

Львівський національний університет імені Івана Франка
Кафедра загальної фізики

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА

на тему:

«Електронні процеси в композитах спряжений полімер – карбоновий нанокластер»

Виконав студент групи ФзФм-62
Спеціальності «Фізика та астрономія»
Самотос Д. В.

Керівник: Конопельник О. І., доцент,
канд. фіз.-мат. наук

м. Львів – 2022 р.

Анотація

Проаналізовано особливості молекулярної, надмолекулярної структури основних класів електропровідних полімерів, закономірності перенесення заряду в нанокompозитах на їх основі. На основі літературних проаналізовано концентрацію і рухливість носіїв заряду нанокompозитів, значення ширини забороненої зони та інших активаційних параметрів для полімерних композитів з вуглецевими нанотрубками різного типу.

Вивчено особливості формування полімер-полімерних композитів та досліджено вплив легування карбоновими нанотрубками на температурні залежності опору спряжених полімерів.

Встановлено суттєвий вплив легуючої домішки на всі параметри провідності полімерних зразків.

Ключові слова: спряжені полімери, нанотрубки, нанокompозити.

Abstract

Peculiarities of molecular, supramolecular structure of main classes of electrically conductive polymers, regularities of charge transfer in nanocomposites based on them are analyzed.

The peculiarities of the formation of composites have been studied and the influence of doping with carbon nanotubes (CNT) on the temperature dependences of the resistance of conjugated polymers has been studied. Significant influence of the alloying impurity on all parameters of conductivity of polymeric samples is established and it is shown that low concentrations of CNT cause a decrease in activation parameters of conductivity, and higher concentrations of alloying impurity create a barrier to orderly charge transfer.

Keywords: conjugated polymers, carbon nanotubes, nanocomposites, activation parameters of conductivity.

Зміст

Вступ.....	4
Розділ 1. ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПРЯЖЕНИХ ПОЛІМЕРІВ.....	5
1.1. Особливості структури спряжених полімерів.....	5
1.1.1. Практичне застосування спряжених полімерів.....	13
1.2. Властивості полімерних нанокомпозитів.....	17
1.2.1. Структурні особливості полімер – полімерних нанокомпозитів.....	19
1.2.2. Вуглецеві нанотрубки як наповнювачі полімерів.....	21
1.2.3. Карбонові нанокластери.....	24
1.2.4. Особливості транспорту заряду в електропровідних полімерних композитах з неорганічними наповнювачами.....	26
1.2.5. Особливості перенесення заряду в полімер – полімерних нанокомпозитах.....	28
Розділ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ.....	31
2.1. Отримання електропровідних полімерів.....	31
2.2. Формування композитів, електропровідний полімер - карбонова нанотрубка.....	32
2.3. Дослідження температурної залежності опору полімеру.....	33
Розділ 3. ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ КАРБОНОВИМИ НАНОТРУБКАМИ НА ПАРАМЕТРИ ПРОВІДНОСТІ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ.....	34
3.1. Структурні особливості об'єктів дослідження.....	34
3.2. Температурна залежність опору електропровідних полімерів.....	36
3.3. Активаційний характер провідності нанокомпозитів, спряжений полімер - карбонова нанотрубка.....	39
Висновки.....	44
Список використаних джерел.....	45

Вступ

На даний час розвиток науки дуже залежний від спецефічних властивостей матеріалів, які, може здатися, що не можуть бути поєднані – еластичність і жорсткість, розчинність і нерозчинність у воді, надтекучість й твердість, проникливість газу і непроникливість, тощо. Це все поєднується в полімерах. Молекули полімера є лінійними, сітчастими або й східчастими малими системами. Вони можуть складатися з однакових елементів, або й бути різними.

Дивлячись на полімер, можна сказати, що він визначає те, як речовина буде побудована, а не її склад. Вони є такою собі формою організації матерії.

Системи полімерних матеріалів є складними. Тому для кращого розуміння їх поділяють на важливі підсистеми. Вони є пов'язані між собою і тому можуть відгукнутися на зовнішню дію різним чином. Щоб аналізувати ряд значень, які властиві певному типу полімера беруть до уваги методи і ідеї термодинаміки, фізики твердого тіла та статистичної фізики.

Макромолекули з яких складаються полімери являють собою велике об'єднання атомів, порядку десяти, а той і сотні тисяч атомів. Тому їхня відносна молекулярна маса є суттєвою. А ось будова схожа на атомні ланцюги може сказати про те, що це лінійні макромолекули. Під час процесу полімеризації у певних ланках полімера, які утворилися з молекул низькомолекулярних сполучень мономерів – можуть часто повторюватися його ланки[1].

Розділ 1. ОСОБЛИВОСТІ СТРУКТУРИ ТА ВЛАСТИВОСТІ СПРЯЖЕНИХ ПОЛІМЕРІВ

Протягом останнього десятиріччя електропровідні полімери розглядаються як недорогі, альтернативні до неорганічних напівпровідників речовини, придатні для використання в оптоелектронних пристроях, зокрема, органічних дисплеях, транзисторах, світловипромінюючих діодах, фотовольтаїчних комірках, сенсорах, які дають змогу отримувати елементи функціональної електроніки і перетворювачі енергії доступної вартості та великої площі.

1.1. Особливості структури спряжених полімерів

Електронні властивості спряжених полімерів подібні до властивостей неорганічних напівпровідників. Це пов'язано з тим, що окрім ковалентних зв'язків в органічних молекулах існує ще так званий, π - зв'язок між електронами сусідніх атомів. Завдяки явищу спряження π - електронних зв'язків в молекулі полімерів наявна надорбіталь, що обумовлює можливість делокалізації електронів. Їй приписують валентну зону полімерного напівпровідника. При перекриванні p_z – орбіталей атома вуглецю утворюються дві молекулярні орбіталі π і π^* . Кожна з них може містити два електрони з протилежними напрямками спіну. Різниця між енергіями найвище зайнятої орбіталі (НОМО) та найнижчої зайнятої орбіталі (LUMO) є енергією π - π^* -переходу, що відповідає ширині забороненої зони полімерного напівпровідника і визначає оптичні властивості матеріалу [2, 3].

Необхідно відмітити що електронні властивості полімерного матеріалу визначаються двома факторами: взаємодією окремих молекул одного ланцюга і перенесенням заряду між ланками різних ланцюгів [4].

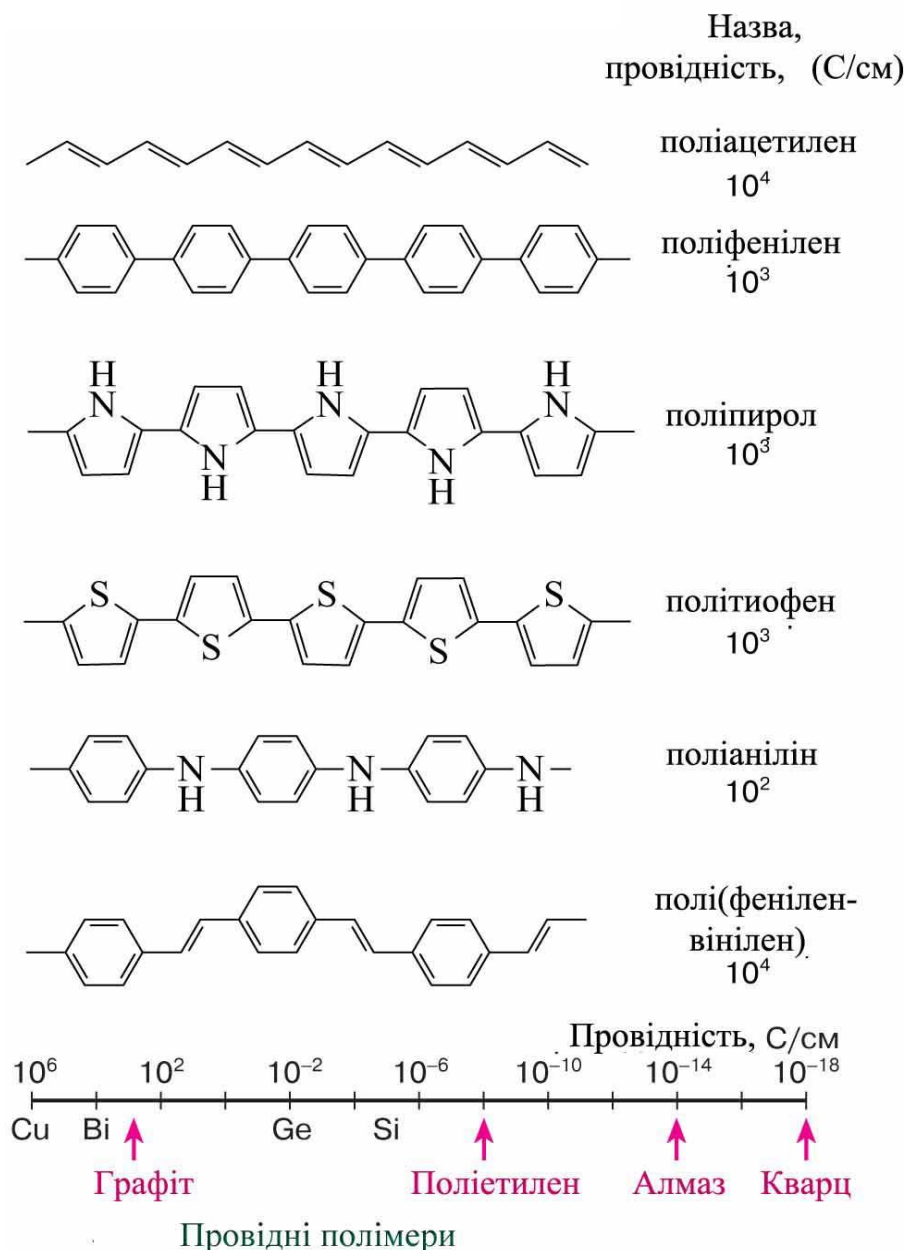


Рис. 1.1. Приклади хімічної будови електропровідних полімерів та порівняння їх провідності з провідністю деяких речовин [4]

Згідно класичної зонної теорії, коли електрон з системою спряжених зв'язків залишає валентну зону полімеру, вакансія, яка при цьому виникає (“дірка” або катіон-радикал), не повністю делокалізована. Проходить лише часткова делокалізація, яка розповсюджується на ланку Рn і викликає структурну деформацію тільки цієї ділянки полімеру. Рівень енергії, який відповідає утвореному катіон-радикалу, фактично представляє собою рівень дестабілізованої зв'язуючої орбіталі, отже, він вище енергії верхньої границі валентної зони і попадає в заборонену зону (рис.1.2).

Катіон-радикал, частково делокалізований по ланці полімеру, називається поляроном. Він стабілізується, поляризуючи навколишнє оточення, і тим самим підтверджує свою назву.

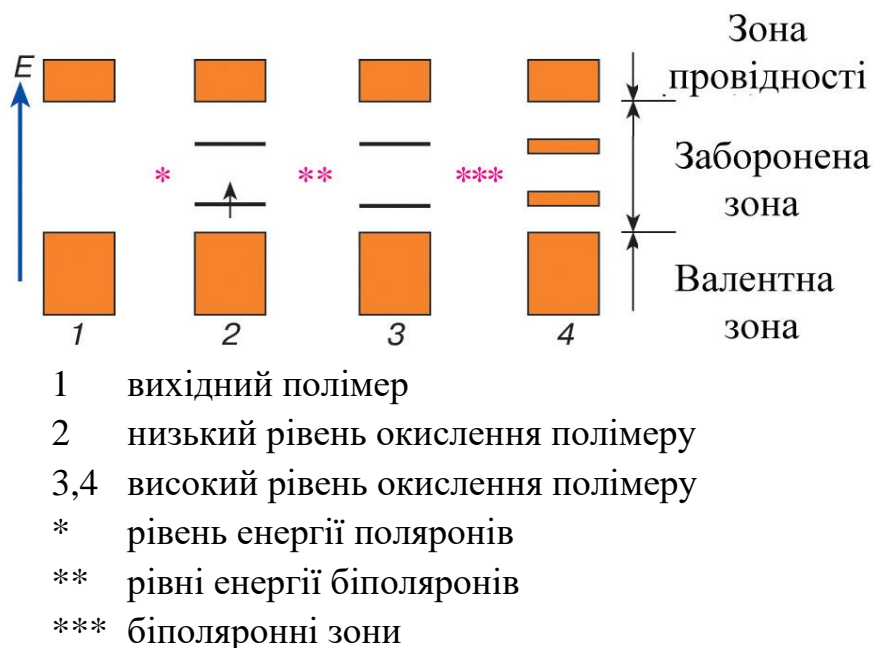
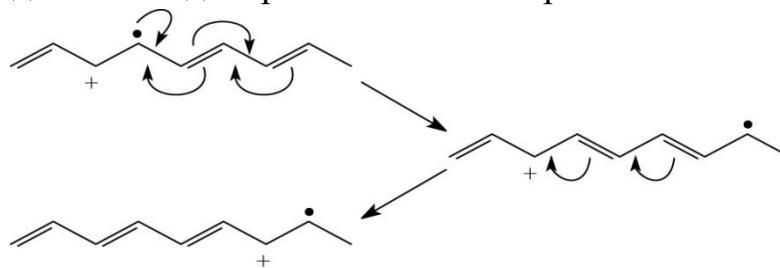


Рис.1.2. Схема виникнення рівнів енергії поляронів і енергетичних зон біполяронів [4]

На першому етапі, при окисленні полімеру, в основному, відбувається утворення поляронів. При збільшенні окислення полімеру можливе і утворення біполяронів. Виникнення біполярона також викликає структурну деформацію свого оточення. Два позитивних заряди біполярона не є незалежними, вони функціонують як пара. Як полярони, так і біполярони мобільні і під дією електричного поля здатні рухатися вздовж полімерного ланцюга шляхом реорганізації подвійних і одинарних зв'язків в спряженій системі:



При утворенні великої кількості біполяронів перекриваються їх енергетичні рівні, утворюючи вузькі біполяронні зони в забороненій зоні (див.рис.1.2).

