

Vliv elektrického pole na vodivost nedopovaného polyanilinu

R. Vik

Katedra technologií a měření, Fakulta elektrotechnická, ZČU v Plzni,
Univerzitní 26, Plzeň
E-mail : rvik@ket.zcu.cz

Anotace:

Článek se zabývá sledováním chování emeraldinové formy polyanilinu v elektrickém poli. Na vzorky připravené deponováním roztoku polyanilinu na keramické substráty se zlatými interdigitálními elektrodami bylo připojeno napětí, odpovídající elektrickému poli o intenzitě $0,17 - 15 \text{ kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ a byla sledována změna proudu procházejícího vzorkem při různých teplotách. Ze získaných voltampérových charakteristik byla zjištěna nelinearita závislosti I/U , která může mít využití v systémech polovodivých ochran kabelů nebo točivých el. strojů.

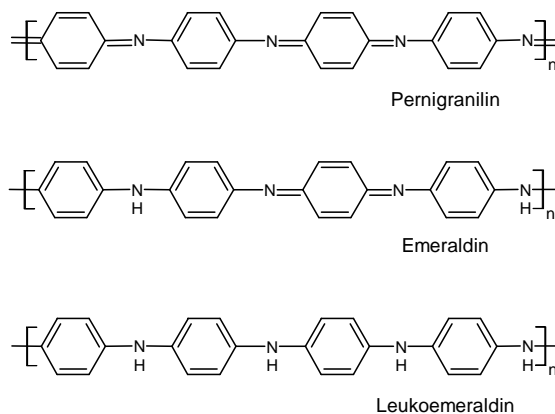
The current–voltage characteristics of emeraldine base form of polyaniline (PANI-EB) are studied as a function of film temperature. PANI films were made by dip coating technique on corundum substrates with interdigitated Au electrodes and their DC conductivity was measured using Keithley 6517A electrometer. The results indicated that I - V characteristics of undoped PANI exhibit non linear behavior. Hence, the material could be utilized in stress grading systems in cables and electrical machines.

ÚVOD

Ačkoliv polyanilin je látkou známou již více než sto let (patří mezi první připravené polymery vůbec), velký zájem o něj nastal až s objevem jeho schopnosti vést elektrický proud. Polymery s touto schopností nazýváme polymery s vlastní vodivostí nebo také zkráceně vodivé polymery. Vedle polyanilinu řadíme do této skupiny např. polypyrrol, polythiofen a jeho deriváty, poly(*p*-fenylen) a jeho deriváty a celou řadu dalších polymerů, jejichž počet se neustále rozšiřuje. Prvním polymerem, u kterého byla poprvé prokázána vysoká hodnota elektrické vodivosti byl *trans*-polyethyn (dříve *trans*-polyacetylen) získaný oxidací ethynu pomocí katalyzátoru typu Ziegler-Natta. Po oxidaci polyethynového filmu parami halogenů (konkrétně I_2) se zvýšila vodivost o několik řádů a dosahovala hodnot srovnatelných s anorganickými polovodiči ($10^3 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) [1]. Tento proces obohacení polymeru halogenem byl nazván „dopováním“, v analogii k podobnému procesu používanému u klasických polovodičů.

Polyanilin (PANI) se vyskytuje v několika formách, které se od sebe liší stupněm oxidace, což určuje jeho optické i elektrické vlastnosti (Obr. 1:).

Jedná se o leukoemeraldinovou bázi (LB, plně redukováná forma), emeraldinovou bázi (EB, semioxidovaná forma) a pernigranilinovou bázi (PB, plně oxidovaná forma). Podobně jako u jiných vodivých polymerů lze vodivost PANI vhodnými dopanty upravovat v rozsahu několika řádů (10^{-10} až $10^1 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$) a přizpůsobovat ji tak potřebám konkrétních aplikací.



