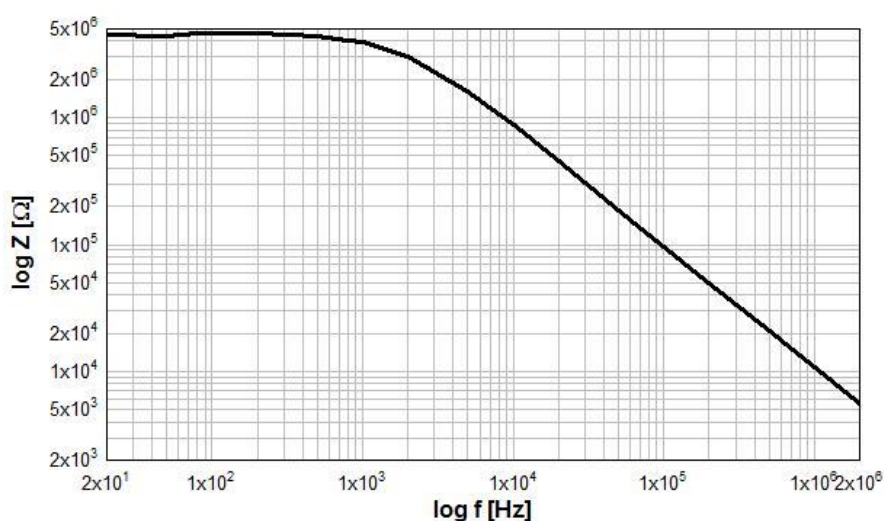
Obr. 3-45 Frekvenční charakteristika měrné elektrické vodivosti nedopovaného PANI



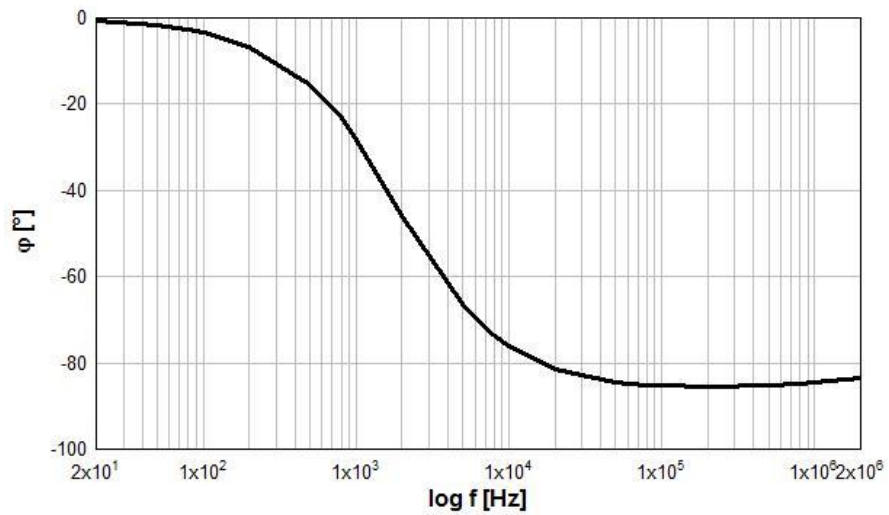
Obr. 3-46 Fázová frekvenční charakteristika nedopovaného PANI

### Vyhodnocení frekvenčních charakteristik

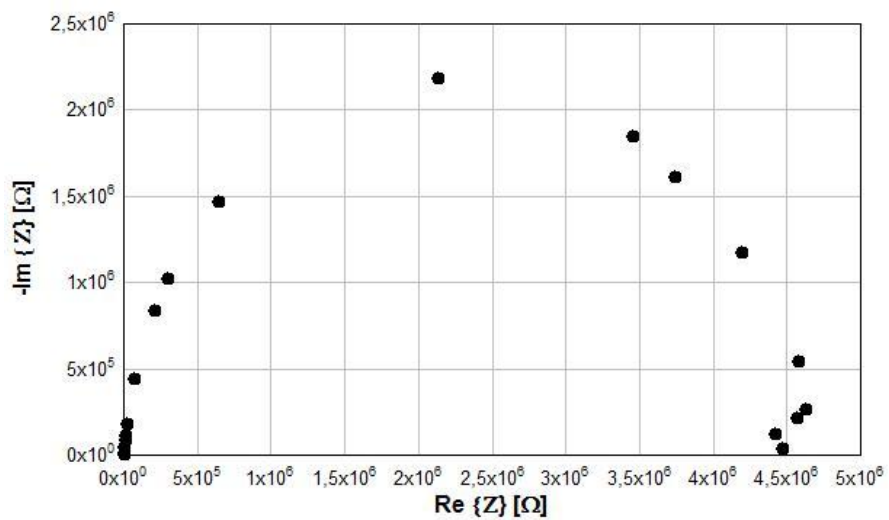
Pro pochopení principu elektrické vodivosti je nutné najít pro tyto materiály vhodný ekvivalentní obvod. Při hledání ekvivalentního obvodu byla provedena simulace v programu Zview, tak aby výsledný obvod dosahoval stejných průběhů amplitudy a fáze. V programu Zview je nejprve nadefinován ekvivalentní obvod a po spuštění simulace jsou vytvořeny Nyquistova charakteristika, amplitudová frekvenční charakteristika a fázová frekvenční charakteristika. Pro ukázkou jsou zde uvedeny tyto charakteristiky vypočítané z námi naměřených hodnot a porovnání s charakteristikami simulovanými pro ekvivalentní obvod v programu Zview.