На відміну від кристалічних тіл із впорядкованою структурою, полімерні матеріали характеризуються відсутністю дальнього порядку. Надмолекулярна структура більшості полімерів складається з аморфних та кристалічних областей. Вважають, що «острівки» кристалічності оточені аморфною матрицею, яка створює певний бар'єр для електронного переносу.

Застосовуючи електронну мікроскопію, електроннографію та рентгенівський дифракційний аналіз встановлено, що в залежності від товщини полімерного шару та швидкості електроосадження утворюються два основних типи структурної організації макроланцюгів. Плівки поліаніліну до досягнення товщини 60-80 нм складаються з упорядкованих ділянок (доменів), розмірами 1-10 мкм. Кожен домен містить глобули сферичної форми, діаметром 10-30 нм (рис.1.3).

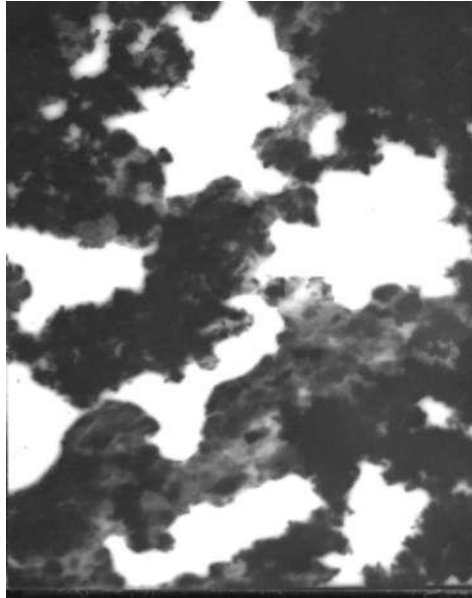


Рис. 1.3. Електронна мікрофотографія поліанілінового шару, сформованого на поверхні платини, товщина плівки 60 нм. Збільшення 10000

Згідно з даними електроннографії при малих кутах розсіювання та профотометрованих функцій розподілу $s = (\sin 2\theta)/\lambda$ для плівок ПАН характерна наявність широких дифузійних максимумів при $s=1,8 \text{ \AA}^{-1}$, $2,9 \text{ \AA}^{-1}$ та додаткового малокутового максимуму при $s=1,35 \text{ \AA}^{-1}$ (рис 1.4). Значення величини та півширини цього максимуму свідчить про те, що полімерна плівка ПАН до товщини 80 нм є аморфною з періодом ідентичності 0,46 нм і кроком повторюваності 2,5-3,0 нм.

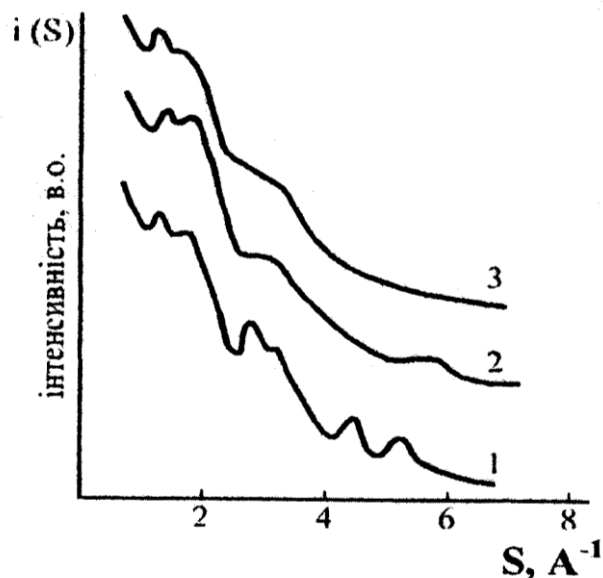


Рис. 1.4. Розподіл інтенсивності функції $s=(\sin 2\theta)/\lambda$ для плівок поліаніліну отриманих при густинах струму $i=0,5$ (1); $0,7$ (2); $1,0$ mA/cm^2 (3) протягом 2 хв на поверхні платини

Отже, розмір полімерного сегмента, або ділянки спряження, на якій зберігається компланарне розташування фрагментів макроланцюга, в середньому становить 5-6 елементарних ланок. Зі збільшенням товщини шару від 80 до 300 нм на первинно сформованій плівці нарощуються дендритні кристали розмірами 50-700 нм.

Рентгенодифракційні спектри плівок поліаніліну, одержаних на поверхні платини (випромінення $\text{FeK}\alpha$), характеризуються набором вузьких рефлексів нової фази при $2\theta = 24,6; 26,8; 31,3; 31,4$ та $37,8$ (рис.1.5), властивих полімерним шарам з високим рівнем упорядкованості.

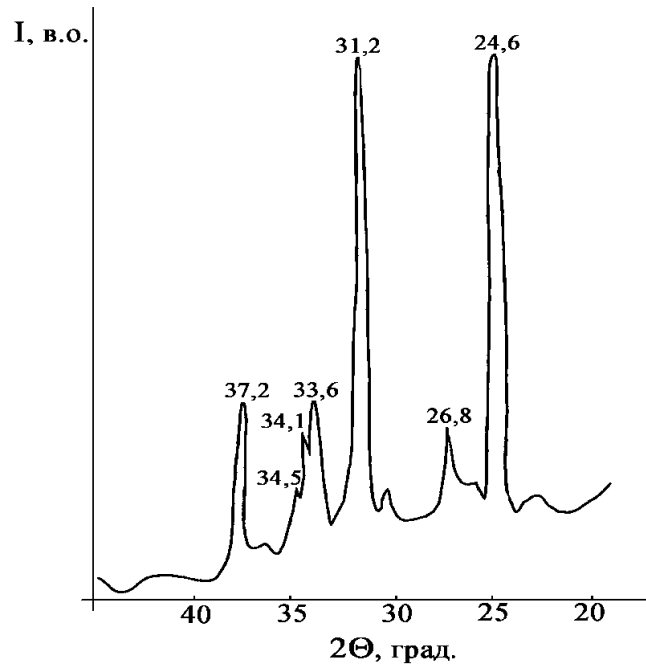


Рис. 1.5. Рентгенівські дифрактограми плівки поліаніліну (товщина 3 мкм)

Розміри кристалітів, оцінені за методом Шерера, досягають 10-20 нм, що значно перевищує розміри упорядкованих областей в первинно сформованому шарі (2,5-3,0 нм). Співвідношення між вмістом аморфної і кристалічної фаз свідчить про вищий рівень структурної організації в тонкому шарі порівняно з полімером, синтезованим в об'ємі.

Спряжені полімери в тонкому шарі мають глобулярну або фібрильну структуру [5]. Полімеризацією ацетилену на спеціальних каталітичних системах одержують високопорядковані волокна поліацетилену, які після легування мають провідність на рівні металічної [6]. Морфологія електроосаджених плівок ПАН визначається типом кислоти, використаної як електроліт під час синтезу, та залежить від режимів електролізу [6]. Полімерні провідники в тонкому шарі відзначаються високою анізотропією провідності, причому виміряне в паралельному до поверхні напрямку значення $\sigma \parallel$ набагато, іноді на два-три десяткові порядки, перевищує виміряне у перпендикулярному до поверхні напрямку [7]. Тому часто спряжені полімери розглядаються як низькорозмірні системи. Вважають, що в деяких однорозмірних *1D* полімерах може реалізовуватись металічний тип провідності [8].

Використання модельних підходів для розрахунку квазіодномірних систем ґрунтується на аналізі гамільтоніана, який містить ряд параметрів, розрахованих на основі зонної теорії. Водночас, розрахунок таких параметрів вимагає знання структури об'єктів на молекулярному та надмолекулярному рівнях.

Критерієм поділу полімерів на аморфні та кристалічні може бути дифракція рентгенівських променів або електронів, яка характеризує ступінь упорядкованості структури. Як бачимо, дифракційні спектри характеризуються наявністю декількох рефлексів, що свідчить про існування кристалічних областей та аморфного гало, властивого ближньому порядку у розташуванні структурних елементів [9].

Загалом досить тяжко одержати полімерний кристал, придатний для повного кристалографічного аналізу. Не зважаючи на високі досягнення в розрахунку структури упорядкованих твердих тіл, виявилось, що на сьогодні немає жодного прямого методу, придатного для визначення кристалічної структури полімерів, для яких єдиним можливим методом рентгенівських структурних досліджень є дифракція X-променів на порошкоподібних зразках. До таких об'єктів належить більшість спряжених полімерів, отриманих на основі ароматичних сполук (бензолу, аніліну, піролу, тіофену, фенолу та їх заміщених). Базуючись на відомих методах розрахунку, та використовуючи поєднання математичного моделювання молекулярної структури, дифрактограм та розрахунку енергії кристалу, у праці [10] запропоновано метод для визначення структурних параметрів полімерів, які не можуть утворювати великі монокристали або певним чином орієнтовані волокна (фібрили). Визначення структури відбувається у декілька етапів. Спочатку формують базу даних про особливості структури елементарних ланок; полімеру. На основі цих даних зі застосуванням спеціальної програми молекулярного моделювання будуються можливі кристалічні моделі, придатність яких аналізується шляхом розрахунку енергії кристалів, щоб відкинути всі енергетично не вигідні або просторово неможливі, знайти вигідну густину упаковки, змінюючи розміри комірки. Для обраних моделей моделюються порошкові дифрактограми та порівнюються з експериментальними даними. Остаточний порівняльний аналіз та корекція структурних параметрів дають змогу знайти модель кристалічної структури, яка повністю відповідає експериментальним даним.

Спряжена система з ароматичних фрагментів і π -електронних зв'язків зумовлює процес «поглинання» для видимої частини спектру (також є випадки, коли воно є в УФ області). Все це можна використати, аби створити деякі пристрої (електрооптика) – кольорові індикатори, світлові клапани.

Активні компоненти, якими можуть бути полімери зараз набувають великої популярності. Приклад використання – дисплейні покриття, системи для зберігання та записування даних.

Справедливим є твердження, що до найсперспективніших спряжених полімерів можна віднести поліанілін (ПАН) та його похідні. Все це через його

високу стабільність, дешевизна, властивості такі як електронні [2], оптичні[3], електрохімічні[11], каталітичні.

1.1.1. Практичне застосування спряжених полімерів

Незважаючи на низьку рухливість і провідність носіїв заряду (у порівнянні з неорганічними напівпровідниками і металами), спряжені полімери мають чіткі переваги у своїй універсальності структур та функцій за рахунок молекулярного дизайну, можливості обробки розчину, низької вартості обробки та ваги.

Крім того, процес синтезу сполучених полімерів знизу до гори вважається більш екологічно чистим, ніж процес видобутку неорганічних напівпровідників та металів.

Завдяки цим привабливим властивостям, сфера матеріалів і пристроїв на основі спряжених полімерів за останні кілька десятиліть пережила вражаючий розвиток, що призвело до синтезу великої бібліотеки π -спряжених полімерів та розкриття їх фізики переносу заряду [29].

Ці наполегливі зусилля хіміків, фізиків, матеріалознавців та інженерів призвели до значного поліпшення електричних властивостей, коли напівпровідникові полімери порушили межу рухливості $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ і перевершили тонкоплівковий аморфний кремній, а провідні полімери продемонстрували провідність у понад $10\,000 \text{ S/cm}$, що знаходиться у діапазоні неорганічних металів.

В результаті цей клас матеріалів перетворився з суто наукової цікавості з обмеженою стабільністю повітря та придатністю до обробки на момент свого створення на серйозного претендента на використання в споживчій електроніці, такий як органічна фотоелектрика (рис. 1.1.1), органічні світловипромінювальні діоди (рис. 1.1.2), органічні польові транзистори (рис. 1.1.3), суперконденсатори, батареї та різноманітні датчики.