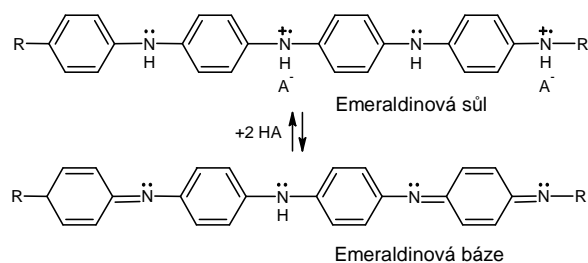
Obr. 1: Formy polyanilinu

Z hlediska využití je z těchto forem nejvýznamnější emeraldin. Ten se může vyskytovat ve formě vodivé (protonované), označované jako emeraldinová sůl nebo jako neutrální molekula, označovaná jako emeraldinová báze. Jak je patrné z obr. 2 střídají se v molekule emeraldinové soli (PANI-ES) pravidelně atomy dusíku s nábojem a bez náboje, což umožňuje jeho transport podél řetězce.

Iony dopantů tedy vytváří tzv. polarony (kation radikály), které jsou zodpovědné za vysokou elektrickou vodivost PANI-ES. Polarony generují v zakázaném pásu hladiny dovolených energií, čímž umožňují snadnější přechod elektronů do vodivostního pásu, podobně jako je tomu u příměsí v klasických anorganických polovodičích. Emeraldinová sůl má velice široké uplatnění zejména v oblasti elektronických zařízení (polymerní vodiče, senzorické vrstvy) [2].

VODIVOST EMERALDINOVÉ BÁZE

Druhou formou emeraldinu je tzv. emeraldinová báze (PANI-EB). Ta oproti soli postrádá na řetězci elektrický náboj (Obr. 2:) a její vodivost se pohybuje okolo 10^{-10} až 10^{-8} S.m⁻¹. Tato forma je tedy izolantem. To ovšem neznamená, že nedokáže elektrický náboj přenášet.



Obr. 2: Protonovaná a neutrální forma emeraldinu (emeraldinová sůl a emeraldinová báze)

Za jistých okolností lze i u této formy PANI vodivosti dosáhnout. Podmínkou je však nutnost vzniku nosičů náboje, protože ty v EB nejsou, na rozdíl od PANI-ES, přítomny. Nosiče náboje mohou v polymeru vzniknout řadou mechanismů. Mohou být do materiálu injektovány z elektrod, mohou do něho difundovat nebo v něm mohou být po nějaký čas uvězněny v potenciálových jámách (elektronové pastě).

Transport náboje je pak zajištěn pomocí konjugovaných vazeb mezi atomy uhlíku a dusíku, které se střídají v hlavním řetězci polymeru. U konjugovaných vazeb dochází díky π -elektronům ke vzniku molekulových orbitalů, v nichž nejvyšší elektronové hustoty jsou rozloženy podél osy řetězce. Díky těmto orbitalům je pak umožněn přenos nosičů náboje v podélné ose molekuly PANI.

Studiu vodivosti emeraldinové báze bylo zatím ve srovnání se studiem vodivosti emeraldinové soli věnováno velice málo. Z dosud známých výsledků je však patrné, že vodivost PANI-EB se rostoucí intenzitou elektrického pole nezvyšuje lineárně.

Jak je dokázáno např. v [3], chová se emeraldinová báze v elektrických polích s nízkou intenzitou (přibližně do 1 kV.mm⁻¹) jako izolant. Její vodivost je velice nízká a závislost proudové hustoty J na intenzitě elektrického pole E je lineární. Lze ji tedy popsat Ohmovým zákonem

$$J = \gamma_0 \cdot E, \quad (1)$$

kde γ_0 je vodivost materiálu.

V silnějších polích (přibližně nad 1 kV.mm⁻¹) začíná být patrné nelineární chování PANI, které je ovlivněno proudy limitovanými prostorovým nábojem (space charge limited currents, SCLC). Tento jev je popsán i z oblasti anorganických polovodičů. Vzniká v případě, kdy množství elektronů injektovaných z elektrod do polovodiče je vyšší než množství které je schopen polovodič odvádět. V tom případě se tvoří díky nízké mobilitě

nosičů v okolí elektrody oblast s prostorovým nábojem.

Proudová hustota pak má kvadratickou závislost, která je dána vztahem

$$J = \frac{9\varepsilon\mu}{8d^3} E^2, \quad (2)$$

kde ε je permitivita materiálu, d jeho tloušťka a μ mobilita nosičů náboje.