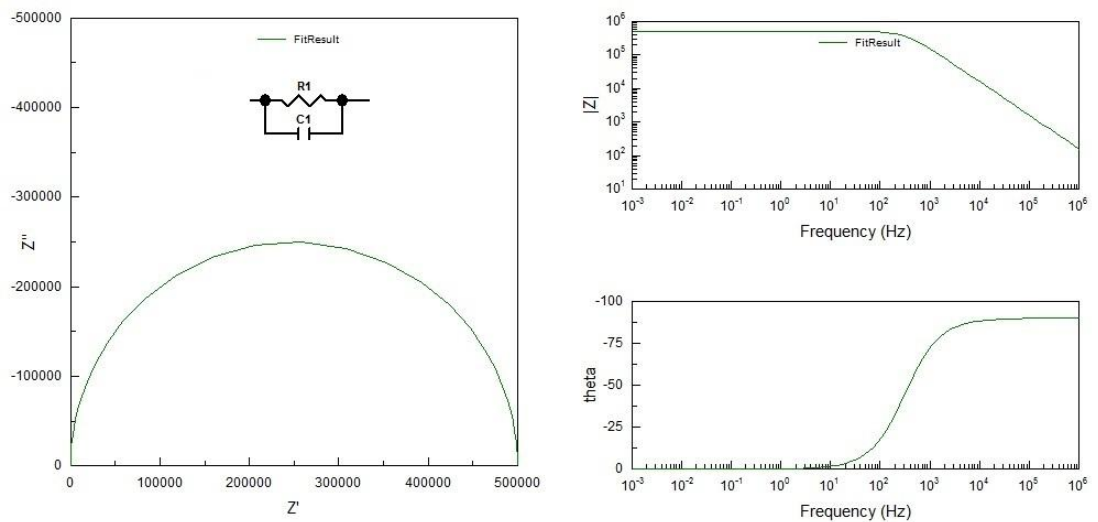
Obr. 3-47 Frekvenční závislost impedance PANI dopovaného 0,1 M CH<sub>3</sub>COOH



Obr. 3-48 Fázová frekvenční charakteristika PANI dopovaného 0,1 M CH<sub>3</sub>COOH



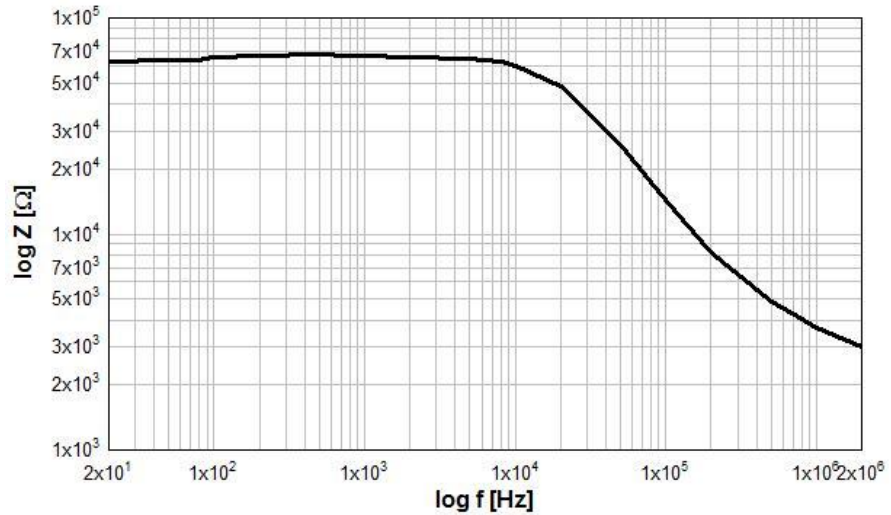
Obr. 3-49 Nyquistův diagram PANI dopovaného 0,1 M CH<sub>3</sub>COOH



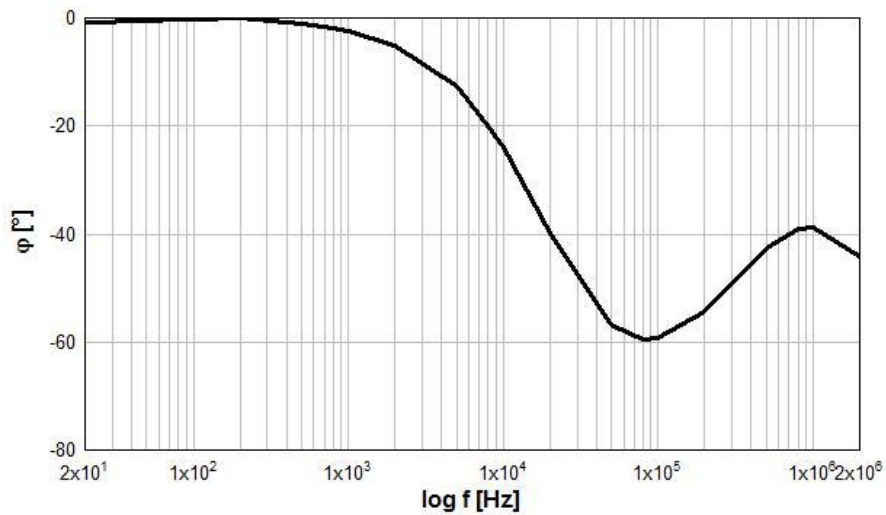
Obr. 3-50 Ekvivalentní charakteristiky PANI dopovaného 0,1 M CH<sub>3</sub>COOH z programu Zview

Jak je vidět z *Obr. 3-50*, ekvivalentní obvod pro tento vzorek materiálu by se dal sestavit paralelní kombinací rezistoru a kondenzátoru, přičemž hodnota rezistoru se pohybuje v řádech  $k\Omega$  a hodnota kapacitou v řádech  $pF$ .