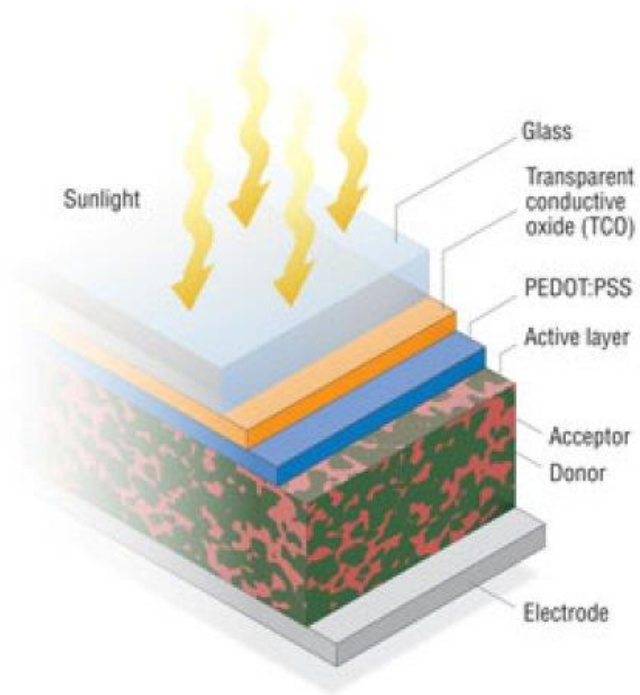


Рис.1.1.1. Фотоелектрична плівка яка використовується у сонячних панелях

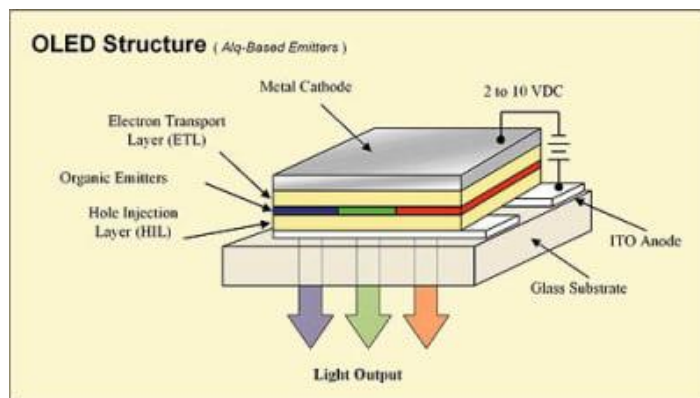


Рис.1.1.2. Органічні світловипромінювальні діоди (oled)

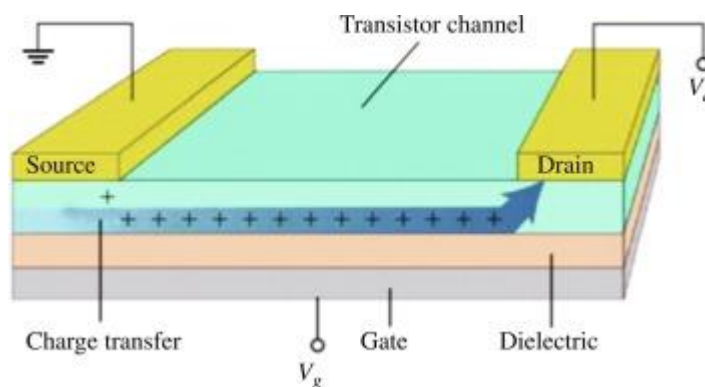


Рис.1.1.3. Органічні польові транзистори

Незважаючи на ці захоплюючі досягнення, спряжені полімери все ще стикаються з низкою проблем на шляху до пристроїв наступного покоління. Ці виклики включають в себе подальше підвищення електричних\оптоелектричних властивостей і стабільності пристрою, розробку нових фундаментальних ідей і методів обробки, щоб задовольнити унікальні потреби пристроїв наступного покоління в електроніці, оптиці та енергетиці, а також визначення нішевих додатків, які можуть отримати вигоду від унікальної комбінації властивостей, які пропонують спряжені полімери.

Деякі з неповноцінних властивостей сполучених полімерів (наприклад, низька рухливість порівняно з неорганічними напівпровідниками) можна подолати шляхом оптимізації нанорозмірних морфологій. Відомо, що висота кристалічності і дальнє впорядкування є сприятливими для транспортування заряду.

Завдяки розумінню принципів хімічного створення та фізики переносу заряду, область спряжених полімерів впроваджується в програми наступного покоління, такі як компактна, м'яка електроніка та пристрої зберігання енергії з новими форма-факторами. Нові програми вимагають нових функціональних можливостей, які виявляють нові перешкоди, а також можливості в розробці сполучених полімерів. Придатна для носіння електроніка має великі можливості для постійного та зручного моніторингу здоров'я. Однак вони також створюють нагальні проблеми для електронних матеріалів, оскільки їх механічні властивості тепер настільки ж важливі, як і їх електронні властивості.

Механічні характеристики, необхідні для цих застосувань – це низька жорсткість і висока розтяжність. Звичайна сполучені полімери крихкі. Як результат, розгорнулася нова захоплююча ера внесення таких механічних властивостей у сполучені полімери без шкоди для їх електричних властивостей.

Однією з основних перешкод у створенні та розумінні розтяжних сполучених полімерів є кількісна оцінка їх термомеханічних властивостей. Вище температури склування (T_g) (рис. 1.1.4) жорсткість полімерів різко знижується, а розтяжність збільшується, що робить їх більш придатними для носіння в електроніці. На жаль, T_g спряжених полімерів важко виміряти. Цю проблему виявили шляхом систематичного вивчення зміни теплоємності при T_g для серії звичайних і донорно-акцепторних спряжених полімерів. Це дослідження дало фундаментальне уявлення про підвищення точності вимірювань T_g для спряжених полімерів.

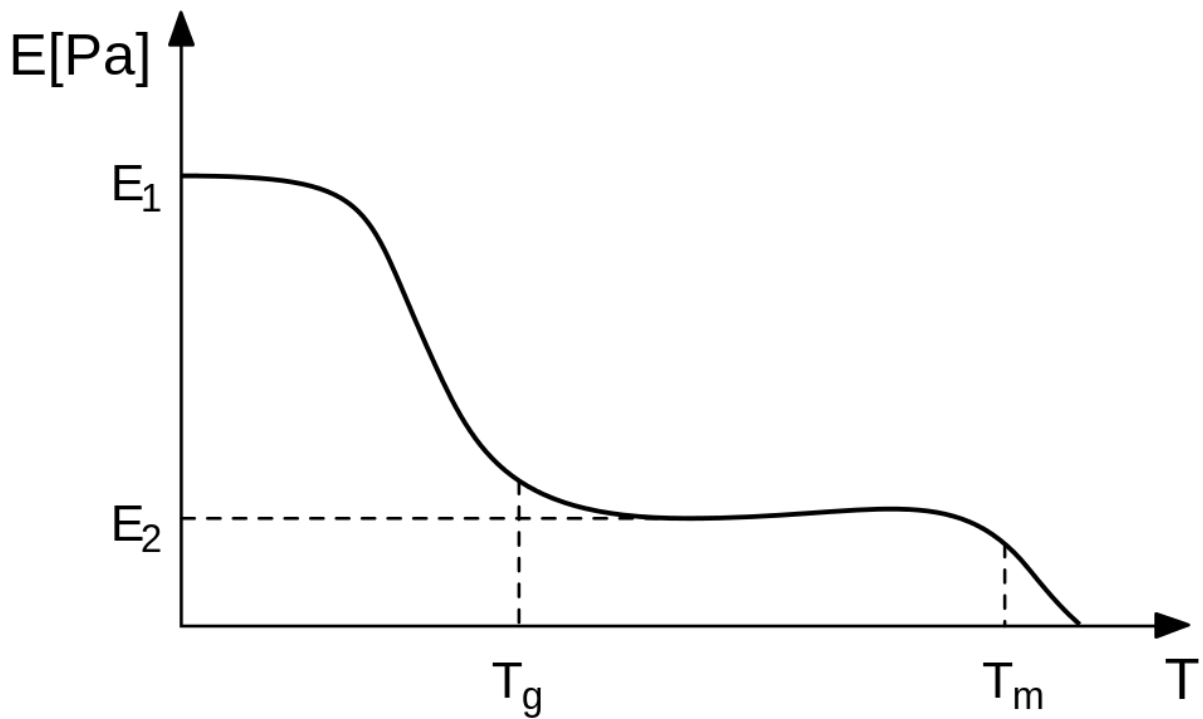


Рис.1.1.4. Залежність модуля пружності від температури

Ще один важливий крок до того, щоб сполучені полімери стали головними претендентами на носиму та нанесену на шкіру електроніку – це розробка сумісних методів обробки. Ця нова електроніка пов'язана з тривимірною топографією людських тіл і працює на ній. Сучасне розуміння зв'язків структура-властивість для спряжених полімерів в першу чергу базується на техніках двовимірної обробки. 3D-друк може слугувати універсальним методом обробки, щоб подолати цю прогалину у розмірності та створити нові форм-фактори.

Провідникові полімерні гідрогелі є ще одним новим класом спряжених полімерних матеріалів, які набули все більшого інтересу для використання в електрохімічних біосенсорах завдяки своїм багатьом перевагам, таким як механічні властивості, які можна налаштувати – біосумісність, потенційна здатність до самовідновлення та простота синтезування і приготування.

1.2. Властивості полімерних нанокомпозитів

Створення та властивості полімерних композитів (ПК) – актуальна область науки про полімери, яка протягом останніх років змістила свій інтерес в бік нанорозмірних наповнювачів завдяки їх здатності покращувати властивості композитів при відносно низьких концентраціях нанонаповнювача.

Композити є частково кращими у своїх властивостях ніж стандартні полімери. Саме через це можна створити унікальні системи. Вони можуть задовільнити потреби людства у інших, сучасних матеріалах.

Додаючи нанорозмірний наповнювач, можна значно поліпшити механічні, електричні і теплові властивості, які важко змінювати за допомогою звичайних макророзмірних наповнювачів.

Одною з найважливіших особливостей нанокомпозитів є те, що аби покращити властивості матеріалу, потрібно сконцентрувати дуже низьку кількість наповнювачів (менше 5 відсотків мас.), а також є залежність на дисперсність нанонаповнювача [13].

Наповнюючі матеріали на основі вуглецю приваблюють здатністю перетворювати полімерні матриці у композити з заданою провідністю при збереженні прийнятних структурних властивостей.

Нанорозмірні вуглецеві наповнювачі, зокрема вуглецеві нанотрубки (ВНТ), мають унікальні механічні, електричні та теплові властивості [14].

ВНТ також використовують як носії каталізаторів, біологічні добавки, для фільтрування повітря і води, в кераміці і т. д. [4-7].

Полімерні композиційні матеріали (ПКМ) – це гетерофазні (двох чи більше компонентні) полімерні системи, компоненти яких взаємодіють один з одним, а утворення нових властивостей зумовлено міжфазними шарами та явищами [12]. При змішуванні, згрупуванні двох або більше матеріалів утворюється композит з новими унікальними властивостями, які недосяжні для кожного окремого матеріалу; таким чином, наповнення полімерів – це один з методів створення полімерних матеріалів з наперед заданими технологічними і експлуатаційними властивостями [13]. ПКМ знайшли широке застосування в різних галузях техніки, зокрема в авіа- та ракетобудуванні, машинобудуванні та ін.

Полімерними нанокомпозитами називають поєднання полімерної матриці і нанорозмірних домішок, які можуть бути одновимірними (наприклад нанотрубки і волокна), двовимірними (включають в себе шаруваті мінерали, такі, як глини), або трьохвимірними (сферичні частинки).

Полімерним нанокомпозитам притаманні специфічні оптичні, магнітні та електричні властивості. Варіюванням хімічної структури полімерів вдається істотно змінювати їх хімічні і фізичні властивості [14]. Властивості полімеру

залежать від його молекулярної структури, тому зразок з заданими властивостями можна отримати обравши полімер та відповідний метод обробки. Фізичні властивості полімеру визначаються також кристалічною структурою, тобто тим чи він повністю аморфний, чи частково кристалічний. Механічні властивості полімерів залежать від стереорегуляції їх ланцюгів [14].

Використовуючи традиційні мікророзмірні наповнювачі, можна оптимізувати властивості композитних матеріалів, але при цьому вміст наповнювача, зазвичай, складає 10–70 %, що супроводжується високою щільністю композиту та високою вартістю наповненого матеріалу. Крім того, модуль пружності і міцність композитів часто не узгоджуються з високою в'язкістю руйнування [15]. Полімерна матриця і мікророзмірні наповнювачі з'єднані один з одним за допомогою слабких міжмолекулярних сил і хімічний зв'язок утворюється рідко.