V silných elektrických polích (nad 10 kV.mm⁻¹) se nelinearita závislosti proudu na napětí ještě zvyšuje. Jak je popsáno v [3], je mobilita nosičů náboje v konjugovaných polymerech ovlivněna právě tímto vnějším elektrickým polem podle vztahu

$$\mu(E) = \mu_0 \exp\left(\frac{e}{kT} \beta \sqrt{E}\right), \quad (3)$$

kde μ_0 je mobilita nosičů v nulovém vnějším elektrickém poli, e náboj elektronu, k Boltzmanova konstanta, T termodynamická teplota a β koeficient, charakterizující způsob generování nosičů náboje. Ty mohou vznikat buď Schottkyho emisí (injekce elektronů z elektrody do polymeru) nebo Poole-Frenkelovým jevem (uvolňování elektronů z elektronových pastí). Vodivost PANI-EB díky tomuto jevu narůstá v silných elektrických polích o 3 až 4 řády.

Pro vodivost polymeru potom platí vztah

$$J = J_0 \exp\left(\frac{e\beta\sqrt{E} - \phi}{kT}\right), \quad (4)$$

kde J_0 je vodivost polymeru při nízké intenzitě el. pole a ϕ je výška energetické bariéry mezi kovovou elektrodou a polymerem.

MOŽNOSTI VYUŽITÍ EMERALDINOVÉ BÁZE VE VYSOKONAPĚŤOVÉ TECHNICE

Jako první publikoval nelineární závislost vodivosti emeraldinové báze Cottevieille a kol. v roce 1995 [4]. Pelto sleduje v [6] voltampérové charakteristiky kompozitů EVA/PANI-EB a provádí jejich srovnání s konvenčními kompozity na bázi EVA/saze. Tyto materiály vykazují velice silnou nelinearitu závislosti I/U a jsou proto vhodné např. ve VN technice v oblasti polovodivých ochranných kabelů nebo vinutí elektrických strojů. Tyto ochrany mají za úkol potlačování přechodových jevů na kabelech nebo snižování elektrického namáhání izolací. V současnosti jsou k tomuto účelu velice často používány polyolefiny a kaučuky plněné sazemi [7]. Jejich nevýhodou je však silně ohmické chování a tedy nutnost užití několika vrstev s různou rezistivitou. Navíc vzniká vždy riziko nehomogenního rozložení plniva a tím i rozdílné vodivosti směsi. Na rozdíl od těchto směsí je vrstva tvořená vodivým polymerem homogenní a její vodivost je ovlivněna velikostí vnějšího elektrického

pole. Tuto závislost lze u nelineárních systémů popsat vztahem

$$I = kU^\alpha, \quad (7)$$

kde koeficient k charakterizuje rezistivitu materiálu a α vyjadřuje nelinearitu závislosti proudu na napětí.

Koeficient α bývá většinou zjišťován experimentálně z naměřených dat. Sestrojíme-li totiž závislost I/U v logaritmických souřadnicích, představuje koeficient α směrnici této přímky [7].

Obecně platí, že pro účely potlačování přechodových jevů se využívají materiály, které mají exponent α velký ($\alpha > 10$), ke snižování elektrického namáhání izolací (tzv. stress grading systémy) se využívají materiály s α přibližně 4-5 [6].

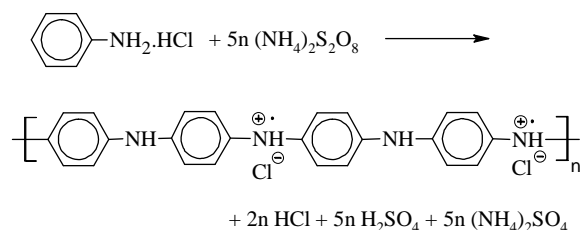
Pelto a kol. uvádí u polyanilinového filmu tloušťky 50 μm hodnotu exponentu α přibližně 5-6.

Jak je ukázáno např. ve [3] a [4], jako polovodivá ochranná vrstva v kabelech je pro intenzity elektrického pole nepřesahující 300 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ směs EVA s PANI vhodnější než konvenčně používaná směs EVA s obsahem sazí.

