تحضير ودراسه بعض الخواص الكهربائيه للبوليمر الموصل بولي بايرول

د. صلاح عبد الله حسون المفرجي

تاريخ قبول النشر ٢٠٠٤/١٢/٢٦

الخلاصة:

تم تحضير اغشية رقيقه من البولي بايرول بطريقة الكتروكيميائية على قطب من البلاتين ان تراكيز كلاً من البايرول كان 0.1 m/l والملح الالكتروليتي 0.1 m/lLiBF4 في الاستونتريل باستخدام جهد موجب قدره 4V على قطب العمل وكانت التوصيلية الكهربائيه للغشاء المحضر $10^{2}(\Omega cm)^{-1}$.

المقدمه

من المعلوم لدى المختصين في حقل البوليمرات ان اول بوليمر تم تصنيعه على شكل سلسلة من ذرات الكبريت والنيتروجين هو $(SN)_x$ في سنة 1973 من قبل Watatka [1] وقد تبين ان هذا البوليمر يتمتع بتوصيله كهربائيه في درجة حرارة الغرفة من خلال التجارب التي اجريت عليه من قبل جامعة (Temple) وقد تبين ان هذا البولمير بالامكان أن يصبح فائق التوصيل بدرجة حرارة أعلى من الصفر المطلق بقليل من قبل الدراسات التي أجريت في شركة I.B.M في مختبرات البحوث في كاليفورنيا، لهذا السبب تم التفكير في البحث عن بوليمرات اخرى سهلة التحضير ومستقرة بوجود الهواء لقد تم صنع الكثير من البوليمرات ذات المركبات العضويه مثل البولي استيلين polyacetyle الذي صنع لاول مره من قبل Natta [2] .

والكثير من البوليمرات الاروماتيكيه حصل فيها اهتمام كالبولي فنيلين poly-p-phenylene الذي يتمتع بتوصيليه كهربائيه $10^{2}(\Omega cm)^{-1}$ [1,3,4] وكذلك البولي ثايوفين (poly2,5thiophene) والذي يتمتع بتوصيليه ايضاً $10^{3}(\Omega cm)^{-1}$ والمطعم بايونات BF_4^{-1} [5] . والبولي انيلين polyaniline والذي يمتلك توصيليه $20\ (\Omega cm)^{-1}$ [6] . والبولي بايرول polypyrrple الذي يعتبر من البوليمرات الموصله[7] .

ان هذه البوليمرات المذكورة سلفا بالامكان الحصول على نماذج منها بحالتها الطبيعيه الغير مطعمه وكذلك بحالتها المؤكسدة المطعمه، بالامكان تطعيمها بواسطه احدى العناصر القلويه Na, Li ويكون في هذه الحاله مطعم من نوع n-type او بواسطه التطعيم I_2 ,Br_2 ,BF_4^{-1} ويكون في هذه الحاله مطعم من نوع p-type ، من التطبيقات المهمه لمثل هذا النوع من البوليمرات هي في صناعة البطاريات القابلة للشحن والتفريغ لمئات المرات وصناعة الكواشف [8] .

الجانب العلمي

لقد تم تحضير غشاء رقيق من بوليمر عضوي حلقي هو البولي بايرول polypyrrole وقد تم استخدام خليه مكونه من قطبين من البلاتين وبمساحة $3x2\ cm^2$ لكل قطب وكانت المسافة بين القطبين 5 cm ومرر غاز الاركون في داخل الخلية لطرد جزيئات بخار الماء والاوكسجين الموجودة في داخل الخلية.

استخدم فولتميتر بين القطبين وكذلك اميتر لقياس التيار المار في الخلية وكان حجم الخلية المستخدم هو 80 cc.

استخدم وسط الكتروليتي لاجراء عملية البلمرة الالكتروكيميائية وكانت مكونات هذا الوسط هي (CH_3CN)، رابع فلوروبورات الليثيوم $LiBF_4$ بتركيز 0.1 m/l ثم استخدمت المادة المكونة للبوليمر والتي يطلق عليها عادةً بالمونومير monomer وهي البايرول pyrrole بتركيز 0.1 m/l.

*استاذ مساعد . قسم الفيزياء . كلية العلوم للبنات/ جامعة بغداد.

استخدم فرق جهد من خلال مجهز قدرة وبخطوات مبتدأ من 0.2 v وصاعداً الى ان ابتدأت عملية البلمره وكان الجهد مساويا الى 4V ثم ثبت هذا الجهد خلال فترة التفاعل بالامكان معرفة بداية التفاعل من خلال الزيادة في التيار المتسارعة والفجائيه كما تم تحضير عينات مختلفة بكثافة تيار مختلفة من أجل الحصول على افضل العينات وبتوصيلة كهربائية عالية نسبيا.