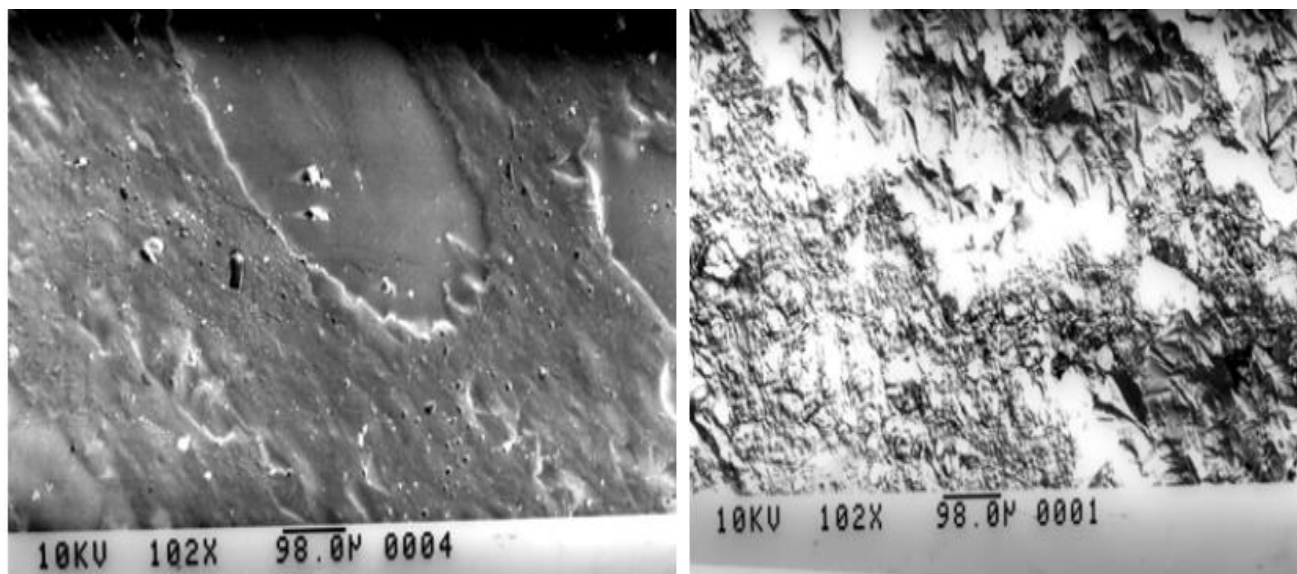
Наноккомпозити – унікальні матеріали, вони відрізняються від макро- та мікрокомпозитів граничною поверхнею розділу наповнювач – матриця, великою об'ємною часткою міжфазної границі та малою середньою відстанню між частинками наповнювача. Якщо армуючий матеріал в композиті диспергований на молекулярному рівні (рівень нанометра) і взаємодіє з матрицею хімічними зв'язками, то можна очікувати значного поліпшення механічних властивостей матеріалу або появи несподіваних нових властивостей. Створення полімерних наноккомпозитів, модифікованих введенням наночастинок, зокрема функціоналізованих частинок, забезпечує зміну структури матриці та значно покращує експлуатаційні характеристики. Перевага нанорозмірних наповнювачів порівняно з мікророзмірними в тому, що навіть їх незначний вміст, призводить до значної зміни властивостей композиту. Літературні дані багатьох досліджень показують, що незначна кількість модифікуючої нанорозмірної добавки, може суттєво, іноді на порядки покращити характеристики полімерів [16].

1.2.1. Структурні особливості полімер – полімерних нанокompозитів

Для синтезу ПАН використовують методи електрохімічної та хімічної полімеризації. Електрохімічний метод дозволяє легко управляти морфологією і електричними властивостями, і водночас має складності у масовому виробництві. З іншого боку, хімічний метод дозволяє отримувати ПАН у великих кількостях.

Синтез полімер-полімерних композитів у зв'язці з «м'якими темплатами»[14] застосовано замість методу пресування дисперсії. Завдяки цьому методу, ми можемо отримати полімер-полімерні композити, структура яких буде упорядкована.

SEM, які представлені нижче (скануючі електронні оболонки) плівки ПВС (рис.1.6, а) і отриманої плівки ПАН (рис.1.6, б), було встановлено, що плівка є неупорядкована, а розподіл матриці при електропровідному наповнювачі є нерівномірним [14].

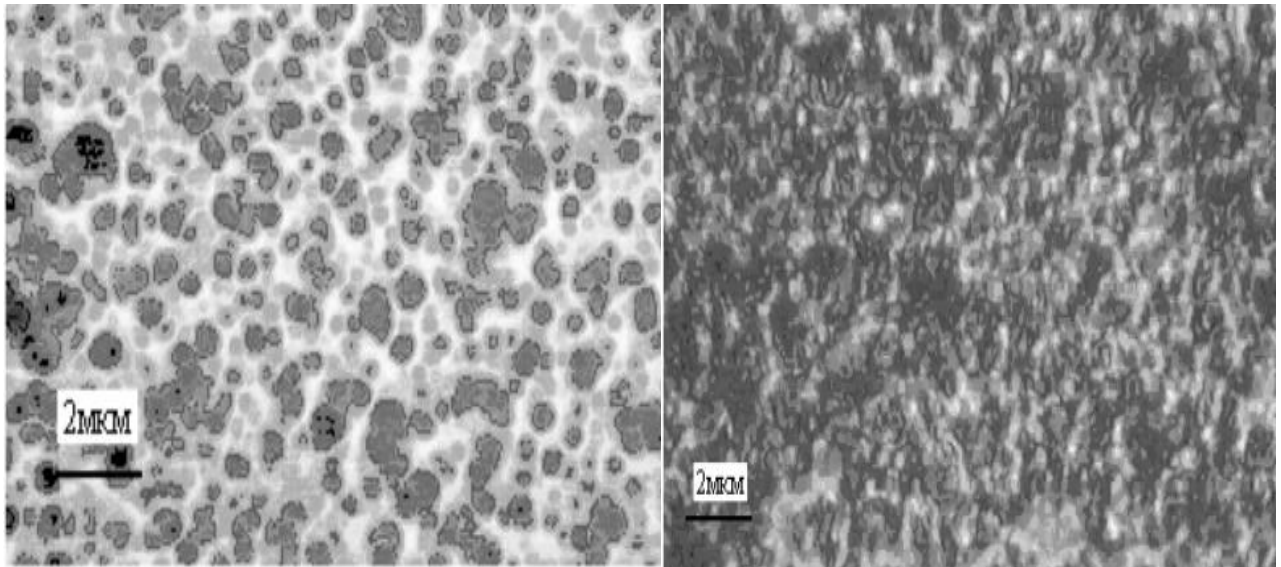


а)

б)

Рис.1.6. а - Фото плівки ПВС, б - ПВС – ПАН, в результаті механічного змінювання [14]

Значно можна відрізнити результати отриманих композитів за допомогою полімеризації аміноарену у ПВС. Дивлячись на рисунки 4.2, утворюється цілісна композитна структура.



а)

б)

Рис.1.7. А - Мікрофотографія ПАН, взято за допомогою електрохімічної полімеризації аніліну на поверхні SnO₂. Б - композит ПВС – ПАН, взято за допомогою окислювальної полімеризації аніліну в 2,5 % розчині ПВС. Збільшено в 500 раз [14].

ПВС так само як і спряжений поліаміноарен мають глобулярну структуру. Їхні розміри глобул на платині є близько 0.1 – 3 мкм. А у композиті, власноруч синтезованому цей розподіл за розмірами частинок є рівномірнішим. Домінують в своїй кількості частинки з діаметром 0.3-0.4 мкм. Можна вважати, що це наслідок впливу на процес полімеризації аміноаренів спричинений полімерною матрицею.

1.2.2. Вуглецеві нанотрубки як наповнювачі полімерів

Вуглецеві нанотрубки як наповнювачі полімерів ВНТ – це алотропна форма вуглецю, що утворює трубчасті нанорозмірні частинки, виявлені в 1991 році [15]. В 2002 році вуглецеві нанотрубки було синтезовано і в Інституті хімії поверхні ім. О.О. Чуйка [15], з того часу розроблено і вдосконалено методи синтезу та встановлено властивості ВНТ, зокрема відслідковано кореляцію між властивостями отриманого матеріалу та особливостями синтезу. На сьогодні ці наночастинки можна синтезувати у великих кількостях [15]. У ВНТ, кожен атом sp^2 гібридизований і зв'язаний з трьома сусідніми атомами гексагональної решітки. Графенові шари утворюють циліндричні структури з різною кількістю концентричних циліндрів: один (ОШВНТ), два (ДШВНТ) чи кілька (БШВНТ), як показано на рис.1.8 Різні типи нанотрубок залежно від кількості стінок у трубці [15]. Внутрішні властивості ВНТ витікають з розташування їх атомів (або в інших термінах, з того, як згорнуті їх графенові шари), типу ВНТ та їх окремих геометричних розмірів; електронна провідність залежить від хіральності [15].

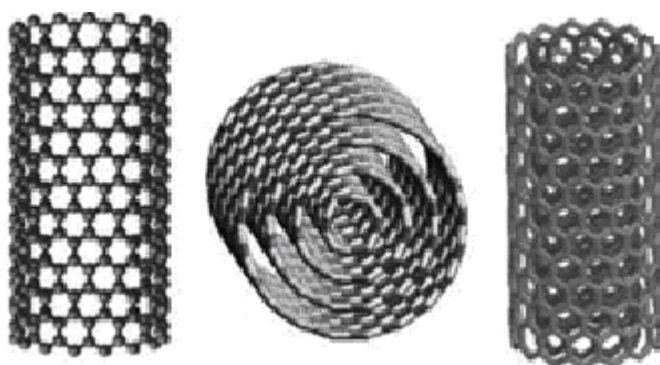


Рис. 1.8. Різні типи нанотрубок залежно від кількості стінок у трубці [16].

Хіральність ВНТ визначається набором індексів (m, n) . Вони вказують на координати шестикутника, який внаслідок згортання площини збігся б із шестикутником, що перебуває на початку координат [17]. Серед можливих напрямків згортання ВНТ особливий інтерес становлять ті, для яких суміщення шестикутника (m, n) з початком координат не викликає спотворень його структури. Таким напрямкам відповідають кути $\theta = 0^\circ$ (структура крісло) та $\theta = 30^\circ$ (структура зигзаг) (рис. 1.8) [18]. Іншим результатом згортання графітової площини є ахіральні трубки, оскільки в них вузли сітки утворюють лінії $\{(n, n)\}$, паралельні осі, чи замкнуті паралельні кільця, перпендикулярні осі $\{(m, 0)$ та $(0, n)\}$ [18]. Така різноманітність форм ВНТ пояснює велику розбіжність їх фізико-хімічних характеристик. Як правило, кінець НТ закритий фулереновою

напівсферою, яка менш хімічно стійка і може бути розкрита при обробці НТ у відповідних умовах.

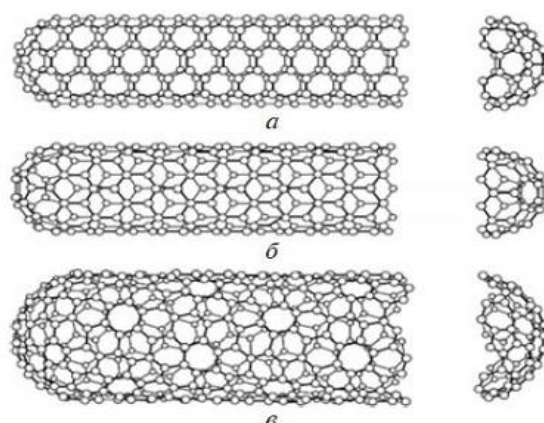


Рис. 1.9. Структури ОШВНТ: а – крісло (при згортанні під кутом $\theta = 30^\circ$); б – зигзаг (при $\theta = 0^\circ$); в – нанотрубка з індексом хіральності [17].

Серед найбільш цікавих властивостей ВНТ, в першу чергу, слід назвати зв'язок між геометричною структурою нанотрубки та її електронними характеристиками [17]. Залежно від кута орієнтації графітової площини щодо осі (хіральності) та діаметра нанотрубки ВНТ можуть бути провідниками чи напівпровідниками. Зокрема, у ВНТ густина струму приблизно у 20 разів, а теплопровідність у 10–20 разів більша, ніж у кремнію та міді. Рухливість носіїв струму у ВНТ також значно більша, ніж в згаданих матеріалах. ВНТ мають високу пружність. Отже, ВНТ є найкращим матеріалом для міжшарових з'єднань і провідників [18].

