ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΥΜΕΝΙΩΝ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΣΕ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΕΛΙΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΟΦΙΑ Ι. ΚΟΥΡΕΛΗ
Πτυχιούχος Επιστήμης των Υλικών

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:
Ι. ΣΙΜΙΤΖΗΣ
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2011

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.):
"ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ"

ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΥΜΕΝΙΩΝ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕΣΩ ΗΛΕΚΤΡΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΥ ΓΙΑ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΤΟΥΣ ΣΕ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΕΛΙΑ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΣΟΦΙΑ Ι. ΚΟΥΡΕΛΗ
Πτυχιούχος Επιστήμης των Υλικών

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ:
Ι. ΣΙΜΙΤΖΗΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Κ. ΔΕΡΒΟΣ, Καθηγητής Ε.Μ.Π.
Α. ΚΑΡΑΝΤΩΝΗΣ, Λέκτορας Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ, Ιούλιος 2011

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Εργασία, που διεξήχθη στη Εργαστηριακή Μονάδα «Προηγμένα και Σύνθετα Υλικά» του Τομέα ΙΙΙ (Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών) της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, πραγματεύεται την παρασκευή υμενίων αγώγιμων πολυμερών μέσω ηλεκτροπολυμερισμού και την εφαρμογή τους σε φωτοβολταϊκά κελία. Από αυτή την ερευνητική δραστηριότητα που πραγματοποιήθηκε υπό την καθοδήγηση του κ. Ι. Σιμιτζή, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, προέκυψαν αξιόλογα αποτελέσματα, τα οποία έχουν δημοσιευθεί σε επιστημονικά συνέδρια.

Από την θέση του γράφοντος ευχαριστίες εκφράζονται προς τον κ. Ι. Σιμιτζή, Καθηγητή της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, επιβλέποντα της μεταπτυχιακής εργασίας, για την επιλογή και ανάθεση του θέματος, τις πολύτιμες συμβουλές του, καθώς και το ενδιαφέρον που έδειξε σε όλη τη διάρκεια της εργασίας.

Επίσης εκφράζονται ευχαριστίες προς τα μέλη της Εξεταστικής Επιτροπής, κ. Κ. Δέρβο, Καθηγητή της Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών & Μηχανικών Υπολογιστών ΕΜΠ, και κ. Α. Καραντώνη, Λέκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Ιδιαίτερες ευχαριστίες εκφράζονται προς τον κ. Η. Χατζηθεοδωρίδη, Επ. Καθηγητή της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών Μηχανικών, για την διάθεση του Φασματομέτρου Υπερύθρου και για την βοήθειά του στο σχηματισμό των αποθέσεων μέσω ιοντοβολής. Ευχαριστίες εκφράζονται προς την κα. Elizabeth von Hauff, Δρ. του Εργαστηρίου Ενέργειας και Ημιαγωγών στο Ινστιτούτου Φυσικής του Πανεπιστημίου του Oldenburg, στη Γερμανία, και την κα Antonietta De Sio, Υπ. Διδάκτορα του ιδίου τμήματος, για την πολύ καλή συνεργασία στη μελέτη των κελίων.

Θερμές ευχαριστίες εκφράζονται προς τον κ. Σπυρίδωνα Σούλη, Δρ. Μηχανικό ΕΜΠ, για την γενικότερη βοήθεια και συμβολή του κατά την εκπόνηση της εργασίας. Ευχαριστώ ιδιαίτερα την κα Χρυσάνθη Παναγιωτοπούλου, Δρ. Μηχανικό ΕΜΠ, για την βοήθειά της. Εκφράζονται ευχαριστίες προς τον κ. Αντώνη Βλασσόπουλο, Υπ. Διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών, και τον κ. Γεώργιο Μήτση, Υπ. Διδάκτορα της Σχολής Χημικών Μηχανικών, για την βοήθειά τους, καθώς και σε όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου για το πολύ καλό κλίμα συνεργασίας.

Ιδιαίτερα θερμές ευχαριστίες εκφράζονται προς την κα Δέσποινα Τρίαντου, Δρ. Μηχανικό ΕΜΠ, για την σημαντική βοήθειά της κατά τη διεξαγωγή και συγγραφή αυτής της εργασίας, την πολύ ευχάριστη συνεργασία και την ηθική και πρακτική υποστήριξη που μου προσέφερε.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένειά μου για την διαρκή στήριξή τους.

Αθήνα, Ιούλιος 2011

Σοφία Ι. Κουρελή

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Γενικά

Τα αγώγιμα πολυμερή, λόγω του ότι συνδυάζουν το χαμηλό κόστος, τη χαμηλή πυκνότητα, τη μηχανική ευκαμψία, την εύκολη επεξεργασία μαζί με την ηλεκτρική αγωγιμότητα, αποτελούν υποψήφια υλικά για ηλεκτρονικές εφαρμογές (π.χ. ασπίδες ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών, εύκαμπτα πολυμερικά τρανζίστορς), για ηλεκτροπτικές εφαρμογές (π.χ. ηλεκτροφωτοβόλες πολυμερικές οθόνες, δίοδοι εκπομπής φωτός, φωτοβολταϊκά ηλιακά κελία) και για ηλεκτροχημικές εφαρμογές (π.χ. επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, αναστολείς διάβρωσης, χημικούς και βιοχημικούς αισθητήρες). Ένα από τα πιο σημαντικά αγώγιμα πολυμερή είναι το πολυπαραφαινυλένιο (PPP), το οποίο παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα έναντι των ατμοσφαιρικών επιδράσεων ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι αποκλειστικά πάρα-συνδέσεις των αρωματικών δακτυλίων του πολυπαραφαινυλενίου το καθιστούν άτηκτο και αδιάλυτο. Χρησιμοποιώντας ως μονομερές το βενζόλιο παράγεται αποκλειστικά πολυπαραφαινυλένιο, ενώ χρησιμοποιώντας το διφαινύλιο παράγεται μίγμα ισομερών πολυφαινυλενίων, το οποίο μπορεί να διαχωριστεί σε διαλυτά και αδιάλυτα στο χλωροβενζόλιο o,m,p-πολυφαινυλένια. Τα ισομερή αυτά πολυφαινυλένια περιέχουν συνδέσεις όρθρο-, μέτα- και πάρα- μεταξύ των βενζολικών δακτυλίων.

Σκοπός της μεταπτυχιακής εργασίας είναι η παραγωγή ηλεκτρικά αγώγιμων συμπολυμερών από σύστημα μονομερών διφαινυλίου και 3-μεθυλ-θειοφαινίου με ηλεκτροπολυμερισμό, καθώς και η χρησιμοποίησή τους σε οργανικά φωτοβολταϊκά κελία.

Ανάλυση της δομής της μεταπτυχιακής εργασίας

Η εργασία αποτελείται από δύο μέρη, το Θεωρητικό και το Πειραματικό μέρος.

Στο Θεωρητικό μέρος (Κεφάλαια 1-5) συνοψίζονται τα δεδομένα της βιβλιογραφίας σχετικά την ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών (Κεφάλαιο 1), τα ηλεκτρικά (ημι)αγώγιμα πολυμερή υλικά και τις εφαρμογές τους σε φωτοβολταϊκά κελία (Κεφάλαιο 2), τον ηλεκτροπολυμερισμό ως μέθοδος σύνθεσης (ημι)αγώγιμων πολυμερών υλικών (Κεφάλαιο 3), τα συμπολυμερή βάσεως πολυφαινυλενίων (Κεφάλαιο 4), ενώ αναλύεται ο σκοπός της εργασίας (Κεφάλαιο 5).

Στο Πειραματικό μέρος (Κεφάλαια 6-10) περιγράφεται η παραγωγή ημιαγώγιμων πολυμερών μέσω ηλεκτροπολυμερισμού (Κεφάλαιο 6), καταγράφονται και αναλύονται τα αποτελέσματα της μελέτης των ημιαγώγιμων πολυμερών με φασματοσκοπικές μεθόδους (Κεφάλαιο 7), εξετάζεται η μορφολογία των ημιαγώγιμων πολυμερών μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Κεφάλαιο 8) και προσδιορίζεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα των ημιαγώγιμων πολυμερών σε συνεχές ρεύμα, καθώς και το ηλεκτροχημικό ενεργειακό χάσμα τους με τη μέθοδο της Κυκλικής Βολταμμετρίας (Κεφάλαιο 9). Ημιαγώγιμα πολυμερή υμένια θα χρησιμοποιηθούν ως στρώματα σε φωτοβολταϊκά κελία (Κεφάλαιο 10). Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις παραπάνω μεθόδους θα συσχετιστούν μεταξύ τους (Κεφάλαιο 11).

Ακολούθως συνοψίζεται το περιεχόμενο κάθε κεφαλαίου της μεταπτυχιακής εργασίας.

Στο Κεφάλαιο 1 συνοψίζονται τα στοιχεία της βιβλιογραφίας σχετικά με την ηλεκτρική αγωγιμότητα των υλικών.

Στο Κεφάλαιο 2 εξετάζονται τα ηλεκτρικά (ημι)αγώγιμα πολυμερή υλικά, ως προς τις κατηγορίες στις οποίες διαχωρίζονται, τους τρόπους με τους οποίους μπορεί να γίνει η σύνθεσή τους, το ντοπάρισμα και τους μηχανισμούς αγωγής τους, καθώς και τις περιοχές εφαρμογών τους.

Στο Κεφάλαιο 3 αναλύεται ο ηλεκτροπολυμερισμός ως μέθοδος σύνθεσης των (ημι)αγώγιμων πολυμερών υλικών.

Στο Κεφάλαιο 4 αναλύονται τα ομοπολυμερή πολυφαινυλένια, τα ομοπολυμερή πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια) και συνοψίζονται τα στοιχεία της βιβλιογραφίας σχετικά με τα συμπολυμερή πολυφαινυλένια από μονομερή αρωματικών ενώσεων.
Το Κεφάλαιο 5 είναι ο Σκοπός της Εργασίας, όπου αναφέρεται για ποιο λόγο και με ποιες τεχνικές πολυμερισμού θα παρασκευαστούν τα πολυμερή υμένια.
Στο Κεφάλαιο 6 εξετάζεται η παραγωγή μέσω ηλεκτροπολυμερισμού ομοπολυμερών υμενίων πολυφαινυλενίων και 3-μεθυλ-θειοφαινίων, καθώς και συμπολυμερών από σύστημα μονομερών διφαινυλίου και 3-μεθυλ-θειοφαινίου. Περιγράφονται αναλυτικά οι πειραματικές συνθήκες και των δύο τεχνικών ηλεκτροπολυμερισμού που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των αγώγιμων υμενίων, του ποτενσιοστατικού πολυμερισμού (με εφαρμογή σταθερού δυναμικού) και της Κυκλικής Βολταμμετρίας (με κυκλική σάρωση του δυναμικού σε μία περιοχή). Από την ανάλυση των καμπυλών ρεύματος - χρόνου που προέκυψαν από τον ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό, προσδιορίστηκε ο μηχανισμός πυρήνωσης και ανάπτυξης τόσο των συμπολυμερών όσο και των ομοπολυμερών υμενίων. Από την γενική ανάλυση των βολταμμογραφημάτων, καμπύλες ρεύματος – δυναμικού που προέκυψαν από την Κυκλική Βολταμμετρία κατά τον ηλεκτροπολυμερισμό τόσο των συμπολυμερών όσο και των ομοπολυμερών υμενίων προσδιορίστηκαν οι αντίστοιχες κορυφές οξείδωσης και αναγωγής. Από τον υπολογισμό του φορτίου οξείδωσης και αναγωγής για κάθε σάρωση, προσδιορίστηκαν οι συνθήκες εκείνες (περιοχή σάρωσης και αριθμός σαρώσεων) όπου τα πολυμερή που παράγονται είναι ντοπαρισμένα, έχουν υποστεί μερική αναγωγή ή είναι εντελώς αποντοπαρισμένα.
Στο Κεφάλαιο 7 καταγράφονται και αναλύονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των πολυμερών που παρασκευάστηκαν με φασματοσκοπικές μεθόδους. Για την μελέτη των πολυμερών χρησιμοποιήθηκαν η φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) και η φασματοσκοπία υπεριώδους- ορατού (UV-Vis).
Στο Κεφάλαιο 8 καταγράφονται και αναλύονται τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού των πολυμερών μορφής υμενίων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και Μικροανάλυση Ακτίνων Χ (EDAX). Διαπιστώθηκε ότι οι συνθήκες παραγωγής των υμενίων (εφαρμοζόμενο δυναμικό, κλπ) επηρεάζουν πάρα πολύ την μορφολογία τους. Από τα αποτελέσματα EDAX προσδιορίστηκε ο λόγος του ιόντος ντοπαρίσματος ανά δομική μονάδα.
Στο Κεφάλαιο 9 καταγράφονται και αναλύονται τα αποτελέσματα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε συνεχές ρεύμα των πολυμερών. Επίσης, στο κεφάλαιο αυτό περιγράφεται αναλυτικά η μεθοδολογία προσδιορισμού των ενεργειακών επιπέδων του υψηλότατου καταλαμβανόμενου μοριακού τροχιακού, E_{HOMO}, δηλαδή της ζώνης σθένους (HOMO) και του χαμηλότατου μη καταλαμβανόμενου μοριακού τροχιακού, E_{LUMO}, δηλαδή της ζώνης αγωγής (LUMO), καθώς και του ενεργειακού διακένου, E_g, των πολυμερών μέσω Κυκλικής Βολταμμετρίας. Οι τιμές του E_g είναι μέσα στα όρια των ημιαγωγών.
Στο Κεφάλαιο 10 γίνεται χρήση κάποιων από τα πολυμερή υμένια που μελετήθηκαν, ως στρώματα σε φωτοβολταϊκά κελία. Τα υμένια χρησιμοποιούνται είτε ως στρώματα μεταφοράς οπών, είτε ως στρώματα ημιαγωγού p-τύπου στην επαφή p-n.
Στο Κεφάλαιο 11 αναλύονται τα αποτελέσματα των μεθόδων ηλεκτροπολυμερισμού, καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την κατασκευή των φωτοβολταϊκών κελίων. Επίσης, γίνονται κάποιες προτάσεις με σκοπό την αριστοποίηση των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν.

ABSTRACT

Generally

Conducting polymers due to their combination of low cost, low density, mechanical flexibility and easy processability with electrical conductivity, are promising candidates for electronic applications (e.g. electromagnetic interference shielding, flexible "plastic" transistors), for electrooptical applications (e.g. electroluminescent polymer displays, polymer light-emitting diodes, photovoltaic solar cells) and for electrochemical applications (e.g. rechargeable batteries, corrosion inhibitors, chemical and biochemical sensors). One of the most important conducting polymers is polyparaphenylene (PPP), which exhibits high stability in air even at high temperatures. The exclusively para-coupling of the aromatic rings of polyparaphenylene, they provide it infusible and insoluble. Using benzene as monomer, exclusively polyparaphenylene is produced, whereas using biphenyl, isomeric polyphenylenes (o,m,p-polyphenylenes) are produced that contain ortho-, meta- and para-linkages between the benzene rings and that could be separated in insoluble and soluble in chlorobenzene polyphenylenes.

The aim of this Thesis is the production of electrically conducting copolymers based on biphenyl and 3-methyl-thiophene by electrochemical polymerization (electropolymerization) and the application of these copolymers in organic photovoltaic cells.

Analysis of the MSc Thesis structure

The MSc Thesis consists of two parts, the Theoretical part and the Experimental part.

In the Theoretical part (Chapters 1- 5), they are summarized, the data of the literature concerning the electrical conductivity of materials (Chapter 1), the electrical conducting polymer materials (Chapter 2), the electropolymerization as a synthesis method for electrical conducting polymer materials (Chapter 3), the copolymers based on polyphenylenes (Chapter 4), as well as it is also analyzed the aim of the Thesis (Chapter 5).

In the Experimental part (Chapters 6- 10), they are described, the production of electrical conducting polymers by electropolymerization (Chapter 6), the results are recorded and analyzed, from the study of electrical conducting polymers with spectroscopic methods(Chapter 7), the morphology of conducting polymers is examined by Scanning Electron Microscopy (Chapter 8), their electrical conductivity with constant current at room temperature is determined and their electrochemical energy gap by the cyclic voltammetry method (Chapter 9). The electrical conducting polymer films are being used as layers in photovoltaic cells (Chapter 10). The results of the above mentioned methods are correlated (Chapter 11).

The contents of each chapter are summarized bellow.

In Chapter 1 are summarized the data of the literature concerning the electrical conductivity of materials.

In Chapter 2 are examined the electrical conducting polymer materials, as far as the categories they are subdivided, the methods they can be produced, the doping, the conducting mechanisms and their applications is concerned.

In Chapter 3 is analyzed the electropolymerization as a synthesis method for electrical conducting polymer materials.

In Chapter 4 are analyzed the homopolymers polyphenylenes, the homopolymers poly(3-methyl-thiophenes) and are summarized the data of the literature concerning the copolymers based on polyphenylenes from monomers of aromatic bonds.

Chapter 5 is the aim of the Thesis, where is mentioned why and with which methods of polymerization the polymer films will be produced.
In Chapter 6 is examined the production using electropolymerization of homopolymer polyphenylene films and 3-methyl-thiophene films, as well as copolymers from monomer system of biphenyl and 3-methyl-thiophene. The experimental conditions of the two electropolymerization methods, potensiostatic (using constant potential) and cyclic voltammetry (scanning the potential in selected regions), that were used for the production of the conducting films are fully explained. The current – time curves (i-t) from the potensiostatic electropolymerization were analyzed the results were utilized in order to express a nucleation and growth mechanism of the copolymer and homopolymer films. From the analysis of the current-potential curves by cyclic voltammetry, the corresponding oxidation and reduction peaks were determined and the oxidation and reduction charge were calculated. Based on these results, the proper conditions (scan range and number of scans) were determined, in order to produce polymers that are doped, partially reduced or fully undoped.
In Chapter 7 are analyzed the results of the characterization of the polymers with with spectroscopic methods. Infrared spectroscopy with Fourier transformation (FTIR) and UV-vis spectroscopy were used for the study of the polymers.
In Chapter 8 are analyzed the results of the characterization of the polymer films with Scanning Electron Microscopy (SEM) and EDAX. It was discovered that the conditions being used for the production (applied potential, etc.) effect the morphology of the films. From the EDAX results was determined the ratio of doping ion per structural unit.
In Chapter 9 are recorded and analyzed the results of the polymers' electrical conductivity with constant current. Furthermore, in this chapter is analyzed the methodology for determining the highest occupied molecular orbit, E_{HOMO}, that is the covalence band, the lower unoccupied molecular orbit, E_{LUMO}, that is the conduction band, as well as the energy gap, Eg, of the polymers using cyclic voltammetry. The values of the E_g were at the range of those of semiconductors.
In Chapter 10 some of the polymer films that had been studied, were used as layers in photovoltaic cells. The films were used either as hole transport layers, or as p-type semiconductor layers in the p-n junction.
In Chapter 11 are analyzed the results of the electropolymerization methods, as well as the results that occurred from the manufacture of the solar cells. Furthermore, some suggestions are being made in order to improve the methods that were used.
to the homopolymers.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

Σελίδα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ
ABSTRACT

Ι. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1. ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΥΛΙΚΩΝ 1
1.1. Ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών 1
1.2. Βασικές αρχές ηλεκτρονιακής αγωγής των υλικών 2
1.2.1. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα 2
1.2.2. Θεωρία των ζωνών 5
1.3. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1 7

2. ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΓΩΓΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ-ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΕΛΙΑ 8
2.1. Κατηγορίες αγώγιμων πολυμερών 8
2.1.1. Ιοντικά αγώγιμα πολυμερή 8
2.1.2. Ηλεκτρονιακά αγώγιμα πολυμερή 10
2.2. Σύνθεση συζυγών πολυμερών 11
2.2.1. Ηλεκτροχημικός πολυμερισμός (ηλεκτροπολυμερισμός) 11
2.2.2. Χημικός πολυμερισμός 14
2.3. Ντοπάρισμα συζυγών πολυμερών 15
2.4. Μηχανισμοί αγωγής 17
2.5. Εφαρμογές 23
2.5.1. Γενικά 23
2.5.2. Φωτοβολταϊκά κελία 29
2.5.2.1. Χαρακτηριστική I-V διόδου p-n σε συνθήκες ορθής και ανάστροφης πόλωσης 30
2.5.2.2. Κατασκευή και αρχές λειτουργίας των φωτοβολταϊκών στοιχείων 30
2.6. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2 39

3. ΗΛΕΚΤΡΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΓΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ 45
3.1. Κατηγορίες ηλεκτροπολυμερισμού 45
3.2. Τεχνικές ηλεκτροπολυμερισμού 47
3.2.1. Γενικά 47
3.2.2. Ποτενσιοστατικός ηλεκτροπολυμερισμός (χρονοαμπερομετρία) 48
3.2.3. Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική Βολταμμετρία 49
3.3. Μηχανισμός ηλεκτροπολυμερισμού 51
3.3.1. Χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις για την ανάπτυξη υμενίων 51
3.3.2. Μηχανισμός πυρήνωσης και ανάπτυξης υμενίων (nucleation and growth mechanism, NGM) 56
3.4. Παράγοντες που επηρεάζουν τον ηλεκτροπολυμερισμό 61
3.4.1. Μονομερές 61
3.4.2. Διαλύτης 62
3.4.3. Ηλεκτρολύτης 65
3.4.4. Υπόστρωμα ανάπτυξης υμενίου 66
3.4.5. Άλλοι παράγοντες 67
3.5. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3 68

4. ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΒΑΣΕΩΣ ΠΟΛΥΦΑΙΝΥΛΕΝΙΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΗ 72
4.1. Ομοπολυμερή πολυφαινυλένια 72
4.1.1. Ομοπολυμερή πολυφαινυλένια από ηλεκτροπολυμερισμό 72
4.1.2. Ιδιότητες πολυφαινυλενίων 74
4.2. Ομοπολυμερή πολυθειοφαίνια 75
4.2.1. Γενικά περί συζυγών δομών 75
4.2.2. Πολυθειοφαίνια 79
4.3. Συμπολυμερή πολυφαινυλενίων από μονομερή αρωματικών ενώσεων 82
4.3.1. Χρησιμοποίηση τυπικών (βασικών) αρωματικών ενώσεων 82

4.3.2. Χρησιμοποίηση τροποποιημένων αρωματικών ενώσεων 84
4.4. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4 87

5. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ 92

ΙΙ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ: ΧΗΜΙΚΟΣ ΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ 94

6.1. Πρώτες ύλες- Διάταξη πολυμερισμού- Γενική πειραματική διαδικασία 94

6.1.1. Πρώτες ύλες 94

6.1.2. Διάταξη πολυμερισμού 95

6.1.3. Γενική πειραματική διαδικασία 97

6.2. Παραγωγή πολυμερών υμενίων ποτενσιοστατικά 99

6.2.1. Ομοπολυμερή υμένια : πολυφαινυλένια, πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια) 99

6.2.2. Συμπολυμερή υμένια από σύστημα μονομερών : διφαινυλίου και 3-μεθυλ-θειοφαινίου 104

6.3. Μηχανισμοί ανάπτυξης πολυμερών υμενίων παραγομένων ποτενσιοστατικά 106

6.3.1. Γενική ανάλυση 106

6.3.2. Ανάλυση της κύριας περιοχής πυρήνωσης και ανάπτυξης των ποτενσιοστατικών καμπυλών 112

6.4. Παραγωγή πολυμερών υμενίων με κυκλική βολταμμετρία 115

6.4.1. Ομοπολυμερή υμένια : πολυφαινυλένια, πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια) 115

6.4.2. Συμπολυμερή υμένια από σύστημα μονομερών : διφαινυλίου και 3-μεθυλ-θειοφαινίου 122

6.5. Συμπεράσματα 128

6.6. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 6 129

7. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ 133

7.1. Φασματοσκοπία υπερύθρου με μετασχηματισμό Fourier (FTIR) 133

7.1.1. Μέθοδος μέτρησης 133

7.1.2. Αποτελέσματα και σχόλια 135

7.1.2.1. Πολυμερή μορφής υμενίων παραγόμενα από ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό 135
7.1.2.2. Πολυμερή μορφής υμενίων παραγόμενα από ηλεκτροπολυμερισμό μέσω κυκλικής βολταμμετρίας 141
7.2. Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis) 143
7.2.1. Μέθοδος μέτρησης 143
7.2.2. Αποτελέσματα και σχόλια 144
7.2.2.1. Πολυμερή μορφής υμενίων παραγόμενα από ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό 144
7.2.2.2. Πολυμερή μορφής υμενίων παραγόμενα από ηλεκτροπολυμερισμό μέσω κυκλικής βολταμμετρίας 148
7.3. Συμπεράσματα 151
7.4. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 7 152

8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (EDAX) 156
8.1. Μέθοδος μέτρησης 156
8.2. Αποτελέσματα και σχόλια 157
8.3. Συμπεράσματα 169
8.4. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 8 169

9. ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ 171
9.1. Ηλεκτρική αγωγιμότητα 171
9.1.1. Μέθοδος μέτρησης 171
9.1.2. Αποτελέσματα και σχόλια 172
9.2. Προσδιορισμός ενεργειακού χάσματος πολυμερών μέσω κυκλικής βολταμμετρίας 173
9.2.1. Μέθοδος μέτρησης 173
9.2.2. Αποτελέσματα και σχόλια 176
9.3. Συμπεράσματα 179

9.4. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 9 179

10. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΚΕΛΙΩΝ (OPV) 181

10.1. Κατασκευή φωτοβολταϊκών κελίων με πολυμερή εργαστηριακής συνθέσεως 181

10.1.1. Χρήση του πολυμερούς ως στρώμα μεταφοράς οπών (hole transport layer, HTL) 181

10.1.2. Χρήση του πολυμερούς ως ημιαγωγός p-τύπου (p-type semiconductor) 187

10.2 Χαρακτηρισμός φωτοβολταϊκών κελλίων 192

10.2.1. Με πολυμερές ως στρώμα μεταφοράς οπών (hole transport layer, HTL) 192

10.2.2. Με πολυμερές ως ημιαγωγό p-τύπου (p-type semiconductor) 196

10.3. Συμπεράσματα 201

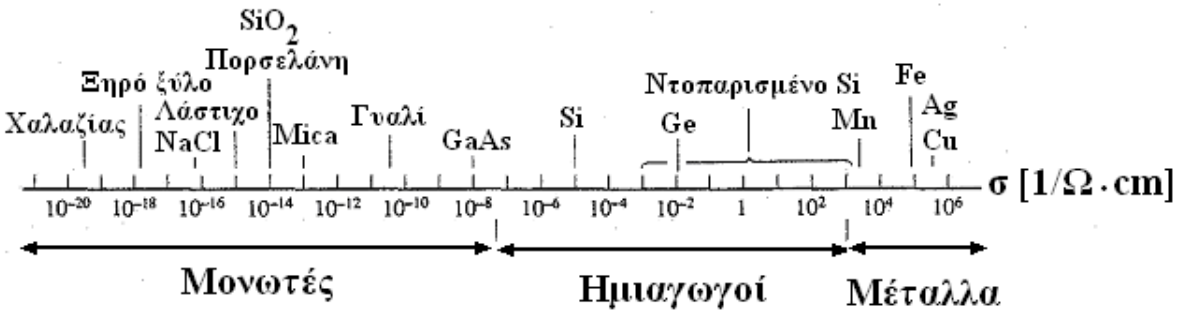
10.4. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 10 202

11. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ 203

1. ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΥΛΙΚΩΝ

1.1. Ηλεκτρικές ιδιότητες των υλικών

Τα υλικά ανάλογα με το εάν άγουν ή όχι το ηλεκτρικό ρεύμα διαχωρίζονται σε αγωγούς, ημιαγωγούς και μονωτές (ή διηλεκτρικούς αγωγούς). Όπως φαίνεται από το Σχήμα Σ1-1, η ηλεκτρική αγωγιμότητα (συμβολισμός: σ) διαφόρων υλικών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μεταβάλλεται σε ένα εύρος μεγαλύτερο από 25 τάξεις μεγέθους. Επιπλέον, αν ληφθούν υπόψη και οι τιμές αγωγιμότητας των υπεραγωγών, οι οποίες μετρώνται σε χαμηλές θερμοκρασίες και η αγωγιμότητά τους εκτιμάται στην περιοχή των 10^{20} S/cm, τότε το εύρος της κλίμακας επεκτείνεται στις 40 τάξεις μεγέθους. **[1-3]**.



Σχήμα Σ1-1. Ηλεκτρική αγωγιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου διαφόρων υλικών **[1]**

Είναι γενικά αποδεκτό ότι στα μέταλλα και τα κράματα σημαντικό ρόλο στην ηλεκτρική αγωγή παίζουν τα ηλεκτρόνια και ειδικότερα τα εξωτερικά ή ηλεκτρόνια σθένους (valence electrons). Συνεπώς, η περιγραφή της αγωγής μπορεί να γίνει μέσω της ηλεκτρονιακής θεωρίας. Οι βασικές εξισώσεις που περιγράφουν την αγωγή έχουν προκύψει από πειραματικές μετρήσεις. Ο νόμος του Ohm συσχετίζει την αντίσταση ενός αγωγού (συμβολισμός: R), την διαφορά δυναμικού στα άκρα του αγωγού (συμβολισμός: V) και το ηλεκτρικό ρεύμα που διέρχεται από τον αγωγό (συμβολισμός: I) **[1-3]**:

$$V = I \cdot R \qquad (1\text{-}1)$$

Μια άλλη μορφή του νόμου συσχετίζει την αγωγιμότητα, την πυκνότητα του ρεύματος (συμβολισμός: j) και την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου (συμβολισμός: ε) **[1-3]**:

$$j = \varepsilon \cdot \sigma \qquad (1\text{-}2)$$

Η πυκνότητα του ρεύματος συχνά εκφράζεται ως:

$$j = N \cdot \upsilon \cdot e \qquad (1\text{-}3)$$

όπου N είναι ο αριθμός των μετακινούμενων ηλεκτρονίων (ανά μονάδα όγκου), υ η ταχύτητά τους και e το φορτίο τους.
Η αντίσταση ενός αγωγού μπορεί να υπολογιστεί από τα γεωμετρικά του χαρακτηριστικά:

$$R = \frac{L\rho}{A} \qquad (1\text{-}4)$$

όπου L είναι το μήκος του αγωγού, A η διατομή του και ρ η ειδική του αντίσταση.

Η αγωγιμότητα ορίζεται ως:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \qquad (1\text{-}5)$$

Βάσει της κβαντικής φυσικής, το ηλεκτρόνιο έχει δυϊκή φύση και συμπεριφέρεται άλλοτε ως σωματίδιο και άλλοτε ως κύμα. Με βάση την πρώτη προσέγγιση, η αντίσταση μπορεί να εξηγηθεί ως το αποτέλεσμα της σύγκρουσης διερχομένων ηλεκτρονίων με άτομα του πλέγματος (drifting). Όσο περισσότερες είναι οι συγκρούσεις, τόσο μεγαλύτερη είναι και η αντίσταση. Αυτή η άποψη εξηγεί την αύξηση της αντίστασης με την αύξηση των ατελειών πλέγματος σε κρύσταλλο μετάλλου, καθώς επίσης και την παρατηρούμενη αύξηση της αντίστασης με την αύξηση της θερμοκρασίας (η θερμική ενέργεια προκαλεί την ταλάντωση των ατόμων του πλέγματος γύρω από τις θέσεις ισορροπίας, αυξάνοντας κατ' αυτό τον τρόπο την πιθανότητα σύγκρουσης με διερχόμενα ηλεκτρόνια) **[1-3]**.

Θεωρώντας το ηλεκτρόνιο ως ένα υλικό κύμα, η αντίσταση αποδίδεται στην σκέδαση (scattering) των κυμάτων από τα άτομα του πλέγματος. Η σκέδαση είναι το φαινόμενο της διασκόρπισης (dissipation) μικρών σωματιδίων ακτινοβολίας σε όλες τις διευθύνσεις. Τα άτομα απορροφούν την ενέργεια ενός προσπίπτοντος κύματος και γίνονται ταλαντωτές. Αυτοί οι ταλαντωτές με την σειρά τους επανεκπέμπουν την ενέργεια με την μορφή σφαιρικών κυμάτων. Εάν στην αλληλεπίδραση εμπλέκονται περισσότερα του ενός άτομα, πρέπει να ληφθεί υπόψη η σχέση μεταξύ των γωνιών φάσης ανάμεσα στα επιμέρους επανεκπεμπόμενα κύματα. Σε μια περιοδική κρυσταλλική δομή τα επιμέρους κύματα που βρίσκονται κατά την διεύθυνση διάδοσης είναι σε φάση και έτσι αλληλεπιδρούν προσθετικά. Ως αποτέλεσμα ένα κύμα που διέρχεται διαμέσου ενός ιδανικού κρυστάλλου (ο οποίος έχει περιοδικά διατεταγμένα τα άτομα) δεν υφίσταται καμία μεταβολή στην ένταση ή την διεύθυνση, δηλαδή τα ηλεκτρονιακά κύματα διέρχονται χωρίς παρεμπόδιση (hindrance) (μεταβάλλεται μόνο η ταχύτητά τους). Αυτός ο μηχανισμός ονομάζεται συνεκτική σκέδαση (coherent scattering). Όμως, στην περίπτωση κατά την οποία τα κέντρα σκέδασης δεν είναι περιοδικά διατεταγμένα (λόγω προσμίξεων ατόμων, κενών, ορίων μεταξύ κόκκων, ατόμων που ταλαντώνονται θερμικά κλπ.), τα σκεδαζόμενα κύματα δεν έχουν σταθερή σχέση φάσης και το κύμα χαρακτηρίζεται ως μη συνεκτικά σκεδαζόμενο (incoherently scattered). Η ενέργεια των μη συνεκτικά σκεδαζόμενων κυμάτων είναι μικρότερη στην διεύθυνση διάδοσης, δηλαδή το κύμα χάνει ενέργεια. Αυτή η απώλεια ενέργειας εξηγεί ποιοτικά την αντίσταση. Γενικά, η κυματική θεώρηση του ηλεκτρονίου προσφέρει μια βαθύτερη αντίληψη της ηλεκτρικής αντίστασης **[1-3]**.