EXPERIMENT

Příprava PANI-EB

Polyanilin byl připraven oxidací anilinu peroxidovosíranem amonným v kyselém prostředí (Obr. 3): Odděleně byly připraveny roztoky 20 mmol (2,6 g) anilin hydrochloridu v 50 ml destilované vody a 25 mmol (5,7 g) peroxidovosíranu amonného rovněž v 50 ml vody. Následně byly oba roztoky smíšený. Během polymerace, která probíhá za laboratorní teploty asi 10 minut, změnil směs barvu z počáteční modré na tmavě zelenou.

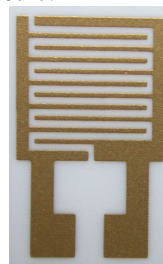


Obr. 3: Příprava polyanilinu oxidací anilin hydrochloridu peroxidovosíranem amonným

Vzniklým produktem je PANI ve formě emeraldinové soli. Sraženina byla odfiltrována a následně důkladně promyta nejprve 100 ml destilované vody a 50 ml acetonu. Poté byl produkt alkalizován promytím hydroxidem amonným, přičemž došlo ke změně barvy na tmavě modrou signalizující dedopování polyanilinu a jeho převod na emeraldinovou bázi. Získaný PANI-EB byl poté sušen nejprve na vzduchu (12 hodin) a poté v sušárně při 60 $^\circ\text{C}$ po dobu 24 hodin.

Příprava vzorků

Pro přípravu vzorků PANI-EB byl vytvořen zásobní roztok rozpuštěním 2 mg PANI-EB ve 2 ml dimethylsulfoxidu (DMSO). Výsledná koncentrace roztoku byla asi 0,1 hmot. %. Filmy poté byly vytvořeny pomocí nanášení roztoku technikou „drop coating“ na substráty z korundu s napařenými zlatými interdigitálními elektrodami. Rozteč mezi elektrodami byla 30 μm , stejná byla i šířka elektrod. Tloušťka vrstvy Au byla cca 10 μm (Obr. 4:). Takto připravené vzorky byly následně umístěny v sušárně po dobu 2 hodin při teplotě 90 $^\circ\text{C}$, aby se odpařilo rozpouštědlo.



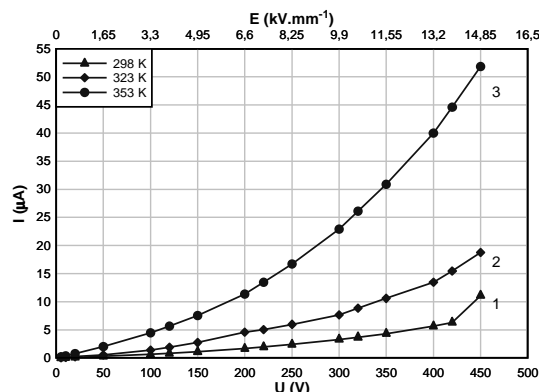
Obr. 4: Keramický substrát se zlatými interdigitálními elektrodami před depozicí vrstvy PANI-EB

Elektrická měření

Na připravených vzorcích PANI-EB filmů byla sledována jejich vodivost v elektrických polích s různou intenzitou při teplotách 25, 50 a 80 $^\circ\text{C}$. Pro měření byl použit elektrometr Keithley 6517A vybavený řízeným napěťovým stejnosměrným zdrojem s rozsahem napětí 0 ÷ 1000 V. Proud tekoucí vzorky byl odčítán po 15 sekundách od připojení napětí, aby se omezilo ovlivnění výsledků probíhajícími přechodovými ději.

ZHODNOCENÍ

Byly změřeny voltampérové charakteristiky PANI-EB filmů při teplotách 25, 50 a 80 $^\circ\text{C}$ (298, 323 a 353 K) v rozsahu napětí 5 V ÷ 450 V, což odpovídá intenzitě elektrického pole 0,17 ÷ 15 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$ (Obr. 5:).