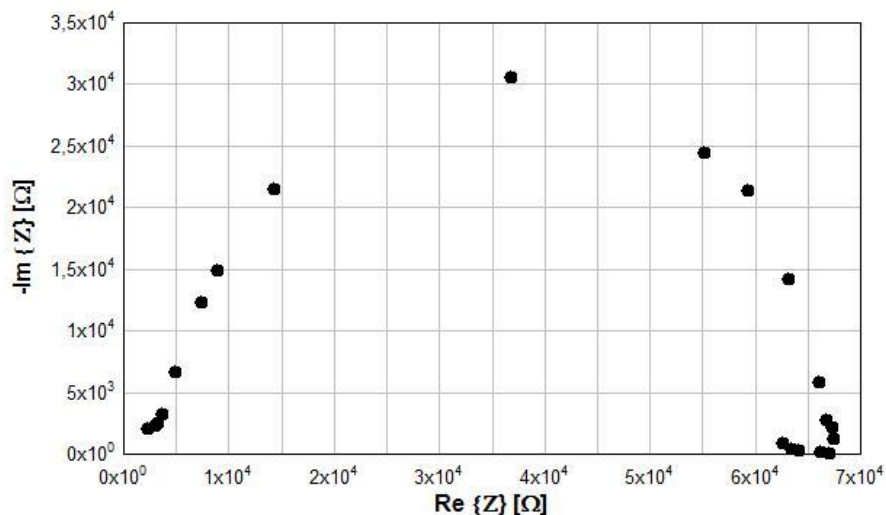
Ne vždy však lze tyto materiály nahradit tímto ekvivalentním obvodem. Jak bylo již uvedeno, některé vzorky měly jiný průběh fázové frekvenční charakteristiky. I pro tento případ je zde uvedeno porovnání charakteristik z námi naměřených hodnot a charakteristik simulovaných programem Zview.



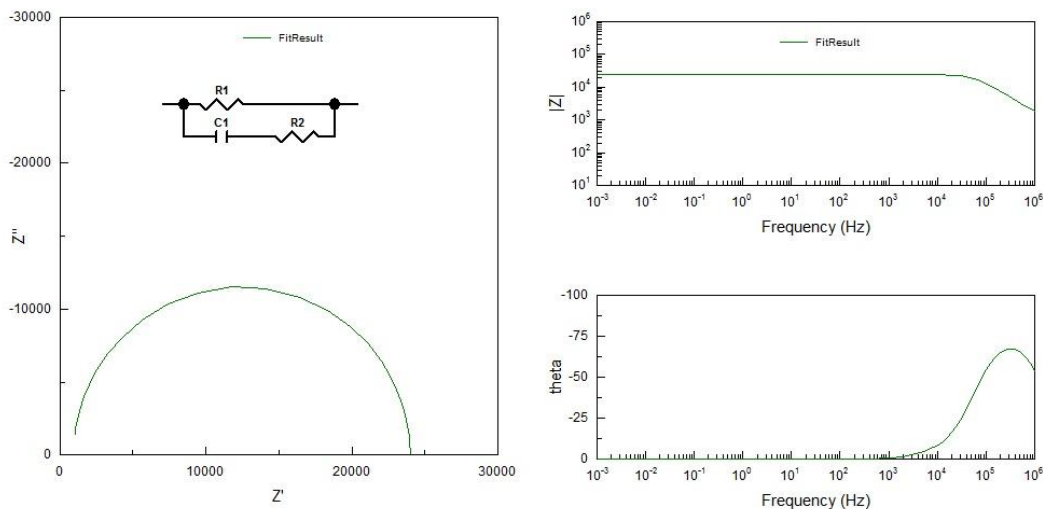
Obr. 3-51 Frekvenční závislost impedance PANI dopovaného 0,5 M  $H_2SO_4$



Obr. 3-52 Fázová frekvenční charakteristika PANI dopovaného 0,5 M  $H_2SO_4$



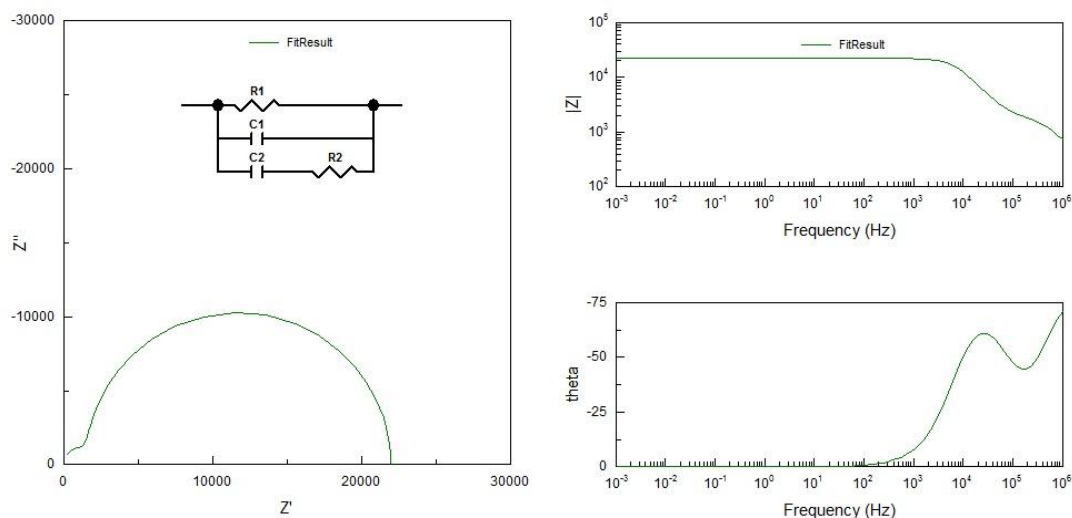
Obr. 3-53 Nyquistův diagram PANI dopovaného 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Obr. 3-54 Ekvivalentní charakteristiky PANI dopovaného 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z programu Zview

Jak je vidět z Obr. 3-54, ekvivalentní obvod pro tento vzorek materiálu by se dal sestavit sério-paralelní kombinací rezistorů a kondenzátoru, přičemž hodnota rezistoru R<sub>1</sub> se pohybuje v řádech kΩ, hodnota rezistoru R<sub>2</sub> v desítkách až stovkách Ω a hodnota kapacitoru v řádech pF.

Aby se ekvivalentní obvod více podobal měřenému materiálu, lze ještě použít složitější zapojení uvedené na Obr. 3-55. V tomto případě rezistor R<sub>1</sub> v řádech kΩ určuje skutečný ohmický charakter materiálu, kondenzátor C<sub>1</sub> v řádu pF určuje kapacitu mezi elektrodami a daným materiálem, kondenzátor C<sub>2</sub> kapacitu mezi jednotlivými zrny lisovaného prášku a rezistor R<sub>2</sub> o velikosti stovek Ω určuje rezistivitu mezi jednotlivými zrny.