ВНТ відомі своїми механічними, термічними та електричними властивостями. Термічна стійкість до окиснення для всіх типів нанотрубок перевищує 600°C , що значно вище порівняно з $450\text{--}650^\circ\text{C}$ для графіту. Їх коефіцієнт теплового розширення мінімальний, що підтверджує відмінну теплопровідність цих матеріалів. ОШВНТ показали електропровідність порядку $10^2\text{--}10^6\text{ См/см}$, у той час як БШВНТ – в діапазоні між 10^3 і 10^5 См/см . Нижні показники дуже схожі на відомі електропровідності в площині графіту близько $200\text{--}2500\text{ См/см}$ [18], що вказує на домінування електричних властивостей вуглецевих нанотрубок порівняно з одним з найбільш відомих електричних провідників: графітом. Вони також відзначаються надзвичайно високою внутрішньою рухливістю електронів, більшою ніж $10^5\text{ см}^2/\text{В}$ [18], яка дуже близька, або навіть вища, ніж у графіту. Інша важлива властивість ВНТ – велика питома поверхня (до $2000\text{ м}^2/\text{г}$) для ОШВНТ [18].

ВНТ теоретично являють собою ідеальні структури з надзвичайно високими механічною міцністю, електропровідністю, теплопровідністю тощо. Однак в реальному процесі росту нанотрубок утворюється достатньо велика

кількість дефектів. Дефекти є: пентагональні, гептагональні, пари цих дефектів або навіть лінійні дефекти. Вони порушують симетрію графенового шару БШВНТ і, таким чином, зменшують механічну міцність та погіршують інші властивості нанотрубок, тобто значно впливають на можливість їх застосування [18]. Важливі властивості багат шарових вуглецевих нанотрубок залежать від електронного стану атомів вуглецю, що визначають атомну взаємодію в графенових шарах та між ними. Істотно впливають на електронну підсистему симетрія нанотрубок і дефекти, які утворюються в результаті синтезу. Таким чином, вуглецеві нанотрубки – це фактично окремий ряд речовин, оскільки вони мають багато спільних характеристик і в той же час багато відмінностей.

1.2.3. Карбонові нанокластери

Суперконденсатори для накопичення енергії привертають все більше уваги завдяки своїй високій щільності енергії та потужності. До цього часу дослідження суперконденсаторів в основному зосереджені на розробці електродних матеріалів, які відіграють вирішальну роль у продуктивності суперконденсаторів. Найбільш вивченими електродними матеріалами є матеріали на основі вуглецю через їх низьку вартість, різноманітні існуючі форми, а також їхня хороша стабільність і електропровідність. На питому ємність суперконденсаторів сильно впливає площа поверхні вугільних електродів, які контактують з іонами електроліту.

Чим більше площа поверхні вуглецю, тим більше зарядів накопичуватиметься до інтерфейсу електрод/електроліт[35]. Тому пористі вуглецеві електроди з великою площею поверхні є дуже цікавими. Крім того, було доведено, що ієрархічна пориста властивість матеріалів електродів забезпечує відмінні характеристики для суперконденсаторів.

Широко повідомляють про електродні матеріали з макро-/мезо макро-/мікро, мезо-/мікро або макро-/мезо-/мікропорами. Повідомляється, що макро- або мезопори сприяють поширенню заряду до основної маси матеріалів електродів, тоді як мікропори можуть забезпечити ефективну площу поверхні для накопичення високого заряду.

Використовуючи шаблони, такі як спеціальні наноструктури, дослідникам уже вдалося синтезувати вуглецеві матеріали з ієрархічною пористістю за допомогою твердих або м'яких шаблонних методів. Процедури за допомогою шаблону вимагають одного або кількох додаткових кроків для підготовки самого шаблону.

Повідомлялося про декілька процедур приготування легованих азотом вуглецевих сфер для суперконденсаторів. Полімери, що містять азот, адсорбувалися або синтезувалися на твердих шаблонах, таких як діоксид кремнію, ацетат кальцію, частинки на основі полістиролу, а потім карбонізовані. Іншою можливістю є пряма карбонізація частинок зшитого полімеру або пористих органічних каркасів. Інша стратегія була заснована на низькотемпературному дефторуванні частинок полі(вініліденфториду) з обробкою органічним лугом з наступною високотемпературною карбонізацією.

Нарешті, подвійний - підхід до шаблонів передбачав фенольний резол як джерело вуглецю, а поверхнево-активну речовину блок-сополімеру та сферичну кремнеземну мезоклітинну піну як м'який і твердий шаблон.

Відомо, що мініемульсійна полімеризація є універсальним методом отримання різноманітних наноструктур[31]. Кожна з крапель мініемульсії може діяти як окремий реактор періодичної дії, стабілізований проти дозрівання та коалесценції за Оствальдом, що забезпечує широкий спектр можливостей реакцій, включаючи реакції, для яких підходить відсутність води. Таким чином, частинки мезопористого кремнезему та капсули з високою питомою поверхнею вже були синтезовані мініемульсійною технікою.[33,34]

Тут, використовуючи техніку мініемульсії, ми представляємо метод з одним горщиком і без шаблонів для синтезу багатого азотом пористого електродного матеріалу на основі вуглецю для високопродуктивних суперконденсаторів.

Похідне піроліннафталіну використовується як попередник і розчиняється в мініемульсійних краплях. Після окислення (продукт окисної реакції) і випаровування розчинників з крапель утворюються пористі багаті вуглецем наночастинки попередника. При подальшій термічній обробці при високій температурі утворені наночастинки вуглецю демонструють ієрархічну пористість, тобто співіснування мезопор і мікропор.

Попередні дослідження показали, що гетероатоми, такі як кисень і азот, є вигідними для електродних матеріалів на основі вуглецю.[32] Вуглецеві матеріали, леговані азотом, наприклад, було виявлено, що покращують питому ємність електродних матеріалів.[37] Функціоналізація азоту Передбачалося, що він забезпечує хімічно активні центри в вуглецевих каркасах і таким чином покращує електрохімічні характеристики суперконденсаторів. У цій роботі як попередник реакції використано похідне нафталіну з вісьмома піролільними замісниками, що забезпечує системі властивість одночасного легування азотом.

Незважаючи на те, що для суперконденсаторів було синтезовано різноманітні вуглецеві матеріали з азотною функціональністю, рідко повідомляють про отримання вуглецевих частинок, легованих азотом.

Однак раніше повідомлялося, що вуглецеві матеріали, леговані азотом, зазвичай вимагають шаблонів для отримати ієрархічну пористість та післяобробку для введення функціональності азоту.

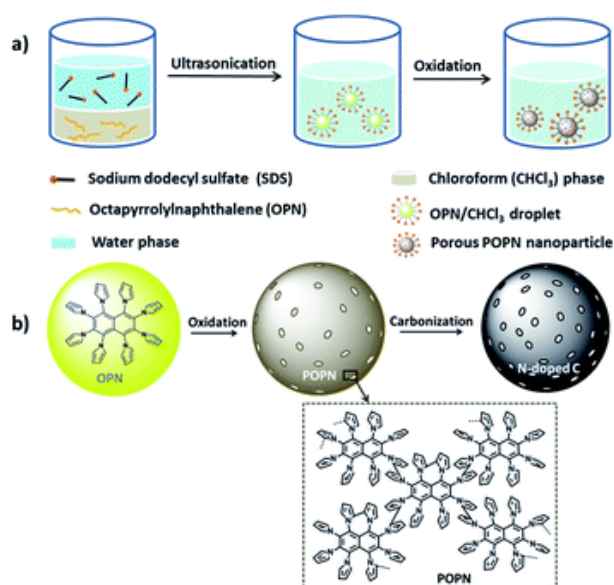


Рис.1.10. Ілюстрація синтезу пористих наночастинок за допомогою мініемульсійної техніки. (b) Реакція з утворенням окисного продукту та схематичне відображення процедури отримання N-легованих пористих вуглецевих наночастинок.

1.2.4. Особливості транспорту заряду в електропровідних полімерних композитах з неорганічними наповнювачами

Більшість полімерів є електроізоляторами з дуже низьким питомим об'ємним опором. Але з них можна виготовити електропровідні композиції шляхом введення дисперсних наповнювачів (технічний вуглець, графіт, вуглецеві волокна або метали [14]). Останнім часом великі зацікавлення викликають наноструктуровані електропровідні наповнювачі – карбонові нанотрубки, фулерени, плазмонні частинки на основі шляхетних металів.

Наповнювач розподіляється в полімерній матриці з утворенням різних структур: матричної, статистичної, орієнтованої, стоїстичної. Крім того, частинки наповнювача можуть розподілятися між гранулами або глобулами полімеру. Всі структури, крім матричної, можна зустріти в реальних полімерних матеріалах, матрична структура властива нанорозмірним полімер-полімерним композитам [9].

Механізм електропровідності залежить від типу електропровідного наповнювача, його концентрації, способу диспергування і ступеня дисперсності наповнювача в полімері, від температури і інших факторів. Перенесення заряду в композиті здійснюється по ланцюжку, який складається з частинок наповнювача, між якими є безпосередній контакт. Відомо, що в полімер-полімерних системах, які утворюють взаємопроникаючі сітки [14] електропровідність може проявлятися вже при вмісті електропровідного наповнювача 1 – 2 %.

Для наукового опису таких систем розроблено теорію, яка дістала назву „теорія перколяції”. Ця теорія дає змогу описати процеси найрізноманітнішої природи, в умовах, коли за поступової зміни одного з параметрів (наприклад, концентрації) властивості системи змінюються стрибкоподібно [12]. Саме слово „перколяція” з англійської мови означає „протікання”, тому інколи поряд з терміном „теорія перколяції” можна зустріти термін „теорія протікання”.

Перколяційні процеси можуть також приводити до самоорганізації і утворення наноструктур. Об'єкти, які утворюються при перколяції, є фракталами. До того часу, поки не виникне ланцюг провідникових острівців, які зв'язують весь об'єм зразка, даний зразок буде ізолятором. При виникненні електропровідного ланцюга, властивості матеріалу змінюються стрибкоподібно. При цьому відбувається фазовий перехід ізолятор - провідник, тобто зразок стає провідним. З цього випливає, що компонент, який відповідає за провідність в утвореному композиті, повинен повністю делокалізуватись по всій матриці діелектрика. Внаслідок цієї делокалізації утворюється безперервний кластер провідності. Схематично перколяційний кластер зображено на рис. 1.11.

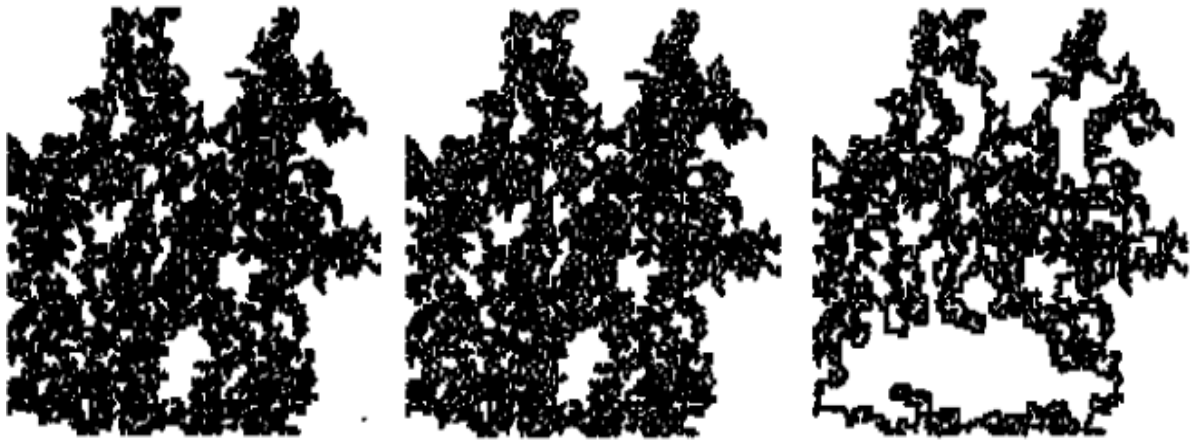


Рис. 1.11. Схематичне зображення перколяційного кластеру

Як показує теорія електричних контактів, проходження струму можливе не тільки при безпосередньому зіткненні двох провідників, але і тоді, коли між ними є повітряна заглибина або плівка діелектрика [13]. Залежно від величини заглибини, прикладеної напруги і температури можливі різні механізми перескоків електронів крізь потенціальний бар'єр, одним з яких є тунельний ефект. При цьому починають утворюватися неперервні провідні канали і опір зменшується. Якщо середнє число контактів на одну частинку досягне двох, то частинки будуть утворювати неперервні ланцюгові структури, при цьому досягається максимальна провідність. Наступне збільшення концентрації наповнювача приведе до збільшення середнього числа контактів, але не спричинить помітного зростання провідності [14].

Отримання наноструктурованих полімерних композитів є предметом дослідження багатьох наукових шкіл. При цьому введення частинок з розмірами в декілька нанометрів (колоїдні нанокластери, фулерени, карбонові нанотрубки) кардинально змінює властивості полімерних композитів [16, 17].