ان هذه الطريقة في تحضير البوليمر عادةً توصف بالطريقة اليابانية لان اول من استخدمها هم اليابانيون في صناعة كثير من البوليمرات الموصله مثل البولي ثايوفين polythiophene والبولي بايرول polypyrrole [9,10] كما انه توجد طريقه اخرى تسمى الطريقه الفرنسية تعتمد على استخدام ثلاثة اقطاب وبجهد قليل لتحضير مثل هذا النوع من البوليمرات [5] .

لقد تمت عملية الاكسده والحصول على البوليمر خلال فترة زمنية 20 min ثم تقطع الدائرة الكهربائية ويستخرج القطب الذي تكون عليه البوليمر ومن ثم نزيل هذا الغشاء باستخدام شفرة رقيقة جداً.

ان الفلم المستخرج يكون سمكه بضعة مايكرومترات وذو لون بني غامق، بالامكان السيطرة على سمك الغشاء من خلال زمن البلمره.

ان هذا الغشاء الرقيق يتمتع باستقراريه عاليه في الهواء ولقد تم قياس التوصيلية الكهربائية للبوليمر الناتج المطعم اساساً بايونات BF_4^- وكانت ذو قيم مختلفة كانت بين $10^{1}-10^{2}(\Omega cm)^{-1}$ وكانت النتائج متفقة مع الباحثين [11].

بالامكان الحصول على البوليمر المتعادل بعدة طرق منها بطرق الكتروكيميائيه وذلك بتسليط جهد سالب على القطب المتكون عليه البوليمر او من خلال غسل هذا البوليمر بالميثانول او الاسيتون [12,13] ممكن ان يستوعب هذا البوليمر 33% كنسبه تطعيم فينشأ ما يسمى bipolaron داخل الفجوة وتكوين نطاقين داخل الفجوة وعرض كل منهما 0.24ev, 0.1ev على مقربة من نطاقي التوصيل والتكافؤ [14].

لقد تم تطعيم البوليمر ايضا ببخار اليود I_2 وذلك عن طريق وضع الغشاء الرقيق الغير مطعم في انبوبة تستند على قاعدة ويتم وضع نقاط الاتصال على الغشاء الرقيق لقياس كلا من التيار وفرق الجهد وربطت هذه الانبوبة بانبوبة اخرى تحتوي على بلورات من اليود واغلقت الانبوبتين باحكام، استمرت عملية التطعيم حوالي 30 min بدرجة حرارة الغرفة وتحت الضغط الجوي الاعتيادي وقد تبين ان التوصيلية ارتفعت وكانت $10\ (\Omega cm)^{-1}$.

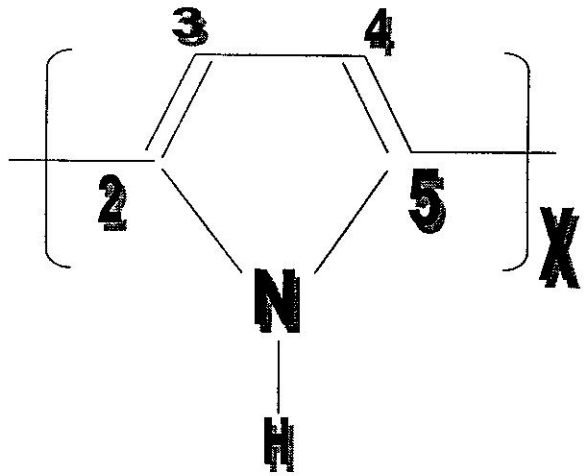
النتائج والمناقشة

الشكل رقم(١) يوضح منحني I-V للتفاعل فمن خلال زيادة الفولتية بزيادة تصاعدية مقدار 0.2v وصولا الى جهد 4v عندها تستقر الزيادة الفجائية وتبدأ عملية البلمرة عند هذا الجهد الاخير، ان هذا الجهد يمثل بداية تكون السلسلة البوليميرية وعند استخدام جهة أقل من هذا فلا تحدث عملية البلمرة وسرعان ما ينخفض التيار بعد ثواني متعددة ولا يتكون الغشاء أما الشكل(٢) فيوضح الوقت اللازم لأستقرار التيار بعد عملية البلمرة وتكون البوليمر على قطب البلاتين أما الشكل (٣) يبين تغير في قيمة التوصيلية الكهربائية لغشاء رقيق من البولي بايرول مع درجة الحرارة، كما هو الحال في الاشباه الموصلة التي تمتلك فجوة طاقة لهذا البوليمر تساوي 3ev [8] في هذا النوع من البولميرات الاروماتيكية هناك مستويات داخل الفجوة هذه المستويات هي bipolaron, polaron تتكون من نطاقي التكافؤ والتوصيل طبعاً هذا يشمل البوليمير في الحالة المؤكسدة (المطعمة) وهذه المستويات يمكن أن يحدث فيها انتقالات الكترونية الى نطاق التوصيل لقد وجد من خلال التجربة ان قيمة التوصيلية الكهربائية تختلف بأختلاف النماذج المحضرة وهذا يرجع الى ثوابت عملية البلمرة نفسها المتمثلة في مقدار التركيز لكل من monomer (pyrrole) وكذلك الملح المستخدم في المحلول الالكتروليتي حيث كلما كان التركيز أقل هذا يؤدي الى نتائج أفضل كذلك هناك أعتماد أيضاً على جهد التأكسد حيث كلما ازداد هذا الجهد تقل التوصيلية وتزداد العيوب المتكونة في الغشاء الرقيق ويتكون بالاضافة الى الغشاء الرقيق كمية من البولمير على شكل مسحوق عادة تكون السلسلة البوليميرية للمسحوق أقل طولاً منها في الغشاء وهذا يؤدي الى نقصان في قيمة التوصيلية الكهربائية. لقد تبين أنه بزيادة زمن التفاعل سوف يزداد سمك الغشاء الرقيق وهذا يؤدي الى زيادة الخشونة السطحية للغشاء المحضر وزيادة في عيوب الاتصال أكثر ما بين حلقات البوليمر ويكون غير منتظم التركيب وهذا يؤدي بالنتيجة الى نقصان في قيمة التوصيلة الكهربائية.