1.2. Βασικές αρχές ηλεκτρονιακής αγωγής των υλικών

1.2.1. Η ηλεκτρική αγωγιμότητα

Η πρώτη προσέγγιση για την ηλεκτρική αγωγή αφορούσε την ύπαρξη ενός «ηλεκτρονιακού νέφους» μέσα σε ένα κρυσταλλικό υλικό, αποτελούμενου από τα ηλεκτρόνια σθένους των επιμέρους ατόμων του κρυστάλλου. Για ένα μονοσθενές μέταλλο, κάθε άτομο συνεισφέρει ένα ηλεκτρόνιο και η πυκνότητα των ελεύθερων ηλεκτρονίων σε ένα τέτοιο κρύσταλλο ταυτίζεται με τον αριθμό των ατόμων ανά μονάδα όγκου (N_α), ο οποίος είναι **[1-3]**:

$$N_a = \frac{N\delta}{M} \qquad (1\text{-}6)$$

όπου N ο αριθμός Avogadro, δ η πυκνότητα και M η ατομική μάζα του μετάλλου. Σε ένα μονοσθενές μέταλλο υπάρχουν 10^{22} - 10^{23} άτομα ανά cm^3 και ο ίδιος αριθμός ελεύθερων ηλεκτρονίων **[1-3]**.

Τα ελεύθερα ηλεκτρόνια κινούνται με τυχαίο τρόπο (σε όλες τις δυνατές διευθύνσεις), κατά τέτοιο τρόπο, ώστε (απουσία ηλεκτρικού πεδίου) οι επιμέρους ταχύτητές τους να αλληλοαναιρούνται. Με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου οι συνθήκες αλλάζουν. Τα

ηλεκτρόνια επιταχύνονται με δύναμη (e·ε) προς την άνοδο και προκύπτει μια καθαρή μετακίνηση των ηλεκτρονίων. Αν απομακρυνθεί το ηλεκτρικό πεδίο, τα ηλεκτρόνια θα συνεχίσουν να μετακινούνται κατά μήκος του κρυστάλλου με σταθερή ταχύτητα, γεγονός που έχει παρατηρηθεί μόνο στους υπεραγωγούς. Συνεπώς, το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων χρειάζεται να προσαρμοστεί προκειμένου να λάβει υπόψη την ηλεκτρική αντίσταση. Αυτό τα φαινόμενο μπορεί να παρασταθεί ως η επίδραση μιας δύναμης «τριβής» της μορφής: γ·υ (όπου γ: σταθερά), η οποία αντιτίθεται στην ηλεκτροστατική δύναμη e·ε. Η αντίσταση αυτή στα μέταλλα αποδίδεται στις αλληλεπιδράσεις των διερχόμενων ηλεκτρονίων με άτομα του πλέγματος και πιο συγκεκριμένα με τις ατέλειες του πλέγματος (όπως άτομα προσμίξεων, κενά, όρια κόκκων κλπ.). Συνεπώς, με βάση την κλασική μηχανική, η διαφορική εξίσωση της κίνησης του ηλεκτρονίου έχει την μορφή :

$$m\frac{d\upsilon}{dt} + \gamma\upsilon = e\varepsilon \qquad (1\text{-}7)$$

Από την παραπάνω εξίσωση, όταν τα ηλεκτρόνια κινούνται σε έναν αγωγό η ταχύτητά τους αυξάνει συναρτήσει του χρόνου μέχρι να λάβει μια οριακή τιμή ($\upsilon = \upsilon_f$), στην οποία η ηλεκτροστατική δύναμη και η τριβή έχουν το ίδιο μέτρο. Σε αυτή την περίπτωση η μεταβολή της ταχύτητας είναι μηδενική, από όπου προκύπτει ότι:

$$\gamma = \frac{e\varepsilon}{\upsilon_f} \qquad (1\text{-}8)$$

Αντικαθιστώντας την (1-8) στην (1-7) και λύνοντας την διαφορική εξίσωση, προκύπτει:

$$\upsilon = \upsilon_f\left[1 - \exp\left(-\left(\frac{e\varepsilon}{m\upsilon_f}t\right)\right)\right] \qquad (1\text{-}9)$$

όπου m η μάζα του ηλεκτρονίου και t ο χρόνος.

Η ποσότητα: ($m\upsilon_f$ / e·ε) έχει διαστάσεις χρόνου και συνήθως ορίζεται ως ο χρόνος χαλάρωσης (συμβολισμός: τ), ο οποίος ερμηνεύεται ως ο μέσος χρόνος ανάμεσα σε δύο διαδοχικές συγκρούσεις ενός ηλεκτρονίου. Έτσι, η οριακή ταχύτητα διάδοσης του ηλεκτρονίου υπολογίζεται ως :

$$\upsilon_f = \frac{\tau\, e\, \varepsilon}{m} \qquad (1\text{-}10)$$

Από την τελευταία εξίσωση προκύπτει η σχέση υπολογισμού της ηλεκτρικής αγωγιμότητας :

$$\boxed{\sigma = \frac{N_f e^2 \tau}{m}} \qquad (1\text{-}11)$$

Η τελευταία σχέση δείχνει ότι για να είναι μεγάλη η αγωγιμότητα πρέπει να είναι μεγάλος ο αριθμός των ελεύθερων ηλεκτρονίων καθώς και ο χρόνος χαλάρωσης **[1]**.

Τα ηλεκτρόνια κατά την κίνηση τους συγκρούονται περιοδικά με τα ιόντα του κρυσταλλικού πλέγματος και χάνουν την κινητική τους ενέργεια (ανταλλάσσουν ενέργεια με ελαστικές και ανελαστικές συγκρούσεις), ενώ μετά την σύγκρουσή τους τα ηλεκτρόνια επιταχύνονται πάλι με την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου. Τα θετικά ιόντα των ατόμων στο κρυσταλλικό πλέγμα δονούνται γύρω από μια μέση θέση ισορροπίας και έτσι κατέχουν κινητική ενέργεια που αυξάνει με την αύξηση της θερμοκρασίας του υλικού. Λόγω δονήσεων των ιόντων εκπέμπονται θερμικά ελαστικά κύματα που ονομάζονται φωνόνια (phonons). Τα φωνόνια αλληλεπιδρούν με τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας, μειώνοντας την μέση ελεύθερη διαδρομή και το χρόνο χαλάρωσής τους **[1]**.

Αναφέρθηκε προηγουμένως ότι σε κατάσταση ισορροπίας, τα ηλεκτρόνια σθένους πραγματοποιούν τυχαίες κινήσεις με καμία προτιμώμενη διεύθυνση. Η μέγιστη τιμή της ταχύτητας των ηλεκτρονίων είναι η ταχύτητα Fermi, υ_F (δηλ. η ταχύτητα των ηλεκτρονίων

στην ενεργειακή στοιβάδα Fermi). Όταν εφαρμοστεί ηλεκτρικό πεδίο στο υλικό, η μετακίνηση των ηλεκτρονίων με αυτή την ταχύτητα είναι που προκαλεί το παρατηρούμενο ηλεκτρικό ρεύμα **[1]**.

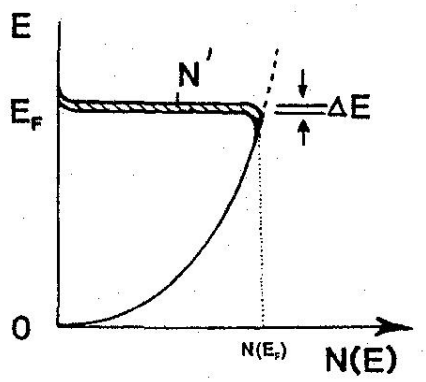
Με βάση την κλασική προσέγγιση, όλα τα ηλεκτρόνια μετακινούνται αλλά με μικρή ταχύτητα. Αντίθετα, σύμφωνα με την κβαντομηχανική προσέγγιση, μόνο συγκεκριμένα ηλεκτρόνια συμμετέχουν στην αγωγή, τα οποία μετακινούνται περίπου με την ταχύτητα Fermi (υ_F) **[1]**.

Για τον υπολογισμό της αγωγιμότητας μέσω της κβαντομηχανικής, σημείο εκκίνησης είναι όπως και πριν ο νόμος του Ohm, $j = \sigma \cdot \varepsilon$. Η πυκνότητα ρεύματος είναι το γινόμενο του αριθμού των ηλεκτρονίων, της ταχύτητάς τους και του φορτίου τους. Στην συγκεκριμένη περίπτωση η ταχύτητα των ηλεκτρονίων που είναι υπεύθυνα για την αγωγή του ρεύματος κινούνται ουσιαστικά με την ταχύτητα Fermi. Επιπλέον, ο αριθμός των ηλεκτρονίων πρέπει να τροποποιηθεί προκειμένου να περιέχει μόνο τον αριθμό των μετακινούμενων ηλεκτρονίων (συμβολισμός: N'). Συνεπώς η εξίσωση (1-3) γράφεται:

$$j = N'\upsilon_F e \qquad (1\text{-}12)$$

Ο αριθμός των μετακινούμενων ηλεκτρονίων εξαρτάται από την κατανομή των ενεργειακών καταστάσεων των ηλεκτρονίων [ή αλλιώς την συνάρτηση της πυκνότητας καταστάσεων της ενέργειας των ηλεκτρονίων, $N(E_F)$, όπως φαίνεται στο Σχήμα Σ1-2] και δίνεται από την σχέση **[1]**:

$$N' = N\left(E_F\right)\Delta E \qquad (1\text{-}13)$$



Σχήμα Σ1-2. Πυκνότητα καταστάσεων N(E) συναρτήσει της ενέργειας για ελεύθερα ηλεκτρόνια. Η εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου προκαλεί μετατόπιση της ενέργειας κατά ΔE, ενώ N΄ είναι ο αριθμός των μετακινούμενων ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου κατά την μετατόπιση της ενέργειας κατά ΔE **[1]**

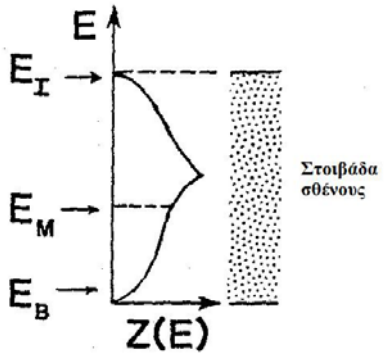
Με βάση την κβαντική θεώρηση, η εξίσωση της αγωγιμότητας μπορεί να υπολογιστεί ως **[1]**:

$$\boxed{\sigma = \frac{j}{\varepsilon} = \frac{1}{3}e^2 N\left(E_F\right)\tau\upsilon_F^2} \qquad (1\text{-}14)$$

όπου τ είναι το χρονικό διάστημα ανάμεσα σε δύο «συγκρούσεις», ή ο χρόνος χαλάρωσης.

Συγκρινόμενη με την (1-11), η εξίσωση (1-14) είναι πιο λογική. Συγκεκριμένα, η (1-14) περιέχει την πληροφορία ότι δεν είναι όλα τα ηλεκτρόνια υπεύθυνα για την αγωγή, δηλαδή η αγωγιμότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την συνάρτηση πυκνότητας καταστάσεων κοντά στην επιφάνεια (στοιβάδα) Fermi. Για παράδειγμα, μονοσθενή μέταλλα (όπως ο χαλκός, ο σίδηρος ή ο χρυσός) έχουν μερικώς συμπληρωμένες στοιβάδες σθένους, όπως φαίνεται και στο Σχήμα Σ1-3. Οι ηλεκτρονιακές τους πυκνότητες κοντά στην ενέργεια Fermi είναι μεγάλες, γεγονός που οδηγεί σε υψηλές αγωγιμότητες για αυτά τα υλικά. Από την άλλη

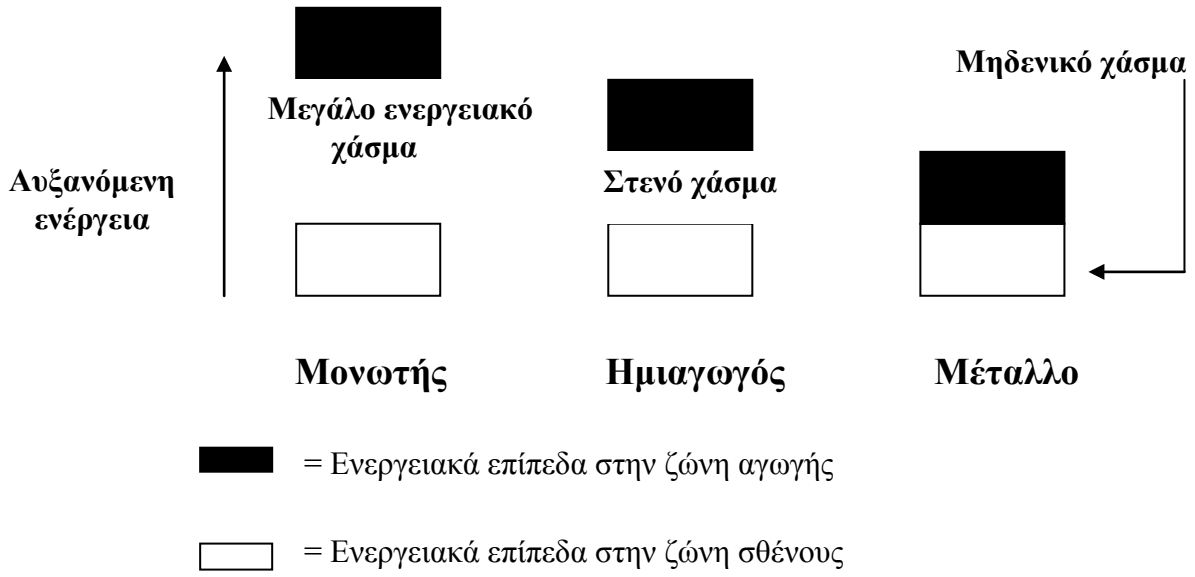
μεριά, στα δισθενή μέταλλα εμφανίζεται αλληλοεπικάλυψη των ανώτερων στοιβάδων και μικρή συγκέντρωση ηλεκτρονίων κοντά στον κατώτατο σημείο της ζώνης σθένους, συνεπώς αυτά τα υλικά έχουν σχετικά μικρότερη αγωγιμότητα. Τέλος, οι μονωτές και οι ημιαγωγοί έχουν, υπό συγκεκριμένες συνθήκες, πλήρως συμπληρωμένες ζώνες ηλεκτρονίων, γεγονός που οδηγεί σε σχεδόν μηδενικό αριθμό ηλεκτρονίων κοντά στην κορυφή της ζώνης σθένους, συνεπώς η αγωγιμότητα τέτοιων υλικών είναι πολύ μικρή **[1]**.



Σχήμα Σ1-3. Σχηματική παράσταση της πυκνότητας καταστάσεων και αντίστοιχα της πυκνότητας καταστάσεων των ηλεκτρονίων ενός υλικού. Παραδείγματα για τις υψηλότερες ενεργειακές στάθμες ηλεκτρονίων για μονοσθενές μέταλλο (E_M), για δισθενές μέταλλο (E_B) και για μονωτή (E_I) **[1]**

1.2.2. Θεωρία των ζωνών

Ένας άλλος τρόπος να παρασταθεί η ηλεκτρική αγωγιμότητα βασίζεται στην επέκταση της κατανομής καταστάσεων των ηλεκτρονίων και είναι γνωστή ως θεωρία των ζωνών (Σχήμα Σ1-4). Η υψηλότερη καταλαμβανόμενη ζώνη ονομάζεται ζώνη σθένους, ενώ η χαμηλότερη μη καταλαμβανόμενη ζώνη ονομάζεται ζώνη αγωγής **[1,4-8]**.

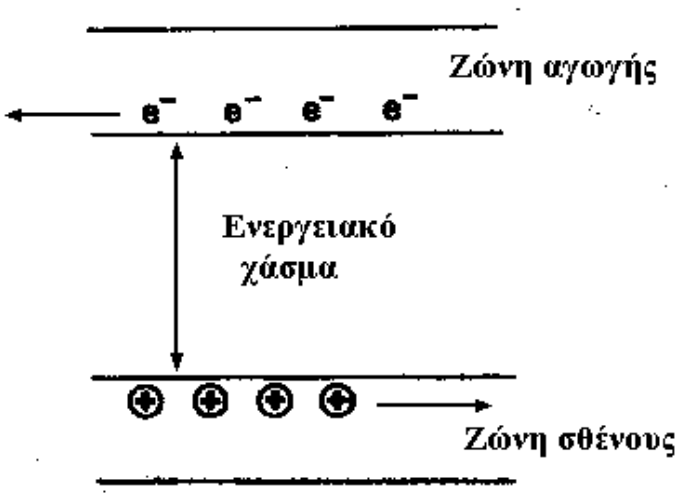


Σχήμα Σ1-4. Θεωρία ζωνών **[6,8]**

Ένας ημιαγωγός είναι ένα στερεό, στο οποίο η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγής είναι πλήρως κενή από ηλεκτρόνια. Το χαμηλότατο ενεργειακό επίπεδο στη ζώνη αγωγής διαχωρίζεται από το υψηλότατο ενεργειακό επίπεδο της ζώνης σθένους με μικρό μόνο χάσμα απαγορευμένου ενεργειακού επιπέδου, όπου το ενεργειακό χάσμα είναι της τάξεως των 10^{-19} J. Αυτό ισοδυναμεί με το ότι τα ηλεκτρόνια σθένους δεν είναι σφικτά ενωμένα στα αντίστοιχα άτομα και μπορούν εύκολα να διεγερθούν με θερμική, ηλεκτρομαγνητική ή άλλη ενέργεια προς τη ζώνη αγωγής, όπου είναι ελεύθερα να κινηθούν δια μέσου του κρυστάλλου υπό την επίδραση του εφαρμοζόμενου δυναμικού **[1,4-8]**.

Η κατάσταση του μονωτή είναι παρόμοια, εκτός όμως από το ότι το ενεργειακό χάσμα είναι μεγαλύτερο και για αυτό είναι υπερβολικά δύσκολο να διεγερθούν ηλεκτρόνια προς τη ζώνη αγωγής **[1,4-8]**.

Μια συνέπεια της διεγέρσεως ενός ηλεκτρονίου προς τη ζώνη αγωγής είναι ότι μια κενή θέση ή «οπή», μένει πίσω στη ζώνη σθένους. Η οπή έχει ενέργεια ίση με αυτή του ηλεκτρονίου πριν τη διέγερσή του και είναι εντοπισμένη, με την έννοια ότι η επέκτασή της στο χώρο είναι αυτή που είχε το ηλεκτρόνιο. Τα γειτονικά προς την οπή ηλεκτρόνια τείνουν να συμπληρώσουν την οπή με μετακίνησή τους, δημιουργώντας με αυτό τον τρόπο νέες οπές. Η φορά κίνησης των οπών είναι αντίθετη αυτής των ηλεκτρονίων. Η κίνηση των αρνητικά φορτισμένων φορέων (ηλεκτρονίων) στην μια διεύθυνση είναι ηλεκτρικά ισοδύναμη προς την κίνηση θετικά φορτισμένων φορέων στην αντίθετη κατεύθυνση. Κατά συνέπεια η οπή μπορεί να θεωρηθεί ως ένας θετικός φορέας φορτίου με φορτίο +e (ενώ ο αρνητικός φορέας είναι το ηλεκτρόνιο, -e). Οι οπές σε ένα ηλεκτρικό πεδίο συμπεριφέρονται όπως τα θετικά φορτία **[1,4-8]**. Οι οπές κινούνται στη ζώνη σθένους, ενώ τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγής, όπως φαίνεται στο Σχήμα Σ1-5 **[9]**.



Σχήμα Σ1-5. Θετικοί και αρνητικοί φορείς φορτίου **[9]**

Η ημιαγώγιμη συμπεριφορά προσδιορίζεται από τον αριθμό των ηλεκτρονίων στη ζώνη αγωγής και από τον αριθμό των οπών στη ζώνη σθένους. Τα ηλεκτρόνια και οι οπές δημιουργούνται είτε με διέγερση κατά μήκος της ζώνης χάσματος, όπως περιγράφηκε προηγουμένως είτε με την εισαγωγή κατάλληλων στοιχείων μέσα στο πλέγμα **[1,4-8]**.

Συνοψίζοντας **[1,4-8]** :

- Όταν οι ζώνες είναι γεμάτες ή κενές δε συμβαίνει αγωγή. Όταν το ενεργειακό χάσμα είναι πολύ μεγάλο, τότε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η θερμική διέγερση δεν είναι αρκετή για τη μεταφορά ηλεκτρονίων δια μέσου του χάσματος στη ζώνη αγωγής. Αυτή είναι η περίπτωση του μονωτή.

- Όταν το ενεργειακό χάσμα είναι μικρό, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος η θερμική διέγερση των ηλεκτρονίων από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγής δημιουργεί αγωγιμότητα. Αυτή είναι η περίπτωση του τυπικού ημιαγωγού.
- Στην περίπτωση των μετάλλων, η υψηλή αγωγιμότητα οφείλεται σε μερική κατάληψη των ζωνών (μερική πλήρωση της ζώνης αγωγής, μερικώς κενή ζώνη σθένους) ή σε μηδενικό ενεργειακό χάσμα.

Ενώ η θεωρία των ζωνών καλύπτει ικανοποιητικά την ηλεκτρική αγωγιμότητα των μετάλλων, ημιαγωγών (ανόργανων) και μονωτών, δεν καλύπτει άμεσα την περίπτωση των ηλεκτρικά αγώγιμών (οργανικών) πολυμερών. Τα τελευταία ανήκουν στους μονωτές, ενώ κατόπιν ντοπαρίσματος αποκτούν ηλεκτρική αγωγιμότητα που εμπίπτει στους ημιαγωγούς ή τους αγωγούς. Λεπτομερέστερη περιγραφή για τα ηλεκτρικά αγώγιμα πολυμερή γίνεται στο επόμενο κεφάλαιο.

1.3. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 1

1. R. E. Hummel, "**Electronic Properties of Materials"**, 3rd ed., Springer, New York, 2001, 18-20, pp. 77-87.
2. T. A. Oswald, G. Menges, **Materials Science of Polymers for Engineers**, Hanser, 1995, pp. 394-398.
3. A. R Blythe, **Electrical Properties of Polymers**, Cambridge University Press, Cambridge, 1979, pp. 132-138.
4. H. C. Ohanian, **"Modern Physics"**, Prentice Hall International Edition, London, 1987, pp. 324-330.
5. Π. Α. Βαρώτσος, Κ. Αλεξόπουλος, «**Φυσική Στερεάς Κατάστασης**», Εκδόσεις Σαββάλα, 1995, σελ. 231-234, 240-243.
6. Ι. Χρ. Σιμιτζής, «**Τεχνολογία Προηγμένων Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών**», Σημειώσεις Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 2002, σελ. 28-62.
7. A. Moliton, *Ion implantation doping of electroactive polymers and device fabrication* in **"Handbook of Conducting Polymers"**, 2nd ed., ed. T.A. Skotheim, R.l. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, pp. 589- 638.
8. H. R. Allcock, F. W. Lampe, J. E. Mark, **"Contemporary polymer chemistry"**, (3rd ed.), Pearson Education, Inc, USA, 2003, pp. 717-728.
9. A. R. West, **"Grundlagen der Festkoerperchemie",** (Μετάφραση αγγλικού βιβλίου από M. Hartweg, U. Hartweg), VCH Verlag, Weinheim, 1992, p. 123.

2. ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΓΩΓΙΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΥΛΙΚΑ-ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΑ ΚΕΛΙΑ

2.1. Κατηγορίες αγώγιμων πολυμερών

Οι ημιαγωγοί έχουν κινητικότητα των φορέων όμοια με αυτήν των μετάλλων, αλλά πολύ χαμηλότερη συγκέντρωση αυτών. Η μεταφορά φορτίου στα μέταλλα και στους τυπικούς ημιαγωγούς είναι αρκετά εύκολη, επειδή τα άτομά τους είναι πυκνά διευθετημένα. Στα πολυμερή τα άτομα των αλυσίδων των μακρομορίων είναι επίσης πυκνά τοποθετημένα κατά τη διεύθυνση της αλυσίδας λόγω των ομοιοπολικών δεσμών. Όμως μεταξύ των αλυσίδων των μακρομορίων ενεργούν δυνάμεις Van der Waals ή / και δυνάμεις διπόλου, επιδρώντας σε μεγάλες διαμοριακές αποστάσεις, με αποτέλεσμα να δυσκολεύεται πολύ η μεταφορά φορτίου. Επιπλέον, όλα τα ηλεκτρόνια των ομοιοπολικών δεσμών της αλυσίδας του μακρομορίου είναι εντοπισμένα (δηλαδή περιορίζονται τοπικά και δεν κινούνται ελεύθερα π.χ. κατά μήκος όλης της αλυσίδας) Κατά συνέπεια τα συνήθη πολυμερή είναι μονωτές του ηλεκτρικού ρεύματος, πράγμα που επιτρέπει σε πολλά από αυτά να χρησιμοποιούνται ως μονωτικά υλικά (π.χ. στα ηλεκτρικά καλώδια ως περίβλημα του μεταλλικού αγωγού) **[1-4].**

Τις δύο τελευταίες δεκαετίες υπάρχει πολύ έντονο ενδιαφέρον και ευρεία έρευνα στην παραγωγή μιας καινούριας τάξης πολυμερών, των ηλεκτροενεργών πολυμερών υλικών. Πράγματι, η χρησιμοποίηση κατάλληλων πολυμερών υλικών, με τρόπο ώστε να συνδυάζονται οι ηλεκτρικές ιδιότητες των ημιαγωγών ή των μετάλλων με άλλες ιδιότητες (π.χ. χαμηλή πυκνότητα), ανοίγει καινούριους ορίζοντες τόσο στην έρευνα όσο και στην εφαρμογή αυτών των υλικών στη βιομηχανία **[1,5,6].**

Τα ηλεκτροενεργά πολυμερή κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες. Στα πολυμερή όπου η μεταφορά φορτίου γίνεται με ιοντικό μηχανισμό και που ονομάζονται πολυμερείς ηλεκτρολύτες ή, με την ευρύτερη έννοια, ιοντικά πολυμερή, καθώς και στα πολυμερή όπου ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου είναι κυρίως ηλεκτρονιακής φύσεως και που ονομάζονται αγώγιμα πολυμερή **[7].**

2.1.1. Ιοντικά αγώγιμα πολυμερή

Σε πολλά από τα πολυμερή που θεωρούνται μονωτές εμφανίζεται πεπερασμένη (μικρή) αγωγιμότητα, για την οποία θεωρείται πολύ συχνά υπεύθυνη η ιοντική αγωγή. Έτσι, σε μερικές περιπτώσεις, αποκλίσεις από τον νόμο του Ohm έχουν εξηγηθεί μέσω της ιοντικής αγωγής **[8].**

Η ιοντική αγωγή έχει σαφώς παρατηρηθεί σε αρκετά συστήματα πολυμερών. Οι περιπτώσεις αυτές αφορούν πολυμερή που περιέχουν ιόντα (ιονομερή, πολυηλεκτρολύτες) ή ομάδες που μπορούν να ιονιστούν ή ιοντικά πρόσθετα. Σε όλα αυτά τα πολυμερή το νερό παίζει πολύ

σημαντικό ρόλο. Το νερό μπορεί να αποτελέσει πηγή ιόντων, να παίζει το ρόλο του πλαστικοποιητή, να συμπεριφέρεται ως μέσο υψηλής διηλεκτρικής σταθεράς ή ακόμα να είναι αιτία τοπικής τροποποίησης της δομής του πολυμερούς. Η επίδραση του νερού (υγρασία) στον μηχανισμό αγωγής δεν είναι απολύτως ξεκαθαρισμένη, ιδιαίτερα αν συμπεριλαμβάνεται και ηλεκτρονιακή αγωγή. Στην περίπτωση αυτή αυξάνεται τοπικά η διηλεκτρική σταθερά. Στα περισσότερα πολυμερή το νερό παίζει το ρόλο του πλαστικοποιητή. Στην περίπτωση αυτή αυξάνεται η απόσταση άλματος που πρέπει να διανύσει ο φορέας φορτίου. Το νερό εκτός από την πηγή των φορέων φορτίου δρα επίσης και ως δότης ηλεκτρονίων **[8-13].**

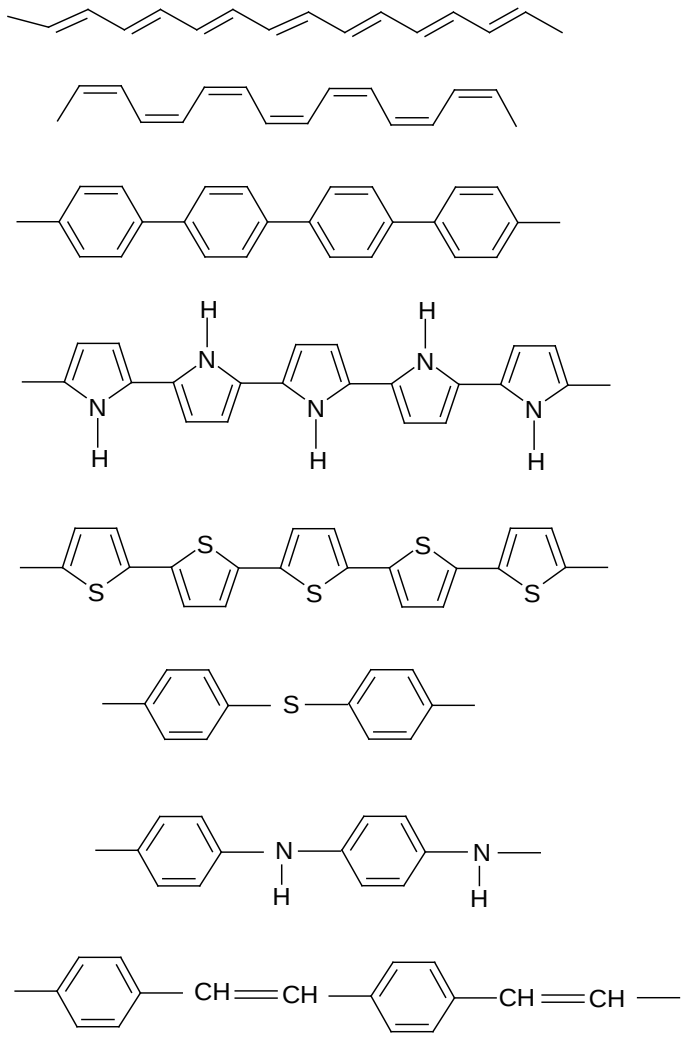
Στα ιοντικά αγώγιμα πολυμερή εμφανίζεται σαφώς μεταφορά μάζας που είναι το βασικό κριτήριο της ιοντικής αγωγής. Παράδειγμα μεταφοράς πρωτονίου και μάλιστα πάνω από τους 120 ^{o}C αποτελεί η περίπτωση του νάϋλον 6,6, όπου έχει παρατηρηθεί ότι με αυξανόμενη θερμοκρασία (από 25 έως 150 ^{o}C) αυξάνεται η αγωγιμότητα **[8-11].**

Ιοντικά αγώγιμα πολυμερή είναι διαλύματα ιοντικών αλάτων σε ετεροπολυμερή, όπως είναι το πολυαιθυλενοξείδιο (PEO). Το 1951 διαπιστώθηκε ότι τα άλατα αλληλεπιδρούν με τις πολυμερικές αλυσίδες του PEO και εμφανίστηκε επακόλουθα ενδιαφέρον στα 1960, για τις ιδιότητες των διαλυμάτων πολυμερούς – άλατος. Οι μελέτες αυτές έδειξαν ότι κατ΄ αναλογία με τα σύμπλοκα αλκαλίων-μετάλλων-ιόντων / αιθέρων κορώνας (crown ether), το αιθερικό οξυγόνο αλληλεπιδρά απευθείας με τα κατιόντα. Οι πρώτες μετρήσεις ιοντικής αγωγιμότητας συμπλόκων πολυμερούς – άλατος πραγματοποιήθηκαν από το Wright στα τέλη της δεκαετίας του ΄70. Η αρχική διαπίστωση ότι τα υλικά αυτά μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πολυμερείς ηλεκτρολύτες σε μπαταρίες, έγινε από τον Armand **[1].**

Ιοντικά στερεά διαλύονται σε ετεροπολυμερή, όπως το PEO, επειδή το ζεύγος ηλεκτρονίων των οξυγόνων του πολυμερούς συντονίζεται με τα κατιόντα, με τρόπο παρόμοιο με αυτό των αιθέρων κορώνας. Κατά παράξενο τρόπο το πολυμεθυλενοξείδιο, $[-CH_2-O-]_n$, και το πολυτριμεθυλενοξείδιο $[-CH_2-CH_2-CH_2-O-]_n$, δεν δρουν ως διαλύτες για ιόντα. Αυτό σημαίνει ότι η απόσταση και η ευκαμψία διαμορφώσεων που προέρχεται από τη δομική μονάδα του PEO, CH_2- CH_2-O-, είναι η βέλτιστη για τη δημιουργία δεσμών μεταξύ οξυγόνου και μεταλλικών ιόντων μέσω συντονισμού και την δημιουργία συμπλόκου. Ένα μεμονωμένο κατιόν συνδέεται με διάφορα ετεροάτομα σε κάθε χρονική στιγμή, με παλιές συνδέσεις συντονισμού να σπάνε και καινούριες να δημιουργούνται, καθώς το ιόν μετακινείται κατά μήκος των πολυμερικών αλυσίδων κατά την πορεία του διαμέσου του πολυμερούς ηλεκτρολύτη. Τα ετεροάτομα, με τα οποία είναι συντονισμένα το κατιόν, μπορεί να ανήκουν σε περισσότερες από μια πολυμερικές αλυσίδες. Συνεπώς, αυτές οι αλυσίδες συνδέονται προσωρινά μεταξύ τους από τον κοινό δεσμό σε ένα μεμονωμένο κατιόν. Για τη διεργασία αυτή έχει χρησιμοποιηθεί και ο όρος μεταβατικές διασταυρώσεις πλέγματος (transient cross-links) **[1].**

2.1.2. Ηλεκτρονιακά αγώγιμα πολυμερή

Η άλλη κατηγορία των υλικών, όπου ο μηχανισμός μεταφοράς φορτίου είναι κυρίως ηλεκτρονιακής φύσης, περιλαμβάνει συζυγή πολυμερή. Τέτοια συζυγή πολυμερή είναι το πολυακετυλένιο, η πολυπυρρόλη, η πολυανιλίνη, το πολυφαινυλένιο κλπ, Σχήμα Σ2-1 **[14-18]**.