1.2.5. Особливості перенесення заряду в полімер – полімерних нанокompозитах

Серед електропровідних полімерів поліанілін інтенсивно вивчається через екологічну стабільність в провідному стані, простоту, і дешевизну синтезу та високу провідність. Проте, електропровідні полімери на основі ПАН володіють незадовільними фізико-механічними властивостями і виявились нерозчинними у звичайних розчинниках. Численні методи були розроблені з метою подолання таких недоліків. Повідомлялося, що композитна система, отримана шляхом змішування ПАН з матрицею полімеру покращує його механічні властивості. Крім того, передбачалося, що електрохімічна полімеризація аніліну в матриці полімеру поліпшить їх технологічні властивості і тим самим розширить область їх застосування.

Описані особливості структури спряжених полімерів зумовлюють появу специфічних носіїв заряду, названих солітонами, поляронами, біполяронами, натомість механізм провідності в електронно-провідних полімерах не має однозначного трактування. Узагальнення можуть бути зроблені лише в межах певного класу спряжених полімерів, з урахуванням ступеня легування, фізичного стану (плівка, об'ємний зразок, розчин, кристал) і тільки для визначених інтервалів температур.

Полімерні провідники характеризуються від'ємним температурним коефіцієнтом опору, а залежність $\lg \rho$ від $1/T$ в діапазоні $T = 20 \dots 200$ °C здебільшого лінійна. Наприклад, температурна залежність опору легованого ПАН, добре апроксимується прямою лінією в координатах Арреніуса і може бути описана експоненціальним рівнянням:

$$\rho = \rho_0 e^{E_a/2kT}$$

характерним для напівпровідникових матеріалів з «власною» провідністю. Вважають, що E_a характеризує енергію утворення носіїв заряду. Якщо провідність реалізується мобільними електронами, які збуджуються із заповненої зони або донорних рівнів на верхній рівень, відділений від нижнього енергетичним інтервалом ε , тоді число носіїв заряду буде пропорційне $\exp(-\varepsilon/2kT)$.

Залежність температури питомого опору ПАН-ПВС – рисунок 1.12, який є вимірним і визначено, що при кімнатній температурі (ρ / ρ_{293}), для інтервалу $T = 293-773\text{K}$ - повторює хід кривої, яку ми отримали для ПАН. У двох ситуаціях залежність є від складеної ділянки: зменшений опір, перехідна

область і ділянка де опір зростає – це пов’язано зі термічною деструкцією електропровідного полімера.

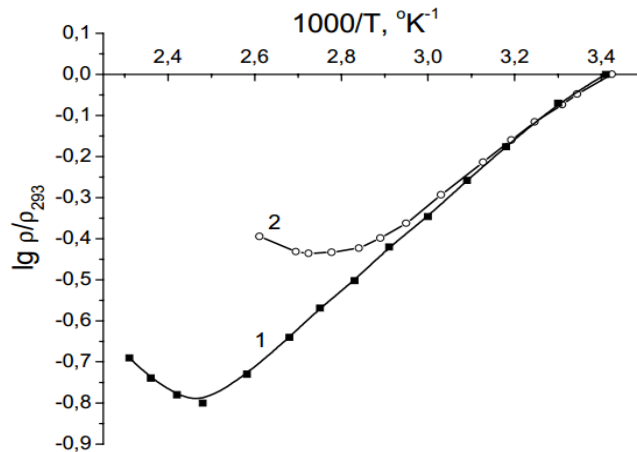


Рис.1.12. Залежність температури питомого опору ПАН - 1 та композиту плівкового ПАН – ПВС - 2. Електропровідний наповнювач (ПАН) - вміст - 13,8 об.% [12]

Під час дослідження залежності температури питомого опору з композитів, які ми отримали, нормалізація до опору, що виміряна при кімнатній температурі, ми виявили, що всі зразки композитів, велика частина органічних напівпровідників – на першій частині ділянці питомий опір зразків зменшувався при підвищенні температури за експотенційним законом.

Характер лінійної залежності $[\ln [\rho / \rho_{293}] - 1 / T]$ у інтервалі температур (рис. 1.13) показує нам змогу зясувати яким є значення енергії провідності (E) [12].

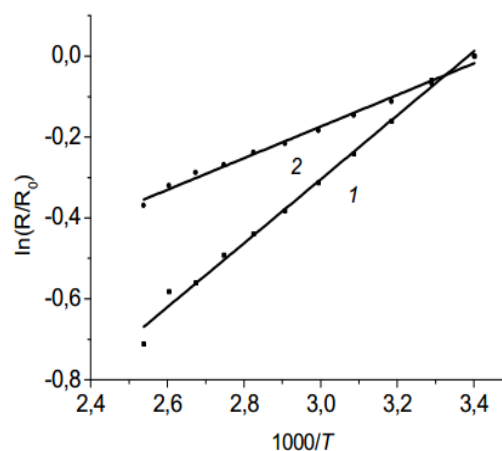


Рис.1.13. Залежність питомого опору композитів на основі ПАК - 1 від температури, ПМАК - 2 та поліаніліну (ПАН має вміст 2,5 об. %) [19]

З рисунку 1.11 бачимо, що композити не порушують електропровідність, але можемо бачити вплив полімерної матриці на параметри перенесення заряду.

Розділ 2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

2.1. Отримання електропровідних полімерів

В роботі як модельні об'єкти для досліджень використано електропровідні полімери – полі-3,4-етилендіоксітіюфен, поліанілін, полі-орто-толуїдин. Як нанорозмірні наповнювачі застосовувались карбонові нанотрубки КНТ.

Хімічна окисна полімеризація аніліну та його похідних, зокрема, полі-орто-толуїдину була здійснена використовуючи методику [2]. 0,1 М частина розчину мономера в 0,5М частині розчину сірчаної кислоти з'єднувались з розчином окисника (еквімолярним) під час перемішування – пероксид сульфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (кімнатна температура). Цілу добу синтез має проводитись. Дрібнокристалічний дисперсний осад утворився зі спряженого полімера. Отриманий продукт дуже багато разів промивали водою аж поки не було видалено залишки електроліту, також і відфільтровували, і нейтралізували 5 відсотками розчину аміака. Сушили все це за умови вакууму при $T = 353 \text{ K}$ протягом 8 годин. В результаті отримували нелеговану форму поліариленів – емералдинову основу [4].

2.2. Формування композитів, електропровідний полімер - карбонова нанотрубка.

З допомогою полімеризаційного наповнення ми отримали зразки полімерних композитів. В основі цього методу є окисна полімеризація мономеру – полі-3-4 етилендіоксітіофена і поліаніліна разом з полі-орто-толуїдином.

Методика базується на реакціях аміноарену з окисниками в електроліті (кислому) і для них повинна бути правильним співвідношення мономер-окисник.

До розчину мономеру доливали окисник, який постійно перемішували і охолоджували, варто зазначити, що це слід робити невеликими порціями. Після цього слід залишити суміш на 24 години, аби дочекатись завершення реакції. Тоді отриманий результат, а саме – осад – відфільтрували, часто промиваючи ацетоном і водою.

Для синтезу сполуку – полі-3,4-етилендіоксітіофену, реактив, отриманий фірмою Sigma Aldrich Corp., використовувався без додаткової очистки.

Вибір електропровідних полімерів зумовлений широким спектром їх електричних, оптичних та електрооптичних властивостей. Перш за все, мають високу електропровідність внаслідок допування хімічними та електрохімічними реагентами, а також органічними розчинниками.

2.3. Дослідження температурної залежності опору полімеру

У пресованих зразках ми повинні визначити рівень електропровідності полімерних композитів з допомогою стандартними 2-х контактними методами згідно відомих методик [4,5] при температурі $T = 293$ К. Для визначення питомої об'ємної провідності зразків і температурної залежності опору використовувалась спеціальна комірка.

Електричний опір фіксувався за допомогою термопари хром-копель, вмонтованої в кварцовий циліндр та цифровим вольтметром В7-35. Нагрівання зразка забезпечувалось пічкою, змонтованою на кварцовому циліндрі.

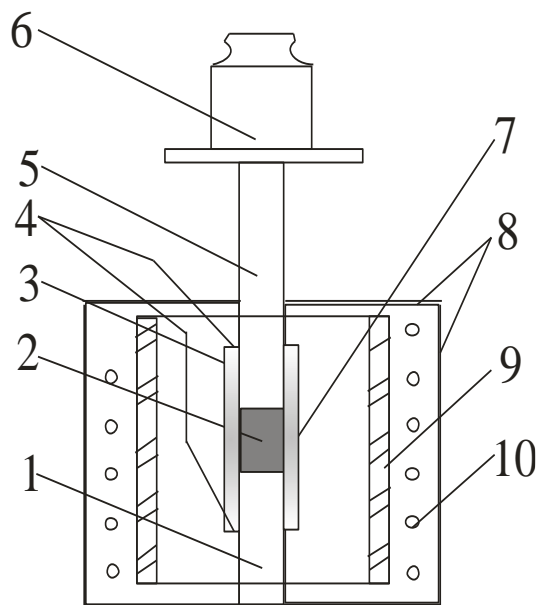


Рис. 2.1. Схема комірочки для вимірювання електропровідності полімерних напівпровідників: 1 – нижній плунжер; 2 – досліджуваний зразок; 3 – кварцова комірка; 4 – електричні зонди; 5 – верхній плунжер; 6 – тягарець; 7 – термопара; 8 – теплові екрани; 9 – кварцовий циліндр нагрівача; 10 – нагрівник .

Завдяки автоматичному імпульсному омметр-вольтметра можна зафіксувати електричний опір в діапазоні 10^{-10} Ом

Питомий опір рівний

$$R = (\rho \times l) / S$$

де S – є площею переріза зразка циліндру, l – його висота, R - опір. Обернену до питомого опору величину визначили як σ - питому об'ємну провідність. Відносна похибка визначення σ не була більшою за 5 %. [25, 26].

Розділ 3. ВПЛИВ ЛЕГУВАННЯ КАРБОНОВИМИ НАНОТРУБКАМИ НА ПАРАМЕТРИ ПРОВІДНОСТІ ЕЛЕКТРОПРОВІДНИХ ПОЛІМЕРІВ

3.1. Структурні особливості об'єктів дослідження

Спряжені електропровідні полімери відносяться до матеріалів з власною провідністю. Перенесення заряду в таких системах може відбуватись шляхом переходу електронів як між локалізованими так і делокалізованими станами, що власне виникають завдяки спряженню. Між полімерними ланцюжками транспорт заряду відбувається шляхом стрибків чи тунелювання між локалізованими станами. Дослідження залежності електропровідності від температури дозволяє оцінити ефективні активаційні параметри провідності.

В роботі досліджувались композити отримані на основі спряжених полімерів та карбонових нанотрубок. Серед електропровідних полімерів, які вивчали аміновмісні поліарени, такі як поліанілін та його похідний полі-орто-толуїдин. Структура елементарної ланки цих полімерів наведена на рисунку 3.1. (а,б) і характеризується лінійним з'єднанням бензольних кілець через атом азоту.

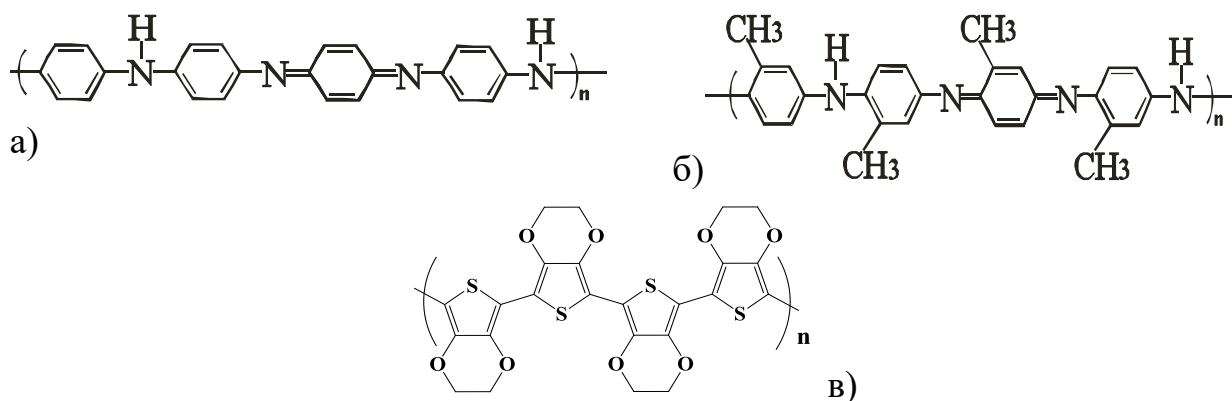


Рис.3.1. Структура елементарної ланки а) – поліаніліну, б) – полі-орто-толуїдину, в) – полі - 3,4 -етилендіоксітіофену.