Obr. 3-55 Zpřesněné ekvivalentní charakteristiky PANI dopovaného 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> z programu Zview

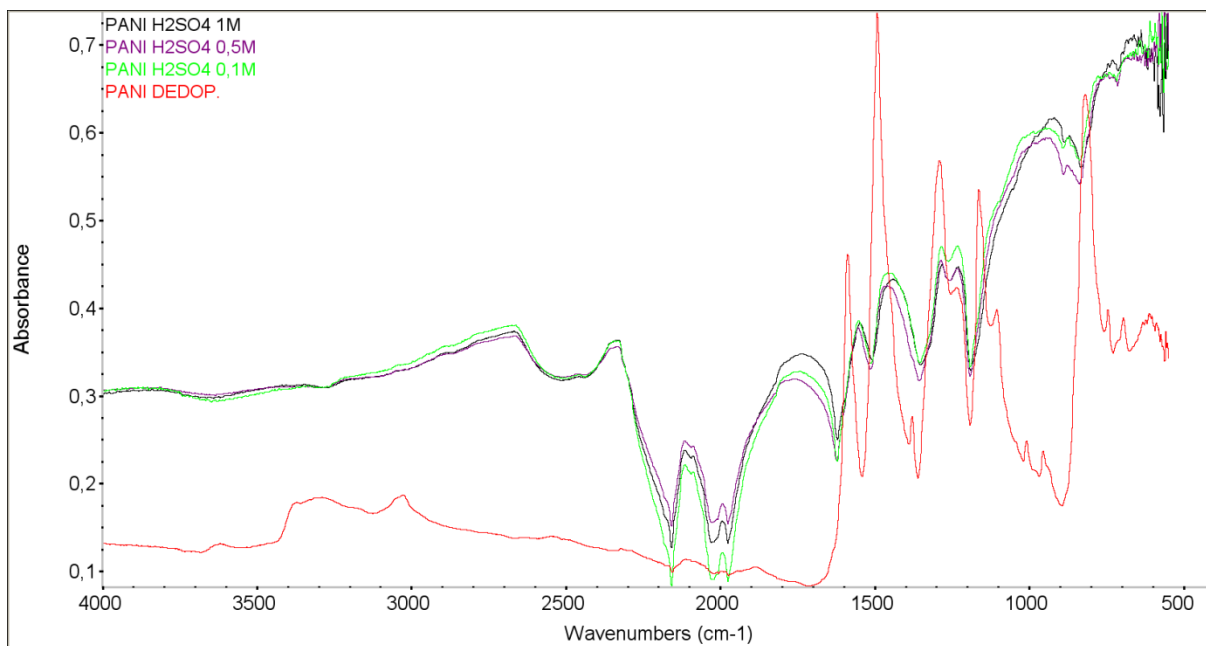
Uvedené ekvivalentní obvody lze chápat pouze jako velmi zjednodušené, ve skutečnosti jsou mnohem složitější.

Jak je vidět z předchozích obrázků, Nyquistovy diagramy vedou na jednu polokružnici, což znamená, že takovýto elektrický obvod je zjednodušeně reprezentován amorfním polovodičem, ve kterém je transport náboje uskutečňován mechanismem přeskokové vodivosti [39].