Πολυακετυλένιο (trans)

Πολυακετυλένιο (cis)

Πολυπαραφαινυλένιο

Πολυπυρρόλη

Πολυθειοφαίνιο

Πολυφαινυλοσουλφίδιο

Πολυανιλίνη

Πολυφαινυλενοβινυλένιο

Σχήμα Σ2-1. Παραδείγματα αγώγιμων οργανικών πολυμερών

Η αρχή των αγώγιμων πολυμερών (conducting polymers CPs), χρονολογείται στα τέλη της δεκαετίας του ’70, όταν οι Heeger και MacDiarmid ανακάλυψαν ότι το παραγόμενο σύμφωνα με τη μέθοδο Shirakawa πολυακετυλένιο, $(CH)_x$, **[19]** αυξάνει την αγωγιμότητά του κατά 12 τάξεις όταν υποστεί ντοπάρισμα **[15,17,20-22]**. Η βασική χαρακτηριστική δομή των αγώγιμων πολυμερών είναι το σύστημα των συζυγών διπλών δεσμών, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα αυτά τα

υλικά να έχουν υψηλή ανισοτροπία στην αγωγιμότητά τους, η οποία είναι υψηλότερη κατά μήκος της αλυσίδας **[14,15]**. Το πολυακετυλένιο αποτελεί το απλούστερο αγώγιμο πολυμερές και, παρόλο που δεν είναι σταθερό στις ατμοσφαιρικές επιδράσεις, παραμένει ακόμα και σήμερα αντικείμενο θεωρητικών και πειραματικών ερευνών **[15]**. Η ηλεκτρονιακή δομή των συζυγών πολυμερών μπορεί να τροποποιηθεί με χημικές ή ηλεκτροχημικές διεργασίες ντοπαρίσματος. Η χημική αντίδραση που πραγματοποιείται είναι οξείδωση ή αναγωγή αυτών των συζυγών πολυμερών από δέκτες (π.χ. οξέα Lewis) ή δότες ηλεκτρονίων (π.χ. αλκαλιμέταλλα), αντίστοιχα. Η οξείδωση του μακρομορίου αντιστοιχεί σε ντοπάρισμα p-τύπου ενώ η αναγωγή σε ντοπάρισμα n-τύπου **[14,23]**. Τα τελευταία χρόνια τα αγώγιμα πολυμερή, ιδιαίτερα στη μορφή των λεπτών υμενίων πάνω στην επιφάνεια ηλεκτροδίων, έχουν γίνει ένα από τα πιο ενεργά πεδία της έρευνας **[24-27].**

Ο λόγος του αυξημένου ενδιαφέροντος αυτών των υλικών έχει δύο πτυχές, την θεωρητική και την πρακτική. Από τη μία πλευρά, πεδίο έρευνας αποτελεί η κατανόηση των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους, καθώς και η συσχέτιση αυτών των χαρακτηριστικών με τη δομή τους. Από την άλλη πλευρά, έχουν σχεδιαστεί νέες ηλεκτροχημικές μέθοδοι σύνθεσης αυτών των υλικών, προκειμένου να αριστοποιηθούν οι ιδιότητές τους **[24].** Τα αγώγιμα πολυμερή, λόγω του ότι συνδυάζουν χαμηλό κόστος, χαμηλή πυκνότητα, μηχανική ευκαμψία, εύκολη επεξεργασία μαζί με πολύ καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα **[4,6,28-30]** αποτελούν υποψήφια υλικά για ηλεκτρονικές εφαρμογές (π.χ. ασπίδες ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών / electromagnetic shielding **[4,16,17]**, εύκαμπτα πολυμερικά τρανζίστορς / flexible “plastic” transistors **[16,17,29])**, για ηλεκτροπτικές εφαρμογές (π.χ. ηλεκτροφωτοβόλες πολυμερικές οθόνες / electroluminescent polymer displays **[17,31-33]**, δίοδοι εκπομπής φωτός / polymer light-emitting diodes **[4,16,17,29,32,34-36]**, φωτοβολταϊκά κελία / photovoltaic cells **[4,16,29,37,38])** και για ηλεκτροχημικές εφαρμογές (π.χ. επαναφορτιζόμενες μπαταρίες **[17,31,34-36,39]**, αναστολείς διάβρωσης **[4,16,17,40]**, χημικοί και βιοχημικοί αισθητήρες **[4,18,29-31])**. Οι εφαρμογές των αγώγιμων πολυμερών περιγράφονται στο Κεφάλαιο 2.5.

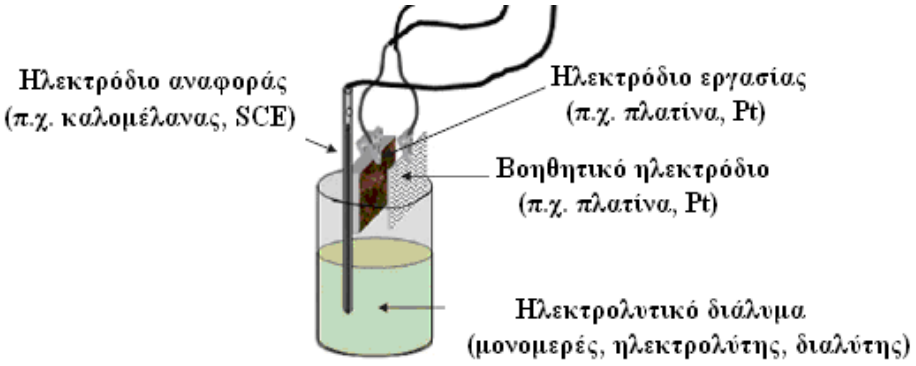
2.2. Σύνθεση συζυγών πολυμερών

2.2.1. Ηλεκτροχημικός πολυμερισμός (ηλεκτροπολυμερισμός)

Προκειμένου να παραχθούν συζυγή (conjugated) πολυμερή πρέπει να χρησιμοποιηθούν ως μονομερή ενώσεις με τριπλό δεσμό άνθρακα-άνθρακα (π.χ. ακετυλένιο) ή ενώσεις με εξαμελή (π.χ. βενζόλιο ή διφαινύλιο) ή πενταμελή (π.χ. θειοφαίνιο, πυρρόλη) αρωματικό δακτύλιο. Η ηλεκτροχημική σύνθεση των συζυγών πολυμερών χρονολογείται από το 1968, όταν παρασκευάστηκε μαύρο υμένιο πολυπυρρόλης πάνω σε ηλεκτρόδιο πλατίνας από υδατικό διάλυμα πυρρόλης και θειϊκού οξέος, εφαρμόζοντας οξειδωτικό δυναμικό **[45]**. Γενικά, ο

ηλεκτροχημικός πολυμερισμός πραγματοποιείται σε ηλεκτροχημικά κελιά που περιλαμβάνουν σύστημα τριών ηλεκτροδίων, δηλαδή εργασίας, βοηθητικό (ή αντίθετο) και ηλεκτρόδιο αναφοράς, σε διάλυμα κατάλληλου διαλύτη που περιέχει το μονομερές και τον ηλεκτρολύτη, Σχήμα Σ2-2 **[5,30]**.

Ο ηλεκτροπολυμερισμός γενικά μπορεί να οριστεί ως μια αντίδραση πολυμερισμού με τεχνική διαλύματος ή μάζας (ηλεκτρολυτικό διάλυμα χωρίς διαλύτη του μονομερούς), η οποία διεγείρεται ηλεκτροχημικά με μία ανοδική ή καθοδική αντίδραση μεταφοράς φορτίου πάνω σε κατάλληλο ηλεκτρόδιο. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα εκτός από τον ηλεκτρολύτη και το μονομερές μπορεί να περιέχει τα συστατικά ενός συστήματος διέγερσης του πολυμερισμού. Με βάση το εάν η αντίδραση μεταφοράς φορτίου διεγείρει απευθείας το μονομερές ή επιδρά σε ένα σύστημα διέγερσης, η ηλεκτροδιέγερση διαχωρίζεται σε άμεση και έμμεση **[46]**. Η άμεση διέγερση αφορά την περίπτωση, όπου τα ενεργά συστατικά που διεγείρουν τον πολυμερισμό (ελεύθερες ρίζες ή ιόντα) δημιουργούνται άμεσα με μια ηλεκτροδιακή δράση. Στην περίπτωση αυτή το ίδιο το ηλεκτρόδιο λειτουργεί ως οξύ ή βάση κατά Lewis, με ισχύ εξαρτώμενη από τη φύση του υλικού του ηλεκτροδίου και το δυναμικό, για δεδομένο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η έμμεση ηλεκτροδιέγερση αναφέρεται στο σχηματισμό (με ηλεκτροδιακή δράση) ενός συστατικού του χημικού συστήματος διέγερσης **[46]**.



Σχήμα Σ2-2. Σχηματική παράσταση ηλεκτροχημικού κελιού με σύστημα τριών ηλεκτροδίων **[30]**

Ο ηλεκτροχημικός πολυμερισμός (ή ηλεκτροπολυμερισμός) αποτελεί μια ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για την σύνθεση αγώγιμων πολυμερών υμενίων **[41]**. Ο ηλεκτροχημικός πολυμερισμός επιτρέπει τον απευθείας σχηματισμό του υμενίου πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και το πάχος του υμενίου μπορεί εύκολα να ελεγχθεί μέσω του ηλεκτρικού φορτίου κατά τη διάρκεια του πολυμερισμού **[14,27,30,47,48]**. Το γεγονός της άμεσης απόθεσης του υμενίου πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου παρουσιάζει μεγάλο ενδιαφέρον για ηλεκτροχημικές εφαρμογές **[17]**. Επίσης, κατά τον ηλεκτροπολυμερισμό δεν χρησιμοποιείται καταλύτης (επομένως δεν απαιτείται καθαρισμός του παραγόμενου πολυμερούς)

[14,47]. Το σημαντικότερο όμως πλεονέκτημα του ηλεκτροπολυμερισμού είναι ότι τα υμένια παράγονται απευθείας στην οξειδωμένη (ντοπαρισμένη) κατάσταση ενσωματώνοντας τον ηλεκτρολύτη ως ιόν αντιστάθμισης φορτίου (αυτό συμβαίνει επειδή το δυναμικό που εφαρμόζεται ώστε να λάβει χώρα η οξείδωση του μονομερούς είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο δυναμικό ντοπαρίσματος) και επομένως δεν απαιτείται κάποια επιπλέον επεξεργασία **[5,14,17,27,30,47,48]**.

Ο ηλεκτροπολυμερισμός λαμβάνει χώρα μέσω μιας πληθώρας ηλεκτροχημικών και χημικών αντιδράσεων, οι οποίες βασίζονται στη σύζευξη των ριζών-κατιόντων που παράγονται από την ηλεκτροοξείδωση του μονομερούς στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Τα πολυμερή λαμβάνονται είτε ως κοκκώδη υμένια είτε ως συμπαγή υμένια που μπορούν να αφαιρεθούν από το ηλεκτρόδιο διατηρώντας τη μορφή τους (ελεύθερα στεκόμενα υμένια / free standing films), ανάλογα με τις συνθήκες του πολυμερισμού και με τον βαθμό ντοπαρίσματος. Ο τελευταίος παίρνει τιμές από 0.2 έως 0.25 αντίθετα ιόντα ανά δομική μονάδα και η αγωγιμότητα των ηλεκτροχημικά παραγομένων υμενίων έχει τιμές έως και 100 S/cm **[48,50]**. Συγκρίνοντας τα αγώγιμα πολυμερή που παράγονται με χημικό πολυμερισμό με αυτά που παράγονται με ηλεκτροπολυμερισμό, τα δεύτερα είναι περισσότερο σταθερά στις ατμοσφαιρικές επιδράσεις στην οξειδωμένη τους κατάσταση και οι φυσικοχημικές ιδιότητές τους δεν μεταβάλλονται εύκολα από εξωτερικές επιδράσεις **[50,51]**.

Τα περισσότερα αγώγιμα πολυμερή μπορούν να παραχθούν ηλεκτροχημικά. Η κύρια απαίτηση είναι το αντίστοιχο μονομερές να έχει δυναμικό οξείδωσης μέσα στο εύρος χρησιμοποίησης του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (διαλύτης - ηλεκτρολύτης). Μέσω της οξείδωσης του μονομερούς δημιουργείται η ρίζα-κατιόν, η οποία αντιδρά γρηγορότερα με άλλες ρίζες-κατιόντα ή μονομερή σε σχέση με άλλα πυρηνόφιλα είδη του ηλεκτρολυτικού διαλύματος και σχηματίζεται το πολυμερές. Λόγω του ότι το δυναμικό οξείδωσης των ολιγομερών είναι χαμηλότερο από αυτό του μονομερούς, το πολυμερές μπορεί να παραχθεί σε χαμηλότερο δυναμικό οξείδωσης από αυτό του μονομερούς. Παρόλο που οι ειδικές λεπτομέρειες του ηλεκτροπολυμερισμού εξαρτώνται από το είδος του μονομερούς, γενικά η βασική αρχή της μεθόδου είναι κοινή για όλα τα πολυμερή. Το μονομερές πρέπει να διαλυθεί σε ένα ηλεκτροχημικά αδρανή διαλύτη και χρησιμοποιείται ένα απλό κελί προκειμένου να πολυμεριστεί το μονομερές πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου (από πλατίνα, χρυσό, ανοξείδωτο χάλυβα, γραφίτη, ίνα άνθρακα, κλπ) ποτενσιοστατικά ή γαλβανοστατικά, καθώς και υπό συνθήκες σάρωσης του δυναμικού **[14,17,30,49]**.

Παρόλα τα παραπάνω πλεονεκτήματα της ηλεκτροχημικής σύνθεσης υπάρχουν δύο σημαντικά προβλήματα της μεθόδου. Το πρώτο πρόβλημα συνδέεται με τη δυσκολία παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων πολυμερούς, λόγω των μικρών διαστάσεων του ηλεκτροδίου (αφού σε αυτή την επιφάνεια αποτίθεται το υμένιο του πολυμερούς). Ως ένα σημείο αυτό το πρόβλημα αντιμετωπίστηκε με την πρόταση του Naarman **[52]** για χρήση κυλινδρικών περιστρεφόμενων ηλεκτροδίων, τα οποία επιτρέπουν τη συνεχή σύνθεση υμενίων **[17]**. Το δεύτερο πρόβλημα συνδέεται με τις δυσκολίες που προκύπτουν από την ευαισθησία των ιδιοτήτων του πολυμερούς

(άρα και της δομής του πολυμερούς) σε μικρές μεταβολές των συνθηκών (παραμέτρων) πολυμερισμού. Βαθύτερη αιτία αποτελεί η μη πλήρης αποσαφήνιση του μηχανισμού του ηλεκτροπολυμερισμού. Τέτοιες παράμετροι μπορεί να είναι χημικές, όπως ο διαλύτης και τα αντιδρώντα (μονομερές και ηλεκτρολύτης) ή φυσικές, όπως η θερμοκρασία, το υλικό και το σχήμα του ηλεκτροδίου, η γεωμετρία του ηλεκτροχημικού κελιού, καθώς και οι ηλεκτροχημικές συνθήκες κατά τον πολυμερισμό **[17]**.

2.2.2. Χημικός πολυμερισμός

Σε πολλές περιπτώσεις τα συζυγή πολυμερή παράγονται μέσω χημικών μεθόδων, ακολουθώντας την πορεία της οξειδωτικής σύζευξης και συμπύκνωσης των αρχικών μονομερών. Η οξειδωτική σύζευξη βασίζεται στην οξείδωση του μονομερούς κάτω από συνθήκες αντίδρασης Friedel-Crafts, ενώ η συμπύκνωση βασίζεται στην σύζευξη δι-αλογονοαρωματικών μονομερών (dihalogen-aromatics) από αναγωγικά μέσα **[14]**. Διάφορες μέθοδοι χημικού πολυμερισμού περιλαμβάνουν πολυμερισμό συμπύκνωσης (δηλαδή σταδιακό πολυμερισμό) ή πολυμερισμό προσθήκης (δηλαδή αλυσωτό πολυμερισμό). Ο πολυμερισμός συμπύκνωσης λαμβάνει χώρα με ταυτόχρονη απόσπαση ενώσεων μικρού μοριακού βάρους, όπως είναι το υδροχλώριο και το νερό. Πολυμερισμός ελευθέρων ριζών, κατιοντικός και ανιοντικός πολυμερισμός είναι παραδείγματα αλυσωτού πολυμερισμού. Η χημική σύνθεση παρέχει πολλούς διαφορετικούς τρόπους παραγωγής αγώγιμων πολυμερών, αλλά επίσης επιτρέπει την παραγωγή τους σε μεγάλη κλίμακα, κάτι το οποίο δεν είναι δυνατό με την ηλεκτροχημική μέθοδο **[30,41]**. Τα πολυμερή του χημικού πολυμερισμού δεν παράγονται απευθείας στην ντοπαρισμένη κατάσταση και επομένως πρέπει μετά την παραγωγή τους να υποστούν ντοπάρισμα. Παρόλα αυτά υπάρχουν κάποιες περιπτώσεις, όπου το πολυμερές παράγεται απευθείας στην ντοπαρισμένη κατάσταση. Συγκεκριμένα, κατά την παραγωγή της πολυπυρρόλης από υδατικό διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου γίνεται ταυτόχρονα και ντοπάρισμα **[43]**.

Στον παρακάτω Πίνακα Π2-1 παρουσιάζονται τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα του ηλεκτροπολυμερισμού των συζυγών πολυμερών έναντι του χημικού πολυμερισμού **[5,14,17,30,47-49]**.

Πίνακας Π2-1. Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα ηλεκτροπολυμερισμού των συζυγών πολυμερών έναντι του χημικού πολυμερισμού **[5,14,17,30,47-49]**

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Το πολυμερές παράγεται απευθείας στην αγώγιμη κατάσταση	Παραγωγή των αγώγιμων πολυμερών σε μικρή κλίμακα
Δυνατότητα παραγωγής λεπτών υμενίων	Δύσκολη παραλαβή του υμενίου από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου
Δυνατότητα ενσωμάτωσης διαφόρων μορίων μέσα στη μάζα του αγώγιμου πολυμερούς	Δυσκολία πρόσδεσης μορίων με ομοιοπολικούς δεσμούς στα πολυμερή μετά την παραγωγή τους
Εύκολη διαδικασία σύνθεσης	

2.3. Ντοπάρισμα συζυγών πολυμερών

Το σύστημα των συζυγών διπλών δεσμών επιφέρει στα πολυμερή χαμηλό δυναμικό ιονισμού, υψηλή ηλεκτρονιακή συγγένεια και οπτικές μεταπτώσεις χαμηλής ενέργειας. Τα περισσότερα συζυγή πολυμερή στην ουδέτερη κατάστασή τους συμπεριφέρονται ως μονωτές με αγωγιμότητες περίπου 10^{-12} S/cm. Η αγωγιμότητα σ εξαρτάται από την συγκέντρωση των φορέων n και από την κινητικότητά τους μ, από τη σχέση σ= n*μ*e, όπου e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου. Συνεπώς, ο χαρακτήρας του μονωτή που επιδεικνύουν τα συζυγή πολυμερή, παρόλη την παρουσία των ευνοϊκών συνθηκών για υψηλή κινητικότητα των φορέων, αποδίδεται στην χαμηλή συγκέντρωση αυτών των φορέων **[2,3,17,24,53]**. Η αύξηση της συγκέντρωσης των φορέων στα συζυγή πολυμερή επιτυγχάνεται με το ντοπάρισμα, το οποίο ονομάζεται και εμφωλιασμός ή συμπλοκοποίηση ή οξείδωση / αναγωγή **[2-4,24,30,53]**. Ορισμένοι χρησιμοποιούν και τον όρο μοριακό ντοπάρισμα **[2,3]**. Η διαδικασία του ντοπαρίσματος περιλαμβάνει την οξείδωση ή την αναγωγή των συζυγών πολυμερών μέσω ουσιών που είναι δέκτες ή δότες ηλεκτρονίων, αντίστοιχα. **[4,5,14,30,43,53,54]**.

Από χημικής απόψεως το ντοπάρισμα είναι μία οξείδωση ή μία αναγωγή του πολυμερούς, η οποία πραγματοποιείται με ένα κατάλληλο χημικό μέσο. Κατά το ντοπάρισμα **[2-5,17,54]**:

- Πρέπει να υπερνικηθεί το δυναμικό οξείδωσης ή το δυναμικό αναγωγής του πολυμερούς.
- Δημιουργούνται μέσω της οξείδωσης θετικές ή μέσω της αναγωγής αρνητικές καταστάσεις φορτίων στο μακρομόριο.
- Πρέπει το μέσο ντοπαρίσματος ή το αγώγιμο άλας του ηλεκτρολύτη να προμηθεύουν αντίστοιχα οξειδωτικώς ή αναγωγικώς σταθερά αντίθετα ιόντα, τα οποία να παρεμβάλλονται μεταξύ των μακρομορίων προς αντιστάθμιση των φορτίων.

Το ντοπάρισμα περιλαμβάνει την έκθεση των πολυμερών μορφής κόνεων ή υμενίων, σε ατμούς ή διαλύματα του μέσου ντοπαρίσματος ή σε ηλεκτροχημικά μέσα. Σε μερικές περιπτώσεις το πολυμερές και το μέσο ντοπαρίσματος διαλύονται στον ίδιο διαλύτη. Πολλοί δέκτες ηλεκτρονίων (I_2, AsF_5, SbF_5, $AlCl_3$, $FeCl_3$, Br_2, IF_5, κλπ) έχουν χρησιμοποιηθεί για την οξείδωση των συζυγών πολυμερών **[4,53]**.

Το ντοπάρισμα μπορεί να γίνει χημικά ή ηλεκτροχημικά **[2-4,30,44,53]**. Με τον δεύτερο τρόπο γίνεται ταυτόχρονα μαζί με την παραγωγή του πολυμερούς, δηλαδή η παραγωγή και το ντοπάρισμα του πολυμερούς αποτελούν αντίδραση ενός βήματος **[2-5,44]**. Το ανοδικό ή το καθοδικό ηλεκτροχημικό ντοπάρισμα ενός πολυμερούς με ανιόντα αλάτων ή μεταλλικά κατιόντα, αντίστοιχα, οδηγεί σε ντοπαρισμένο πολυμερές p-τύπου ή n-τύπου, αντίστοιχα **[4-6,44,54]**. Και στις δύο περιπτώσεις όλο το φαινόμενο του ηλεκτροχημικού ντοπαρίσματος μπορεί να περιγραφεί από τις παρακάτω γενικές αντιδράσεις **[5,54]** :

$$(\text{Πολυμερές})_n + nyA^- \rightarrow [(\text{Πολυμερές})y^+ , yA^-]n + nye^-$$

ανοδική αντίδραση ντοπαρίσματος (ντοπάρισμα p-τύπου)

$$(\text{Πολυμερές})_n + nyM^+ \rightarrow (\text{Πολυμερές})y^- , yM^+]n - nye^-$$

καθοδική αντίδραση ντοπαρίσματος (ντοπάρισμα n-τύπου)

Στις παραπάνω αντιδράσεις το n συμβολίζει το βαθμό πολυμερισμού και το y ($0<y<1$) το βαθμό των αντίθετων ιόντων (ανιόντων ή κατιόντων) ανά δομική μονάδα, που αντιστοιχεί στη μερική οξείδωση ή αναγωγή των μακρομορίων του πολυμερούς.

Μετά τη μεταφορά των ηλεκτρονίων στην άνοδο (p-ντοπάρισμα) ή στην κάθοδο (n-ντοπάρισμα), ανιόντα (A^-) ή κατιόντα (M^+) εισάγονται μέσα στο πολυμερές, προκειμένου να αντισταθμίσουν τα θετικά ή τα αρνητικά φορτία που έχουν δημιουργηθεί από την οξείδωση ή την αναγωγή των μακρομορίων του πολυμερούς, αντίστοιχα. Το πρώτο παράδειγμα ηλεκτροχημικού ντοπαρίσματος του πολυπαραφαινυλενίου αναφέρθηκε από τους Schacklette et al. το 1982 **[54]**.

Χαρακτηριστικό των αγώγιμων πολυμερών είναι ότι το ντοπάρισμα είναι αντιστρεπτό φαινόμενο, σε αντίθεση με ότι συμβαίνει στους τυπικούς ημιαγωγούς. Δηλαδή το αγώγιμο πολυμερές μετατρέπεται σε μονωτή με εξουδετέρωση προς την αφόρτιστη κατάσταση. Αυτή η επιστροφή στην ουδέτερη κατάσταση αναφέρεται ως αντιστάθμιση (compensation). Η έκθεση ενός οξειδωτικά ντοπαρισμένου πολυμερούς σε δότη ηλεκτρονίων ή το αντίστροφο, δηλαδή ενός αναγωγικά ντοπαρισμένου πολυμερούς σε δέκτη ηλεκτρονίων, έχει ως αποτέλεσμα την εξουδετέρωση του πολυμερούς, οπότε επέρχεται η αντιστάθμιση **[2,3,24,44,54]**. Η δυνατότητα που έχουν τα συζυγή πολυμερή να εναλλάσσουν τη φορτισμένη με την ουδέτερη κατάσταση και το αντίθετο, είναι η βάση για τη χρησιμοποίησή τους σε επαναφορτισμένες μπαταρίες. Η δυνατότητα προσθήκης προσμίξεων στα αγώγιμα πολυμερή οφείλεται στο ότι οι δυνάμεις

μεταξύ των μακρομορίων του πολυμερούς είναι ασθενείς, γεγονός που επιτρέπει τη διάχυση των ατόμων ή των μορίων των προσμίξεων στη μάζα του πολυμερούς. Από την άλλη μεριά, οι ισχυρές δυνάμεις μεταξύ των ατόμων του ίδιου μακρομορίου διασφαλίζουν τη σταθερότητα του μακρομορίου κατά τη διαδικασία της διάχυσης του μέσου ντοπαρίσματος **[2,3]**.

Η δράση των μέσων ντοπαρίσματος διαφέρει αρκετά από αυτή των αντίστοιχων μέσων ντοπαρίσματος των ανόργανων ημιαγωγών (πυριτίου, γερμανίου κλπ), όπου προστίθενται σε αυτούς σε μικρή ποσότητα και όπου δημιουργούν ημιελεύθερα ηλεκτρόνια (n- φορείς) ή έλλειμμα ηλεκτρονίων (p- φορείς). Αντιθέτως, τα μέσα ντοπαρίσματος προστίθενται στο κατάλληλο οργανικό πολυμερές σε μεγάλη ποσότητα (μέχρι 1:1 mol/mol μέσου ντοπαρίσματος / δομική μονάδα πολυμερούς) και οδηγούν σε αντιδράσεις οξείδωσης (p-ντοπάρισμα) ή αναγωγής (n-ντοπάρισμα) **[2,3,41,53]**.

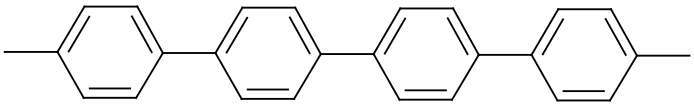
Η βασική διαφορά επομένως ανάμεσα στην προσθήκη προσμίξεων σε ένα τυπικό ημιαγωγό (όπως πυρίτιο) και σε ένα οργανικό πολυμερές είναι ότι στην πρώτη περίπτωση γίνεται αντικατάσταση ατόμων του πλέγματος του ημιαγωγού με άλλα άτομα, τα οποία έχουν διαφορετικό αριθμό ηλεκτρονίων σθένους, ενώ οι προσμίξεις σε ένα πολυμερές δεν παίρνουν μέρος στη δομή του μακρομορίου αλλά δρουν ως οξειδωτικά ή αναγωγικά μέσα αποσπώντας ή προσφέροντας ηλεκτρόνια στο μακρομόριο του πολυμερούς, αντίστοιχα. Ως παράδειγμα αναφέρεται ότι ένα πολυμερές οξειδώνεται με την απόσπαση ενός ηλεκτρονίου σχηματίζοντας μια ρίζα-κατιόν ή μια οπή στο μακρομόριό του, ενώ αυτό το ηλεκτρόνιο προσλαμβάνεται από το μέσο ντοπαρίσματος, που είναι δέκτης ηλεκτρονίων. Αυτή η οπή, αν με θερμική ενέργεια υπερνικήσει τη δεσμική ενέργεια Coulomb του ανιόντος δέκτη-οπής (ρίζα-κατιόν) ή παρακάμπτοντας το φορτίο Coulomb των ανιόντων, τότε κινείται στο μακρομόριο και συμμετέχει στην αγωγιμότητα του πολυμερούς **[2,3,53]**.

Γενικά, το κριτήριο για να γίνει ένα πολυμερές αγώγιμο είναι η ευκολία με την οποία μπορεί να οξειδωθεί ή να αναχθεί το μακρομόριό του. Τέτοια πολυμερή είναι τα συζυγή πολυμερή, των οποίων οι π-δεσμοί μπορούν εύκολα να χάσουν ή να πάρουν ηλεκτρόνια, σχηματίζοντας ιόν, χωρίς να επηρεάζονται καθόλου οι σ-δεσμοί, οι οποίοι συγκρατούν το μακρομόριο και καθορίζουν τις μηχανικές ιδιότητες του πολυμερούς **[2,3]**. Στις αντιδράσεις ηλεκτροπολυμερισμού οι ιδιότητες του παραγόμενου πολυμερούς, όπως η δομή, η μορφολογία της επιφάνειάς του, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, καθώς και η σταθερότητά του έναντι των ατμοσφαιρικών επιδράσεων εξαρτάται άμεσα από τη φύση του μέσου ντοπαρίσματος και από τον βαθμό ντοπαρίσματος **[5]**.

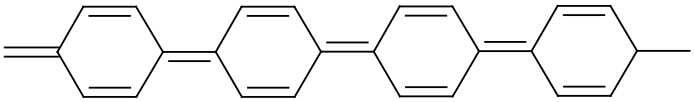
2.4. Μηχανισμοί αγωγής

Η αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα ντοπαρισμένα συζυγή πολυμερή θεωρήθηκε αρχικά ως αποτέλεσμα της απόσπασης ηλεκτρονίων από την κορυφή της ζώνης σθένους ή της

προσθήκης ηλεκτρονίων στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, κατ΄ αναλογία με ότι συμβαίνει στους μεταλλικούς αγωγούς. Το μοντέλο αυτό στη συνέχεια θεωρήθηκε ανεπιτυχές, αφού συνδέεται με φορείς φορτίου με ελεύθερα spin και η μετρούμενη αγωγιμότητα των ντοπαρισμένων συζυγών πολυμερών βρέθηκε πολύ μεγαλύτερη από την υπολογιζόμενη με βάση τα ελεύθερα spin **[3]**. Προκειμένου για τα πολυφαινυλένια, η αρωματική κατάσταση αποκτά με το ντοπάρισμα κινοειδή μορφή, η οποία ενεργειακά είναι υψηλότερα, Σχήμα Σ2-3 **[2]**.



(α)



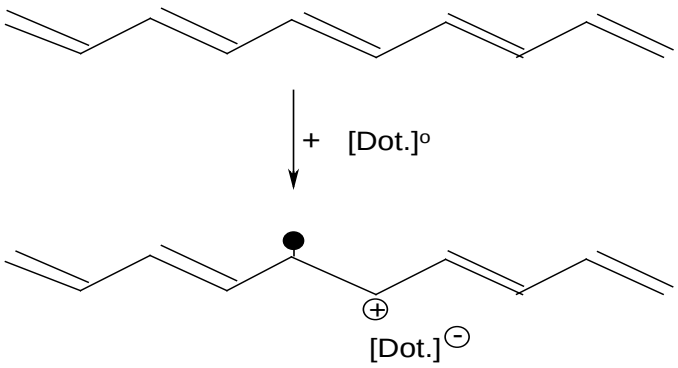
(β)

Σχήμα Σ2-3. Πολυπαραφαινυλένια : (α) αρωματική κατάσταση, (β) κινοειδής μορφή μετά από ντοπάρισμα

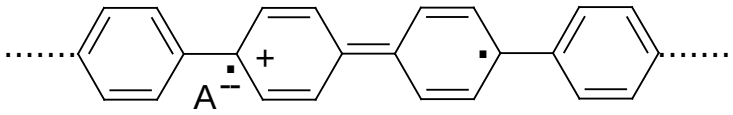
Η ηλεκτρική αγωγιμότητα τέτοιων συστημάτων οφείλεται σε μια «ενδιάμεση» κατά κάποιο τρόπο κατάσταση, δηλαδή στην δημιουργία σολιτονίων (θετικών, δηλαδή καρβοκατιόντων ή αρνητικών ιόντων, δηλαδή καρβανιόντων), περίπτωση π.χ. trans πολυακετυλενίου ή πολαρονίων, ριζικών κατιόντων, περίπτωση π.χ. πολυπαραφαινυλενίου, Σχήμα Σ2-4(α), (β), αντίστοιχα. Δηλαδή, τα φορτία που δημιουργούνται με το ντοπάρισμα των πολυμερών, αποθηκεύονται σε νέες καταστάσεις, όπως σολιτόνια, πολαρόνια και διπολαρόνια, τα οποία εισάγουν πλεγματικές διαταραχές γύρω τους **[3,23,27,53,55]**.

Σχετικά με τη δημιουργία του αντίθετου ιόντος, ως παράδειγμα αναφέρεται η περίπτωση του ντοπαρίσματος του πολυπαραφαινυλενίου με τριχλωριούχο σίδηρο ($FeCl_3$) από διάλυμά του π.χ. σε ακετονιτρίλιο **[57,58].** Κατά το ντοπάρισμα, ο $FeCl_3$ μετατρέπεται σε $FeCl_4^-$ με βάση την αντίδραση :

$$2\ FeCl_3 + (\text{Πολυφαινυλένιο}) \longrightarrow (\text{Πολυφαινυλένιο})^+ + FeCl_4^- + FeCl_2$$



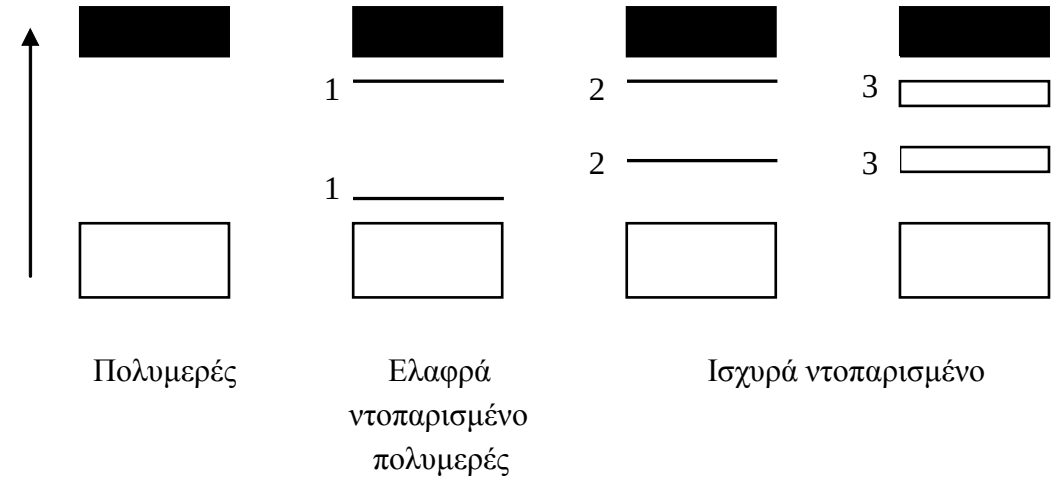
(α) Χημική δημιουργία σολιτονίων στο πολυακετυλένιο, όπου τα $[Dot.]^o$ και $[Dot.]^-$ συμβολίζουν το μόριο του μέσου ντοπαρίσματος και το ανιόν του, αντίστοιχα



(β) Πολαρόνιο, όπου με $A^{\cdot -}$ συμβολίζεται το αντίθετο ιόν, που απομένει από το μέσο ντοπαρίσματος (όταν αυτό είναι δέκτης ηλεκτρονίων όπως στην προκειμένη περίπτωση) και που αποκτά και κατάσταση ρίζας

Σχήμα Σ2-4. Δημιουργία σολιτονίου ή πολαρονίου στο trans πολυακετυλένιο και στο πολυπαραφαινυλένιο, αντίστοιχα **[23]**

Η θεωρία των ζωνών, στην περίπτωση των αγώγιμων οργανικών πολυμερών αποκτά σχηματικά την μορφή του Σχήματος Σ2-5. Το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγής «γεφυρώνεται» με τα ενεργειακά επίπεδα των πολαρονίων και τις ενεργειακές ζώνες των διπολαρονίων **[3,4,27,52,53]**.