Ще одним об'єктом дослідження є полі-3,4-етилендіоксітіофен структура елементарної ланки, якого наведена на рисунку 3.1.(в). Цей полімер характеризується широким спектром електричних, оптичних та електрооптичних властивостей. Перш за все, ПЕДОТ має високу

електропровідність внаслідок легування хімічними та електрохімічними реагентами, а також органічними розчинниками.

Для легування полімерів на стадії синтезу використовували багатостінні карбонові нанотрубки (MWCNT) діаметром 8-15 нм і довжиною 30 нм. Перед введенням нанотрубок до композита їх піддавали кислотній функціоналізації у суміші концентрованих кислот - сульфатної та нітратної у співвідношенні 1:3.

3.2. Температурна залежність опору електропровідних полімерів

Дослідження опору полімерів отриманих у вигляді високодисперсного порошку проводились для зразків спресованих у таблетки діаметром 2 мм і висотою не менше 2 мм під тиском 100 Н/м^2 . Отримані значення опору перераховувались на питомий опір і опрацьовувались в рамках зонної моделі провідності, відповідно до якої:

$$\rho = \rho_0 e^{\Delta E/2kT} \quad (3.1)$$

де ΔE – енергія активації носіїв заряду напівпровідника напівпровідника, k – стала Больцмана ($k = 0,86 \cdot 10^{-4} \text{ eV/K}$).

Прологарифмувавши вираз (3.1) отримаємо:

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + \Delta E/2kT \quad (3.2)$$

З (3.2) видно, що залежність питомого опору від оберненої температури має бути лінійною з кутовим коефіцієнтом $\Delta E/2k$. Для зручності експериментальні дані представлялись на графіках в координатах $\ln (\rho/ \rho_{293})$ від $1000/T$. Відповідно з графічної залежності для ділянки температури що спрямлялась можна визначити енергію активації перенесення заряду через кутовий коефіцієнт прямої b .

Відповідно до рівняння (3.2) вільний член в рівнянні прямої $y = b x + a$ визначається з графіка залежності $\ln (\rho/ \rho_{293})$ від $1000/T$ дозволяє визначити параметр $\rho_0 = \exp (a)$. Виміряні значення опору перераховували на питомий опір:

$$\rho = R \times S/l \quad (3.3)$$

де S - площа перерізу циліндричного зразка, l – висота таблетки, R - виміряне значення опору.

Через те, що значення питомого опору неупорядкованих систем при паралельних вимірюваннях, як правило, дещо відрізняються, що пов'язане із структурною недосконалістю зразків проводилось не менше 5 повторюваних вимірювання. Дослідження температурної залежності опору проводили для одного і того ж зразка після його охолодження послідовним охолодженням до початкової температури, тобто кімнатної.

Температурний інтервал вимірювань вибирався відповідно до дослідження термічної стійкості структури полімерного ланцюга. Відповідно до літературних даних структура полімерного ланцюга стійка до температури 473 К для ПАН, а для ПоТі - 491 К, для ПЕДОТ - 423 К [16].

На рисунку 3.2 зображено графік залежності нормованого до значення при кімнатній температурі питомого опору поліаніліну від оберненої температури при його нагріванні від 290 до 373 К.

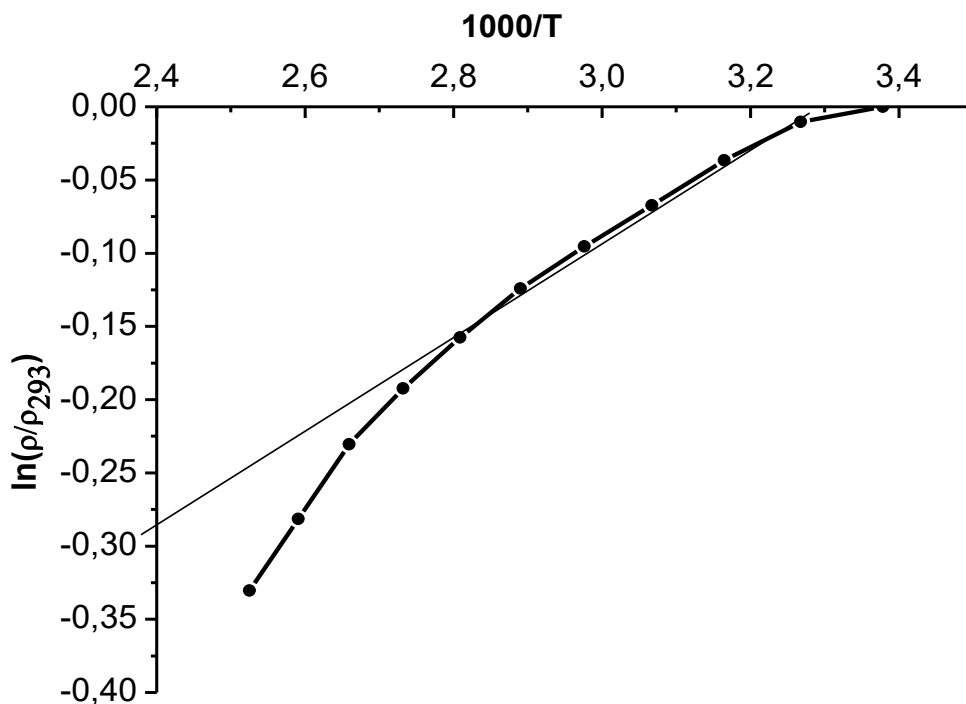


Рис.3.2. Температурна залежність опору поліаніліну для зонної моделі провідності.

Для поліаніліну температурна залежність опору добре апроксимується прямою лінією в координатах Арреніуса в діапазоні $T=303\dots343$ К здебільшого лінійна і, що є характерним для напівпровідникових матеріалів з «власною» провідністю (рис.3.2). Відповідно до рівності (3.2) для такого температурного інтервалу значення енергії активації для носіїв заряду для ПАН становить $0,300\pm 0,017$ еВ, що характерно для органічних напівпровідників.

Введення замісників до бензольного кільця покращує структурне впорядкування і змінює параметри провідності. Для ПОТІ залежність

нормованого опору від оберненої температури спрямляється в діапазоні $T = 303 \dots 343$ К, а значення енергії активації $0,193 \pm 0,013$ еВ.

3.3. Активаційний характер провідності нанокompозитів, спряжений полімер - карбонова нанотрубка

Функціоналізовані нанотрубки проявляють поведінку близьку до вузькозонних напівпровідників. Температурна залежність питомого опору КНТ досить мала, енергія активації провідності становить 0,042 еВ. В роботі досліджувались вплив легування карбовоними нанотрубками на параметри провідності електропровідних полімерів, встановлено, що легування спричиняло зміну активаційних параметрів провідності та їх залежність від концентрації легуючої домішки.

Щоб краще зрозуміти природу перенесення заряду в системі електропровідний полімер-карбонова нанотрубка отримані дані температурної залежності опору опрацьовані в рамках зонної моделі провідності. На рисунку 3.3 наведено залежність нормованого до значення при кімнатній температурі питомого опору легуваного КНТ поліаніліну від оберненої температури при двох рівнях легування.

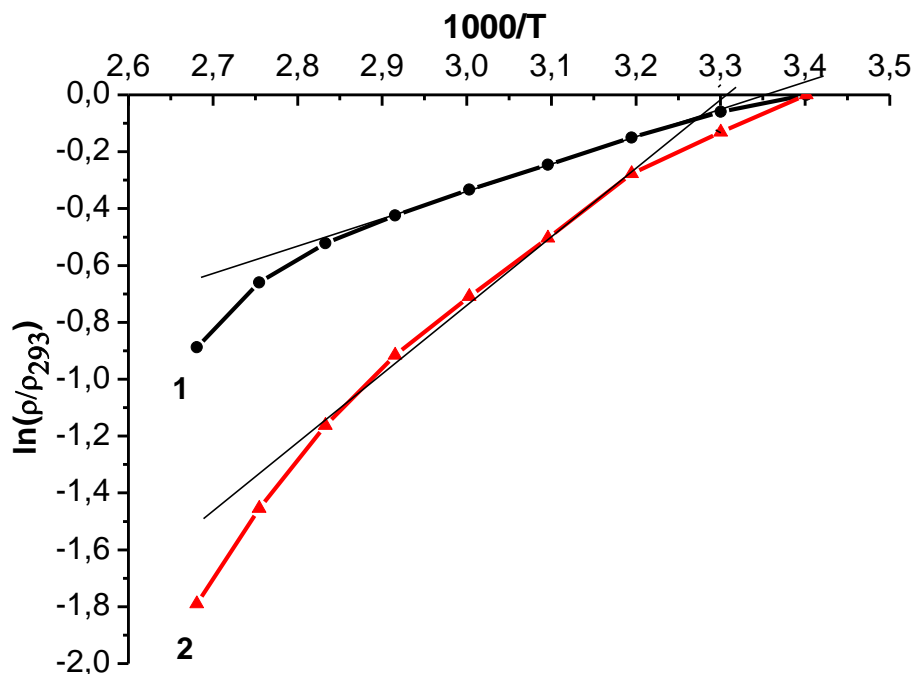


Рис.3.3. Залежність опору поліаніліну : крива 1- з вмістом нанотрубок 0,13%, 2- з вмістом 0,64%

Як видно з графіка, концентрація легуючої домішки змінює як активаційні параметри, так і температурний інтервал, в якому залежність питомого опору від температури спрямляється. Значення енергії активації при збільшенні концентрації КНТ від 0,13 до 0,64 % зросло від 0,099 до 0,158 еВ. Разом з тим мала концентрація карбонових нанотрубок спричиняла зменшення енергії активації порівняно з нелегованим поліаніліном. Можна припустити, що збільшення концентрації легуючої домішки спричиняє збільшення енергетичного бар'єру для створення носіїв заряду.

Дослідження впливу легування карбоновими нанотрубками на параметри провідності полімерів також проводились для ПОТі. На рисунку 3.4 представлено залежності логарифму питомого опору нормованого до значення при кімнатній температурі від оберненої температури для нелегованого полі-орто-толуїдину та легуваного карбоновими нанотрубками з концентрацією 0,13 і 0,64 %. Подібно до поліаніліну при малій концентрації домішки енергія активації полі-орто-толуїдину зменшується. Цікавим є той факт, що для концентрації КНТ 0,64 % енергія активації перевищує значення нелегованого зразка. При цьому питомий опір при кімнатній температурі, також зростає від 0,34 Ом×м для нелегованого зразка до 2,89 та 4,52 Ом×м при концентрації легуючої домішки 0,13 і 0,64 % відповідно. З цього можна зробити висновок, що легування ПОТі карбоновими нанотрубками спричиняє збільшення бар'єру для перенесення заряду.

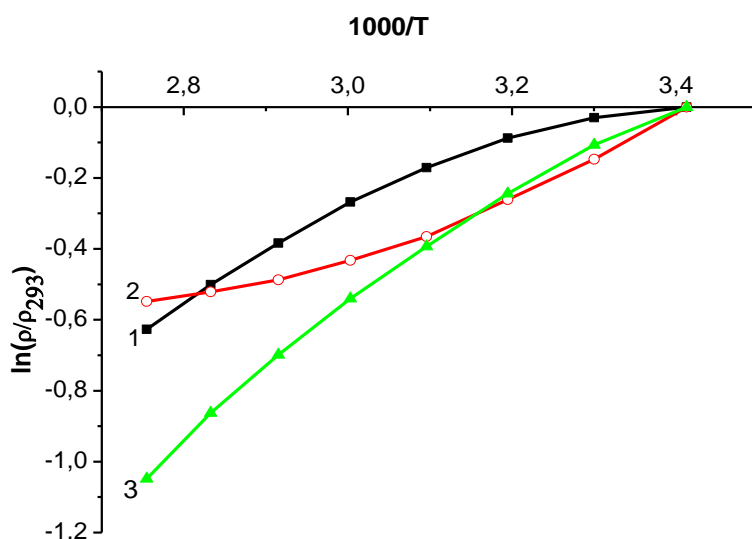


Рис.3.4. Температурна залежність опору полі-орто-толуїдину: 1 – вихідний зразок, 2 – ПОТі, легований карбоновими нанотрубками при вмісті 0,13%, 3 – ПОТі (КНТ 0,64%)

В таблиці 3.1 наведено параметри провідності полімерів поліаніліну, полі-ортотолуїдину. Порівнюючи обчислені в рамках зонної та моделі провідності одновимірного стрибка активаційні параметри поліаніліну та полі-ортотолуїдину можна стверджувати, що енергія активації ПОТі є меншою, тоді як значення активаційного параметру T_0 , навпаки більше. Отже замісник в бензольному кільці толуїдину спрощує створення носіїв заряду з одного боку, а з іншого перешкоджає їх рухливості.

Таблиця 3.1. Параметри провідності поліаніліну та полі-орто-толуїдину легованих нанотрубками з вмістом 0,13% та 0,64%.