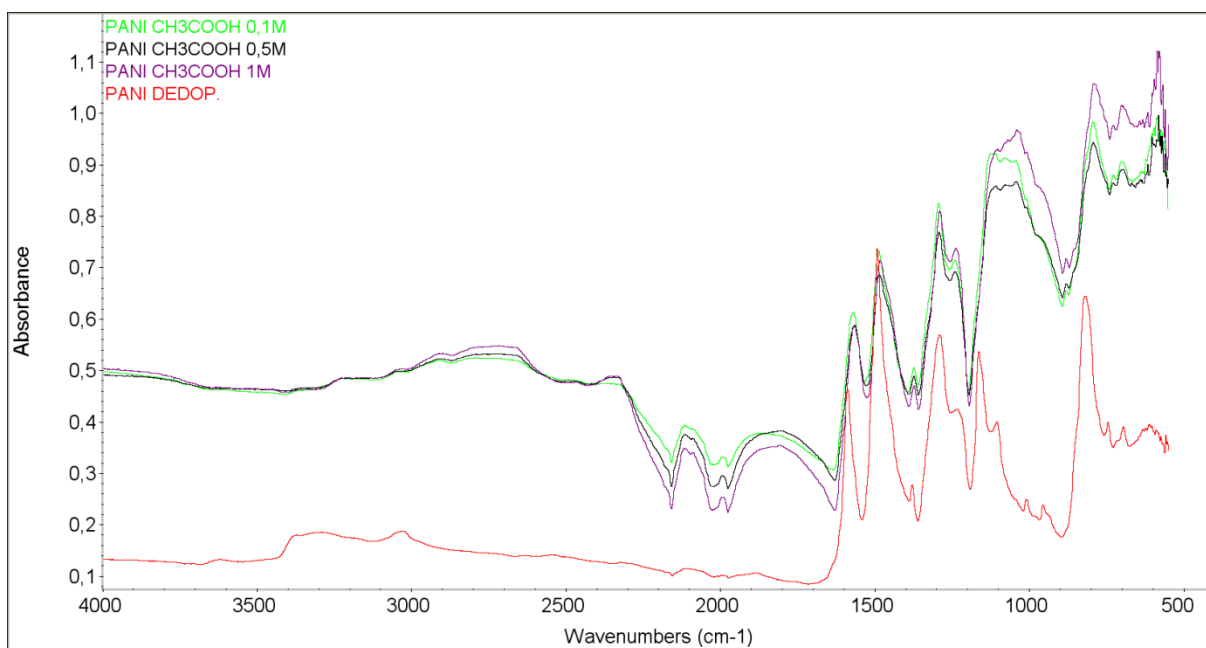


### 3.3.3 FT-IR spektroskopie

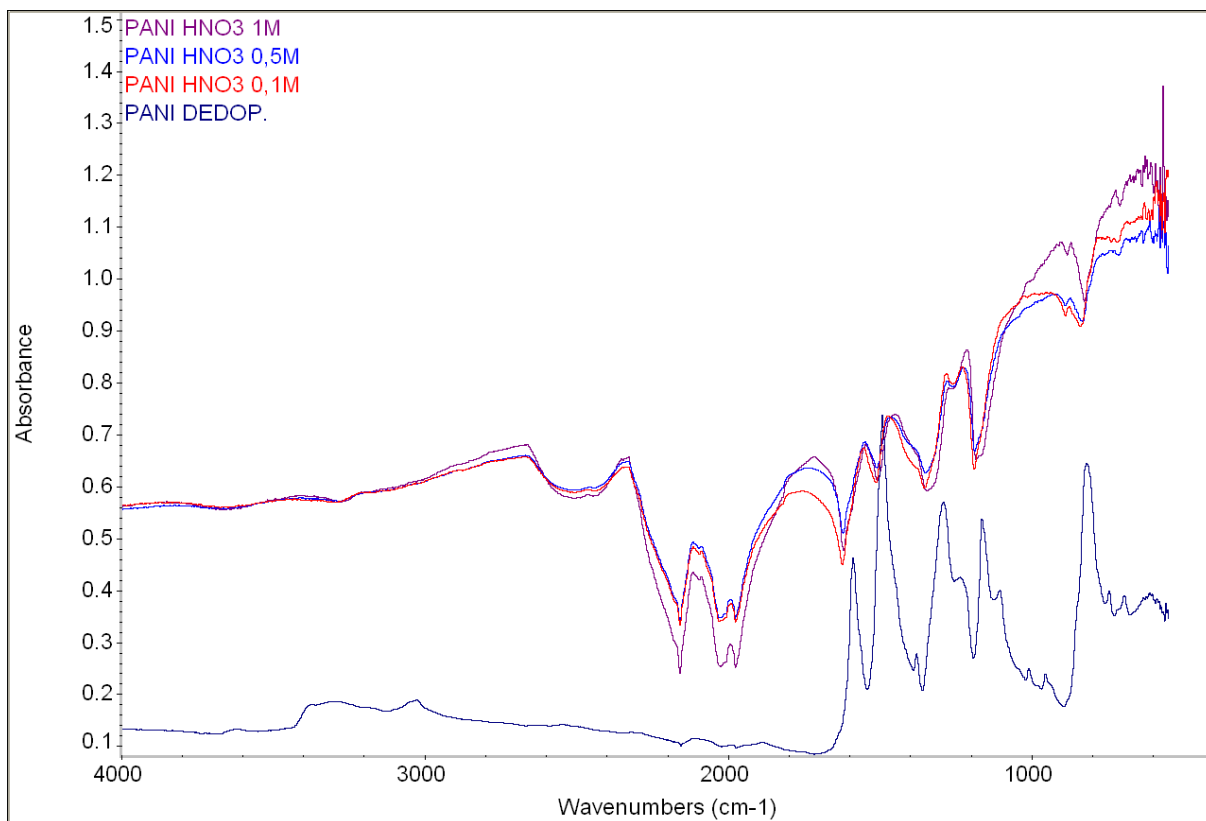
FT-IR spektroskopie byla zvolena pouze jako doplňková metoda při ověřování vlivu dopování na elektrickou vodivost polyanilinu. Na *Obr. 3-56, 3-57 a 3-58* jsou zobrazena FT-IR spektra PANI dopovaného různými kyselinami o daných koncentracích a porovnána s nedopovaným PANI. Vzájemné porovnání FT-IR spekter PANI dopovaného různými kyselinami o koncentraci 0,5 M je uvedeno na *Obr. 3-59*.



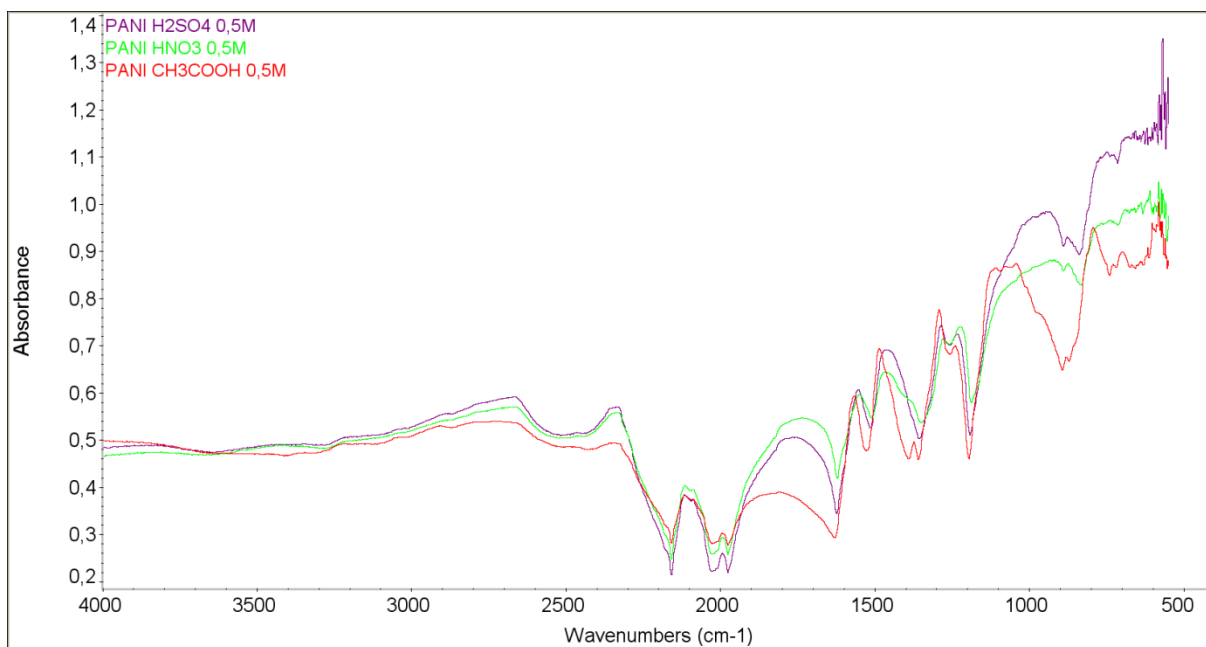
*Obr. 3-56 FT-IR spektrum PANI dopovaného H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>*