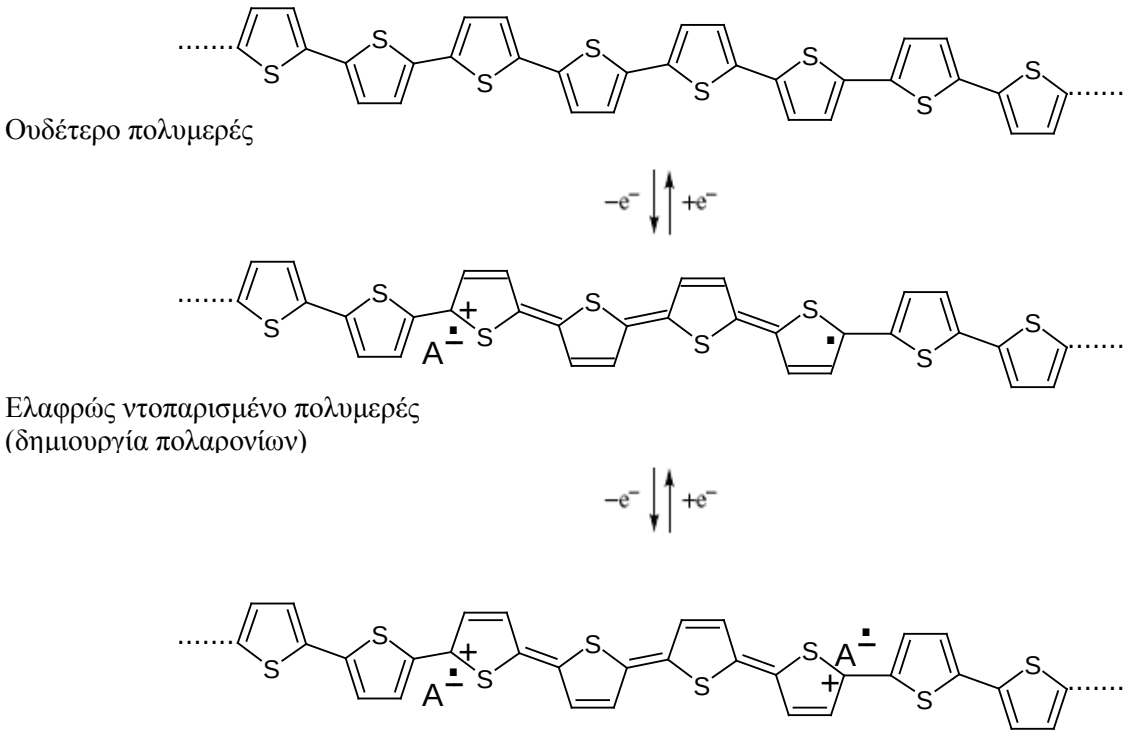
= Ενεργειακά επίπεδα στην ζώνη αγωγής
= Ενεργειακά επίπεδα στην ζώνη σθένους
1 = Ενεργειακά επίπεδα πολαρονίων
2 = Ενεργειακά επίπεδα διπολαρονίων
3 = Ενεργειακές ζώνες διπολαρονίων

Σχήμα Σ2-5. Ενεργειακά επίπεδα πολαρονίων και ενεργειακές ζώνες διπολαρονίων για ντοπαρισμένα συζυγή πολυμερή **[52]**

Η μοριακή φύση και η έλλειψη περιοδικής τάξεως είναι οι βασικές διαφορές των πολυμερών που έχουν ημιαγώγιμη συμπεριφορά από τους τυπικούς ομοιοπολικούς κρυσταλλικούς ημιαγωγούς **[59]**.

Συστήματα όπως το πολυφαινυλένιο, η πολυπυρρόλη, το πολυθειοφαίνιο, κλπ χαρακτηρίζονται από μη εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάσταση (non-degenerate ground state), η οποία είναι αρωματική, καθώς και από μια κινοειδή μεσομερή δομή η οποία βρίσκεται σε υψηλότερη ενεργειακή στάθμη. Το πιο σημαντικό χαρακτηριστικό είναι ότι όταν τα πολυμερή με μη εκφυλισμένη κατάσταση είναι οξειδωμένα σε υψηλό βαθμό, οι φορείς του φορτίου δεν έχουν στροφορμή (spin). Για να εξηγηθούν τα φαινόμενα αγωγής των αγώγιμων πολυμερών προτάθηκε ότι, όταν ένα ηλεκτρόνιο απομακρύνεται μέσω οξείδωσης από την κορυφή της ζώνης σθένους, δημιουργείται ένα κενό (οπή ή ρίζα-κατιόν), το οποίο δεν είναι πλήρως απεντοπισμένο. Ο μερικός απεντοπισμός εκτείνεται κατά μήκος μερικών αρωματικών δακτυλίων, οι οποίοι είναι δομικά παραμορφωμένοι. Το ενεργειακό επίπεδο που συνδέεται με τη ρίζα-κατιόν αντιπροσωπεύει ένα αποσταθεροποιημένο δεσμικό τροχιακό και επομένως έχει υψηλότερη ενέργεια από ότι η ζώνη σθένους, δηλαδή η ενέργειά του είναι εντός του ενεργειακού χάσματος του πολυμερούς. Μία ρίζα-κατιόν, η οποία είναι μερικώς απεντοπισμένη κατά μήκος τμήματος του πολυμερούς, ονομάζεται πολαρόνιο και έχει στροφορμή ½. Το πολαρόνιο ουσιαστικά είναι μια ρίζα-κατιόν συν μία πλεγματική διαταραχή γύρω από το φορτίο, συνεπώς έχει στροφορμή

και φορτίο. Το υψηλό επίπεδο ντοπαρίσματος ενός πολυμερούς έχει ως αποτέλεσμα την αλληλεπίδραση των πολαρονίων προς σχηματισμό ενός «πλέγματος πολαρονίων» (polaron lattice) ή μιας ηλεκτρικά αγώγιμης μερικώς πληρωμένης ζώνης. Με βάση τα θεωρητικά μοντέλα από το συνδυασμό δύο πολαρονίων που βρίσκονται στο ίδιο μακρομόριο, σχηματίζεται ένα δικατιόν, το οποίο ονομάζεται διπολαρόνιο. Το τελευταίο έχει δύο φορτία συνδεδεμένα με το εντοπισμένο τμήμα του πολυμερούς, ενώ δεν έχει στροφορμή (spinless). Τα δύο ιόντα του διπολαρονίου θα πρέπει να απομονωθούν το ένα από το άλλο, προκειμένου να ελαχιστοποιηθούν οι ανεπιθύμητες αλληλεπιδράσεις. Έχει προταθεί ότι, προκειμένου να σταθεροποιηθούν τα πολαρόνια και τα διπολαρόνια, απαιτούνται τουλάχιστον πέντε αρωματικοί δακτύλιοι. Η μετατροπή μεταξύ ουδέτερης κατάστασης, πολαρονίων και διπολαρονίων είναι αντιστρεπτή, χρησιμοποιώντας χημική ή ηλεκτροχημική οξείδωση ή αναγωγή του πολυμερούς (για p- ή n-ντοπαρισμένο πολυμερές, αντίστοιχα) **[3,4,23,27,30,44,53,55,60,61]**.



Σχήμα Σ2-6. Δημιουργία πολαρονίων και διπολαρονίων στα πολυθειοφαινίου, όπου $A^{\overset{\cdot}{-}}$ συμβολίζει το αντίθετο ιόν, που απομένει από το μέσο ντοπαρίσματος (όταν αυτό είναι δέκτης ηλεκτρονίων στην προκειμένη περίπτωση) και που αποκτά και κατάσταση ρίζας **[17,60]**

Για τα πολυθειοφαίνια ο πιο αποδεκτός μηχανισμός, Σχήμα Σ2-6, έχει προταθεί από τον Bredas **[55,62]** και Bishop **[55,63]** και αφορά τη δημιουργία πολαρονίων και διπολαρονίων ως φορέων της ηλεκτρικής αγωγής.

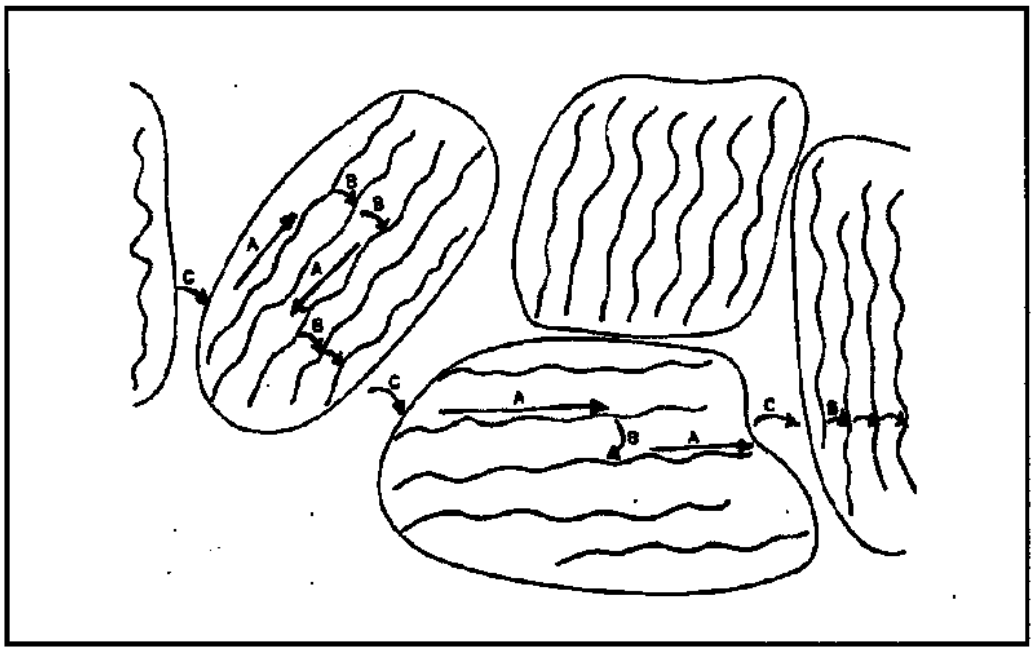
Το Σχήμα Σ2-7 **[56]** δείχνει τους πιθανούς δρόμους αγωγής για ένα ηλεκτρικά αγώγιμο πολυμερές σε μορφή κόνεων. Η φαινόμενη μεταφορά φορτίου αποτελείται από διαφορετικά μέρη: από διασωματιδιακή μεταφορά φορτίου [C] και από ενδομοριακή μεταφορά φορτίου [A+ B]. Εξάλλου το τελευταίο αποτελείται από ενδοαλυσιδιακή [A] και διαλυσιδιακή μεταφορά φορτίου [B]. Έτσι η συνολική ηλεκτρική αντίσταση του υλικού μπορεί να περιγραφεί από μια σύνδεση σε σειρά, αποτελούμενη από επιμέρους αντιστάσεις :

$$R= R_A + R_B + R_C$$

Για ουσίες σε μορφή κόνεων η αντίσταση R_c μεταξύ των σωματιδίων είναι εκείνη, η οποία προσδιορίζει τη συνολική συμπεριφορά του υλικού σε ένα ηλεκτρικό πεδίο. Για ένα ηλεκτρικά αγώγιμο πολυμερές σε μορφή υμενίου, η αντίστασή του θα οφειλόταν στη διασωματιδιακή αντίσταση. Τέτοιες αντιστάσεις (εσωτερικής επαφής) εμφανίζονται επίσης σε πολυμερή με αγώγιμα σωματίδια και περιγράφονται με τη θεωρία της διακυμάνσεως-επαγωγής σήραγγας. Η διασωματιδιακή μεταφορά φορτίου περιγράφεται με το μοντέλο του διασολιτονιακού ή του διπολαρονιακού άλματος. Τα παραπάνω μοντέλα προσαρμόζονται σε όλα τα συζυγή πολυμερή και αποτελούν ειδικές περιπτώσεις του άλματος του φορέως φορτίου και δεν είναι προσιτά για απευθείας μέτρηση **[56]**.

Ο επικρατέστερος μηχανισμός μεταφοράς φορτίου στα πολυμερή με μη εκφυλισμένη θεμελιώδη κατάσταση, όπως είναι τα πολυφαινυλένια, οι πολυπυρρόλες κλπ., θεωρείται αυτός της αγωγής μέσω πολαρονίων και διπολαρονίων. Τα πολαρόνια και τα διπολαρόνια είναι ευκίνητα και μπορούν να κινηθούν παρουσία ηλεκτρικού πεδίου κατά μήκος της πολυμερικής αλυσίδας με αναδιάταξη απλών και διπλών δεσμών στο σύστημα συζυγίας **[23,27,56]**.

Η έκταση του ντοπαρίσματος ελέγχει την αγωγιμότητα των συζυγών πολυμερών. Τα αρνητικά φορτία που δημιουργούνται στην αλυσίδα του πολυμερούς από το μέσο ντοπαρίσματος ως δότη ηλεκτρονίων (για ντοπαρισμένο πολυμερές n-τύπου), ξεκινούν να γεμίζουν το χαμηλότατο μη καταλαμβανόμενο μοριακό τροχιακό, δηλαδή τη ζώνη αγωγής, LUMO. Τα θετικά φορτία που δημιουργούνται στην αλυσίδα του πολυμερούς από το μέσο ντοπαρίσματος ως δέκτη ηλεκτρονίων (για ντοπαρισμένο πολυμερές p-τύπου) ξεκινούν να γεμίζουν το υψηλότατο καταλαμβανόμενο μοριακό τροχιακό, δηλαδή τη ζώνη σθένους, HOMO **[23]**.



Σχήμα Σ2-7. Παράσταση των δρόμων μεταφοράς σε ένα πολυμερές μορφής κόνεων (Δίκτυο ηλεκτρικής αγωγιμότητας ενός αγώγιμου πολυμερούς) **[56]**
A. ενδομοριακή μεταφορά
B. διαμοριακή μεταφορά
C. διασωματιδιακή επαφή/ μεταφορά

2.5. Εφαρμογές

2.5.1. Γενικά

Τα αγώγιμα πολυμερή έχουν αποτελέσει αξιόλογα ηλεκτρονικά στοιχεία της σύγχρονης εποχής, διότι έχουν μια ευρεία περιοχή εφαρμογών σε ηλεκτρομαγνητικές ασπίδες (electromagnetic shielding) **[4,16,17]**, εύκαμπτα πολυμερικά τρανζίστορς (flexible “plastic” transistors) **[16,17,29]**, ηλεκτροφωτοβόλες πολυμερικές οθόνες (electroluminescent polymer displays) **[4,17,31-33,64]**, δίοδοι εκπομπής φωτός (polymer light-emitting diodes) **[4,14,16,17,29,32,34-36,64]**, φωτοβολταϊκά ηλιακά κελία (photovoltaic solar cells) **[4,14,16,17,29,37,38]** επαναφορτιζόμενες μπαταρίες **[4,14,17,31,34-36,39],** αναστολείς διάβρωσης **[4,14,16,17,40,65,66],** χημικοί και βιοχημικοί αισθητήρες **[4,14,18,29-31,67]**, ηλεκτρόδια **[14,31]**, καθώς και για βιοϊατρικές εφαρμογές **[4,14,46,56,68]**.

Οι εφαρμογές των αγώγιμων συζυγών πολυμερών βασίζονται **[14]**:

1. στις ηλεκτρικές ιδιότητες (electrical properties) που έχουν στη ντοπαρισμένη αγώγιμη κατάσταση.
2. στις ηλεκτρονικές ιδιότητες (electronic properties) στην ουδέτερη κατάσταση ή
3. στην ηλεκτροχημική αντιστρεπτότητα από τη ντοπαρισμένη κατάσταση στην ουδέτερη, η οποία συνήθως συνοδεύεται και από χρωματική μεταβολή. Για παράδειγμα η ντοπαρισμένη πολυπυρρόλη με ClO_4^- έχει χρώμα σκούρο πράσινο-μπλε, σε αντίθεση με την ουδέτερη κατάσταση στην οποία έχει κίτρινο, ενώ τα αντίστοιχα χρώματα για το πολυθειοφαίνιο είναι μπλε και πορτοκαλί, αντίστοιχα **[56]**.

Παρακάτω αναλύονται ορισμένες περιοχές εφαρμογών.

- **Αναλυτικές διατάξεις και αισθητήρες**

Τα αγώγιμα πολυμερή, λόγω της δυνατότητας εναλλαγής τους από την ουδέτερη στην αγώγιμη κατάσταση χρησιμοποιούνται ευρέως σε αναλυτικές διατάξεις για την ανίχνευση κατιόντων ή ανιόντων, καθώς και σε αισθητήρες **[4,14,15,17,18,29-31,69-72]**. Η χημική ανίχνευση μιας ουσίας περιλαμβάνει τόσο την αναγνώριση του μορίου όσο και τη μεταφορά του σήματος**[18]**. Ανάλογα με το «μετρούμενο μέγεθος» οι αισθητήρες διαχωρίζονται σε ηλεκτροχημικούς, οπτικούς, μάζας και θερμικούς, όπου τα αντίστοιχα μεγέθη είναι το φορτίο, η ακτινοβολία, η μάζα και η θερμοκρασία **[18]**.

Για την ανίχνευση μεταλλικών ιόντων σε διαλύματα έχουν χρησιμοποιηθεί υμένια πολυπυρρόλης με υποκατάσταση του υδρογόνου του αζώτου (N- υποκατάσταση) από ομάδες ανθρακικού διθειολίου και σύνδεσή τους με ομοιοπολικό δεσμό, με όριο ανίχνευσης 1 ppm **[14,73]**. Περισσότερες προτάσεις έχουν γίνει για την περιοχή των αισθητήρων αερίων, κυρίως λόγω της ευαισθησίας των αγώγιμων πολυμερών να οξειδώνονται και να ντοπάρονται από διάφορα αέρια **[14,67,69]**.

Μέχρι την χρησιμοποίηση των αγώγιμων πολυμερών, οι περισσότεροι αισθητήρες αερίων αποτελούνταν από έναν κεραμικό σωλήνα, επικαλυμμένο με ένα ενεργό οξείδιο όπως SnO_2, ZnO, WO_3 κλπ. Σημαντικό μειονέκτημά τους αποτελούσαν οι υψηλές θερμοκρασίες, οι οποίες απαιτούνται για τη λειτουργία τους. Τα οργανικά πολυμερή σε σχέση με τα μεταλλικά οξείδια παρουσιάζουν μια σειρά από πλεονεκτήματα. Συγκεκριμένα **[69,74]** :

- μπορούν να λειτουργήσουν σε θερμοκρασίες πολύ κοντά στη θερμοκρασία περιβάλλοντος (20-60 ^oC).
- υπάρχει μεγαλύτερο φάσμα επιλογής πολυμερών με διαφορετικές ενεργότητες και τροποποιήσεις του μακρομορίου, για να αντιδράσουν με μια σειρά από διαφορετικές πτητικές χημικές ουσίες.
- οι συσκευές μπορούν να κατασκευαστούν χρησιμοποιώντας γνωστές ηλεκτροχημικές διεργασίες.

Η πολυπυρρόλη υποδεικνύεται ως αισθητήρας για SO_2, NO_2, I_2, κ.α. Η όλη διαδικασία βασίζεται στην αύξηση της αγωγιμότητας του πολυμερούς που βρίσκεται στην ουδέτερη κατάσταση, λόγω της παρουσίας αερίων που προκαλούν την οξείδωσή του. Για την ανίχνευση

αερίων που προκαλούν αναγωγή όπως NH_3, NO_2, H_2S έχει προταθεί υμένιο πολυπυρρόλης στην οξειδωμένη κατάσταση. Για ανιχνεύσεις αερίων προτείνονται επίσης και υμένια πολυθειοφαινίου. Για παράδειγμα, η αγωγιμότητα υμενίου πολυθειοφαινίου αυξάνεται όταν αυτό εκτίθεται σε περιβάλλον NO ή NO_2, ενώ παρατηρείται το αντίθετο όταν εκτίθεται σε H_2S ή NH_3 **[14,69]**. Επίσης, έχουν προταθεί ανιχνευτές ακτινοβολίας με βάση το πολυθειοφαίνιο. Η λειτουργία τους βασίζεται στις μεταβολές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που παρατηρούνται κατά την ακτινοβόληση του πολυμερούς με δέσμη ηλεκτρονίων παρουσία SF_6 **[14]**.

- **Μπαταρίες και πυκνωτές**

Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά των αγώγιμων πολυμερών είναι η ικανότητά τους να αποθηκεύουν φορτία, ιδιότητα η οποία τα καθιστά υποψήφια για εφαρμογές σε προηγμένες επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Η ικανότητα αποθήκευσης φορτίου εξαρτάται από τις συνθήκες της σύνθεσης του πολυμερούς, καθώς και από τις μεταβλητές αποθήκευσης φορτίου **[5,8,11,14,17,31,34-36,39,72,75-77]**. Τα πλεονεκτήματα που έχει ένας οργανικός αγωγός του ηλεκτρικού ρεύματος σε αυτές τις εφαρμογές είναι πολλά. Για παράδειγμα, η εύκολη επεξεργασία αυτών των υλικών είναι ένα πολύ μεγάλο προτέρημα σε σχέση με τον παραδοσιακό τρόπο επεξεργασίας των μετάλλων. Η χαμηλή πυκνότητα των πολυμερών ικανοποιεί τις απαιτήσεις για μπαταρίες μικρού βάρους που βρίσκουν εφαρμογές σε μεταφερόμενες συσκευές καθώς και σε οχήματα **[5,14].**

Μερικά από τα πολυμερή που έχουν χρησιμοποιηθεί σε επαναφοριζόμενες μπαταρίες λιθίου είναι το πολυακετυλένιο, η πολυανιλίνη, το πολυπαραφαινυλένιο, η πολυπυρρόλη, το πολυθειοφαίνιο, το πολυφουράνιο, η πολυκαρβαζόλη, το πολυϊμινοδιβενζύλιο, το πολυαζουλένιο, κλπ. **[7,14,17,31,76]**.

Μελέτες που έχουν γίνει σε μπαταρίες πολυθειοφαινίου επιβεβαιώνουν το υψηλό δυναμικό, την υψηλή ενέργεια και τις ισχυρές ενεργειακές πυκνότητες που έχουν, παρόλο που η εκφόρτισή τους αποτελεί ένα σοβαρό πρόβλημα. Χρησιμοποιούνται επίσης οι στερεής κατάστασης μπαταρίες λιθίου που εμπεριέχουν πολύ(αιθυλενοξείδιο) και υπερχλωρικό λίθιο ($LiClO_4$) ως ηλεκτρολύτη και καθόδους πολυθειοφαινίου. Αυτές οι μπαταρίες λειτουργούν μόνο σε θερμοκρασίες κάτω από το σημείο υαλώδους μετάπτωσης του ηλεκτρολύτη, π.χ. για το $LiClO_4$ μέχρι τους 70 ^oC. Τα τελευταία χρόνια ερευνάται η χρήση υποκατεστημένων πολυθειοφαινίων ως υλικά ηλεκτροδίων **[14]**.

Έχουν προταθεί επίσης και μπαταρίες πολυπυρρόλης χρησιμοποιώντας $LiClO_4$ ως ηλεκτρολύτη σε ανθρακικό προπυλένιο (PC). Ήδη δύο μεγάλες εταιρείες παρασκευάζουν μπαταρίες λιθίου/πολυπυρρόλης **[14]**.

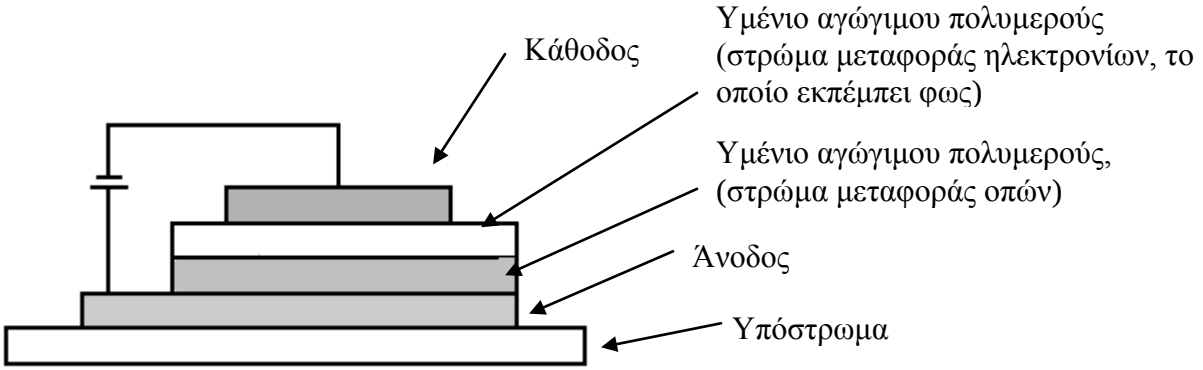
Οι πυκνωτές και οι υπερπυκνωτές αποτελούν ένα νέο πεδίο εφαρμογής των συζυγών πολυμερών. Ήδη έχουν κατασκευαστεί ηλεκτρολυτικοί πυκνωτές με βάση την πολυπυρρόλη, ενώ η κατασκευή υπερπυκνωτών ερευνάται ακόμη. Οι πυκνωτές αυτοί λειτουργούν με δύο οπλισμούς από πολυπυρρόλη, όπου ο ένας αποτελείται από p-ντοπαρισμένη πολυπυρρόλη και ο άλλος από μη ντοπαρισμένη πολυπυρρόλη, ή χρησιμοποιώντας ως θετικό οπλισμό p-

ντοπαρισμένη πολυπυρρόλη και ως αρνητικό n- ντοπαρισμένο πολυθειοφαίνιο. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνονται χωρητικότητες 80-90 F/g **[4,14]**.

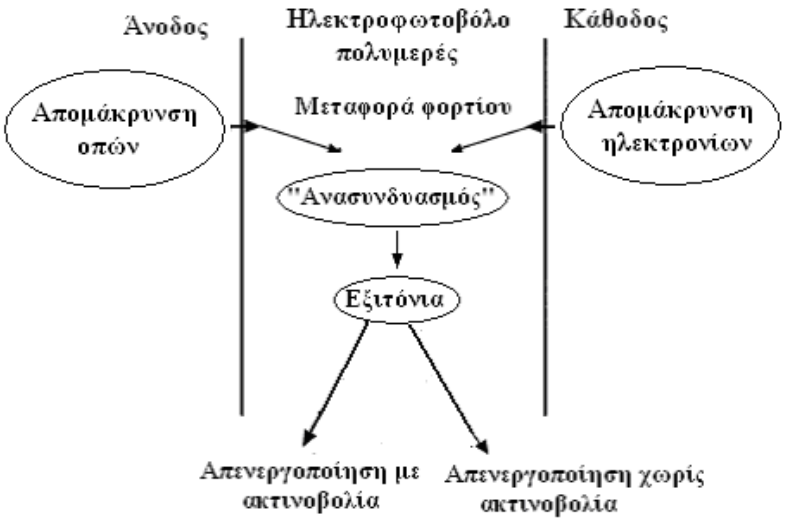
- **Δίοδοι εκπομπής φωτός (light-emitting diodes, LEDs)**

Τα αγώγιμα πολυμερή χρησιμοποιούνται στις διόδους εκπομπής φωτός (light-emitting diodes, LEDs) **[4,14,16,17,29,32-36,64,77]**. Οι LEDs περιλαμβάνουν πολυμερή υμένια μικρού πάχους, τα οποία αποτελούν τα ηλεκτροφωτοβόλα υλικά. Ως ηλεκτροφωτοβολία ορίζεται η εκπομπή φωτός, ως αποτέλεσμα ενός εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Οι LEDs βασίζονται σε οργανικά υλικά ή σε πολυμερή. Τα οργανικά υλικά που χρησιμοποιούνται ως ηλεκτροφωτοβόλα στις LEDs μπορούν να καταταχθούν σε τρεις κατηγορίες : (α) οργανικές βαφές χωρίς μεταλλικά στοιχεία, (β) χημικά σύμπλοκα μετάλλων ή οργανικά μόρια μικρού μεγέθους και (γ) συζυγή αγώγιμα πολυμερή **[29]**.

Στο Σχήμα Σ2-8 παρουσιάζεται η βασική δομή μιας LED, η οποία αποτελείται από δύο στρώματα αγώγιμου πολυμερούς, τα οποία έχουν αποτεθεί σε μια διαφανή άνοδο που βρίσκεται πάνω σε ένα υπόστρωμα. Το πρώτο στρώμα του αγώγιμου πολυμερούς είναι το στρώμα μεταφοράς οπών, ενώ το δεύτερο είναι το στρώμα μεταφοράς ηλεκτρονίων και αυτό που ουσιαστικά εκπέμπει φως. Στην κορυφή του δεύτερου στρώματος τοποθετείται μια κατάλληλη κάθοδος. Μεταξύ καθόδου και ανόδου εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού και επομένως η κάθοδος και η άνοδος παράγουν αρνητικά και θετικά φορτία, αντίστοιχα, τα οποία «ανασυνδυάζονται» στο πολυμερές και σχηματίζουν δεσμευμένα διεγερμένα φορτία (εξιτόνια). Αυτά τα φορτία μπορούν να απενεργοποιηθούν με ή χωρίς ακτινοβολία. Στην πρώτη περίπτωση το πολυμερές θα εκπέμψει φωτόνια στην περιοχή του ορατού, διαμέσου του διαφανούς ηλεκτροδίου της ανόδου, με ενέργεια σχεδόν ίση με αυτήν του ενεργειακού χάσματος του πολυμερούς, Σχήμα Σ2-9 **[4,16,29,64]**.



Σχήμα Σ2-8. Βασική δομή μίας LED, η οποία αποτελείται από δύο στρώματα αγώγιμου πολυμερούς **[29]**



Σχήμα Σ2-9. Αρχή λειτουργίας LED **[16]**

Το οξείδιο του ινδικού κασσιτέρου (ITO) χρησιμοποιείται συνήθως ως άνοδος, αφού οι ενέργειες των ηλεκτρονίων του είναι συγκρίσιμες με αυτές της ζώνης σθένους του πολυμερούς. Η άνοδος εκτός του ότι προμηθεύει με οπές το πολυμερές, επιτρέπει επίσης στο φως που δημιουργείται να εκπέμπεται στο περιβάλλον, δεδομένου ότι η άνοδος είναι διαφανής. Άλλα υλικά, όπως λεπτά στρώματα πυριτίου, έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί ως άνοδοι με μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης ηλεκτρονίων, αλλά με γενικά χαμηλότερη ικανότητα διέλευσης του φωτός. Το υλικό της καθόδου είναι ένα υλικό, του οποίου η ενέργεια Fermi είναι σχεδόν ίδια με την ενέργεια της ζώνης αγωγής του πολυμερούς **[4,29]** .

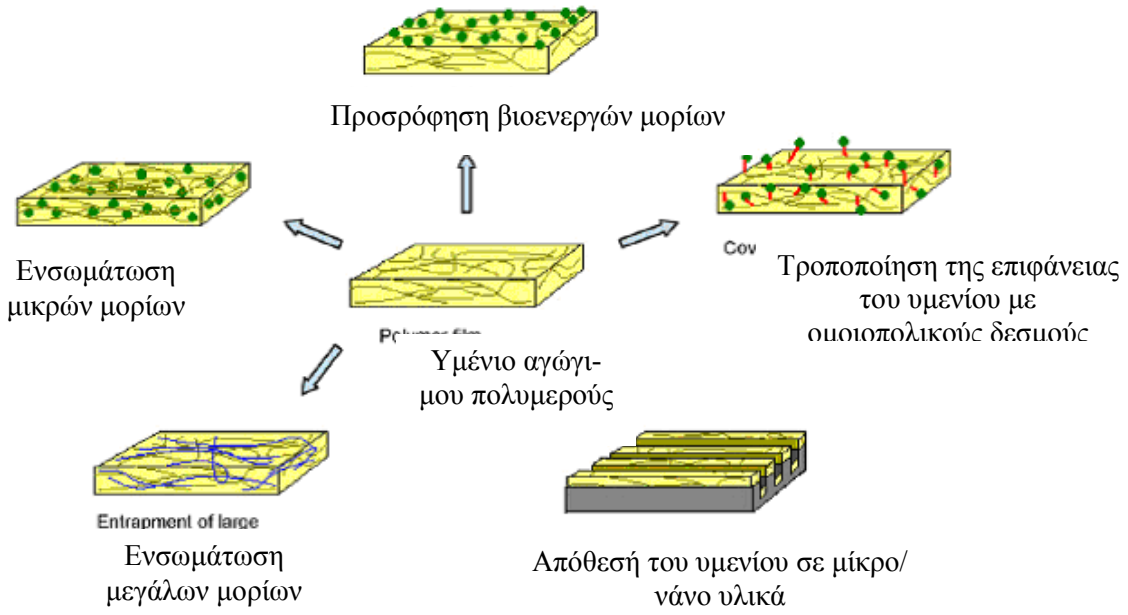
Οι LEDs χρησιμοποιούνται στην κατασκευή εύκαμπτων οθονών εκπομπής, πλήρους χρώματος (έγχρωμες). Έχουν επίσης προταθεί και για άλλες εφαρμογές μικρής κλίμακας, όπως οθόνες ραδιοφώνων αυτοκινήτων, συσκευές χειρός, παιχνίδια, οθόνες σε επιτραπέζιους υπολογιστές, κλπ. Τα πλεονεκτήματά τους περιλαμβάνουν την πολύ υψηλή ανάλυση εικονοστοιχείων (pixels) μεγέθους μερικών μm οποιουδήποτε σχήματος, την πολύ υψηλή αντίθεση χρωμάτων, το μικρό βάρος που επιτρέπει την εύκολη μεταφορά τους, την υψηλή εσωτερική κβαντική ικανότητα (η οποία ορίζεται ως ο αριθμός των δημιουργούμενων φωτονίων ανά ζεύγος ηλεκτρονίου-οπής που απομακρύνονται από την κάθοδο και την άνοδο, αντίστοιχα), κλπ. Παραδείγματα αγώγιμων πολυμερών που χρησιμοποιούνται στις LEDs είναι το πολυπαραφαινυλένιο, το πολυθειοφαίνιο, η πολυπυρρόλη, η πολυανιλίνη, καθώς και συμπολυμερή τους. Το κυριότερο πλεονέκτημα των LEDs με αγώγιμα πολυμερή ή PLEDs, όπως συχνά αναφέρονται, έναντι αυτών με άλλα υλικά είναι η ευκολία σχηματισμού του υμενίου πάνω στα υλικά των ηλεκτροδίων μέσω αντίδρασης ηλεκτροπολυμερισμού **[14,29]**.