Полімер	ρ_{293} , Ом×м	ρ_0 Ом×м	E_a , еВ
ПАН	1,97	$9,24 \cdot 10^{-2}$	0,300
ПАН (КНТ-0.13%)	1,98	$6,9 \cdot 10^{-2}$	0,099
ПАН (КНТ-0.64%)	0,45	$2,8 \cdot 10^{-2}$	0,158
ПоТі	0,34	$9,29 \cdot 10^{-3}$	0,193
ПоТі (КНТ_0,13%)	2,89	$5,05 \cdot 10^{-3}$	0,107
ПоТі (КНТ_0,64%)	4,52	$2,4 \cdot 10^{-2}$	1,044

Аналізуючи значення параметрів провідності для легованих зразків, бачимо, що концентрація домішки суттєво впливає на параметри провідності обох моделей. Збільшення концентрації приводить до зростання, як значення енергії активації так і параметра T_0 .

На рисунку 3.5. представлена температурна залежність опору полі-3,4-етилендіоксітіофену легованого нанотрубками в координатах Ареніуса.

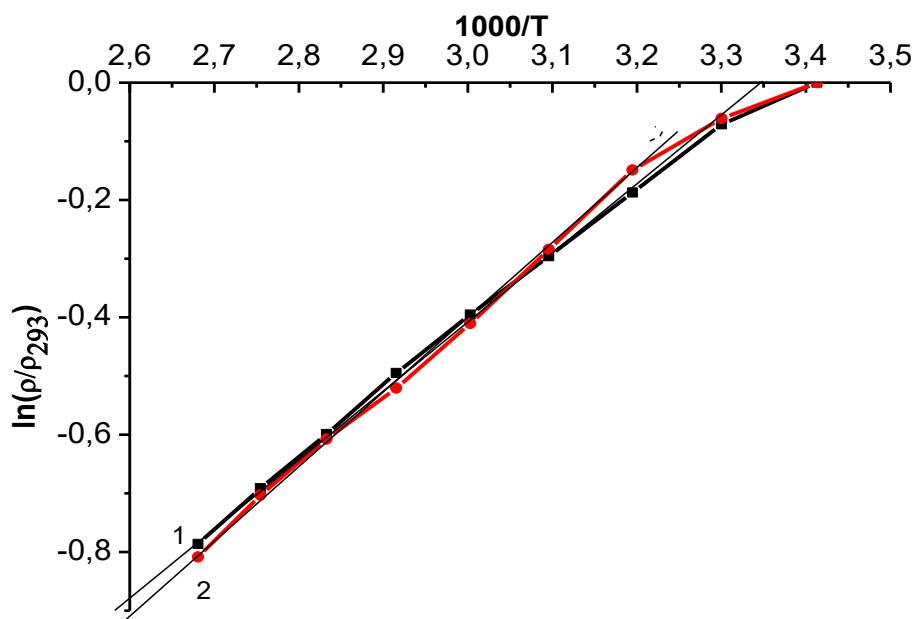


Рис.3.5. Температурна залежність опору полі-3,4-етилендіоксітіофену: крива 1- вихідний зразок, крива 2 - з вмістом нанотрубок.

Питомий опір полі-3,4-етилендіоксітіофену змінюється від 11,25 до 2,34 Ом×м при його легуванні карбоновими нанотрубками. Під впливом легування змін зазнають також і параметри провідності, визначені в рамках зонної моделі. Енергія активації при легуванні зменшується від 0,230 еВ для нелегованого ПЕДОТ до 0,129 еВ для ПЕДОТ-КНТ, ρ_0 рівне 0,013 Ом×м для нелегованого ПЕДОТ і становить 0,07 Ом×м для ПЕДОТ-КНТ. Введення карбонових нанотрубок в полі-3,4-етилендіоксітіофен спричиняє зменшення енергетичного бар'єру для активації носіїв заряду полімерному ланцюзі.

Аналізуючи вплив КНТ на параметри провідності спряжених полімерів можна зауважити, що у всіх випадках (навіть при дуже маленьких концентраціях КНТ) спостерігається суттєвий вплив легуючої домішки на всі параметри провідності.

При цьому малі концентрації КНТ, як правило, спричиняють зменшення активаційного бар'єру для носіїв заряду, тоді як відносно більші концентрації навпаки - створюють бар'єр впорядкованому перенесенню заряду. Ймовірно такі явища зумовлені структурними особливостями гібридних композитів, які формуються на основі органічних напівпровідників і неорганічних карбонових наночастинок.

Із збільшенням концентрації КНТ відбувається їх структурна самоорганізація з формуванням агломератів, оскільки кожна наночастинка характеризується надлишковою поверхневою енергією. З іншого боку

впровадження таких неорганічних частинок у полімерні матриці може порушувати упорядкування спряженого полімерного ланцюга і цим підвищувати бар'єр для перенесення заряду.

До досягнення концентрацій КНТ, що відповідають порогу перколяції, такі явища спостерігаються для багатьох полімерних композитів – коли безмежний кластер провідності ще не сформований, а структура полімеру вже порушена. Водночас невеликі домішки КНТ значно підвищують сенсорну активність спряжених полімерів, зокрема їхню чутливість до дії шкідливих газів [18, 27,28].

Висновки

- В роботі проаналізовано особливості молекулярної, надмолекулярної структури основних класів електропровідних полімерів, закономірності перенесення заряду в нанокompозитах на їх основі.
- На основі літературних проаналізовано концентрацію і рухливість носіїв заряду нанокompозитів, значення ширини забороненої зони та інших активаційних параметрів для полімерних композитів з вуглецевими нанотрубками різного типу.
- Вивчено особливості формування полімер-полімерних композитів та досліджено вплив легування карбонovими нанотрубками на температурні залежності опору спряжених полімерів.
- Встановлено суттєвий вплив легуючої домішки на всі параметри провідності полімерних зразків. Малі концентрації КНТ, як правило, спричиняють зменшення активаційних параметрів провідності, тоді як відносно більші концентрації легуючої домішки навпаки - створюють бар'єр впорядкованому перенесенню заряду.

Список використаних джерел

1. Аксіментьєва О.І., Закордонський В.П., Ковальчук Є.П., Плюсина Т.А. Дослідження процесу електроосадження та модифікації поліаніліну циклічною вольтамперометрією // Вісн. Львів, ун-ту. Сер. хім. 1992. Вип.31. С.49-54.
2. Monkman A.P., Adams P.N., Lauglin P.J., Holland E.R. Polyaniline air stable organic metal: Fact, no longer fiction // Synth. Met. 1995. Vol.69. P.183-186.
3. Genies E.M., Boyle A., Lapkowski M., Tsintaris C. Polyaniline: a historical survey // Synth. Met. 1990. Vol.36. P.139-182.
4. Morita M. Effect of solvent and electrolyte on the electrochromic behavior and degradation of chemically prepared polyaniline - poly(vinylalcohol) composite films // J. Polym. Sci. B.: Polym. Phys. 1994. Vol.32. P.231- 242.
5. Аморфные и кристаллические полупроводники / Под ред. М. Хейваніла, 1987. 160 с.
6. Choudhury A. Polyaniline/silver nanocomposites: dielectric properties and ethanol vapour sensitivity. Sensors and Actuators B. 138 (2009), 318–325.
7. Ковальчук Е.П., Аксіментьєва Е.И., Томилов А.П. Электросинтез полимеров на поверхности металлов. М., 1991. 223 с.
8. Davenas J., Xu X.L., Francois B., et al. Rutherford back scattering and Raman spectroscopy studies of polymeric ordering in polyacetylene films: relation between morphology and purity // Synth. Met. 1991. Vol.38. P.143-156.
9. Zotti G., Cattarin S., Comisso N. Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline. The role of anions in the polymerization mechanism // J. Electroanal. Chem. 1988. Vol.239. №1/2. P.387-396.
10. Yin X.H., Yoshino K., Hashizume K., Tsa I. Preparation and electrical properties of conducting polyniline- polycarbonate composite films // J. Appl. Phys. 1997. Vol.36. P.3537-3540.
11. Hey R., Schreiber M. Temperature-dependent transport in polyaniline chains // Phys. Rev. 1997. Vol.56. № 4. P. 1854- 1863.
12. Hanna S., Coulter P.D., Windle A.H. Determination of the crystal structure of poly-(p-phenylene)terephthalate from power diffraction data // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Vol.91. №16. P.2615-2622.

13. Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин *Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. Успехи химии 2008. №77 с.243-244*
14. Аксіментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. / Олена Аксіментьєва - Львів: Світ, 1998. -153 с.
15. Ю.А. Крутяков, А.А. Кудринский, А.Ю. Оленин, Г.В. Лисичкин *Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы. Успехи химии 2008. №77 с.253*
16. 88.Dresselhaus M.S., Lin Y.M., Rabin et al. Nanowires and nanotubes. // *Mat. Sci. Eng. C.* – 2003. – 23. – P.129–140.
17. 89.О’Connell M.J. Carbon Nanotubes: Properties and Applications. - Taylor & Francis, Boca Raton, 2006. 37p.
18. 92.Dresselhaus M. S., Dresselhaus G., Avouris P. Carbon Nanotubes. Synthesis, Structure, Properties, and Applications// *Topics in Applied Physics.*- Vol.80. - Berlin: Springer-Verlag, 2001. – 425p.
19. Aksimentyeva O.I., Konopelnyk O.I., Grytsiv M.Ya., Martyniuk G.V. Charge transport in electrochromic films of polyorthotoluidine // *Functional Materials*, 2004.-Vol.11.-№2 .-C.300-304.
20. Tsizh B.R., Chokhan M.I., Aksimentyeva O.I., Konopelnyk O.I. Sensors based on conduction polyaminoarenes to control the animal food freshness // *Molec.Cryst.&Liq.Cryst* –2008.–V. 497.– P. 254\ [586]–260\ [592].
21. Oksana I.Konopelnyk, Olena I. Aksimentyeva, Galina V.Martynyuk. Effect of temperature on the optical properties of conducting polyaminoarenes and their composites with elastic polymer matrix // *Molec.Cryst.Liq.Cryst.*-2005.-Vol. 427. pp. 37-46.
22. Аксіментьєва О.І. Електрохімічні методи синтезу та провідність спряжених полімерів. / Олена Аксіментьєва - Львів: Світ, 1998. -189 с.
23. Гантмахер В.Ф. «Электронны в неупорядоченных средах». – М.:ФИЗМАТЛИТ, 2013. -288 с.
24. Новак Д.С. «Композиційні матеріали електротехнічного призначення на основі термопластів». – Моррисвіль, штат Північна Кароліна, США – 2017 -21 с.
25. Aksimentyeva O.I., Grytsiv M.Ya., Konopelnyk O.I. Temperature dependence of resistance and thermal stability of doped polyaniline. // *Functional Materials*, 2002. –Vol. 9(2). - P.251-254.

26. Аксіментьєва О.І., Гриців М.Я., Конопельник О.І. Температурна залежність провідності і структура аміновмісних поліарилєнів. // Журнал фізичних досліджень.- 2002.- Т. 6.- № 2.-С.180-184.
27. Мотт Н.Ф., Дэвис Э.А. Электронные процессы в некристаллических веществах. М., В 2т.Т.1 1986
28. Тимонов А.М., Васильева С.В. Электронная проводимость полимерных соединений. // Соросовский образовательный журнал.- 2000.- Т.6, №3.- С. 33-39.
29. Journal of polymer science, part B: Polymer Physics 2019, 57. Page 1351-1558
30. Guo, T.; Nikolaev, P.; Thess, A.; Colbert, D.T.; Smalley, R.E. Catalytic growth of single-walled nanotubes by laser vaporization. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 49–54
31. Bieri, M.; Bürgi, T. D-Penicillamine adsorption on gold: an in situ ATR-IR spectroscopic and QCM Study. *Langmuir* **2006**, *22*, 8379–8386.
32. Vander Wal, R.L.; Hall, L.J.; Berger, G.M. Optimization of flame synthesis for carbon nanotubes using supported catalyst. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 13122–13132.
33. Sumanasekera, G.U.; Pradhan, B.K.; Romero, H.E.; Adu, K.W.; Eklund, P.C. Giant thermopower effects from molecular physisorption on carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 166801.
34. Jose-Yacaman, M.; Miki-Yoshida, M.; Rendon, L.; Santiesteban, J.G. Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 202–204.
35. Szabó, A.; Perri, C.; Csató, A.; Giordano, G.; Vuono, D.; Nagy, J.B. Synthesis methods of carbon nanotubes and related materials. *Materials* **2010**, *3*, 3092.
36. Lomeda, J.R.; Doyle, C.D.; Kosynkin, D.V.; Hwang, W.F.; Tour, J.M. Diazonium functionalization of surfactant-wrapped chemically converted graphene sheets. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 16201–16206.
37. Wang, Y.; Iqbal, Z.; Mitra, S. Rapidly functionalized, water-dispersed carbon nanotubes at high concentration. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 95–99.