*Obr. 3-57 FT-IR spektrum PANI dopovaného CH<sub>3</sub>COOH*



Obr. 3-58 FT-IR spektrum PANI dopovaného HNO<sub>3</sub>



Obr. 3-59 Porovnání FT-IR spekter PANI dopovaného různými 0,5 M kyselinami

Z PANI připraveného ve vodě lze při FT-IR spektroskopii pozorovat některé absorpční pásy. Je to například pás na vlnočtu okolo  $1450\text{ cm}^{-1}$ , který odpovídá vzniku oligomerních řetězců v průběhu oxidace PANI ve vodě. Největší změny je dosaženo u poklesu pásu na vlnočtu  $1150\text{ cm}^{-1}$ , který je spojen s vibracemi proponovaných struktur  $-\text{NH}^+=$  [40].

V případě dopování PANI kyselinou sírovou jsou vidět změny v oblasti okolo vlnočtu  $1050\text{ cm}^{-1}$  a  $620\text{ cm}^{-1}$ , které odpovídají sulfonaci benzenového kruhu [41, 42]. Není však patrný rozdíl vzhledem k použité koncentraci této kyseliny, což potvrzují i výsledky měření vodivosti.

Na *Obr. 3-57* je vidět spektrum PANI dopovaného kyselinou dusičnou. Zde byla sledována hlavně oblast v okolí vlnočtu  $820\text{ cm}^{-1}$ , odpovídající přítomnosti skupin  $\text{NO}_3^-$  [43]. Ty jsou ve spektru patrné, avšak opět nejsou veliké rozdíly mezi koncentracemi kyseliny použité při protonaci.

V případě PANI dopovaného kyselinou octovou byla sledována oblast v okolí vlnočtu  $1650\text{ cm}^{-1}$ , charakteristická pro vibraci skupiny  $\text{C}=\text{O}$  vyskytující se v  $\text{COO}^-$  aniontu karboxylových kyselin [40]. Ani zde však není patrný vliv koncentrace na intenzitu sledovaných pásů.

Při vzájemném porovnání spekter PANI dopovaného danými kyselinami je ve všech spektrech vidět přítomnost sulfoskupin v oblasti okolo vlnočtu  $1050\text{ cm}^{-1}$  a  $620\text{ cm}^{-1}$  [41, 42]. To je zřejmě následkem navázání skupiny  $\text{SO}_4^{2-}$  z peroxydvojsíranu při oxidační polymeraci.

Touto metodou se při ověřování vlivu dopování na elektrickou vodivost PANI zkoumalo, zda mezi jednotlivými spektry od různých druhů dopantů nevzniknou nějaké odlišnosti. Žádné větší rozdíly však patrné nebyly. Tím se potvrzuje, že rozdíly ve vodivosti PANI dopovaného kyselinou sírovou, octovou a dusičnou o daných koncentracích nejsou příliš velké. Výrazné odlišnosti můžeme sledovat pouze u spekter dopovaného PANI v porovnání s nevodivou emeraldinovou bází. V těchto případech se projevuje i výrazný rozdíl v elektrické vodivosti.

## 4 Závěr

Tato práce se zabývá problematikou vodivých polymerů. V první kapitole jsou po krátkém úvodu do historie těchto polymerů představeni hlavní zástupci této poměrně mladé třídy materiálů. V závěru první kapitoly jsou uvedeny některé z mnoha možností aplikací vodivých polymerů v elektrotechnickém průmyslu. Druhá kapitola se zabývá popisem vodivostních mechanismů v těchto materiálech.

Hlavním cílem této práce bylo ověření vlivu dopování na elektrickou vodivost vodivých polymerů. Zkoumání vlivu dopování bylo realizováno na vzorcích polyanilinu. Ten byl vyroben oxidační polymerací anilin hydrochloridu s peroxydvojsíranem amonným. Pro dopování byly k dispozici kyselina sírová, octová a dusičná o koncentracích 0,1, 0,5 a 1 M. Po nadopování byly z toho materiálu vylisovány pelety, na kterých se provádělo měření.

Pro ověření vlivu dopování na elektrickou vodivost polyanilinu byly změřeny voltampérové charakteristiky a frekvenční závislost impedance a fáze. Voltampérové charakteristiky svědčí o nelineárním charakteru tohoto materiálu. Po nadopování polyanilinu danými druhy dopantu došlo ke zvýšení elektrické vodivosti o 2 – 3 řády oproti nevodivému polyanilinu. Také se zjistilo, že elektrická vodivost je v našem případě mírně závislá i na koncentraci použitého dopantu. S rostoucí koncentrací roste i vodivost materiálu. Z hlediska velikosti elektrické vodivosti se jako nejlepší druh dopantu projevila kyselina dusičná. Naopak nejmenší nárůst elektrické vodivosti byl zaznamenán při dopování polyanilinu kyselinou octovou.

Frekvenční závislost impedance a fáze byla měřena v pásmu od 20 Hz do 2 MHz při teplotách 25, 40, 55 a 70 °C. Z naměřených charakteristik je patrné, že se tento materiál na nízkých frekvencích chová jako vodič. Při vysokých frekvencích dochází k poklesu fáze a nárůstu elektrické vodivosti, což by se dalo velmi zjednodušeně nahradit ekvivalentními obvody reprezentovanými pomocí odporů a kondenzátorů v zapojení závislém na průběhu fázové charakteristiky. Při měření frekvenčních charakteristik se také projevila teplotní závislost materiálu, kdy se zvyšováním teploty docházelo ke zvyšování vodivosti.