- **Φωτοβολταϊκά κελία**

(Αναλύονται στο υποκεφάλαιο 2.5.2)

- **Βιοϊατρικές εφαρμογές**

Η έρευνα των αγώγιμων πολυμερών προς την κατεύθυνση των βιοϊατρικών εφαρμογών ξεκίνησε τη δεκαετία του ’80 όταν ανακαλύφθηκε, ότι αυτά τα υλικά είναι συμβατά με πολλά βιολογικά μόρια που χρησιμοποιούνται στους βιοαισθητήρες **[4,14,15,17,18,30,67]**. Τα περισσότερα αγώγιμα πολυμερή έχουν πολλά πλεονεκτήματα, προκειμένου για βιοϊατρικές εφαρμογές, όπως βιοσυμβατότητα, ικανότητα να δεσμεύουν βιολογικά μόρια (π.χ. δραστικές ουσίες) και να τις απελευθερώνουν με ελεγχόμενο ρυθμό μέσω του αντιστρεπτού ντοπαρίσματος, ικανότητα να μεταφέρουν φορτία από μια βιοχημική αντίδραση, κλπ. **[4,15,17,18,30,47,67,68,71]**. Προκειμένου να βελτιστοποιηθούν οι βιολογικές ιδιότητες των αγώγιμων πολυμερών ενσωματώνονται σε αυτά βιοενεργά μόρια. Αυτό επιτυγχάνεται με διάφορες τεχνικές, όπως η φυσική προσρόφηση, το ντοπάρισμα, η συγκράτηση μέσω ομοιοπολικών δεσμών των επιθυμητών βιομορίων, κλπ. Σχήμα Σ2-10 **[4,30]**



Σχήμα Σ2-10. Τρόποι ενσωμάτωσης βιοενεργών μορίων στα αγώγιμα πολυμερή **[30]**

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η χρήση των αγώγιμων πολυμερών στους αισθητήρες ενζύμων. Η οξείδωση του ενζύμου της γλυκόζης απενεργοποιείται από τις πολυπυρρόλες και τις πολυϊνδόλες **[14,67,78]**. Ένα ακόμα σημαντικό πεδίο εφαρμογών των αισθητήρων αποτελεί η

ανίχνευση βιολογικών ειδών. Έχει βρεθεί ότι το ασκορβινικό οξύ (ή βιταμίνη C) οξειδώνεται εύκολα παρουσία πολυπυρρόλης **[14]**.

Η βασική αρχή της λειτουργίας συστημάτων ελεγχόμενης αποδέσμευσης δραστικών ουσιών με αγώγιμα πολυμερή συνίσταται στην ενσωμάτωση μιας χημικής ουσίας στο πολυμερικό υμένιο, το οποίο αποτίθεται πάνω στην επιφάνεια ενός ηλεκτροδίου και στην απελευθέρωση της ουσίας με ελεγχόμενο ρυθμό εφαρμόζοντας ένα ηλεκτροχημικό παλμό. Μια απλή προσέγγιση είναι η ενσωμάτωση ενός ανιοντικού αντιδραστηρίου ως αντίθετου ιόντος σε ένα οξειδωμένο υμένιο πολυμερούς. Μέσω της αναγωγής απελευθερώνεται η χημική ουσία στο διάλυμα, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνει χώρα το αποντοπάρισμα του πολυμερούς. Τα παραπάνω έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην περίπτωση πολυπυρρόλης ντοπαρισμένης με ανιόν γλουταμινικού οξέος, ένα φάρμακο με μεγάλο νευρολογικό ενδιαφέρον. Όμοια, το ηλεκτροχημικά αντιστρεπτό ντοπάρισμα των παραγώγων του πολυθειοφαινίου με ένα νεύρο-μεταφορέα έχει χρησιμοποιηθεί σε διάταξη ελεγχόμενης απελευθέρωσης φαρμάκων **[14, 30]**.

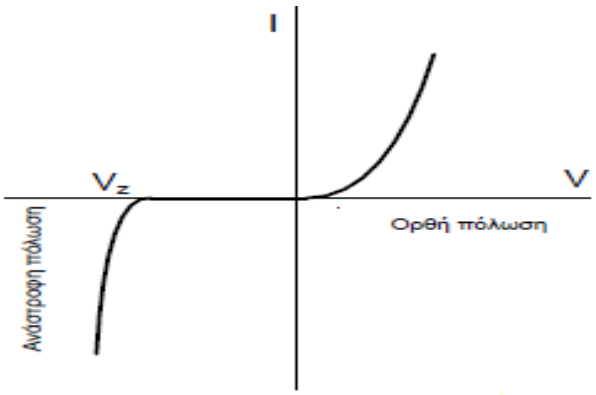
2.5.2 Φωτοβολταϊκά κελία

Τα φωτοβολταϊκά κελία μετατρέπουν την ηλιακή ενέργεια σε ηλεκτρικό ρεύμα και περιλαμβάνουν ένα στρώμα από αγώγιμο υλικό. Σε αυτό τον τομέα μπορούν να χρησιμοποιηθούν μονοκρυσταλλικά ή πολυκρυσταλλικά ή άμορφα αγώγιμα υμένια μικρών μορίων {small molecules, δηλαδή με μοριακό βάρος μερικών εκατοντάδων), υμένια συζυγών πολυμερών ή ολιγομερών, ή οποιοσδήποτε συνδυασμός άλλων οργανικών ή ανόργανων υλικών **[4,5,14,16,29,37,38]**. Η δομή ενός οργανικού φωτοβολταϊκού κελίου είναι παρόμοια με αυτή της LED και ο μηχανισμός της μετατροπής του φωτός σε ηλεκτρικό ρεύμα είναι αντίθετος με αυτόν της εκπομπής φωτός, που παρουσιάζεται στο Σχήμα Σ2-9 **[16]**.

Τα φωτοβολταϊκά κελία είναι συζεύξεις τύπου p-n. Εάν φως με ικανή ποσότητα ενέργειας προσπέσει πάνω ή πλησίον της διεπιφάνειας, τότε μεταβαίνουν ηλεκτρόνια της διεπιφάνειας από την ζώνη σθένους στην ζώνη αγωγής, αφήνοντας οπές στην ζώνη σθένους. Τα ηλεκτρόνια της διεπιφάνειας μετακινούνται προς τον δέκτη ηλεκτρονίων και οι οπές προς τον δότη ηλεκτρονίων της σύζευξης. Οι επιπλέον δημιουργούμενοι φορείς μπορούν να μετρηθούν με εξωτερικό κύκλωμα ή να χρησιμοποιηθούν για να παράγουν ηλεκτρική ενέργεια. Για να αυξηθεί η δραστική επιφάνεια της σύζευξης, το υλικό που είναι δότης ηλεκτρονίων έχει πολύ μικρό πάχος (1 μm) και είναι αυτό που εκτίθεται στην ακτινοβολία. Δεδομένου του μικρού πάχους αυτού του υλικού, η ηλεκτρική ενέργεια πρέπει να συλλέγεται από την εκτιθέμενη (μετωπική) επιφάνεια, με την χρήση στενών μεταλλικών ηλεκτροδίων, που είναι τοποθετημένα με την μορφή λωρίδων **[59]**.

2.5.2.1 Χαρακτηριστική I – V διόδου pn σε συνθήκες ορθής και ανάστροφης πόλωσης

Στο παρακάτω Σχήμα Σ2-11 φαίνεται η χαρακτηριστική I-V για μία δίοδο pn. Για αρνητικές τιμές δυναμικού (ανάστροφη πόλωση) παρατηρούμε ότι η τιμή της έντασης του ρεύματος είναι πολύ μικρή (σχεδόν μηδέν) κάτι που είναι αναμενόμενο βάσει της ανάλυσης που έγινε στην περίπτωση της ανάστροφης πόλωσης. Ουσιαστικά σε αυτή την περίπτωση η δίοδος συμπεριφέρεται σαν ανοιχτοκύκλωμα. Παρατηρούμε όμως ότι αν η τιμή της τάσης της αντίστροφης πόλωσης ξεπεράσει μία τιμή (V_Z) τότε η ένωση pn οδηγείται σε διάσπαση και το ρεύμα αυξάνεται απότομα. Για θετικές τιμές τάσης (ορθή πόλωση) παρατηρούμε εκθετική αύξηση του ρεύματος με την τάση.



Σχήμα Σ2-11. Χαρακτηριστική I-V για μια δίοδο pn

2.5.2.2 Κατασκευή και αρχές λειτουργίας των φωτοβολταϊκών στοιχείων

Αρχή λειτουργίας

Η αρχή λειτουργίας των ηλιακών στοιχείων στηρίζεται στη δημιουργία ενός ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού, εκτεινόμενο κατά μήκος της επιφάνειάς τους. Η ηλιακή ακτινοβολία μεταδίδεται υπό την μορφή πακέτων ενέργειας ή φωτονίων. Κάθε φωτόνιο της προσπίπτουσας ακτινοβολίας με ενέργεια μεγαλύτερη ή ίση από το ενεργειακό διάκενο του αγωγού, μπορεί να απορροφηθεί σε ένα χημικό δεσμό και να δημιουργηθεί έτσι ένα ζεύγος ελεύθερων φορέων, δηλαδή ένα ηλεκτρόνιο της ζώνης αγωγιμότητας και μια οπή στη ζώνη σθένους. Απαραίτητη προϋπόθεση για την ύπαρξη του ηλεκτροστατικού φράγματος δυναμικού είναι ο διαχωρισμός θετικών και αρνητικών φορέων φορτίου και η συγκέντρωσή τους πάνω στις δυο όψεις του ηλιακού στοιχείου-δηλαδή την φωτιζόμενη και την πίσω όψη τους.

Η επίδραση της ηλιακής ακτινοβολίας

Το κοινό χαρακτηριστικό γνώρισμα όλων των διόδων είναι ότι περιέχουν ένα ισχυρό ηλεκτροστατικό πεδίο. Μπορεί να γίνει η παραδοχή ότι η δίοδος σχηματίζεται φέρνοντας σε επαφή δυο κομμάτια ημιαγωγών, ένα p- τύπου και ένα n- τύπου. Στο κομμάτι της επαφής n υπάρχει περίσσεια ηλεκτρονίων, ενώ στο κομμάτι επαφής p υπάρχει περίσσεια θετικών οπών.

Η ηλιακή ακτινοβολία φτάνει στη Γη υπό τη μορφή φωτονίων. Τα φωτόνια όταν προσκρούσουν πάνω σε μια φωτοβολταϊκή διάταξη (που είναι ουσιαστικά ένα σύνολο ημιαγωγών), άλλα ανακλώνται, άλλα τη διαπερνούν και άλλα απορροφώνται. Τα φωτόνια που απορροφώνται αναγκάζουν τα ηλεκτρόνια να μετακινηθούν σε άλλη θέση. Η βασική αρχή του ηλεκτρισμού είναι η κίνηση των ηλεκτρονίων από το θετικό προς το αρνητικό φορτίο. Αυτή η θεωρία αποτελεί το θεμέλια της φωτοβολταϊκής τεχνολογίας. Με άλλα λόγια τα φωτόνια που έχουν απορροφηθεί περνούν ανεπηρέαστα από το λεπτό στρώμα τύπου-n και χτυπούν τα άτομα της περιοχής τύπου p. Τα ηλεκτρόνια της περιοχής τύπου-p αρχίζουν να κινούνται μεταξύ των οπών ώσπου τελικά καταλήγουν στην περιοχή της διόδου και έλκονται από το θετικό πεδίο της περιοχής.

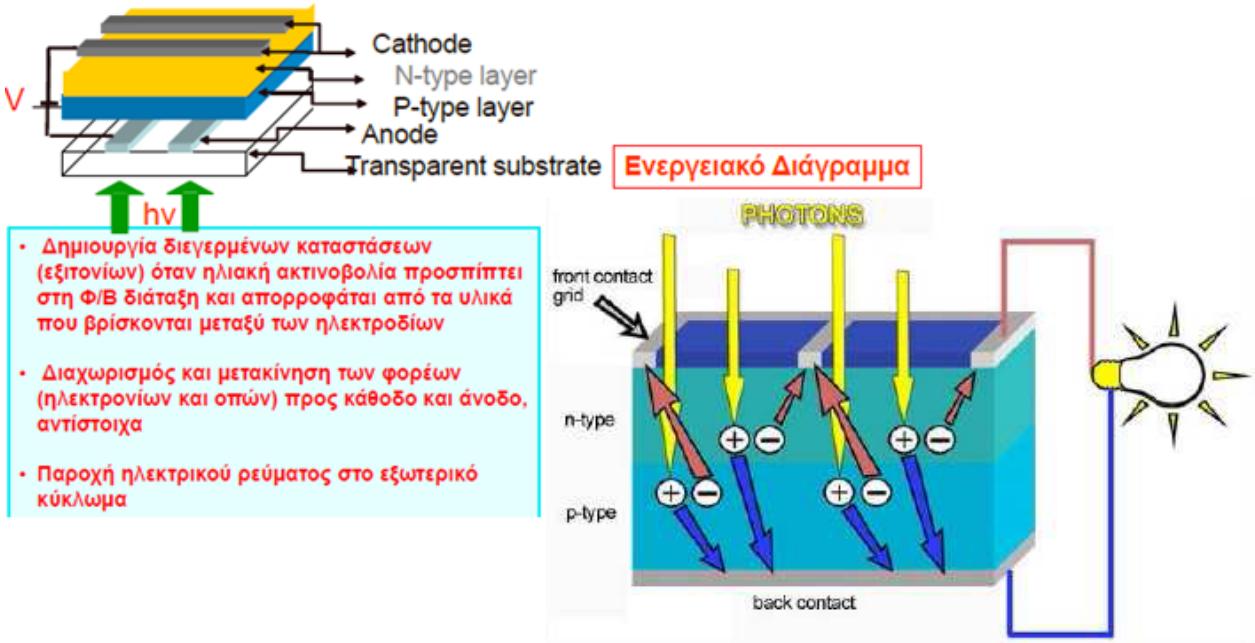
Στην περίπτωση που ξεπεράσουν το ενεργειακό χάσμα αυτής της περιοχής δεν είναι εφικτή η επιστροφή τους. Στην περιοχή τύπου-n υπάρχει μια περίσσεια ηλεκτρονίων, την οποία μπορούμε να εκμεταλλευτούμε προς παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί αν στο πάνω μέρος της επαφής n και στο κάτω μέρος της επαφής p τοποθετηθεί ένας μεταλλικός αγωγός και στο ενδιάμεσο ένα φορτίο, ώστε να κλείσει ένας αγώγιμος δρόμος για το ηλεκτρικό ρεύμα που παράγεται.

Μικροσκοπική θεώρηση του φωτοβολταϊκού φαινομένου

Για να γίνει περισσότερο κατανοητός ο μηχανισμός του φαινομένου αυτού μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι τα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται σαν σφαίρες μάζας m_e που κυλούν πάνω σε κεκλιμένο επίπεδο ενώ αντίστοιχα οι οπές συμπεριφέρονται σαν φυσαλίδες (θέσεις στις οποίες απουσιάζει η μάζα ενός ηλεκτρονίου) που αιωρούνται μέσα σε ένα υγρό. Στο μοντέλο αυτό, το ηλεκτρόνιο- σφαίρα για να ελαχιστοποιήσει την δυναμική του ενέργεια κινείται προς τα κάτω, ενώ η οπή- φυσαλίδα κινείται προς τα πάνω σε ένα διάγραμμα δυναμικής ενέργειας. Κατ' αντιστοιχία λοιπόν σε μια δίοδο p-n τα ελεύθερα ηλεκτρόνια εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου-n και οι οπές εκτρέπονται προς το τμήμα τύπου-p. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συσσώρευση φορτίου στις δυο αντικρινές επιφάνειες και κατ' επέκταση τη δημιουργία διαφοράς δυναμικού ανάμεσα στους ακροδέκτες των δυο τμημάτων του ηλιακού στοιχείου, για όσο διάστημα υπάρχει οπτική διέγερση.

Στην περιοχή (I), το σχηματιζόμενο ζεύγος ηλεκτρονίου- οπής διαχωρίζεται από το ισχυρό ηλεκτροστατικό πεδίο. Στο σχήμα, τα ηλεκτρόνια- σφαίρες κυλούν πάνω στη ζώνη αγωγιμότητας και μεταφέρονται στην περιοχή τύπου-n. Ανάλογα, οι οπές- φυσαλίδες κατευθύνονται από την κορυφή της ζώνης σθένους στην περιοχή τύπου-p για να ελαχιστοποιήσουν την δυναμική τους ενέργεια. Στις περιοχές (II), δεν διαχωρίζονται χωρικά οι

παραγόμενοι φορείς οπότε, αφού ζήσουν τον χρόνο ζωής τους, επανασυνδέονται και χάνονται εκπέμποντας ένα φωτόνιο ενέργειας $E=h\nu=E_g$.



Σχήμα Σ2-12. Αρχή λειτουργίας φωτοβολταϊκού στοιχείου
Όπου cathode: κάθοδος, n-type layer: στρώμα n-τύπου, p-type layer: στρώμα p-τύπου, anode: άνοδος, transparent substrate: διαφανές υπόστρωμα, front contact grig:ηλεκτρόδιο μπροστινής επαφής,back contact:πίσω επαφή)

<u>Φωτόρρευμα.</u>

Όταν ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο δέχεται μία κατάλληλη ακτινοβολία, διεγείρεται παράγοντας ηλεκτρικό ρεύμα, το φωτόρρευμα I_Φ, που η τιμή του θα είναι ανάλογη προς τα φωτόνια που απορροφά το στοιχείο. Για την πυκνότητα του φωτορρεύματος ισχύει η σχέση:

$$I_\Phi = eg\left(L_n + L_p\right)$$

Όπου e είναι το στοιχειώδες ηλεκτρικό φορτίο, g είναι ο ρυθμός δημιουργίας ζευγών φορέων από τα φωτόνια της ακτινοβολίας, και L_n και L_p είναι τα μέσα μήκη διάχυσης των ηλεκτρονίων και των οπών, αντίστοιχα.
Ως φασματική απόκλιση S, ορίζεται το πλήθος των φορέων που συλλέγονται στα ηλεκτρόδια του φωτοβολταϊκού στοιχείου, σε σχέση με τη φωτονική ροή Φ, δηλαδή με το πλήθος των φωτονίων της ακτινοβολίας που δέχεται το στοιχείο ανά μονάδα επιφανείας και χρόνου. Για ακτινοβολία μήκου κύματος λ, η φασματική απόκλιση S(λ) θα είναι:

$$S(\lambda)=\frac{I_{\Phi}(\lambda)}{e\Phi(\lambda)}$$

Όπου το Φ(λ) είναι το πλήθος των φωτονίων με ενέργεια που αντιστοιχεί σε μήκος κύματος από λ μέχρι και λ+dλ, και επομένως το συνολικό φωτόρρευμα του στοιχείου, όταν δέχεται πολυχρωματική ακτινοβολία, θα είναι:

$$I_{\Phi}=e\int_0^{\lambda_g}S(\lambda)\Phi(\lambda)d\lambda$$

Η τιμή της φασματικής απόκρισης και συνεπώς του φωτορρεύματος ενός φωτοβολταϊκού στοιχείου εξαρτάται από πολλούς κατασκευαστικούς παράγοντες, όπως ο συντελεστής απορρόφησης και το πάχος του ημιαγωγού και το πλήθος των επανασυνδέσεων των φορέων. **[83]**

<u>Μαθηματική Περιγραφή της Λειτουργίας των φωτοβολταϊκών.</u>

Σε συνθήκες ανοιχτού κυκλώματος, θα αποκατασταθεί μια ισορροπία όταν η τάση, που θα αναπτυχθεί ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου, θα προκαλεί αντίθετο ρεύμα που θα αντισταθμίζει το φωτόρρευμα. Δηλαδή θα πρέπει να ισχύει η σχέση:

$$I_{\Phi}=I_0\left[\exp\left(\frac{eV}{nkT}\right)-1\right]$$

Έτσι η τάση ανοιχτού κυκλώματος θα ισούται με:

$$V_{oc}=\frac{nkT}{e}\ln\left[\frac{I_{\Phi}}{I_0}+1\right]$$

Φαινομενικά το V_{oc} αυξάνεται με την αύξηση του n, όμως ουσιαστικά το I_0, αυξάνεται τόσο γρήγορα σε σχέση με το n, όπου η μέγιστη τιμή για το V_{oc} δίνεται για εκείνη την τιμή του I_{Φ} όπου n=1.

Σε συνθήκες βραχυκύκλωσης ανάμεσα στις δύο όψεις του στοιχείου το ρεύμα I_{sc} , που ονομάζεται ρεύμα βραχυκύκλωσης (ή μηδενικής αντίστασης), θα ισούται με το παραγώμενο φωτόρρευμα I_{Φ}.

Αν το κύκλωμα του στοιχείου κλείσει με μέσω μίας αντίστασης R, τότε το ρεύμα θα ισούται με:

$$I=I_{\Phi}-I_0\left[\exp\left(e\frac{IR}{nkT}\right)-1\right]$$

Η βέλτιστη τιμή της αντίστασης $R=R_m$ είναι η τιμή για την οποία η ισχύς γίνεται μέγιστη και υπολογίζεται από την εξίσωση:

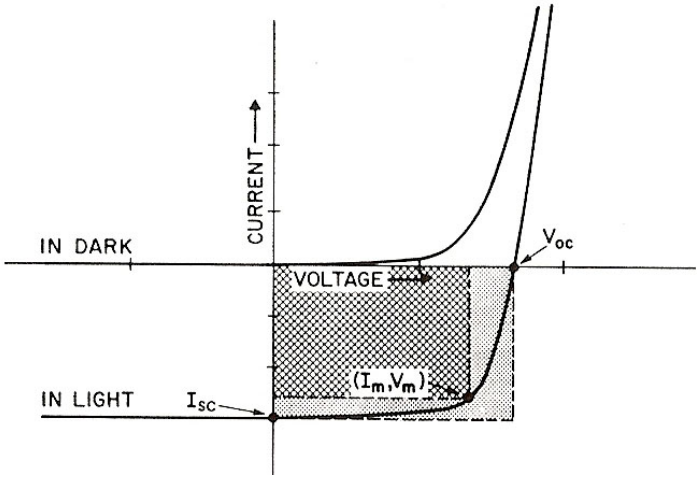
$$\frac{I_{\Phi}}{I_0}+1=\left(1+\frac{eV_m}{nkT}\right)\exp\left(\frac{eV_m}{nkT}\right)$$

Η R_m εξαρτάται από το I_{Φ}, I_0, και το n συνεπώς είναι συνάρτηση της πυκνότητας της ηλιακής ακτινοβολίας όπως και των ιδιοτήτων της ένωσης.

Ο λόγος της μέγιστης ισχύς $I_m V_m$, δια το γινόμενο της τάσης ανοιχτοκύκλωσης, V_{oc} και του I_{sc}, ρεύματος βραχυκύκλωσης ονομάζεται συντελεστής πλήρωσης (fill factor).

$$FF = \frac{I_m V_m}{I_{sc} V_{oc}}$$

Αντιπροσωπεύει το λόγο του εμβαδού του μέγιστου ορθογωνίου που μπορεί να εγγραφεί στη χαρακτηριστική καμπύλη I-V του στοιχείου υπό συνθήκες ακτινοβόλησης, προς το εμβαδό που ορίζεται από τις τιμές I_{sc}, και V_{oc} (Σχήμα Σ2-13).



Σχήμα 2-13. Ο συντελεστής πλήρωσης ορίζεται ως ο λόγος του εμβαδού της σκούρας περιοχής δια το εμβαδό της μεγαλύτερης **[83]**

Αυτές οι τρεις παράμετροι, I_{sc}, V_{oc}, και FF είναι τα πλέον απαραίτητοι χαρακτηριστικοί παράμετροι για την απόδοση του φωτοβολταϊκού στοιχείου. Η απόδοση δίνεται από τη σχέση:

$$N = \frac{(FF)IV}{H \times A}$$

Όπου Η είναι η ένταση (πυκνότητα της ισχύος) της ακτινοβολίας που δέχεται η επιφάνεια του φωτοβολταϊκού στοιχείου εμβαδού Α.**[83]**

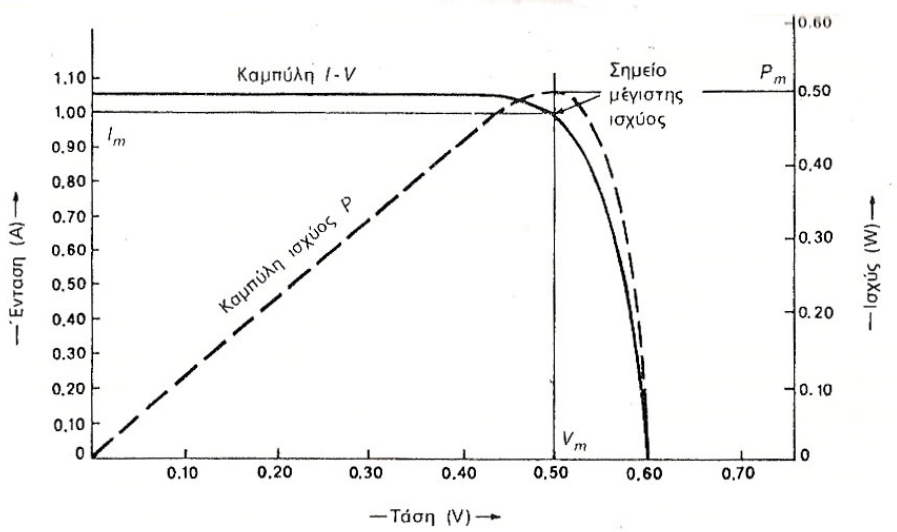
<u>Απόδοση Φωτοβολταϊκού στοιχείου</u>

Ως πηγή παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας το φωτοβολταϊκό στοιχείο έχει μια αρκετά ασυνήθιστη συμπεριφορά. Δηλαδή σε αντίθεση με τις περισσότερες κοινές ηλεκτρικές πηγές (συσσωρευτές, ξηρά στοιχεία, ηλεκτροπαραγωγά ζεύγη, μεγάλα δίκτυα διανομής), οι οποίες διατηρούν περίπου σταθερή τάση στην περιοχή της κανονικής τους λειτουργίας, η τάση των φωτοβολταϊκών στοιχείων μεταβάλλεται ριζικά (και μη γραμμικά) σε συνάρτηση με την ένταση

του ρεύματος που δίνουν στο κύκλωμα, έστω και αν η ακτινοβολία που δέχονται παραμένει σταθερή.

Στην βραχυκυκλωμένη κατάσταση, η ένταση του ρεύματος παίρνει τη μέγιστη τιμή I_{sc}, ενώ η τάση θα μηδενιστεί. Αντίθετα, όταν η τιμή της αντίστασης τείνει στο άπειρο, δηλαδή στην ανοιχτοκυκλωμένη κατάσταση, μηδενίζεται η ένταση του ρεύματος αλλά η τάση παίρνει την τιμή V_{oc}. Επομένως, στη βραχυκυκλωμένη και στην ανοιχτοκυκλωμένη κατάσταση η ηλεκτρική ισχύς που παράγει το στοιχείο (P=IV) είναι μηδενική, αφού αντίστοιχα είναι μηδενική η τάση, στην πρώτη περίπτωση, και η ένταση του ρεύματος στη δεύτερη περίπτωση.

Για σταθερές συνθήκες ακτινοβολίας αλλά μεταβαλλόμενες τιμές της αντίστασης του κυκλώματος, ανάμεσα στις παραπάνω ακραίες καταστάσεις, η τάση και η ένταση του ρεύματος παίρνουν ενδιάμεσες τιμές, όπως φαίνεται στο σχήμα Σ2-14 . Παράλληλα μεταβάλλεται ομαλά και η ισχύς που παράγει το στοιχείο, με μέγιστη P_m σε ένα ορισμένο ζεύγος τιμών τάσης V_m και έντασης I_m. Το ζεύγος αυτό καθορίζει, σε σχέση με το ζεύγος των τιμών V_{oc}, I_{sc}, τον συντελεστή απόδοσης του στοιχείου. Επομένως είναι πολύ σημαντικό η αντίσταση του κυκλώματος που τροφοδοτείται από ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο να έχει κατάλληλη τιμή, ώστε στις συγκεκριμένες συνθήκες ακτινοβολίας να παράγεται από το στοιχείο η μεγαλύτερη δυνατή ηλεκτρική ισχύς.**[83]**

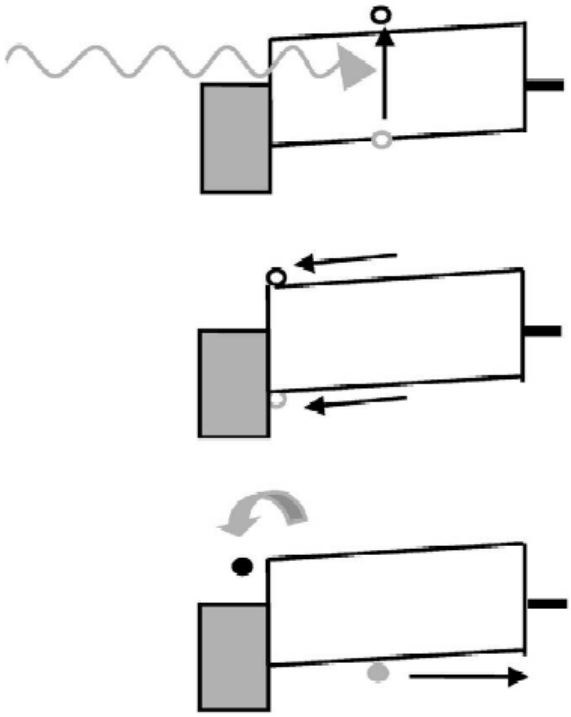


Σχήμα 2-14. Η συνεχής καμπύλη δείχνει ένα παράδειγμα της μεταβολής της τάσης (V) σε συνάρτηση με την ένταση του ρεύματος (I) που παράγει ένα φωτοβολταϊκό στοιχείο πυριτίου, σε συνθήκες σταθερής ακτινοβολίας και θερμοκρασίας, και για μεταβαλλόμενη αντίσταση του κυκλώματος από μηδέν (όπου V=0) μέχρι άπειρη (όπου I=0). Η ασυνεχής καμπύλη δείχνει την αντίστοιχη μεταβολή της ηλεκτρικής ισχύος που παράγει το φωτοβολταϊκό στοιχείο (η κλίμακα της ισχύος είναι στον δεξιό άξονα του διαγράμματος). V_m, και I_m είναι η τάση και η ένταση που αντιστοιχούν στη μέγιστη παραγόμενη ισχύ P_m.**[83]**

Ομοσυζεύξεις (Homojunctions)

Η απλούστερη δομή φωτοβολταϊκής διάταξης περιλαμβάνει ένα οργανικό υλικό, το οποίο βρίσκεται ανάμεσα σε δύο διαφορετικές αγώγιμες επαφές, όπου συνήθως η μια είναι από ITO και η άλλη από ένα μέταλλο, όπως Al, Ca ή Mg, Σχήμα Σ2-15. Η διαφορετική λειτουργία των δύο επαφών εξασφαλίζει ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο οδηγεί διαχωρισμένους φορείς φορτίου προς τη κατεύθυνση των αντίστοιχων επαφών (ανάλογα με τις p-i-n συζεύξεις του άμορφου πυριτίου). Αυτό το ηλεκτρικό πεδίο συνήθως δεν είναι ικανό να απενεργοποιήσει τις φωτοπαραγόμενες διεγέρσεις. Αντίθετα, οι διεγέρσεις διαχέονται μέσα στο οργανικό υμένιο μέχρι να φτάσουν την επαφή, όπου μπορούν να απενεργοποιηθούν και να δώσουν μεμονωμένα φορτία ή να ανασυνδυαστούν **[37]**.

Επειδή τα μήκη διάχυσης των εξιτονίων είναι μικρά, η διάχυση τους περιορίζει τη δημιουργία των φορέων φορτίου σε τέτοιες διατάξεις. Η δημιουργία των φορέων φωτός είναι συνεπώς συνάρτηση όχι μόνο της οπτικής απορρόφησης της μάζας του πολυμερούς αλλά και των διαθέσιμων μηχανισμών για την απενεργοποίηση των εξιτονίων **[37]**.

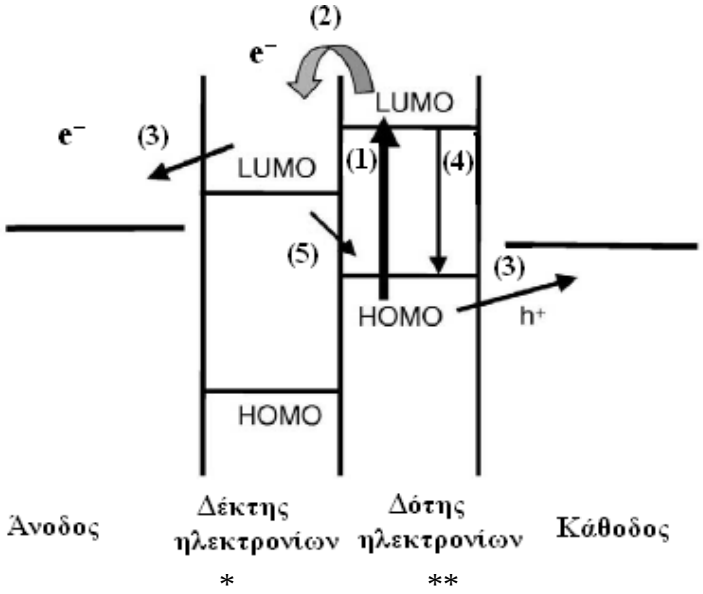


Σχήμα Σ2-15. Σχηματική παράσταση της ενεργειακής στάθμης σε μια απλή φωτοβολταϊκή διάταξη, αποτελούμενη από ένα αγώγιμο πολυμερές μεταξύ δύο μεταλλικών επαφών. Ένα ηλεκτρικό πεδίο παράγεται από τη διαφορετική συνάρτηση έργου των επαφών. Τα απορροφούμενα φωτόνια παράγουν εξιτόνια, τα οποία διαχέονται σε κάποια από τις δύο επαφές, όπου απενεργοποιούνται προκειμένου να παράξουν ζεύγη φορτίων. Μόνο το πολυμερικό υμένιο, που βρίσκεται μέσα

στο μήκος διάχυσης του εξιτονίου μπορεί να συνεισφέρει στο φωτοπαραγόμενο ρεύμα **[37]**.