كما هو الحال في كثير من البوليمرات العضويه الحلقيه كالبولي فوران polyfuran والبولي اندول polyindol والبولي ثايوفين polythiophee [12 , 5]

الاستنتاجات

لقد تبين لدينا ان هناك اختلاف في قيمه التوصيله الكهربائيه المستخدمه لغشاء رقيق من البولي بايرول باختلاف النماذج المحضره وهذا الاختلاف يرجع الى تكوين الشوائب بأختلاف انواعها على السلسله البوليميريه المتكونه، هذه الشوائب تعتمد على ارتفاع في جهد التفاعل وارتفاع في تركيز المواد الاوليه المستخدمه لتركيب هذا البوليمر، ان احد هذه الشوائب في التركيب ممكن ان تتكون في بطريقه ربط الحلقات المكونه لهذا البوليمر فعادتا الطريقه المثاليه للربط تسمى بـPoly 2,5 pyrrole كما موضح أدناه [12]



السلسلة البوليمرية للبوليبايرول

فعند زياده جهد التأكسد اثناء تركيب هذا البوليمر بالامكان ان تتصل حلقات البوليمر (2,4) بالاضافه الى (2,5) على سبيل المثال وهذا يؤدي الى ان تكون السلسله البوليمريه اقل طولا وغير منتظمه مما يؤدي الى انخفاض التوصيليه الكهربائيه

المصادر

1- Yamamoto, T. Sanechika, K. Hayashi, Y. and Yamamoto A ,1978 J. poly . Sci . polym . lett .Ed , 17 : 181 .
2- Malhotia, B.D. and Kumer, N.A. 1986, polymer Soci , 12: 179 .
3- Yamamoto, T. and Yamamoto, A. 1977 , chem. . lett , 353 .
4- Speight, J.G. kovacic, P. and Koch, F.W. 1971 J . Macromol Sci , Rev . Macromol . chem. ,C5 (2) :295 .
5- Tourillon, G. and Garnier, F. 1982 , J . Electronal chem. , 135: 173 → 178 .
6- Reghu, M. Yoom, C.O. and Heeger, Y. 1994 phy . Rev . 50 : 13931
7- Naarmann, H. 1992 , encyclopedia of industrial chemistry , 21 ,429
8- Bakhshi, A.K. Ladik, J. 1987 ,phy . Rev B , 35: 74 , .
9- Kaneto, Keiich. Yoshino, Katsumi. and Inuishi, Yoshio. 1982 Jpn . Appl-phys 21 1567-1588 .
10- Levine, Ivonich Kivill. 2002 electrochemical synthesis and characterization of composites of polypyrrale and polyimide, Msc theses, university of Cincinnati, Engineering Materials
11- Mikalo, R.P. Appel, G. and Schmeiber, D. 2001 synthetic Metals ,122: (91-93)
12- Koracic, Peter. Khoury, Issam. 1983 , synthetic Metals 6 , 31-38 .
13- Lionel, Funt B. and Iowen, Stephen. 1985 synthetic Metals 11:129-137 .
14-.Bredus, J.L . Themans, B. Fripial, J G. 1984 phys. Rev B 29 : 676 .

Preparation and study some of electrical properties of conducting polymer ploy-pyrrole

*Salah . A . Hasoon

* Department of physics College of science for women Baghdad University

Abstract:

Thin films of polypyrrole were synthesized electrochemically on a platinum . Concentration of pyrrole was 0.1 m/l and 0.1 m/l of liBF4 in acetonitrile (CH3CN) Positive potential of 4V was applied to working electrode, the electrical conductivity of this film was 10^{2} $(\Omega\,cm)^{-1}$