Jako doplňková metoda pro zkoumání vlivu dopování na elektrickou vodivost byla použita FT-IR spektroskopie. Z výsledných spekter však nebyly patrné žádné výrazné rozdíly, co se týče použitého dopantu nebo koncentrace. Tím se potvrdilo, že rozdíly ve vodivosti PANI dopovaného zvolenými kyselinami o daných koncentracích nejsou příliš markantní. Pokud bychom chtěli pozorovat výraznější rozdíly vodivosti, museli bychom pravděpodobně použít mnohem rozdílnější koncentrace dopantů.

## Seznam použité literatury

- [1] Vodivý polymer. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-12-12]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/w/index.php?oldid=6695986>>.
- [2] PROKEŠ, J.; NEŠPŮREK, S.; STEJSKAL, J.: *Vodivé Polymery. Vesmír*. 2001, 1, s. 35-38. Dostupný také z WWW: <<http://www.vesmir.cz/clanek/vodive-polymery>>.
- [3] PROKEŠ, J.; STEJSKAL, J.; MASTKOVÁ, M. *POLYANILIN A POLYPYRROL - DVA PŘEDSTAVITELÉ VODIVÝCH POLYMERŮ. Chemické listy* 95. 2001, 1, s. 484 - 492.
- [4] SKOTHEIM, T. A. ; REYNOLDS, J. R. . *Handbook of Conducting polymers : Conjugated Polymers - Theory, Synthesis, Properties and Charakterization*. Third edition. London : CRC Press, 2007. 1024 s. ISBN 1-4200-4358-7
- [5] RUPPRECHT, L. *Conductive polymers and plastics*. Canada : Plastic Design Library, 1999. 285 s.
- [6] Prokopová, I.: *Makromolekulární chemie* [online]. Verze 1.0. Praha : VŠCHT Praha, 2007 [cit. 2011-12-12]. P. 001. Dostupné z www: <[http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-978-80-7080-662-3/pages-img/001.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-978-80-7080-662-3/pages-img/001.html)>. ISBN 978-80-7080-662-3
- [7] PFLEGER, J. *Polymerní nanostruktury v optoelektronice. Výuková přednáška pro učitele středních škol o využití polymerů v optoelektronice - fyzikální principy, příklady aplikací*. 2006, 1, s. 127-138. Dostupný také z WWW: <<http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/12.pdf>>
- [8] STEJSKAL, J. *Otevřená věda* [online]. 2009 [cit. 2011-12-12]. Polyanilin: vodivý polymer. Dostupné z WWW: <<http://archiv.otevrena-veda.cz/users/Image/default/C1Kurzy/NH2006pdf/16.pdf>>.
- [9] BERRY, G. C., et al. *Progress in Polymer Science*. Pittsburgh : Elsevier, 2009. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, s. 783-810. Dostupné z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670009000355>>
- [10] STREET, G.B., et al. *CHARACTERIZATION OF POLYPYRROLE*. San Jose, 1983, C3-600 - C3-606. Dostupné z WWW: <<http://hal.inria.fr/docs/00/22/26/31/PDF/ajp-jphyscol198344C3120.pdf>>

- [11] *Organic Electronic Chemicals, LLC* [online]. 2008 [cit. 2011-12-12]. Conducting polymers.  
Dostupné z WWW: <<http://www.oe-chemicals.com/dictionaryM-Z.html>>.
- [12] Polyacetylene. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-12-12]. Dostupné z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Polyacetylene>>.
- [13] Polythiophene. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-12-12]. Dostupné z WWW: <<http://en.wikipedia.org/wiki/Polythiophene>>
- [14] GOLDENBERG, L. M. *INVESTIGATION OF POLY(p-PHENYLENE) OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL OXIDATION OF BENZENE IN A BuPyCl- AlCl3 MELT. Synthetic Metals*. 1990, č. 36, s. 217-228.  
Dostupné z: <<http://hf-epr.sitesled.com>>
- [15] PLOCHARSI, Janusz; WYCISLIK, Henryk RSS. In *Mixed conductivity in poly(p-phenylene) doped with iron chloride* [online]. ScienceDirect® : Elsevier B.V., 3.6.2000 [cit. 2011-12-12]. Dostupné z WWW: <[linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273899002842](http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0167273899002842)>.
- [16] Poly(p-phenylene vinylen). In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-12-12]. Dostupné z WWW: <[http://en.wikipedia.org/wiki/Poly%28p-phenylene\\_vinylene%29](http://en.wikipedia.org/wiki/Poly%28p-phenylene_vinylene%29)>.
- [17] STENGER-SMITH, J. D., *Progress in Polymer Science*. Pittsburgh : Elsevier, 1998., INTRINSICALLY ELECTRICALLY CONDUCTING POLYMERS. SYNTHESIS, CHARACTERIZATION, AND THEIR APPLICATIONS s. 57-79. Dostupné z WWW: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670097000245>>
- [18] PRATT, C. APPLICATIONS OF CONDUCTING POLYMERS. [online]. [cit. 2012-03-16]. Dostupné z: <<http://homepage.ntlworld.com/colin.pratt/applcp.htm>>
- [19] WALLACE, G.G., G. M. SPINKS, L. A. P. KANE-MAGUIRE. *Conductive electroactive polymeras: Intelligent polymer systems*. Third edition. London: CRC Press, 2009. ISBN 1420067095.
- [20] GERARD, M., A. CHAUBEY a B. D. MALHOTRA. Application of conducting polymers to biosensors. *Biosensors & Bioelectronics* [online]. 2002, č. 17, s. 345-359 [cit. 2012-03-16]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956566301003128>>