Ετεροσυζεύξεις (Heterojunctions)

Οι περισσότερες φωτοβολταϊκές διατάξεις βασίζονται σε ετεροσυζεύξεις δότη-δέκτη ηλεκτρονίων, Σχήμα Σ2-14. Στη διεπιφάνεια μεταξύ αυτών των δύο διαφορετικών υλικών δρουν ηλεκτροστατικές δυνάμεις, λόγω των διαφορών στη ηλεκτρονιακή έλξη και στο δυναμικό ιονισμού. Εάν το ένα υλικό (που είναι ο δέκτης ηλεκτρονίων) έχει μεγαλύτερες τιμές ηλεκτρονιακής έλξης και δυναμικού ιονισμού σε σχέση με το άλλο υλικό (που είναι ο δότης ηλεκτρονίων), τότε το ηλεκτρικό πεδίο της διεπιφάνειας των δύο αυτών υλικών προκαλεί διαχωρισμό φορτίων, Σχήμα Σ2-16 (2). Αυτά τα τοπικά ηλεκτρικά πεδία είναι ισχυρά και μπορεί να απενεργοποιήσουν τα φωτοπαραγόμενα εξιτόνια, υπό την προϋπόθεση ότι οι διαφορές στο δυναμικό ενέργειας είναι μεγαλύτερες από την ενέργεια δεσμού του εξιτονίου. Σε μια επίπεδη ετεροσύζευξη η διεπιφάνεια του οργανικού δότη-δέκτη ηλεκτρονίων διαχωρίζει τα εξιτόνια πολύ πιο ικανά από ότι οι διεπιφάνειες οργανικού υλικού-μετάλλου **[37]**.



Σχήμα Σ2-16. Διάγραμμα ενεργειακών ζωνών μίας ετεροσύζευξης δότη-δέκτη ηλεκτρονίων **[37]**.

Εάν τόσο η διεγερμένη κατάσταση (LUMO) όσο και η θεμελιώδης κατάσταση (HOMO) του δότη βρίσκονται σε ενέργειες αρκετά υψηλότερες από αυτές του υλικού δέκτη, τότε ενεργειακά προτιμάται για ένα εξιτόνιο (exciton) φτάνοντας στην διεπιφάνεια, να διΐσταται (dissociate), αφήνοντας ένα θετικό πολαρόνιο στον δέκτη και ένα αρνητικό πολαρόνιο στον δότη. Για ικανοποιητική δημιουργία φωτορεύματος (photocurrent), ο διαχωρισμός φορτίου (2) οφείλει να

ανταγωνιστεί επιτυχώς τον δίδυμο ανασυνδυασμό (geminate recombination) (4) μετά από ένα φαινόμενο απορρόφησης φωτονίου (1), και η μεταφορά στις επαφές (3) πρέπει να ανταγωνιστεί τον διεπιφανειακό ανασυνδυασμό (5).

* «Δέκτης ηλεκτρονίων» ως προς το μέσο ντοπαρίσματος που περιέχεται στη μάζα του πολυμερούς, δηλαδή p-τύπου ντοπαρισμένο αγώγιμο πολυμερές

** «Δότης ηλεκτρονίων» ως προς το μέσο ντοπαρίσματος που περιέχεται στη μάζα του πολυμερούς, δηλαδή n-τύπου ντοπαρισμένο αγώγιμο πολυμερές

Κβαντικές ικανότητες πάνω από 29 % με ολική μετατροπή ενέργειας περίπου 2 % αναφέρονται σε φωτοβολταϊκά κελία στα οποία χρησιμοποιείται πολυθειοφαίνιο ως δέκτης οπών και παράγωγο πολυφαινυλενοβινυλενίου ως δέκτης ηλεκτρονίων. Υβριδικά φωτοβολταϊκά κελία που περιέχουν φουλλερένια και αγώγιμα πολυμερή αποτελούν σημαντικό πεδίο έρευνας, καθώς και ηλιακά κελία με ανόργανες νανοράμβους CdSe σε οργανικά πολυμερή **[4]**.

Μία πολύ σημαντική εξέλιξη στα οργανικά φωτοβολταϊκά συνέβη στα μέσα της δεκαετίας του ‘90 με την κατασκευή διασκορπισμένων (dispersed) ετεροσυζεύξεων, όπου ένας δέκτης ηλεκτρονίων και ένας δότης ηλεκτρονίων αναμιγνύονται μεταξύ τους. Εάν το μήκος του μίγματος είναι παρόμοιο με το μήκος διάχυσης του εξιτονίου, τότε ένα εξιτόνιο παράγεται οπουδήποτε, στο ένα ή στο άλλο υλικό και είναι πολύ πιθανό να διαχυθεί στη διεπιφάνεια και να απενεργοποιηθεί. Εάν υπάρχουν συνεχείς δρόμοι σε κάθε υλικό από τη διεπιφάνεια στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, τότε οι μεμονωμένοι φορείς φορτίου μπορεί να μεταφέρονται προς τις επαφές και να μεταφέρουν ρεύμα σε ένα εξωτερικό κύκλωμα, Σχήμα Σ2-17 **[37]**.

Σχήμα Σ2-17. Διασκορπισμένη (dispersed) ετεροσύζευξη **[37]**

2.6. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 2

1. R. G. Linford, *Electrical and electrochemical properties of ion conducting polymers*, in **"Applications of Electroactive Polymers"**, ed. E. B. Scrosati, Chapman and Hall, London, 1993, pp.1-28.
2. Ι. Χρ. Σιμιτζής, «**Τεχνολογία Προηγμένων Πολυμερών και Σύνθετων Υλικών**», Σημειώσεις Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 2002, σελ. 31-62.
3. A. Moliton, *Ion implantation doping of electroactive polymers and device fabrication* in **"Handbook of Conducting Polymers"**, 2nd ed., ed. T.A. Skotheim, R.l. Elsenbaumer, J.R. Reynolds, Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, pp. 589- 638.
4. P. J. S. Foot, A. B. Kaiser, *Conducting Polymers*, in **"Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology"**, Vol. 7, John Wiley & Sons, New York, 2004, pp. 513-550.
5. K. Gurunathan, A. Vadivel Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar. **Electrochemically synthesized conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices**, Mat. Chem. Phys., 61 (1999) 173-191.
6. B. Stanley Pons, **"Electrically conductive polyparaphenylene polymers and methods for their applications**", US Patent 4,911,801, Mar. 27, 1990.
7. H. R. Allcock, F. W. Lampe, J. E. Mark, **"Contemporary polymer chemistry"**, (3rd ed.), Pearson Education, Inc, USA, 2003, pp. 717-721.
8. R. A. Wallace, **Effect of membrane matrix on the transport of potassium ions**, J. Appl. Polym. Sci., 18 (1974) 2855-2859.
9. E. D. Seanor, **"Electrical Properties of Polymers"**, Academic Press, New York, 1982, pp. 1-55.
10. J. L. Crowley, R.A. Wallace, R.H. Bube, **Ionic transport in a sulfonated polystyrene-polyethylene copolymer**, J. Polym. Sci. Polym. Phys., 14 (1976) 1769-1787.
11. H. J. Tai, W. Y. Chiu, L. W. Chen, L. H. Chu, **Study on the Crystallization Kinetics of PP/GF Composites**, J. Appl. Polym. Sci., 42 (1971) 3111-3122.
12. D. D. Eley, D. Leslie, **Adsorption of water on solid proteins with special reference to hemoglobin**, Adv. Chem. Phys., 7 (1964), 238-258.
13. T. J. Lewis, R. Toomer, **Time-of-flight studies of charge-carrier mobility in hydrated bovine serum albumin,** J. Chem. Soc., Faraday Trans., 77 (1981) 2087-2104.
14. G. Zotti, *Electrochemical synthesis of polyheterocycles and their applications*, in **"Handbook of Conductive Molecules and Polymers",** Vol. 2, ed. H.S. Nalwa, J.Willey & Sons, New York, 1997, pp. 137-170.
15. J. Roncali, **Conjucated poly(thiophene): Synthesis, Functionalization and Applications**, Chem. Rev., 92 (1992), 711-738.

16. D. Fichou, G. Horowitz, *Molecular and Polymer Semiconductors, Conductors, and Superconductors: Overview*, in **"Encyclopedia of Materials: Science and Technology"**, Elsevier, 2006, pp. 5748-5757.
17. A. Sezai Sarac, *Electropolymerization*, in **"Encyclopedia of Polymer Science and Technology"**, Vol.6, J. Wiley & Sons, New York, 2006, pp. 1-26.
18. J. Bobacka, A. Ivaska, A. Lewenstam, **Review, Potentiometric ion sensors based on conducting polymers**, Electroanalysis, 15 (2003), 366-374.
19. T. Ito, H. Shirakawa, S. Ikeda, **Simultaneous polymerization and formation of polyacetylene film on the surface of a concentrated soluble Ziegler-type catalyst solution,** J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed., 12 (1974), 11-20.
20. C. K. Chiang, C. R. Fincher, Y. W. Park, A.J. Heeger, H. Shirakawa, E. J. Louis, S. C. Gau, A. G. MacDiarmid, **Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene**, Phys. Rev. Lett., 39 (1977), 1098-1101.
21. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang, A. J. Heeger, **Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$**, JCS Chem. Comm., 16 (1977), 578-580.
22. H. Shirakawa, T. Ito, S. Ikeda, **Electrical properties of polyacetylene with various cis-trans compositions**, Makromol. Chem., 179 (1978), 1565-1573.
23. E. Riande, R. Díaz-Calleja, **"Electrical properties of polymers"**, Marcel Dekker, New York, 2005, pp. 593-599.
24. Z. Gao, C. Kvarnström, A. Ivaska, **Electrochemical impedance spectroscopic study of electropolymerized poly(paraphenylene) film on platinum electrode surface**, Electrochim. Acta, 39 (1994), 1419-1425.
25. A. D. Schlüter, *Synthesis of Poly(para-pheynylene)s*, in **"Handbook of Conducting Polymers"**, (2nd ed.), ed. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 209-224.
26. P. Zarras, P. Irvin, *Electrically Active Polymers*, in "**Encyclopedia of Polymer Science and Technology"**, Vol.6, J. Wiley & Sons, New York, 2003, pp. 88-134.
27. P. C. Lacaze, S. Aeiyach, J. C. Lacroix, *Poly(p-phenylenes): Preparation Techniques and Properties*, in "**Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers",** Vol 2, ed. H. S. Nalwa, J. Wiley & Sons, New York, 1997, pp. 205- 270.
28. G. Heimel, P. Puschnig, M. Oehzelt, K. Hummer, B. Koppelhuber-Bitschnau, F. Porsch, C. Ambrosch-Draxl, R. Resel, **Chain-length-dependent intermolecular packing in polyphenylenes: A high pressure study**, J. Phys.: Condens. Matter., 15 (2003), 3375-3389.
29. M. Jamal Deen, *Organic semiconductor devices*, in **"Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering"**, J. Wiley & Sons, New York, 1999, pp. 419-429.
30. N. K. Guimard, N. Gomez, C. E. Schmidt, **Conducting polymers in biomedical**

engineering, Prog. Polym. Sci., 32 (2007), 876-921.

31. N. Toshima, S. Hara, **Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers**, Prog. Polym. Sci., 20 (1995), 155-183.
32. A. C. Grimsdale, K. Müllen, **Polyphenylene-type emissive materials: Poly(para-phenylene)s, polyfluorenes, and ladder polymers**, Adv. Polym. Sci., 199 (2006), 1-82.
33. S. P. Huang, G. S. Huang, S. A. Chen, **Deep blue electroluminescent phenylene-based polymers**, Synth. Met., 157 (2007), 863-871.
34. R. M. Latonen, C. Kvarnström, A. Ivaska A, **A spectroelectrochemical study on electrochemically synthesized poly(thienyl biphenyl) film**, Synth. Met., 129 (2002), 135-145.
35. R. M. Latonen, C. Kvarnström, A. Ivaska, **In situ UV–vis and FTIR attenuated total reflectance studies on the electrochemically synthesized copolymer from biphenyl and 3-octylthiophene**, J. Electroanal. Chem., 512 (2001), 36-48.
36. I. Cianga, Y. Yagci, **New polyphenylene-based macromolecular architectures by using well defined macromonomers synthesized via controlled polymerization methods**, Prog. Polym. Sci., 29 (2004), 387-399.
37. J. Nelson, **Organic photovoltaic films**, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 6 (2002), 87-95.
38. T. Kantzas, K. O' Neil, A. Semenikhin, **The effect of preparation conditions on the photoelectrochemical properties of polybithiophene based photoelectrodes**, Electrochim. Acta, 53 (2007), 1225-1234.
39. B. Scrosati, R. J. Neat, *Lithium polymer batteries*, in **"Applications of Electroactive Polymers"**, ed. E. B. Scrosati, Chapman and Hall, London, 1993, pp.182-222.
40 M. Rohwerder, A. Michalik, **Conducting polymers for corrosion protection: What makes the difference between failure and success?** Electrochim. Acta, 53 (2007), 1300-1313.
41 G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, P. R. Teasdale, **"Conductive electroactive polymers, Intelligent materials systems"**, Taylor & Francis, Boca Raton, 2003, pp. 51-68.
42. E. Ruckenstein, J.S. Park, **Polythiophene and polythiophene-based conducting composites**, Synth. Met., 44 (1991), 293-306.
43. S. P. Armes, **Optimum reaction conditions for the polymerizations of pyrrole by iron (III) chloride in aqueous solution**, Synth. Met., 20 (1987), 365-371.
44. G. Schopf, G. Kosmehl, *Polythiophenes - Electrically Conductive Polymers*, in **"Advances in Polymer Science"**, Springer, Berlin, 1997, pp. 51-57, 102.
45. A. Dall' Olio, G. Dascola, V. Varacco, V. Bocchi, **Electron paramagnetic resonance and conductivity of an electrolytic oxypyrrole [(pyrrole polymer)] black**, C. R. Acad. Sci. Ser. C, 267 (1968) 433–435.

46. H. Z. Friedlander, *Electrochemical initiation*, in "**Encyclopedia of Polymer Science and Technology",** ed. H. F. Mark, N. G. Gaylord, R. M. Bikales,Vol. 5, 1966, John Wiley & Sons, New York, London, Sydney, pp. 629-641.
47. T. F. Otero, H. J. Grande, *Electromechanical devices : Artificial muscles based on conducting polymers*, in **"Handbook of Conductive Polymers"**, (2nd ed.), ed. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 1015-1028.
48. J. Roncali, *Advances in the molecular design of functional conjugated polymers*, in **"Handbook of Conductive Polymers"**, (2nd ed.), ed. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 311-341.
49. J. Rodriguez, H. J. Grande, T. F. Otero, *Polypyrroles: From basic research to technological applications*, in **"Handbook of Conductive Molecules and Polymers"**, Vol. 2, ed. H.S. Nalwa, J. Willey & Sons, New York, USA, 1997, pp. 415-468.
50. B. L. Funt, S. V. Lowen, **Mechanistic studies of the electropolymerization of 1,2´-bithiophene and of pyrrole to form conducting polymers**, Synth. Met., 11 (1985), 129-137.
51. G. Heo, D.H. Lee, K.H. Kim, **Electropolymerization and physicochemical properties of polypyrrole p-toluenesulfonate**, J. Appl. Polym. Sci, 54 (1994), 849-857.
52. M. Fleischmann, R. Hill, G. Mengoli, M. M. Musiani, **A Raman spectroscopic investigation of the electropolymerization of phenol on silver electrode**, Electrochim. Acta, 28 (1983), 1545-1553.
53. E. Riande, R. Díaz-Calleja, **"Electrical properties of polymers",** Marcel Dekker, New York, 2005, pp 575-577, 584-588, 593-599.
54. H. Naarman, *Perconjucated organic polymers-early synthesis attempts and applications*, in **"Handbook of Conductive Molecules and Polymers"**, Vol. 2, ed. H.S. Nalwa, J.Willey & Sons, New York, 1997, pp. 97-136.
55. P. Zarras, J. Irvin, *Electrically active polymers*, in **"Encyclopedia of Polymer Science and Technology"**, Vol.6, John Wiley & Sons, New York, 2004, pp. 88-134.
56. D. J. Walton, J. Phillip Lorimer, "**Polymers"**, Oxford University Press, 2000, pp. 131-137.
56α. K.Menke, S. Roth, *Chemische Stabilitaet metallisch leitender Polymere*, in **"Elektrisch leitende Kunststoffe"**, ed. by H.J. Mair, S. Roth, Carl Hanser Verlag, 1986, Muenchen, p. 226.
57. A. Pron, I. Kulszewicz, D. Billaud, J. Przyluski, **Organic metals. Reaction of $FeCl_3$ with polyacetylene, $(CH)_x$, and poly-(p-phenylene), $(p\text{-}C_6H_4)_x$**, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 15 (1981), 783-784.
58. J. Simitzis, L. Zoumpoulakis, **Influence of $FeCI_3$ dopant on the electrical conductivity of pyrolysed aromatic polymers**, J. Mater. Sci., 31 (1996), 1615-1620
59. R.E. Hummel, **"Electronic Properties of Materials"**, 3rd ed., Springel-Verlag, New York,

2001, pp. 62-70, 104-112, 129-131.

60. M. Mastragostino, *Electrochromic devices*, in **"Applications of Electroactive Polymers"**, ed. E. B. Scrosati, Chapman and Hall, London, 1993, pp.223-249.
61. W. H. Smyrl, M. Lien, *Electrical and electrochemical properties of electrochemically conducting polymers*, in **"Applications of Electroactive Polymers"**, ed. E. B. Scrosati, Chapman and Hall, London, 1993, pp. 29-74.

61α. J. L. Bredas, J.C. Scott, K. Yakushi, G.B. Street, **Polarons and bipolarons in polypyrrole: Evolution of the band structure and optical spectrum upon doping**, Phys. Rev. B, 30 (1984), 1023-1025.

62. J. L. Bredas, R.R. Chance, R. Silbey, **Theoretical studies of charged defect states in doped polyacetylene and polyparaphenylene**, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 77 (1981), 319-332.
63. A. R. Bishop, D. K. Campbell, K. Fesser, **Polyacetylene and relativistic field theory models**, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 77 (1981), 253-264.
64. R. H. Friend, N. C. Greenham, *Electroluminescence in conjugated polymer*, in **"Handbook of Conductive Polymers"**, (2nd ed.), ed. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 823-846.
65. T. Tüken, B. Yazici, M. Erbil, **The use of polythiophene for mild steel protection,** Prog. Organ. Coat., 51 (2004), 205-212.
66. W. K. Lu, S. Basak, R. L. Elsenbaumer, *Corrosion inhibitors of metals by conductive polymers*, in **"Handbook of Conductive Polymers"**, (2nd ed.), ed. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 881-920.
67. M. Umana, J. Waller, **Protein modified electrodes: The glucose/oxidase/polypyrrole system**, Anal. Chem., 58 (1986), 2979-2983.
68. J.W. Lee, F. Serna, J. Nickels, C. E. Schmidt, **Carboxylic acid-functionalized conductive polypyrrole as a bioactive platform for cell adhesion**. Biomacromolecules, 7 (2006), 1692–1695.
69. L. Torsi, M. Pezzuto, P. Siciliano, R. Rella, L. Sabbatini, L. Valli, P.G. Zambonin, **Conducting polymers doped with metallic inclusions: New materials for gas sensors**, Sens. Actuators B, 48 (1998), 362-367.
70. X. Ma, G. Li, H. Xu, M. Wang, H. Chen, **Preparation of polythiophene composite film by in situ polymerization at room temperature and its gas response studies**, Thin Solid Films, 515 (2006), 2700-2704.
71. D.H. Park, B.H. Kim, M.K. Jang, K.Y. Bae, S.J. Lee, J. Joo, **Synthesis and characterization of polythiophene and poly(3-methylthiophene) nanotubes and nanowires**, Synth. Met., 153 (2005), 341-344.
72. G. Heo, D.H. Lee, K.H. Kim, **Electropolymerization and physicochemical properties of polypyrrole p-toluenesulfonate**, J. Appl. Polym. Sci, 54 (1994), 849-857.

73. M. D. Imisides, G. G. Wallace, **Deposition and electrochemical stripping of mercury ions on polypyrrole based modified electrodes,** J. Electroanal. Chem., 246 (1988), 181-191.
74. G. Mills, F. Walsh, I. Whyte, **A sense of (electronic) smell**, Chem. Techn., 3 (1996), 26-30.
75. A. Malinauskas, **Chemical deposition of conducting polymers**, Polymer, 42 (2001), 3957-3972.
76. T. F. Otero, I. Cantero, H. Grande, **Solvent effects on the charge storage ability in polypyrrole**, Electrochim. Acta, 44 (1999), 2053-2059.
77. T. Cloots, J. Loccufier, F. Louwet, H. Andriessen, **Method for preparing a conductive polythiophene layer at low temperature**, US Patent 6,333,145 B1, Dec. 25, 2001.
78. P. N. Bartlett, R. G. Whitaker, **Electrochemical immobilisation of enzymes : Part II. Glucose oxidase immobilised in poly-N-methylpyrrole**, J. Electroanal. Chem., 224 (1987), 37-48.
79. Κ.Θ. Δερβού, Εργαστηριακός Οδηγός Υλικών, 5η Εργαστηριακή Άσκηση
80. http://madehow.comhowstuffworks.com/solar-cell.html
81. http://www.wisegeek.com/what-is-the-photovoltaic-effect.htm
82. **http://www.scienzagiovane.unibo.it/english/solar-energy/3-photovoltaic-effect.html**
83. Ευγενία Ι. Δουβογιάννη, **«Παραγωγή και χαρακτηρισμός ηλεκτρολυτικών εναπόθεσεων σεληνιούχου καδμίου για φωτοβολταϊκές εφαρμογές»**, Σχολή Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Υπολογιστών ΕΜΠ, Αθήνα, 2008
84. Δέσποινα Τριάντου, **"Ηλεκτρικά Αγώγιμα Συμπολυμερή Βάσεως Πολυφαινυλενίων",** Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα 2008

3. ΗΛΕΚΤΡΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ ΓΙΑ ΣΥΝΘΕΣΗ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

3.1. Κατηγορίες ηλεκτροπολυμερισμού

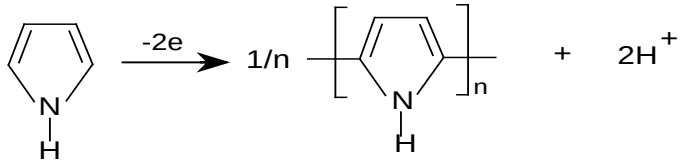
Ο ανοδικός ηλεκτροπολυμερισμός αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές μεθόδους παραγωγής αγώγιμων υμενίων ελεγχόμενου πάχους, όπου μέσω μιας διαδικασίας ενός βήματος παράγεται το πολυμερές ως υμένιο πάνω στη επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας **[1,2]**. Αυτή η μέθοδος παρουσιάζει επίσης και άλλα πλεονεκτήματα, όπως είναι η απουσία καταλύτη, καθώς και η δυνατότητα μιας αρχικής αξιολόγησης – χαρακτηρισμού "in situ" με ηλεκτροχημικές τεχνικές, καθώς και με φασματοσκοπικές τεχνικές κατόπιν κατάλληλης προσαρμογής της αντίστοιχης συσκευής **[2]**. Παρόλο που ο ανοδικός ηλεκτροπολυμερισμός φαίνεται να αποτελεί μια απλή και εύκολη μέθοδο, όμως η δομή και οι ιδιότητες του λαμβανόμενου πολυμερούς εξαρτώνται σημαντικά από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και τις αντίστοιχες συνθήκες **[2]**.

Ο ανοδικός ηλεκτροπολυμερισμός (ή ανοδική σύζευξη) περιλαμβάνει την οξείδωση του μονομερούς προς πολυμερές με ταυτόχρονη απόσπαση πρωτονίων. Αυτή η μέθοδος προτιμάται για τους παρακάτω λόγους **[3]** :

(1) χρησιμοποιείται μη-τροποποιημένο μονομερές και

(2) το σχηματιζόμενο πολυμερές οξειδώνεται πιο εύκολα (δηλαδή ντοπάρεται πιο εύκολα).

Επομένως, η απευθείας παραγωγή του πολυμερούς στην αγώγιμη κατάσταση επιτρέπει τη συνεχή απόθεση υλικού, μέχρι αυτό να αποκτήσει το επιθυμητό πάχος. Η ηλεκτροχημική πορεία που ακολουθείται κατά το σχηματισμό των αγώγιμων πολυμερών βασίζεται σε ανοδικές συζεύξεις, οι οποίες παραλληλίζονται με χημικές οξειδωτικές συζεύξεις και αντιδράσεις συμπύκνωσης, Σχήμα Σ3-1 **[2]**. Ο μηχανισμός του ανοδικού ηλεκτροπολυμερισμού αναλύεται διεξοδικά στο Κεφ. 3.3.1.



Σχήμα Σ3-1. Παράδειγμα ανοδικής σύζευξης πυρρόλης **[3]**

Ο καθοδικός ηλεκτροπολυμερισμός (ή καθοδική σύζευξη) βασίζεται στην αναγωγή ενός κατάλληλου δι-αλογόνο-υποκατεστημένου μονομερούς (συνήθως διβρωμο-υποκατεστημένα μονομερή) προς σχηματισμό πολυμερούς με ταυτόχρονη απελευθέρωση αλογονιδίου. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται, εφόσον παρεμποδίζεται ο ανοδικός ηλεκτροπολυμερισμός από τους παρακάτω λόγους **[3]**:

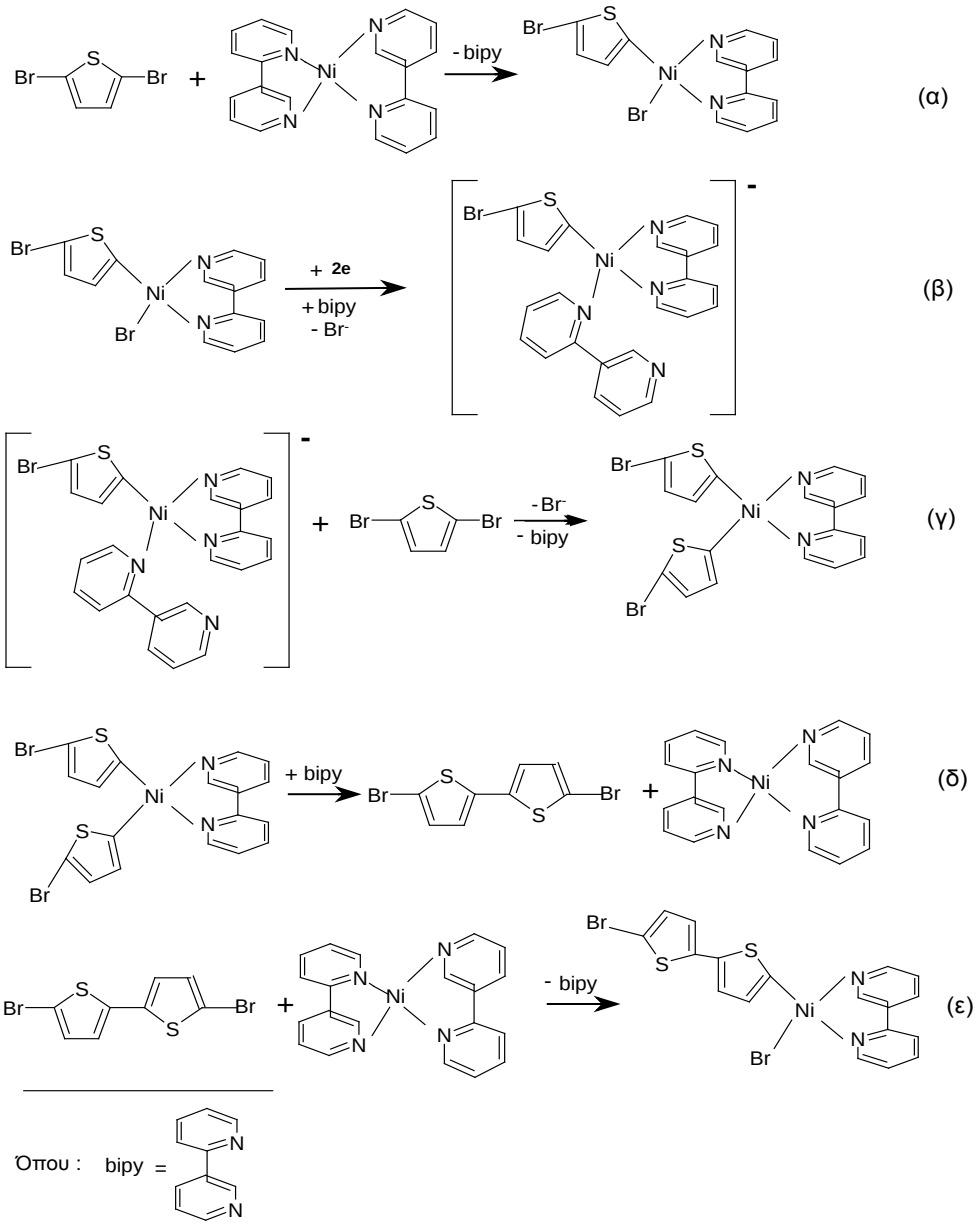
(1) όταν το (μη τροποποιημένο) μονομερές δεν μπορεί να οξειδωθεί,

(2) όταν συμβαίνει καταστροφική οξείδωση κατά την πορεία της ανοδικής σύζευξης και

(3) όταν δεν εξασφαλίζονται συγκεκριμένες θέσεις σύζευξης με υψηλές εκλεκτικές πυκνότητες spin στη ρίζα-κατιόν.

Η ηλεκτροχημική πορεία που ακολουθείται κατά το σχηματισμό των αγώγιμων πολυμερών βασίζεται σε καθοδικές συζεύξεις, οι οποίες, όπως και στην περίπτωση των ανοδικών συζεύξεων, παραλληλίζονται με χημικές οξειδωτικές συζεύξεις και αντιδράσεις συμπύκνωσης, Σχήμα Σ3-2.

Στο πρώτο βήμα, Σχήμα Σ3-2(α), λαμβάνει χώρα η οξειδωτική προσθήκη του δι-βρωμοθειοφαινίου σε ένα σύμπλοκο μετάλλου μετάπτωσης χαμηλού σθένους που συνήθως είναι το μηδενικού σθένους σύμπλοκο νικελίου-διπυριδύλης (zerovalent nickel bipyridyl complex). Το επόμενο βήμα, Σχήμα Σ3-2(β), είναι η αναγωγή του σχηματιζόμενου δισθενούς οργανονικελικού συμπλόκου προς το μηδενικού σθένους οργανονικελικό ανιόν. Το επόμενο βήμα, Σχήμα Σ3-2(γ), είναι οξειδωτική προσθήκη του τελευταίου στο μονομερές προς σχηματισμό ενός ασταθούς διαρυλικού συμπλόκου, το οποίο δίνει διμερές (ενώ ανακτάται και ο καταλύτης), Σχήμα Σ3-2(δ), ολιγομερή, Σχήμα Σ3-2(ε), κλπ και τελικά το πολυμερές **[3]**.



Σχήμα Σ3-2. Παράδειγμα καθοδικής σύζευξης δι-βρωμοθειοφαινίου παρουσία συμπλόκου νικελίου-διπυριδύλης ως καταλύτη **[3]**

Η μέθοδος του καθοδικού ηλεκτροπολυμερισμού έχει το πλεονέκτημα ότι εφαρμόζεται σε ηλεκτρόδια, τα οποία είναι επιρρεπή στην ανοδική διάβρωση, όπως ημιαγωγοί με μικρό ενεργειακό χάσμα (E_g). Το κυριότερο μειονέκτημα της μεθόδου είναι ότι το πολυμερές που παράγεται, ανήκει στη κατηγορία των μονωτών. Κατά συνέπεια, λαμβάνει χώρα αμέσως η παθητικοποίηση του ηλεκτροδίου, καθόσον σχηματίζεται πάνω σε αυτό μη αγώγιμο υμένιο του πολυμερούς και επομένως σταματά η περαιτέρω ανάπτυξη του υμενίου, το πάχος του οποίου δεν ξεπερνά τα 100 nm. Επιπλέον, το πολυμερές που παράγεται περιέχει υπολείμματα του καταλύτη, οπότε απαιτείται διαδικασία απομάκρυνσής του **[1,3,4]**. Η μέθοδος της καθοδικής σύζευξης εφαρμόζεται για την παραγωγή της πολυ(2,5-πυρριδίνης), του πολυ(2,5-φουρανίου) και του πολυ(2,5-θειοφαινίου) **[3]**.

3.2. Τεχνικές ηλεκτροπολυμερισμού

3.2.1. Γενικά

Πριν περιγραφούν οι τεχνικές ηλεκτροπολυμερισμού, θα πρέπει να αναφερθούν οι διαφορές μεταξύ των ηλεκτροχημικών δράσεων (που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια του ηλεκτροπολυμερισμού) και των χημικών αντιδράσεων. Αυτές οι διαφορές συνοψίζονται ως ακολούθως **[5]** :

Χημική αντίδραση	Ηλεκτροχημική δράση
Είναι ομογενής ή ετερογενής.	Είναι πάντοτε ετερογενής.
Παράγεται ή απορροφάται ενέργεια (θερμική, κλπ).	Παράγεται ή καταναλώνεται ηλεκτρικό έργο.
Για να αυξηθεί η ταχύτητα της δράσης κατά ένα παράγοντα, π.χ. 10^3 για E_α = 10 kcal/mol, όπως προκύπτει από την βιβλιογραφία η θερμοκρασία πρέπει να αυξηθεί στους 200 ^oC.	Μια αύξηση του δυναμικού κατά 1 V μπορεί να αυξήσει την ταχύτητα της δράσης κατά έναν παράγοντα 10^{10}.
Τα προϊόντα των δράσεων που πραγματοποιούνται με θερμική διέγερση δεν είναι απαλλαγμένα από παρασιτικές προσμίξεις.	Τα προϊόντα είναι συνήθως απαλλαγμένα από παρασιτικές προσμίξεις εξαιτίας της εκλεκτικότητας των δράσεων ως προς το μέγεθος quantum της ηλεκτρικής ενέργειας που προσφέρεται (έλεγχος από το δυναμικό).
Η κίνηση των ηλεκτρονίων γίνεται τυχαία στο χώρο καθώς και η μεταφορά τους από το ένα αντιδρών στο άλλο.	Η δράση πραγματοποιείται με δίοδο ηλεκτρικού ρεύματος, δηλαδή με ροή ηλεκτρονίων προς μια κατεύθυνση. Τα ηλεκτρόνια απομακρύνονται από το σύστημα προς μια κατανάλωση ή έρχονται στο σύστημα από έξω, δηλαδή από την πηγή συνεχούς ρεύματος.
Παραγωγή προϊόντων σε διάφορα σημεία του συστήματος.	Εντοπισμένη παραγωγή προϊόντων στην περιοχή των ηλεκτροδίων.