Obr. 5: Závislost vodivosti PANI-EB na napětí pro různé teploty

Do napětí 50 V (1,67 $\text{kV}\cdot\text{mm}^{-1}$) je chování PANI-EB ohmické – křivky jsou lineární (parametr α je

přibližně roven jedné). To je plně ve shodě s dříve uvedenou teorií.

Tab. 1: Hodnoty koeficientu α pro různé intenzity el. pole a teploty

U (V)	E (kV.mm ⁻¹)	α		
		298 K	323 K	353 K
10	0,33	1,02	0,94	1,03
50	1,67	1,08	1,01	1,07
100	3,33	1,20	1,35	1,15
250	8,33	1,75	1,80	1,90
420	15,0	2,26	2,24	2,82

Se zvyšujícím se napětím začíná narůstat i nelinearita jednotlivých charakteristik, která se s teplotou ještě zvyšuje. Velikost parametru α stoupá s napětím přibližně lineárně (Tab. 1:) – při 300 V (10 kV.mm⁻¹) je závislost téměř kvadratická ($\alpha = 2$), což odpovídá oblasti ovlivněné SCLC. Při 420 V (14 kV.mm⁻¹) má α hodnotu cca 2,2 (pro teploty 298 a 323 K) a 2,8 (pro teplotu 353 K). Je pravděpodobné, že pro vyšší hodnoty napětí by mohla být hodnota parametru α (a tím i nelinearita charakteristiky) ještě vyšší. Jak uvádí Pelto [6], při hodnotě 650 V dosahoval při jím provedeném měření parametr α hodnoty 5-6

ZÁVĚR

Z výsledků voltampérových charakteristik PANI-EB filmů měřených na interdigitálních elektrodách je zřejmá nelineární závislost proudu tekoucího polymerem na intenzitě vnějšího elektrického pole. V polích s nízkou intenzitou je chování PANI-EB ohmické, při vyšších intenzitách elektrického pole se jeho vodivost zvyšuje. Jde patrně o důsledek termoionizačních pochodů probíhajících v materiálu a generujících dodatečné nosiče náboje. PANI-EB se proto jeví jako vhodný materiál pro kompozitní polovodivé ochranné vrstvy používané např. v elektrických strojích nebo kabelových izolacích. To je ale třeba ověřit dalšími měřeními, protože chování kompozitních materiálů se zřejmě bude od uvedeného chování čistého PANI-EB lišit.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl s podporou Ministerstva školství mládeže a tělovýchovy v rámci řešení výzkumného záměru č. MSM4977751310 „Diagnostika interaktivních dějů v elektrotechnice“.

LITERATURA

- [1] Prokeš J., Stejskal J., Omastová M.: Polyanilin a polypyrrol – dva představitelé vodivých polymerů, Chem. Listy 95, 484, 2001.
- [2] Bhadra S. et al.: Progress in preparation, processing and applications of polyaniline, Prog. Polym. Sci. 34, 783, 2009.
- [3] Kieffel Y., Travers J. P., Cotteville D.: Undoped polyaniline in the high voltage domain: non linear behavior and ageing effects, 2000 Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, Vol. 1, 52, 2000.
- [4] G. G. Raju: Dielectrics in Electric Fields, Marcel Dekker, New York, 2003.
- [5] Cotteville D. et al.: Industrial applications of polyaniline, Synt. metals 101, 703, 1999.
- [6] Pelto et al.: Nonlinear DC voltage-current characteristics of new polymeric composite materials based on semiconductive polyaniline emeraldine base filler, Proceedings of the 2004 IEEE International Conference on Solid Dielectrics, Vol. 2, 825, 2004.
- [7] Roberts A.: Stress grading for high voltage motor and generator coils, IEEE electrical insulation Magazine, Vol. 11, 26, 1995.
- [8] Nagaraj N. et al.: DC conduction mechanism in polyvinyl alcohol films doped with potassium thiocyanate, J. Power Sources 112, 326, 2002.
- [9] Mathai C. J. et al.: Conduction mechanism in plasma polymerized aniline thin films, Mater. Lett. 57, 2253, 2003.
- [10] Kieffel Y., Travers J. -P., Planès J.: Nonlinear electrical properties of polyaniline: role of conjugation length, Synt. Metals 135-136, 325, 2003.