- [21] GUIMARD, N. K., N. GOMEZ a Ch. E. SMIDT. Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in polymer science* [online]. 2007, č. 32, s. 876-921 [cit. 2012-03-16]. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670007000676>>
- [22] FRIEND, R. H. Conjugated polymers. New materials for optoelectronic devices. *Pure and Applied Chemistry* [online]. 2001, No. 3, s. 425-430 [cit. 2012-03-17]. Dostupné z: <<http://iupac.org/publications/pac/73/3/0425/>>
- [23] OUELLETTE, J. Semiconducting Polymers on Display. *The Industrial Physicist* [online]. 2001, s. 22-24 [cit. 2012-03-17]. Dostupné z: <<http://www.aip.org/tip/INPHFA/vol-7/iss-3/p22.pdf>>
- [24] HONESTY, N. R. Conductive Polymer Field-Effect Transistors (CPFETs). *Literature Seminar* [online]. 2008 [cit. 2012-03-18]. Dostupné z: <[http://www.chemistry.illinois.edu/research/materials/seminar\\_abstracts/2008-2009/Honesty.Abstract.pdf](http://www.chemistry.illinois.edu/research/materials/seminar_abstracts/2008-2009/Honesty.Abstract.pdf)>
- [25] FIX, W., A. ULLMANN, R. BLACHE a K. SCHMIDT. Structural and Electronic Properties of OFETs. *Organic Electronics* [online]. 2009 [cit. 2012-03-24]. Dostupné z: <[http://www.wiley-vch.de/books/sample/352740810X\\_c01.pdf](http://www.wiley-vch.de/books/sample/352740810X_c01.pdf)>
- [26] *Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Atomový orbital* [online]. c2011 [cit. 2012-04-01]. Dostupný z WWW: <[http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Atomov%C3%BD\\_orbital&oldid=7198551](http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Atomov%C3%BD_orbital&oldid=7198551)>
- [27] *Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Chemická vazba* [online]. c2012 [cit. 2012-04-01]. Dostupný z WWW: <[http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Chemick%C3%A1\\_vazba&oldid=8450998](http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Chemick%C3%A1_vazba&oldid=8450998)>
- [28] *Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Schrödingerova rovnice* [online]. c2012 [cit. 2012-04-01]. Dostupný z WWW: <[http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Schr%C3%B6dingerova\\_rovnice&oldid=8274523](http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Schr%C3%B6dingerova_rovnice&oldid=8274523)>
- [29] *Wikipedie: Otevřená encyklopedie: Molekulový orbital* [online]. c2012 [cit. 2012-04-01]. Dostupný z WWW: <[http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Molekulov%C3%BD\\_orbital&oldid=8021555](http://cs.wikipedia.org/w/index.php?title=Molekulov%C3%BD_orbital&oldid=8021555)>

- [30] SUZOVÁ, B. *Didaktika mechanismů chemických reakcí*. Brno, 2000. Dostupné z: <<http://cheminfo.chemi.muni.cz/ianua/Barbora/index.html>> Diplomová práce. Masarykova Universita. Vedoucí práce doc. RNDr. Pavel Kubáček, CSc.
- [31] KOSTURA, Bruno. Chemie I: Obecná chemie. In: *Studijní opory s převažujícími distančními prvky pro předměty teoretického základu studia* [online]. 2008 [cit. 2012-04-01]. Dostupné z: <[http://www.studopory.vsb.cz/studijnimaterialy/ChemieI/ChemieI\\_Obecna\\_Chemie.ppp](http://www.studopory.vsb.cz/studijnimaterialy/ChemieI/ChemieI_Obecna_Chemie.ppp)>
- [32] Wikipedia contributors. Conjugated system [Internet]. Wikipedia, The Free Encyclopedia; 2012 Apr 13, [cit. 2012-04-01]. Dostupné z: <[http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Conjugated\\_system&oldid=487183610](http://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Conjugated_system&oldid=487183610)>
- [33] ŠVORČÍK, V. Polymery. In: *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze* [online]. [cit. 2012-04-01]. Dostupné z: <<http://www.vscht.cz/ipl/osobni/svorcik/Polymery.pdf>>
- [34] PRATT, C. Conducting polymers. [online]. 1996 [cit. 2012-04-01]. Dostupné z: <<http://www.ims.vanderbilt.edu/mse150/wittig10/cpoly.pdf>>
- [35] STEJSKAL, J. Reprotonation of polyaniline: A route to various conducting polymer materials. *Reactive & Functional Polymers*. 2008, č. 68. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514808000965>>
- [36] *Agilent 16451B DIELECTRIC MATERIAL TEST FIXTURE Operation Manual*. 2008. vyd. 149 s. Dostupné z: <<http://www.home.agilent.com/agilent/home.jspx?&cc=CZ&lc=eng>>
- [37] *Keithley Series 2600A System SourceMeter: User's manual*. 2008. Dostupné z: <<http://www.keithley.com/>>
- [38] *Agilent E4980A Precision LCR Meter: Data Sheet*. 2011. Dostupné z: <<http://www.home.agilent.com/agilent/product.jspx?cc=CZ&lc=eng&ckey=715495&nid=-34124.536908436.00&id=715495>>
- [39] RAVIKIRAN, Y.T. et al: Synthesis, characterization and low frequency AC conduction of polyaniline/niobium pentoxide composites. *Synthetic Metals*. 2006, č. 156. Dostupné z: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677906001846>>
- [40] GREGOROVÁ, Š. *Vývoj struktury polyanilinových filmů při teplotě 80 °C studovaný infračervenou spektroskopií*. Ústav makromolekulární chemie AV ČR, 2006.



- [41] ŠEDĚNKOVÁ, I., M. TRCHOVÁ, J. STEJSKAL a J. BOK. Polymerization of Aniline in the Solutions of Strong and Weak Acids: The Evolution of Infrared Spectra and Their Interpretation Using Factor Analysis. *APPLIED SPECTROSCOPY*. 2007
- [42] RAO, P. S., J. ANAND, S. PALANIAPPAN a D. N. SATHYANARAYANA. Effect of sulphuric acid on the properties of polyaniline- HCl salt and its base. *European Polymer Journal*. 2000, č. 36, s. 915-921.
- [43] OZKAZANC, E. Synthesis, characterization and dielectric behavior of (ES)-form polyaniline/cerium(III)-nitrate-hexahydrate composites. *Materials Chemistry and Physics*. 2012, č. 133, s. 356-362.