Για το ηλεκτροχημικό σύστημα : Ox +ze ↔ Red υπάρχουν δύο μόνο καταστάσεις που τα χαρακτηριστικά του συστήματος δεν μεταβάλλονται με το χρόνο. Η μια είναι η κατάσταση ισορροπίας (Δυναμικό συστήματος = Δυναμικό ισορροπίας E_{eq}, για i=0), την οποία περιγράφει σε μακροσκοπική κλίμακα ο νόμος του Nernst. Η δεύτερη κατάσταση είναι η μόνιμη κατάσταση, η οποία εμφανίζεται όταν στο ηλεκτροχημικό σύστημα παρέχεται ρεύμα, οπότε μετά από κάποιο χρονικό διάστημα επέρχεται μόνιμη κατάσταση. Κατ' αυτήν, τα φαινόμενα είναι ανεξάρτητα του χρόνου, ενώ εξακολουθεί να υπάρχει ροή ρεύματος. Στη μόνιμη κατάσταση οι συγκεντρώσεις των διαφόρων ενδιαμέσων που περιλαμβάνονται στην ηλεκτροχημική δράση παραμένουν σταθερές με το χρόνο και το φορτίο που εισέρχεται στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου-διαλύματος ισούται με εκείνο που εξέρχεται από αυτή. Έτσι, η δομή της διεπιφάνειας και η διαφορά δυναμικού κατά μήκος της δεν μεταβάλλονται. Η κατάσταση αυτή εκφράζεται με την εξίσωση Butler-Volmer **[5]**.

Οι μέθοδοι μόνιμης κατάστασης διακρίνονται σε άμεσες και έμμεσες, όπου και για τις δύο κατηγορίες μεθόδων το σύστημα πρέπει να βρίσκεται αυστηρά σε καθεστώς μόνιμης κατάστασης. Με τις άμεσες μεθόδους μόνιμης κατάστασης προσδιορίζεται η εξάρτηση του δυναμικού από το ρεύμα **[5]**:

I. Επιβάλλοντας διάφορες ελεγχόμενες τιμές δυναμικού στο ηλεκτρόδιο εργασίας, σε σχέση με ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς γνωστού δυναμικού και μετρώντας κάθε φορά το αντίστοιχο ρεύμα (ποτενσιοστατικές τεχνικές, π.χ. αμπρερομετρία).

II. Επιβάλλοντας διάφορες ελεγχόμενες τιμές ρεύματος και μετρώντας κάθε φορά το αντίστοιχο δυναμικό (εντασιοστατικες ή γαλβανοστατικές τεχνικές, π.χ. ποτενσιομετρία)

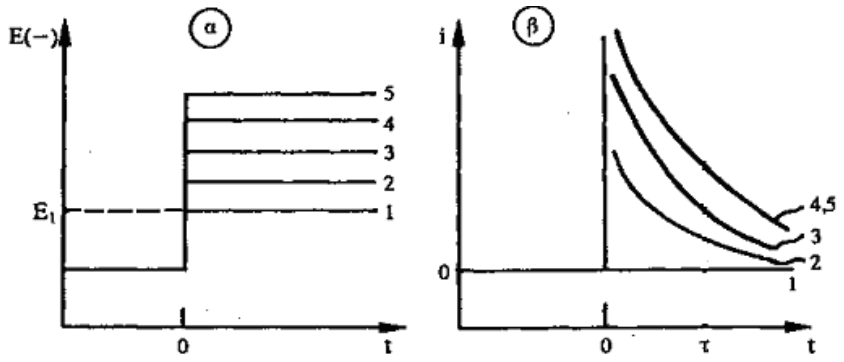
Τόσο στις γαλβανοστατικές όσο και στις ποτενσιομετρικές μετρήσεις μπορούν να χρησιμοποιηθούν ηλεκτροχημικά κελιά δύο ηλεκτροδίων (εργασίας και βοηθητικό) ή τριών ηλεκτροδίων (εργασίας, βοηθητικό και ηλεκτρόδιο αναφοράς) **[5]**.

Σε συνθήκες μη μόνιμης κατάστασης, οπότε εμφανίζεται η μεταβατική συμπεριφορά των διεπιφανειών, για τη μελέτη των ηλεκτροχημικών συστημάτων θα πρέπει να χρησιμοποιηθούν μεταβατικές τεχνικές με τις οποίες πραγματοποιούνται μετρήσεις σε ικανοποιητικά μικρούς χρόνους, ώστε η μικροδομή της επιφάνειας του ηλεκτροδίου να μπορεί να θεωρηθεί σταθερή. Στη βιβλιογραφία συναντώνται περίπου 30 διαφορετικοί τρόποι μεταβολής του δυναμικού (ποτενσιοστατικές ή ποτενσιοκινητικές τεχνικές), της πυκνότητας ρεύματος (εντασιοδυναμικές τεχνικές) και του φορτίου, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη μιας ηλεκτροδιακής διαδικασίας, σε μεταβατικές συνθήκες. Πρακτικά όμως, δεν χρησιμοποιούνται περισσότερες από 10-12 μεταβατικές τεχνικές, κυρίως εξαιτίας της δυσκολίας που παρουσιάζει η λύση των διαφορικών εξισώσεων που προσδιορίζουν τη χρονική εξέλιξη της απόκρισης του συστήματος.

3.2.2. Ποτενσιοστατικός ηλεκτροπολυμερισμός (χρονοαμπερομετρία)

Σύμφωνα με την χρονοαμπερομετρία επιβάλλεται ένα δυναμικό Ε σταθερής τιμής μεταξύ του ηλεκτροδίου εργασίας και του ηλεκτροδίου αναφοράς, ενώ συγχρόνως παρακολουθείται και μελετάται η μεταβολή της πυκνότητας του ρεύματος που διαρρέει το κύκλωμα με τον χρόνο. Η μορφή του επιβαλλόμενου δυναμικού παρουσιάζεται στο Σχήμα Σ3-3 **[5,8]**.

Η τιμή του αρχικά μεταβαλλόμενου δυναμικού Ε επιλέγεται έτσι, ώστε στην περιοχή αυτή να μην πραγματοποιείται αναγωγή του Ox ή οποιαδήποτε άλλη ηλεκτροχημική δράση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας **[5]**.

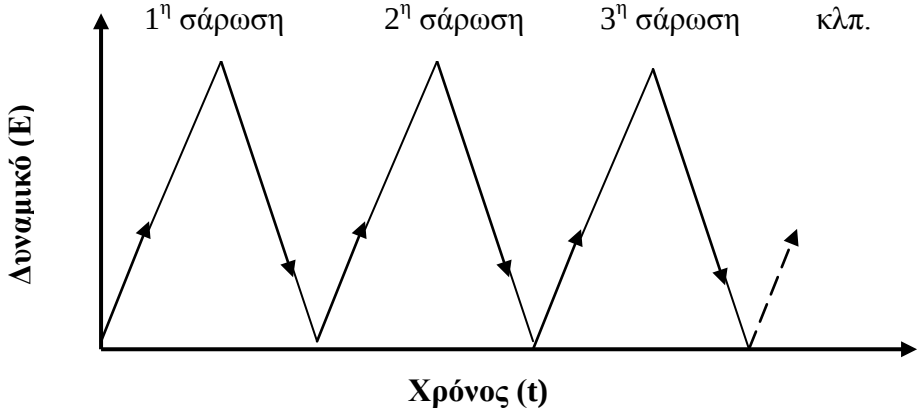


Σχήμα Σ3-3. (α) Διαφορετικές τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού σε μια σειρά πειραμάτων χρονοαμπερομετρίας (περίπτωση 1, 2, 3, 4 και 5 : επιβαλλόμενο δυναμικό E_1, E_2, E_3, E_4 και E_5, αντίστοιχα), (β) αποκρίσεις του συστήματος, οι οποίες αντιστοιχούν στις διαφορετικές τιμές του επιβαλλόμενου δυναμικού **[5,8]**

3.2.3. Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική βολταμμετρία

Η κυκλική βολταμμετρία συγκαταλέγεται στις ποτενσιοδυναμικές μεθόδους γραμμικής σάρωσης δυναμικού. Αυτή η μέθοδος επιλέγεται σχεδόν πάντα όταν μελετάται ένα ηλεκτροχημικό σύστημα για πρώτη φορά, καθόσον παρέχει πληροφορίες σχετικά με τις αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Σε συνδυασμό με τη μέθοδο της μικροταλάντωσης κρυστάλλου χαλαζία, που καταγράφει την ποσότητα του πολυμερούς που αποτίθεται πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας, αποτελεί το ισχυρότερο εργαλείο για τη μελέτη του πολυμερισμού ενώ αυτός βρίσκεται σε εξέλιξη **[5,6,8]**.

Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο επιβάλλεται στο ακίνητο ηλεκτρόδιο εργασίας που βρίσκεται σε ηλεκτρολυτικό κελί χωρίς οποιαδήποτε ανάδευση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος μια γραμμικά μεταβαλλόμενη με τον χρόνο τάση, ξεκινώντας από μια αρχική τιμή που συνήθως είναι η τάση ισορροπίας μέχρι κάποια τελική τιμή δυναμικού με μια καθορισμένη ταχύτητα σάρωσης **[5]**. Στο παρακάτω Σχήμα Σ3-4 παρουσιάζεται η μεταβολή του δυναμικού ως προς το χρόνο.

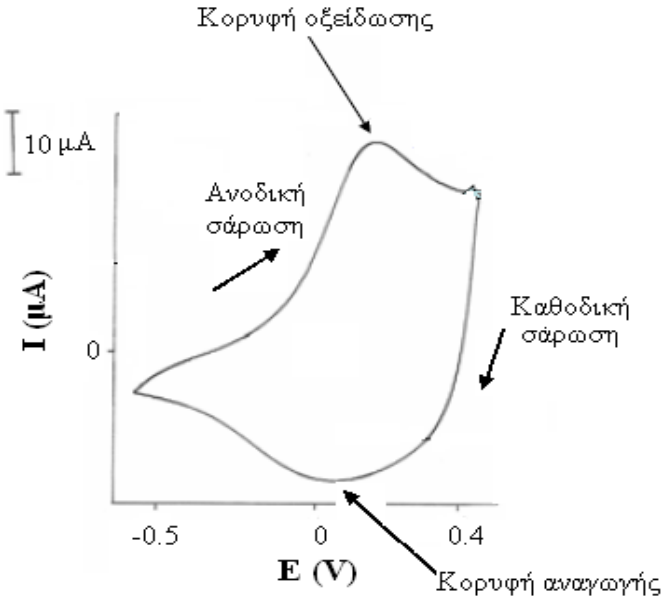


Σχήμα Σ3-4. Μεταβολή του δυναμικού σάρωσης ως προς τον χρόνο **[5,6]**

Τα ανερχόμενα και τα κατερχόμενα τμήματα του κάθε κύκλου αντιστοιχούν σε ανοδική σάρωση και καθοδική σάρωση, αντίστοιχα, που διαδέχονται η μια την άλλη. Οι ταχύτητες

σάρωσης του δυναμικού κυμαίνονται από λίγα mV/s μέχρι αρκετές εκατοντάδες V/s. Όμως, πολύ μεγάλες ταχύτητες σάρωσης του δυναμικού συνήθως αποφεύγονται διότι δημιουργούν αρκετά προβλήματα (π.χ. η επίδραση της φόρτισης της διπλοστοιβάδας και της πτώσης του δυναμικού γίνεται μεγαλύτερη) **[5,6]**.

Κατά τη διάρκεια της σάρωσης του δυναμικού καταγράφεται η ένταση του ρεύματος ως συνάρτηση του επιβαλλόμενου δυναμικού, επομένως και του χρόνου. Είναι προφανές ότι κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας το ηλεκτρόδιο εργασίας λειτουργεί άλλοτε σαν ανοδικό και άλλοτε ως καθοδικό ηλεκτρόδιο, οπότε και το μετρούμενο ρεύμα αλλάζει αντίστοιχα και πρόσημο **[5]**. Η ύπαρξη ενός ηλεκτροχημικού φαινομένου γίνεται αντιληπτή από την απότομη αύξηση της απόλυτης τιμής της έντασης του ρεύματος σε κάποιο δυναμικό παρουσιάζοντας έτσι μια κορυφή (peak) στο βολταμμογράφημα, Σχήμα Σ3-5 **[6,8,9]**.



Σχήμα Σ3-5. Κυκλικό βολταμμογράφημα ρεύματος - δυναμικού

Η κυκλική βολταμμετρία, εκτός από την ηλεκτροχημική συμπεριφορά του ηλεκτροδραστικού συστατικού, παρέχει επίσης πληροφορίες σχετικές με τη συμπεριφορά του προϊόντος ή των προϊόντων της ηλεκτροδιακής δράσης. Το κυκλικό βαλταμμογράφημα συνιστά ένα «ηλεκτροχημικό φάσμα» που δείχνει τα δυναμικά στα οποία τελούνται οι ηλεκτροδιακές δράσεις τόσο κατά την ανοδική (θετική), όσο και κατά την καθοδική (αρνητική) σάρωση του δυναμικού. Λαμβάνεται πολύ γρήγορα και δίνει μια πρώτη εικόνα της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς του συστήματος. Επιπλέον, παρέχει τη δυνατότητα της καταγραφής κυκλικών βολταμμογραφημάτων που αντιστοιχούν σε διαδοχικούς κύκλους, διατηρώντας ή μεταβάλλοντας, κατά βούληση κάθε φορά, τα δυναμικά επιστροφής προς την ανοδική ή προς τη καθοδική κατεύθυνση. Παρατηρώντας πώς εμφανίζονται ή ακόμα και πώς εξαφανίζονται οι διάφορες κορυφές (peaks) οξείδωσης και αναγωγής προκύπτουν χρήσιμα ποιοτικά συμπεράσματα σχετικά με το μηχανισμό της δράσης, δεδομένου ότι με αυτό τον τρόπο είναι δυνατή η ταυτοποίηση τόσο των ενδιάμεσων όσο και των τελικών προϊόντων της ηλεκτροδιακής δράσης. Επίσης, από την επίδραση των χαρακτηριστικών του κυκλικού βολταμμογραφήματος, λόγω μεταβολής της ταχύτητας σάρωσης

του δυναμικού και με βάση κατάλληλα διαγνωστικά κριτήρια, είναι δυνατόν να εξαχθούν συμπεράσματα για την αντιστρεπτότητα ή μη της δράσης **[8,9]**.

3.3. Μηχανισμός ηλεκτροπολυμερισμού

3.3.1. Χημικές και ηλεκτροχημικές αντιδράσεις για την ανάπτυξη υμενίων

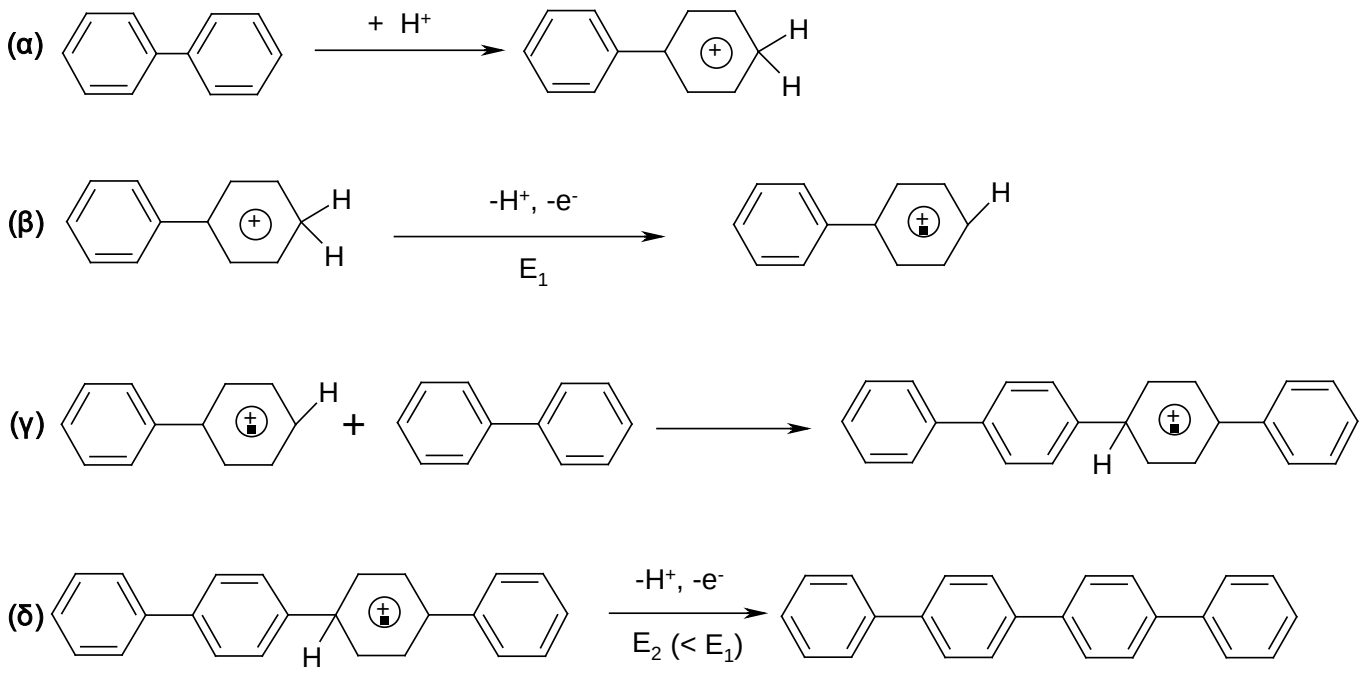
Για τον ανοδικό πολυμερισμό του βενζολίου και του διφαινυλίου έχουν προταθεί διάφοροι μηχανισμοί που περιλαμβάνουν ηλεκτροχημικές και χημικές αντιδράσεις. Προκειμένου για το μηχανισμό του ηλεκτροπολυμερισμού του διφαινυλίου, θεωρείται ότι αρχικά σχηματίζεται μια ρίζα-κατιόν, που αποτελεί το ενεργό κέντρο και ακολούθως αυτή ενώνεται με ουδέτερο είδος (μονομερές ή ουδέτερη ρίζα, δηλαδή ρίζα χωρίς φορτίο), Σχήμα Σ3-6, ή με άλλη ρίζα-κατιόν, Σχήμα Σ3-7, όπου επικρατέστερος θεωρείται ο πρώτος μηχανισμός.

Εξετάζοντας λεπτομερέστερα αυτούς τους μηχανισμούς, διαπιστώνεται ότι σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα με ουδέτερο pH, μετά την πρωτονίωση του μονομερούς, Σχήμα Σ3-6(α) και Σχήμα Σ3-7(α), λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός της ρίζας-κατιόντος **[2,10]**, Σχήμα Σ3-6(β) και Σχήμα Σ3-7(β). Ακολούθως, ο πολυμερισμός λαμβάνει χώρα με σύζευξη ουδέτερων ειδών (μονομερές ή ουδέτερη ρίζα) με τη ρίζα-κατιόν **[2,10]**, Σχήμα Σ3-6(γ), προς σχηματισμό της ρίζας-κατιόντος του διμερούς, ή με σύζευξη δύο ριζών-κατιόντων **[2,10,11],** Σχήμα Σ3-7(γ΄), προς σχηματισμό του δι-υδρογονο-διμερούς δικατιόντος (di-hydro dimer dication). Με αποπρωτονίωση και οξείδωση της ρίζας-κατιόντος του διμερούς, Σχήμα Σ-6(δ) ή με αποπρωτονίωση του δι-υδρογονο-διμερούς δικατιόντος, Σχήμα Σ3-7(δ΄) σχηματίζεται το διμερές, κ.ο.κ. Ο δεύτερος μηχανισμός, Σχήμα Σ3-7, ειδικά για την περίπτωση του βενζολίου και του διφαινυλίου, δεν είναι προτιμητέος λόγω των απωστικών δυνάμεων μεταξύ των δύο ριζών-κατιόντων **[2,10]**.

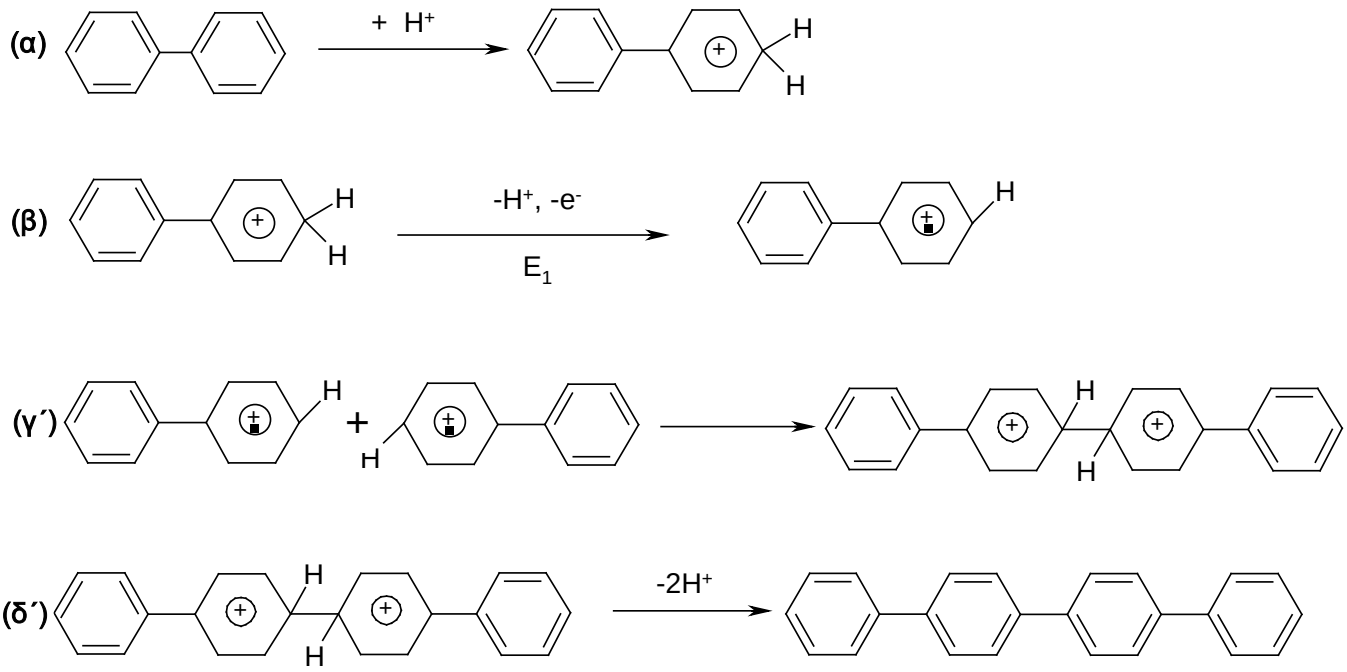
Ο ηλεκτροπολυμερισμός του βενζολίου και του διφαινυλίου παρουσιάζει διαφορές για ασθενή ή ισχυρά ηλεκτρολυτικά διαλύματα. Το θειϊκό οξύ ή άλλα πολύ ισχυρά οξέα, όπως είναι το φθοροσουλφωνικό οξύ και συνδυασμός οξέων κατά Lewis, αποτελούν πολύ ισχυρά μέσα πρωτονίωσης και είναι ικανά να πρωτονιώσουν ασθενείς βάσεις, όπως είναι οι αρωματικοί υδρογονάνθρακες, σύμφωνα με την παρακάτω ισορροπία **[2]**:

$$ArH + H^+ \leftrightarrow ArH_2^+$$

Σε αυτή την περίπτωση θεωρείται ότι η πρωτονίωση μπορεί να ελαττώσει την σταθερότητα του βενζολίου (ή του διφαινυλίου) και επομένως να ελαττώσει το δυναμικό οξείδωσής του. Η ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας λαμβάνει χώρα μέσω ηλεκτροχημικών και χημικών αντιδράσεων, όπως περιγράφηκε παραπάνω.



Σχήμα Σ3-6. Επικρατέστερος μηχανισμός ηλεκτροπολυμερισμού του διφαινυλίου **[2]**



Σχήμα Σ3-7. Εναλλακτικός μηχανισμός ηλεκτροπολυμερισμού του διφαινυλίου **[2]**

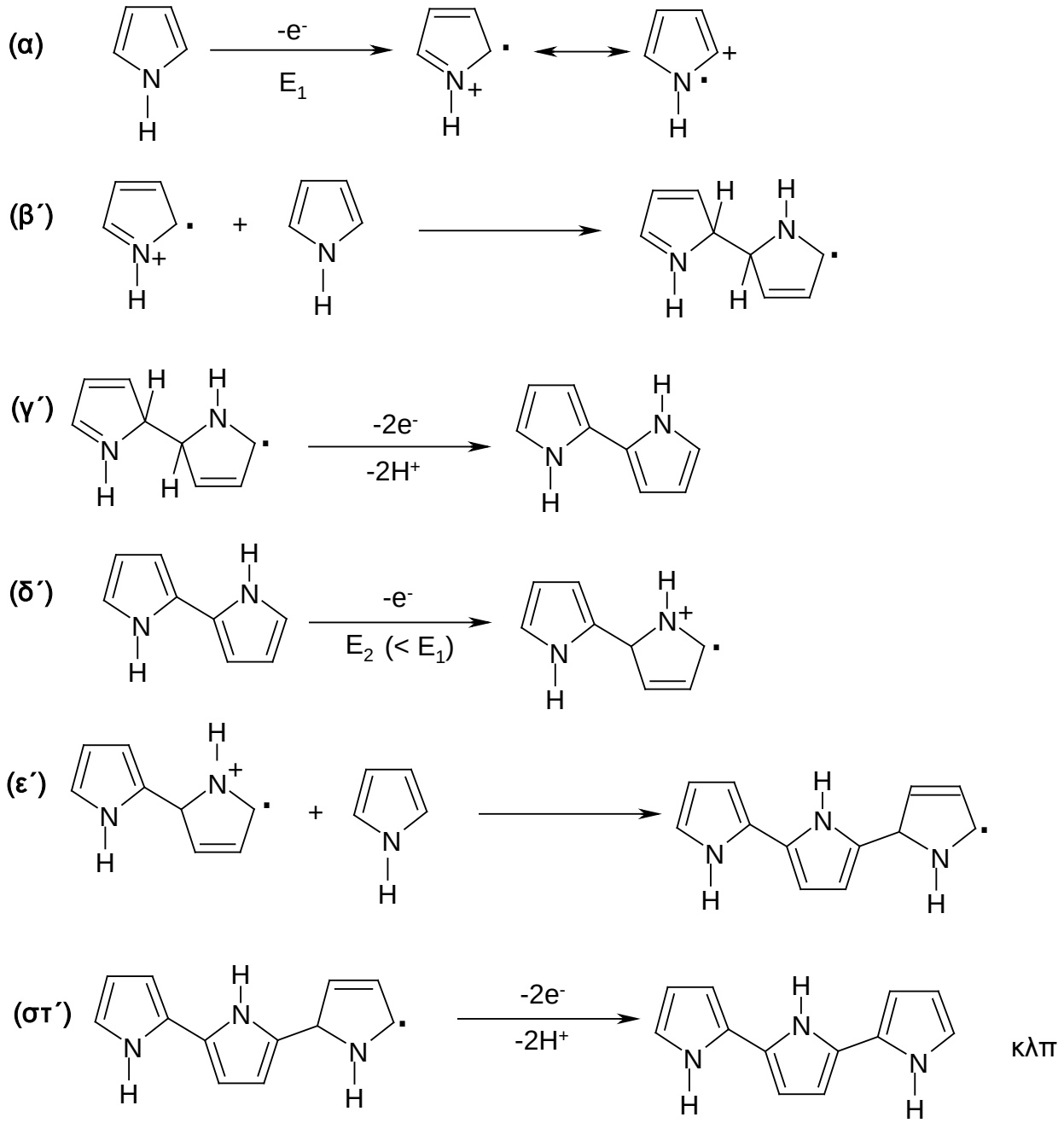
Προκειμένου για το μηχανισμό του ανοδικού ηλεκτροπολυμερισμού των ετεροκυκλικών μονομερών (θειοφαίνιο, πυρρόλη, κλπ), θεωρείται ότι αρχικά σχηματίζεται μια ρίζα-κατιόν, που αποτελεί το ενεργό κέντρο και ακολούθως αυτή ενώνεται με άλλη ρίζα-κατιόν, ή με ουδέτερο είδος (μονομερές ή ουδέτερη ρίζα, δηλαδή ρίζα χωρίς φορτίο), όπου επικρατέστερος θεωρείται ο πρώτος μηχανισμός. Παρατηρείται δηλαδή ότι στην περίπτωση των ετεροκυκλικών μονομερών (δηλαδή για αρωματικούς πενταμελείς δακτυλίους) ο επικρατέστερος μηχανισμός είναι αυτός που στην περίπτωση του ανοδικού ηλεκτροπολυμερισμού του διφαινυλίου (δηλαδή για αρωματικούς εξαμελείς δακτυλίους) είναι ο εναλλακτικός μηχανισμός και αντιστρόφως. Η διαφορετική αυτή συμπεριφορά μπορεί να αποδοθεί στη διαπίστωση ότι οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των ριζών-κατιόντων στην περίπτωση των ετεροκυκλικών μονομερών αναιρούνται από την παρουσία άλλων ειδών, όπως είναι ο διαλύτης, το αντίθετο ιόν, ακόμα και το μονομερές **[12]**, πράγμα που δεν συμβαίνει στην περίπτωση του διφαινυλίου. Εξάλλου, οι αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίων είναι πολύ πιο γρήγορες σε σχέση με την διάχυση του μονομερούς από το διάλυμα στην περιοχή πλησίον της επιφάνειας του ηλεκτροδίου, πράγμα που υποδηλώνει ότι στο άμεσο περιβάλλον του ηλεκτροδίου θα βρίσκονται κυρίως ενεργά κέντρα (ρίζες-κατιόντα) και λιγότερο μόρια μονομερούς και επομένως θα ευνοείται η αντίδραση μεταξύ αυτών των ενεργών κέντρων **[1]**.

Εξετάζοντας λεπτομερέστερα αυτούς τους μηχανισμούς, διαπιστώνεται ότι στο πρώτο ηλεκτροχημικό βήμα (Ε) λαμβάνει χώρα η οξείδωση του μονομερούς προς σχηματισμό της ρίζας-κατιόντος (πολαρόνιο) **[1,3,4,13-17]**. Το δεύτερο βήμα περιλαμβάνει τη σύζευξη δύο ριζών-κατιόντων προς παραγωγή ενός δι-υδρογονο-διμερούς δικατιόντος (di-hydro dimer dication). Το δι-υδρογονο-διμερές δικατιόν αφού χάσει δύο πρωτόνια και επαν-αρωματοποιηθεί, σχηματίζει το διμερές. Αυτή η επαναρωματοποίηση αποτελεί την ωθούσα δύναμη του χημικού βήματος (C). Λόγω του εφαρμοζόμενου δυναμικού το διμερές, το οποίο οξειδώνεται ευκολότερα από το μονομερές, οξειδώνεται προς σχηματισμό της αντίστοιχης ρίζας-κατιόντος, ενώ στη συνέχεια ακολουθεί περαιτέρω σύζευξή του με τη ρίζα-κατιόν του μονομερούς. Ακολουθεί απώλεια δύο πρωτονίων και επαν-αρωματοποίηση, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό του τριμερούς. Συνολικά, ο ηλεκτροπολυμερισμός λαμβάνει χώρα με διαδοχικές ηλεκτροχημικές και χημικές αντιδράσεις, οι οποίες γενικά ακολουθούν το συμβολισμό $E(CE)_n$, μέχρι τα ολιγομερή να πάψουν να είναι διαλυτά στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα (λόγω του αυξανόμενου μοριακού βάρους τους) και επομένως το πολυμερές κατακρημνίζεται πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου **[1,3,4,12-18]**. Δηλαδή, ο σχηματισμός των ολιγομερών στο διάλυμα προηγείται της απόθεσης του πολυμερούς **[1]**.

Ο εναλλακτικός μηχανισμός του ανοδικού ηλεκτροπολυμερισμού των ετεροκυκλικών μονομερών, περιλαμβάνει το βήμα της οξείδωσης του μονομερούς, όπως περιγράφηκε παραπάνω, Σχήμα Σ3-8(α), με τη διαφορά ότι στη συνέχεια η ρίζα-κατιόν ενώνεται με το ουδέτερο μονομερές, Σχήμα Σ3-8(β΄) και όχι με μια άλλη ρίζα-κατιόν. Με επακόλουθη οξείδωση και απώλεια πρωτονίων σχηματίζεται το διμερές, Σχήμα Σ3-8(γ΄). Το διμερές αφού οξειδωθεί και σχηματιστεί η αντίστοιχη ρίζα-κατιόν, Σχήμα Σ3-8(δ΄) ενώνεται με το μόριο του μονομερούς, Σχήμα Σ3-8(ε΄), το οποίο με οξείδωση και απώλεια πρωτονίων δίνει το τριμερές, Σχήμα Σ3-8(στ΄). Και στον μηχανισμό αυτό, οι αντιδράσεις συνεχίζονται έως ότου τα ολιγομερή πάψουν να είναι διαλυτά στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα και επομένως το πολυμερές κατακρημνίζεται πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου **[1,3,4,12,14]**.

Το πρώτο βήμα του ηλεκτροπολυμερισμού (η οξείδωση του μονομερούς) είναι αργό. Αντίθετα, τα επόμενα, π.χ. η σύζευξη των ριζών-κατιόντων, η αποπρωτονίωση και η επακόλουθη οξείδωση έχουν μεγάλη ταχύτητα **[12]**. Επίσης, πολυμερισμός λαμβάνει χώρα και στο διάλυμα, όμως η έκτασή του εξαρτάται από τις συνθήκες του πειράματος. Το πολυμερές που βρίσκεται

μέσα στο διάλυμα αλληλεπιδρά με το γυμνό ηλεκτρόδιο ή με το πολυμερές που έχει ήδη αποτεθεί πάνω του και παράγεται το τελικό πολυμερές **[12]**.



Σχήμα Σ3-8. Εναλλακτικός μηχανισμός ηλεκτροπολυμερισμού της πολυπυρρόλης **[3,4,14]**

Και οι δύο παραπάνω μηχανισμοί, οδηγούν στο σχηματισμό πολυμερούς υμενίου στην ντοπαρισμένη (οξειδωμένη) κατάσταση, δεδομένου ότι ταυτόχρονα με την ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας λαμβάνει χώρα και η οξείδωσή της. Πρακτικά, η ανάπτυξη της πολυμερικής αλυσίδας συνεχίζεται μέχρι να αποκτήσει φορτίο ίδιο με αυτό του αντίθετου ιόντος που εισάγεται για λόγους ηλεκτροουδετερότητας **[12]**. Όταν η πολυμερική αλυσίδα αποκτήσει

ένα κρίσιμο μήκος, το πολυμερές κατακρημνίζεται στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου **[12]**. Το παραγόμενο πολυμερές έχει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και συμπεριφέρεται ως «νέο ηλεκτρόδιο» για το μετέπειτα πολυμερισμό του μονομερούς που δεν έχει αντιδράσει **[4,14]**.

Το ερώτημα που παραμένει είναι πιο είναι το ελέγχον βήμα του πολυμερισμού που κατ΄ επέκταση καθορίζει τη δομή του παραγόμενου πολυμερούς. Η περιπλοκότητα του μηχανισμού ηλεκτροπολυμερισμού προκύπτει από το γεγονός ότι ο βαθμός επίδρασης του μονομερούς, ηλεκτροδίου, διαλύτη, κλπ. εξαρτάται από το στάδιο του ηλεκτροπολυμερισμού. Για παράδειγμα, στα αρχικά βήματα του ηλεκτροπολυμερισμού, πολύ σημαντικό ρόλο παίζει το υλικό του ηλεκτροδίου, ενώ στη συνέχεια παύει να επηρεάζει την πορεία της αντίδρασης, καθόσον έχει εναποτεθεί πάνω σε αυτό αγώγιμο πολυμερές. Από την άλλη πλευρά, το μονομερές υπάρχει σε περίσσεια στο διάλυμα όταν ξεκινά η αντίδραση, αλλά λόγω της κατανάλωσής του με την πάροδο του χρόνου μπορεί να είναι εκείνος ο παράγοντας που ελέγχει την πορεία της αντίδρασης **[12]**.

Προκειμένου να καθοριστεί το ελέγχον βήμα της αντίδρασης ηλεκτροπολυμερισμού, δεν μπορούν να αγνοηθούν οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στην κάθοδο. Συγκεκριμένα, σε ένα ηλεκτρολυτικό κελί με δύο ηλεκτρόδια (δηλαδή χωρίς το ηλεκτρόδιο αναφοράς), αυτές οι αντιδράσεις μπορούν να αποτελέσουν τον παράγοντα εκείνο που ελέγχει τον ηλεκτροπολυμερισμό. Οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα στο αντίθετο ηλεκτρόδιο (κάθοδος) συνήθως θεωρείται ότι περιλαμβάνουν την αναγωγή του κατιόντος του ηλεκτρολύτη, τη κατανάλωση του διαλυμένου οξυγόνου ή του διαλύτη, εκτός και αν έχει προστεθεί για αυτόν τον λόγο ένα βοηθητικό μέσο, όπως είναι ηλεκτροενεργό μεταλλικό ιόν. Συνεπώς, οι αντιδράσεις του αντίθετου ηλεκτροδίου θα καταναλώσουν αυτό το βοηθητικό μέσο. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό ότι για τις αντιδράσεις ηλεκτροπολυμερισμού, είναι απαραίτητη η χρησιμοποίηση ηλεκτρολυτικού κελιού με σύστημα τριών ηλεκτροδίων, δηλαδή εργασίας, βοηθητικό και ηλεκτρόδιο αναφοράς, **[12]**.

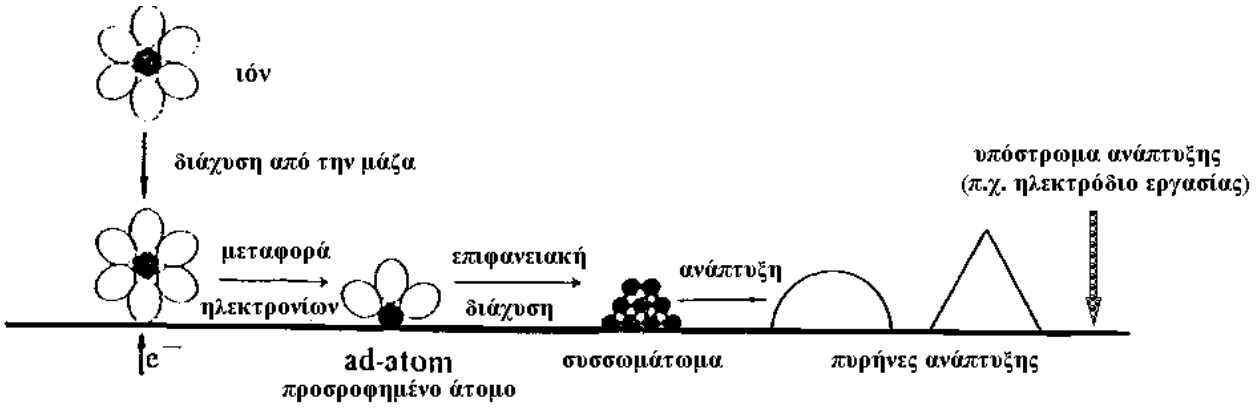
Η αντίδραση του ηλεκτροπολυμερισμού λαμβάνει χώρα με μια ηλεκτροχημική στοιχειομετρία 2.2- 2.3 Faraday/mol. Η οξείδωση του μονομερούς απαιτεί 2 Faraday/mol ενώ η περίσσεια φορτίου (0.2-0.3 Faraday/mol) αντιστοιχεί σε αντιστρεπτή οξείδωση (ντοπάρισμα) του πολυμερούς. Η σύζευξη είναι γενικά μία αντίδραση δεύτερης τάξεως μεταξύ των ριζών-κατιόντων και ακολουθείται από ταχύτατη απώλεια πρωτονίων, όπως έχει αποδειχθεί ότι ισχύει στην πυρρόλη και στο θειοφαίνιο **[1,3,13]**.

Η αντίδραση πολυμερισμού, δηλαδή η αντίδραση των δύο ριζών-κατιόντων ή η αντίδραση της ρίζας-κατιόντος με το ουδέτερο μονομερές, εξαρτάται από τις συνθήκες του ηλεκτροπολυμερισμού. Οι ρίζες-κατιόντα (και τα μονομερή) προσροφούνται πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου και στη συνέχεια μέσω διαφόρων αντιδράσεων δημιουργείται το πολυμερές. Εάν το πολυμερές είναι μη αγώγιμο, η ανάπτυξή του περιορίζεται δεδομένου ότι εμποδίζεται η επιφάνεια του ηλεκτροδίου και δεν είναι δυνατή η μεταφορά ηλεκτρονίων. Τα υμένια αυτά είναι πολύ λεπτά (10 – 100 μm). Αντίθετα, η ανάπτυξη αγώγιμων πολυμερών, είναι πρακτικά απεριόριστη. Η διαδικασία ελέγχεται από το δυναμικό του ηλεκτροδίου και από τον χρόνο της αντίδρασης, ο οποίος επιτρέπει τον έλεγχο του πάχους του παραγόμενου υμενίου, πράγμα που είναι κατάλληλο για επικάλυψη μικροηλεκτροδίων. Επιπλέον, ο συνδυασμός διαφορετικών αγώγιμων ή μη αγώγιμων πολυμερών επιτρέπει την κατασκευή δομών πολλαπλών στρωμάτων με ιδιαίτερα μικρό πάχος, υλικά που προορίζονται για αισθητήρες γρήγορης απόκρισης με μειωμένες παρεμβολές **[4]**.

3.3.2. Μηχανισμός πυρήνωσης και ανάπτυξης υμενίων (nucleation and growth mechanism, NGM)

Η ανάπτυξη των αγώγιμων πολυμερών πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας (ηλεκτροκρυστάλλωση) μπορεί να συγκριθεί με την ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων **[19-21]**. Η διαφορά, συνίσταται στο ότι στην περίπτωση των αγώγιμων πολυμερών, λαμβάνει χώρα μια ανοδική (ή καθοδική) δράση. Η ηλεκτροκρυστάλλωση περιλαμβάνει τα παρακάτω βήματα, τα οποία φαίνονται στο Σχήμα Σ3-9 **[6]** :

(1) διάχυση των ιόντων από το διάλυμα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου
(2) μεταφορά ηλεκτρονίων
(3) μερική ή ολοκληρωμένη απώλεια των μορίων του διαλύτη που έχουν διαλυτοποιήσει τα ιόντα, με αποτέλεσμα την δημιουργία προσροφημένων ατόμων (ad-atoms)
(4) επιφανειακή διάχυση των προσροφημένων ατόμων
(5) συσσωμάτωση των προσροφημένων ατόμων, προκειμένου να σχηματιστεί κρίσιμος πυρήνας σε μια ιδανικά ομαλή επιφάνεια ή σε ένα ξένο υπόστρωμα
(6) ενσωμάτωση των προσροφημένων ατόμων
(7) ανάπτυξη υμενίου



Σχήμα Σ3-9. Σημαντικότερα βήματα της ηλεκτροκρυστάλλωσης **[6]**

Το 1981 το μοντέλο ελεγχόμενης από διάχυση συσσωμάτωσης (diffusion limited aggregation, DLA) περιγράφηκε από τους Witten και Sanders. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, σε μια ομάδα (cluster) ή σε ένα συσσωμάτωμα σωματιδίων προστίθενται ένα - ένα τα σωματίδια. Σύμφωνα με τη θεωρία του DLA λαμβάνει χώρα ανταγωνιστική ανάπτυξη πολυμερικών αλυσίδων, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό ανεξάρτητων ομάδων (clusters) **[19]**.

Ο Meakin τροποποίησε το μοντέλο DLA, θεωρώντας ότι η διαδικασία της ανάπτυξης των πολυμερικών αλυσίδων λαμβάνει χώρα σε μια διεύθυνση κάθετη προς τις επιφάνειες των κέντρων ανάπτυξης. Αρχικά, κάθε κέντρο (σημείο) της επιφάνειας του ηλεκτροδίου θεωρείται ενεργό. Τυχαίες μακρορίζες εκτινάσσονται μια – μια και τελικά διανύουν μια μεγάλη απόσταση μακριά από το αναπτυσσόμενο υμένιο όπου και απενεργοποιούνται ή βρίσκουν τελικά ένα ενεργό κέντρο. Εάν συναντήσουν τελικά ένα ενεργό κέντρο, αυτό το κέντρο αδρανοποιείται και το κέντρο που απασχολείτο από τη μακρορίζα γίνεται τώρα το νέο ενεργό κέντρο (αυτό εξηγεί το πώς η επιφάνεια του ηλεκτροδίου καλύπτεται προοδευτικά με το πολυμερές). Οι Bade et al. μελέτησαν την πυρήνωση και ανάπτυξη της πολυανιλίνης σε μικροηλεκτρόδια χρυσού και

πλατίνας χρησιμοποιώντας διάλυμα σουλφονικού οξέος. Από αυτή την μελέτη προέκυψε, ότι για χαμηλές συγκεντρώσεις μονομερούς το αρχικό στάδιο του σχηματισμού του υμενίου περιλαμβάνει προοδευτική πυρήνωση με διδιάστατη (2D) ανάπτυξη, ενώ για υψηλές συγκεντρώσεις μονομερούς λαμβάνει χώρα στιγμιαία πυρήνωση με συνεχή ανάπτυξη διακλαδώσεων (με βάση το μοντέλο DLA πρόκειται για σχηματισμό δενδριτών, tree formation) **[19]**.

Η ηλεκτροαπόθεση αγώγιμων πολυμερών από τη φάση του διαλύματος, είναι μια τροποποιημένη αντίδραση. Οι συνήθεις συνεργετικές διαδικασίες (στερεού-υγρού, υγρού-ατμού, στερεού-ατμού), οι οποίες κατέχουν τη λανθάνουσα θερμότητα της μετάπτωσης και παρουσιάζουν μία ασυνέχεια στις καμπύλες θερμοχωρητικότητας – θερμοκρασίας είναι μεταπτώσεις δευτέρας τάξεως **[19]**.

Για όλα τα είδη των μεταπτώσεων, το σύστημα ταλαντώνεται μεταξύ τάξης και αταξίας και τείνει προς την εμφάνιση θερμοδυναμικών διακυμάνσεων, οι οποίες τείνουν να συμβιβάσουν τις απαιτήσεις για ελάχιστη ενέργεια και μέγιστη εντροπία. Δεδομένου ότι τα αγώγιμα πολυμερή θεωρούνται συστήματα ψευδο-μιας διάστασης / δύο-διαστάσεων, η πιθανότητα των θερμοδυναμικών διακυμάνσεων αυξάνει σημαντικά και έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των περιοχών με τάξη. Η βασική αρχή είναι ότι όλες οι ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα μέσω προσρόφησης μονομερούς από το διάλυμα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Αυτό ισοδυναμεί με την αντικατάσταση μορίων του διαλύτη, μια διαδικασία που ελέγχεται ταυτόχρονα από τις αλληλοεπιδράσεις διαλύτη-ηλεκτροδίου, διαλύτη-διαλυμένων ειδών και διαλυμένων ειδών-ηλεκτροδίου **[19]**.

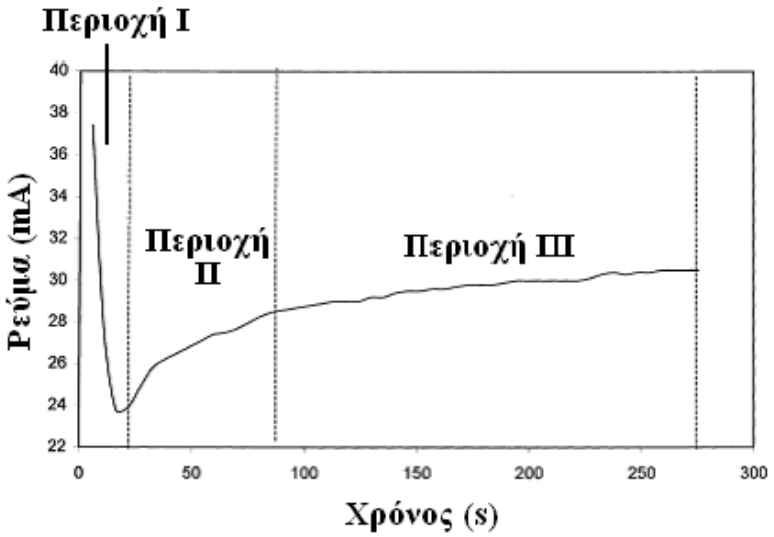
Παρόλο που υπάρχουν λεπτομερείς μελέτες για τις φυσικές, χημικές, ηλεκτρονιακές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες των αγώγιμων πολυμερών, υπάρχουν σχετικά λίγες μελέτες για τον μηχανισμό πυρήνωσης και ανάπτυξης (nucleation and growth mechanism, NGM) κατά τη διάρκεια του ανοδικού ηλεκτροπολυμερισμού τους **[19]**.

Με βάση αυτές τις μελέτες προέκυψαν οι παρακάτω αρχές για το NGM **[20,22]** :

1. Ο NGM των αγώγιμων πολυμερών απαιτεί την αρχική οξείδωση των μονομερών, τα οποία μπορούν να βρίσκονται προσροφημένα στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ή μέσα στο διάλυμα. Η απαίτηση αυτή εξαρτάται από τη φύση και την επιφανειακή κατάσταση των ηλεκτροδίων, καθώς και από τη φύση των μονομερών.
2. Τα οξειδωμένα μονομερή διαχέονται προς τη κατεύθυνση της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου/ ηλεκτρολυτικού διαλύματος, όπου λαμβάνει χώρα ολιγομερισμός και ταυτόχρονα δημιουργείται μια περιοχή υψηλής συγκέντρωσης ολιγομερών (ologomeric high density region, OHDR). Μόλις επιτευχθεί υπερκορεσμός αυτής της περιοχής, ομάδες (clusters) αποτίθενται στο ηλεκτρόδιο, δημιουργώντας τους αναπτυσσόμενους πυρήνες. Αυτό είναι το πιο σημαντικό βήμα για τον σχηματισμό του υμενίου.
3. Για τα αγώγιμα πολυμερή ο NGM εξαρτάται κυρίως από παραμέτρους, όπως το είδος και η συγκέντρωση του μονομερούς και του ηλεκτρολύτη, το είδος του διαλύτη και του ηλεκτροδίου, καθώς και από τις συνθήκες του ηλεκτροπολυμερισμού, πχ. το εφαρμοζόμενο δυναμικό.
4. Η πορεία του NGM καταρχήν μπορεί να περιγραφεί από μαθηματικές εξισώσεις προερχόμενες από ανάλογες μελέτες μεταλλικών αποθέσεων, παρόλο που η πορεία του ηλεκτροπολυμερισμού δεν είναι απόλυτα ανάλογη με την ηλεκτροαπόθεση των μετάλλων.
5. Υπάρχουν περισσότερες από μια πορείες που εμπλέκονται στον NGM των αγώγιμων πολυμερών και πολλές από αυτές μπορούν να λάβουν χώρα ταυτόχρονα ή διαδοχικά. Η επικρατέστερη πορεία προσδιορίζεται από διάφορες παραμέτρους, όπως είναι ο χρόνος, το

είδος του ηλεκτροδίου που αποτίθεται το υμένιο, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας του ηλεκτροδίου και του αποτιθέμενου υλικού κλπ.

Στο Σχήμα Σ3-10 παρουσιάζεται μια τυπική καμπύλη ρεύματος- χρόνου κατά τη διάρκεια του σχηματισμού αγώγιμου υμενίου (συγκεκριμένα συμπολυμερές πολυανιλίνης- πολυπυρρόλης) πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Όπως φαίνεται και από το σχήμα, η μεταβολή του ρεύματος μπορεί να διαχωριστεί σε τρεις κύριες περιοχές. Στην Περιοχή Ι, παρατηρείται μια στιγμιαία πτώση του ρεύματος. Αυτή η συμπεριφορά είναι χαρακτηριστική της διάχυσης και της ηλεκτροαπορρόφησης των μονομερών στην περιοχή κοντά στο ηλεκτρόδιο εργασίας, όπως αναφέρεται ευρέως και στη βιβλιογραφία **[2,6,11,19,21,23-31]**. Η πορεία του ρεύματος μετά την Περιοχή Ι, εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο δυναμικό και από άλλους παράγοντες, όπως το ανιόν του ηλεκτρολύτη, τη συγκέντρωση του μονομερούς και τη φύση του ηλεκτροδίου εργασίας **[19].** Συνήθως, μετά την Περιοχή Ι, παρατηρείται μια βαθμιαία αύξηση του ρεύματος, Περιοχή ΙΙ. Η συμπεριφορά αυτή, αποδίδεται στη πυρήνωση και ανάπτυξη της νέας φάσης πάνω στο ηλεκτρόδιο **[2,6,19,21,23,26-33]**. Με την πάροδο του χρόνου, το ρεύμα αποκτά μια σχεδόν σταθερή τιμή, Περιοχή ΙΙΙ, πράγμα που υποδεικνύει ότι λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη του υμενίου **[6,23,26,29-31]**. Σε μεγαλύτερους χρόνους, επέρχεται πτώση του ρεύματος, λόγω της μείωσης του ρυθμού ανάπτυξης του υμενίου **[31].** Επίσης κάποιες από τις παραπάνω περιοχές μπορεί να απουσιάζουν.



Σχήμα Σ3-10. Επιμέρους περιοχές που εντοπίζονται στην καμπύλη ρεύματος-χρόνου, για την περίπτωση απόθεσης αγώγιμου υμενίου μέσω ηλεκτροπολυμερισμού πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας **[2,23,28]**

Ο μηχανισμός πυρήνωσης και ανάπτυξης προσδιορίζεται από τις καμπύλες ρεύματος – χρόνου για διάφορα εφαρμοζόμενα δυναμικά απόθεσης του υμενίου. Ιδιαίτερη έμφαση δίνεται στους μικρούς χρόνους (περίπου μέχρι τα 300 s), πριν οι πυρήνες ξεκινήσουν να αλληλοεπικαλύπτονται **[2,19,28,34]**. Συγκεκριμένα ο μηχανισμός πυρήνωσης προσδιορίζεται από τη μαθηματική ανάλυση των καμπυλών ρεύματος-χρόνου στην Περιοχή ΙΙ. Αυτό βέβαια

μπορεί να γίνει με ακρίβεια όταν η Περιοχή ΙΙ είναι ορισμένη με σαφήνεια σε αυτή τη καμπύλη **[2,6,21,23,28,35,36]**.

Ανάλογα με τον τύπο πυρήνωσης και ανάπτυξης, το ρεύμα συνδέεται με το χρόνο με βάση τις παρακάτω εξισώσεις **[6,23,28]**:

- **Στιγμιαία πυρήνωση, IN**

Μονοδιάστατη (1D) ανάπτυξη :

$$I = nFN_0Sk \qquad (3\text{-}1)$$

Διδιάστατη (2D) ανάπτυξη :

$$I = 2nF\pi\left(\frac{M}{\rho}\right)hN_0k^2t \qquad (3\text{-}2)$$

Τρισδιάστατη (3D) ανάπτυξη :

$$I = nF\pi\left(\frac{M}{\rho}\right)^2 N_0k^3t^2 \qquad (3\text{-}3)$$

- **Προοδευτική πυρήνωση, PN**

Μονοδιάστατη (1D) ανάπτυξη :

$$I = nFN_0Skt \qquad (3\text{-}4)$$

Διδιάστατη (2D) ανάπτυξη :

$$I = 2nF\pi\left(\frac{M}{\rho}\right)hGN_0k^2t^2 \qquad (3\text{-}5)$$

Τρισδιάστατη (3D) ανάπτυξη :

$$I = nF\pi\left(\frac{M}{\rho}\right)^2 N_0k^3t^3 \qquad (3\text{-}6)$$

Όπου :

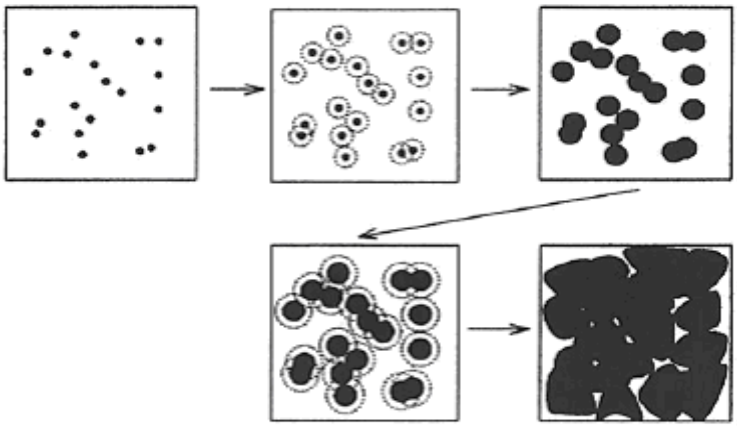
I : ρεύμα
t : χρόνος
nF : μοριακό φορτίο
N_o : αριθμός των πυρήνων
S : επιφάνεια των πυρήνων
k : ταχύτητα της αντίδρασης
M : μοριακό βάρος του αποτιθέμενου πολυμερούς
ρ : πυκνότητα του πολυμερούς
h : ύψος πυρήνων
G : ρυθμός ανάπτυξης

Στη στιγμιαία πυρήνωση όλοι οι πυρήνες σχηματίζονται την ίδια στιγμή **[34]** και ο αριθμός των πυρήνων είναι σταθερός, ενώ λαμβάνει χώρα η ανάπτυξή τους πάνω στην γυμνή επιφάνεια του ηλεκτροδίου, χωρίς να σχηματίζονται νέοι πυρήνες. Συνεπώς, η ακτίνα των πυρήνων συνεχώς αυξάνεται και η επιφάνεια του σχηματιζόμενου υμενίου είναι τραχεία **[37,38]**. Η στιγμιαία πυρήνωση παρουσιάζεται στο Σχήμα Σ3-11(α). Στην προοδευτική πυρήνωση οι πυρήνες σχηματίζονται προοδευτικά **[34]**, ενώ δεν αναπτύσσονται μόνο οι αρχικά δημιουργούμενοι πυρήνες πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας, αλλά λαμβάνει χώρα και η δημιουργία και η ανάπτυξη νέων πυρήνων. Η επιφάνεια του παραγόμενου υμενίου είναι περισσότερο λεία

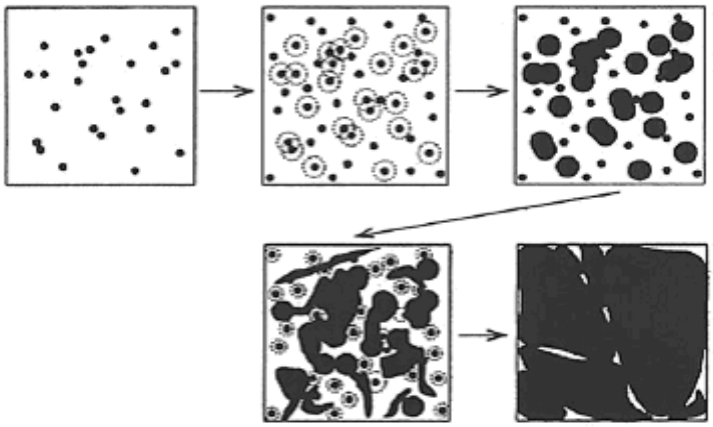
από ότι στην περίπτωση της στιγμιαίας πυρήνωσης **[37,38]**. Η προοδευτική πυρήνωση παρουσιάζεται στο Σχήμα Σ3-11(β).

Σχετικά με τις δυνατότητες ανάπτυξης, η ανάπτυξη σε μια διάσταση (1D), είναι βελονοειδής τύπου, δηλαδή λαμβάνει χώρα ανάπτυξη μόνο στην κάθετη διεύθυνση. Αυτός ο τύπος θεωρείται μηδενικής πιθανότητας και δεν αναφέρεται στη βιβλιογραφία **[34]**. Στην ανάπτυξη σε δύο διαστάσεις (2D) λαμβάνει χώρα η ανάπτυξη του υμενίου στρώμα - στρώμα, δηλαδή ανάπτυξη μόνο σε παράλληλη διεύθυνση **[21,34]**, ενώ στην ανάπτυξη σε τρεις διαστάσεις (3D) λαμβάνει χώρα ανάπτυξη σε κάθετη και παράλληλη διεύθυνση **[33]**. Οι παραπάνω περιπτώσεις ανάπτυξης παρουσιάζονται στο Σχήμα Σ3-12.

Οι ιδιότητες του παραγόμενου υμενίου εξαρτώνται από τον μηχανισμό πυρήνωσης. Για παράδειγμα, η πυρήνωση με διδιάστατη ανάπτυξη (2D) οδηγεί στο σχηματισμό ενός συμπαγούς υμενίου, η στιγμιαία πυρήνωση με τριασδιάστατη ανάπτυξη (3D), IN3D, οδηγεί σε μακρόστενους κόκκους, ενώ η προοδευτική πυρήνωση με τρισδιάστατη (3D) ανάπτυξη, PN3D, σε πιο ομοιογενείς κόκκους **[21]**.

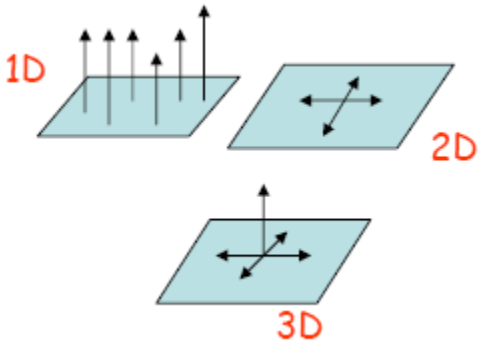


(α)



(β)

Σχήμα Σ3-11. Απεικόνιση της πυρήνωσης (α) στιγμιαία και (β) προοδευτική **[34,37]**



Σχήμα Σ3-12. Ανάπτυξη υμενίου σε μία (1D), δύο (2D) και τρεις (3D) διαστάσεις **[34]**

3.4. Παράγοντες που επηρεάζουν τον ηλεκτροπολυμερισμό

3.4.1. Μονομερές

Σημαντικό παράγοντα για τη διεξαγωγή του ηλεκτροπολυμερισμού, αλλά και για τις ιδιότητες του παραγόμενου πολυμερούς αποτελεί το είδος του μονομερούς που χρησιμοποιείται, αλλά και η συγκέντρωσή του **[3,39,40-42]**. Για παράδειγμα, χρησιμοποιώντας βενζόλιο για παραγωγή πολυπαραφαινυλενίου, το πολυμερές λαμβάνεται στη μορφή υμενίου ασυνεχούς μορφής, με μικρότερη αγωγιμότητα σε σχέση με αυτήν του υμενίου που προκύπτει χρησιμοποιώντας ως μονομερές το διφαινύλιο **[40]**. Γενικά, τα μονομερή που χρησιμοποιούνται στις αντιδράσεις ηλεκτροπολυμερισμού ενδείκνυται να έχουν δυναμικό οξείδωσης μικρότερο των + 2.1 V vs SCE, προκειμένου να αποφευχθούν παρεμποδίσεις στον ηλεκτροπολυμερισμό από την οξειδωτική αποικοδόμηση του διαλύτη και του ηλεκτρολύτη που λαμβάνει χώρα αναπόφευκτα σε δυναμικά υψηλότερα από αυτό των + 2.1 V vs SCE **[39]**.

Η συγκέντρωση του χρησιμοποιούμενου μονομερούς είναι συνήθως υψηλή (0.05 M ή και περισσότερο), έτσι ώστε να αποφεύγονται οι ανταγωνιστικές δράσεις των ριζών-κατιόντων ή του οξειδωμένου πολυμερούς με τα ηλεκτρονιόφιλα συστατικά του ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Η συγκέντρωση του μονομερούς είναι μια παράμετρος που εξαρτάται κυρίως από το δυναμικό οξείδωσης του μονομερούς. Όσο πιο εύκολα οξειδώνεται το μονομερές τόσο μειώνονται οι ανταγωνιστικές παρασιτικές δράσεις, οπότε μπορούν να χρησιμοποιηθούν ακόμα και συγκεντρώσεις της τάξης των mM. Μια τέτοια τυπική περίπτωση αποτελούν τα δι-θειοφαίνια **[3]**.

Στον Πίνακα Π3-1 παρουσιάζονται οι μεταβολές στις τιμές τις αγωγιμότητας και της αντοχής σε εφελκυσμό υμενίων πολυθειοφαινίου, συναρτήσει της συγκέντρωσης του θειοφαινίου **[41].**

Από τις τιμές του Πίνακα Π3-1 διαπιστώνεται ότι όταν χρησιμοποιούνται πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις μονομερούς (0.8 mM) λαμβάνονται υμένια με υψηλή αντοχή σε εφελκυσμό. Μεταβάλλοντας την συγκέντρωση του μονομερούς από 0.8 έως 5 mM δεν επηρεάζεται ιδιαίτερα η αγωγιμότητα του υμενίου. Αυτό πιθανόν συμβαίνει γιατί χαμηλές συγκεντρώσεις μονομερούς οδηγούν στο σχηματισμό συμπαγών και ομοιογενών υμενίων, του οποίου η αγωγιμότητα εξαρτάται κυρίως από το βαθμό ντοπαρίσματος (το % ποσοστό των ιόντων ντοπαρίσματος που περιέχει το παραγόμενο πολυμερές, όπως αυτό προσδιορίζεται με στοιχειακή ανάλυση) **[41]**.

Πίνακας Π3-1. Αγωγιμότητα και αντοχή σε εφελκυσμό υμενίων πολυθειοφαινίου που παρασκευάστηκαν με ηλεκτροπολυμερισμό για διάφορες συγκεντρώσεις θειοφαινίου (πολυμερισμός σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε διάλυμα τριφθοροβορικού αίθυλ- αιθέρα) **[41]**

Συγκέντρωση θειοφαινίου (mM)	**Αγωγιμότητα υμενίου πολυθειοφαινίου (S/cm)**	**Αντοχή σε εφελκυσμό υμενίου πολυθειοφαινίου (Kg/cm^2)**
0.8	1.3×10^{-1}	282.6
2.0	1.4×10^{-1}	178.9
5.0	0.9×10^{-1}	83.3

3.4.2. Διαλύτης

Τα κύρια χαρακτηριστικά ενός διαλύτη κατάλληλου για ηλεκτροχημικές συνθέσεις είναι **[3,9]** :

- να έχει μικρό συντελεστή ιξώδους,
- να έχει μικρή τάση ατμών και να παρουσιάζει όσο το δυνατό μικρότερη τοξικότητα και
- να μην οξειδώνεται ή ανάγεται στο ηλεκτρόδιο απόθεσης του πολυμερούς.

Οι διαλύτες διακρίνονται σε δύο κατηγορίες, τους πρωτικούς και τους απρωτικούς. Ως πρωτικοί χαρακτηρίζονται οι διαλύτες, οι οποίοι φέρουν στο μόριό τους υδρογόνο ενωμένο με ετεροάτομο. Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται ουδέτεροι διαλύτες (H_2O, CH_3OH και άλλες αλκοόλες), οξέα (CH_3COOH, H_2SO_4, τριχλωρικό οξύ, κλπ.) και μερικές βάσεις (υγρή αμμωνία, CH_3NH_2, αιθυλενοδιαμίνη (EDA) κλπ). Ως απρωτικοί διαλύτες χαρακτηρίζονται οι διαλύτες στο μόριο των οποίων δεν υπάρχει υδρογόνο ενωμένο με ετεροάτομο. Στις αντιδράσεις ηλεκτροπολυμερισμού χρησιμοποιούνται περισσότερο το ακετονιτρίλιο, το διμεθυλοφορμαμίδιο, το διμεθυ-λοσουλφοξείδιο, το ανθρακικό προπυλένιο, το τετραϋδροφουράνιο και το μεθυλενοχλωρίδιο **[9]**. Δεδομένου ότι η αντίδραση ηλεκτροπολυμερισμού λαμβάνει χώρα μέσω των ενδιάμεσων ριζών-κατιόντων, ο πυρηνόφιλος χαρακτήρας του διαλύτη και του ηλεκτρολύτη επιβάλλουν κάποιους περιορισμούς στην επιλογή τους. Δηλαδή, εάν ο διαλύτης είναι πυρηνόφιλος (ή περιέχει διαλυμένο οξυγόνο) μπορεί να αντιδράσει με τις ελεύθερες ενδιάμεσες ρίζες. Για αυτόν τον λόγο επιλέγονται απρωτικοί διαλύτες με φτωχό πυρηνόφιλο χαρακτήρα, όπως ακετονιτρίλιο, βενζονιτρίλιο, νιτροβενζόλιο και ανθρακικό προπυλένιο. Παρόλα αυτά, κάποιοι απρωτικοί διαλύτες με πυρηνόφιλο χαρακτήρα, όπως το διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF) και το διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO), μπορούν να χρησιμοποιηθούν, εάν η πυρηνοφιλικότητα του διαλύματος μειωθεί με προσθήκη κάποιου κατάλληλου πρωτικού οξέος **[1,12,39,43]**.

Ο διαλύτης θα πρέπει να έχει αρκετά υψηλή διηλεκτρική σταθερά, έτσι ώστε να εξασφαλίζει την ιοντική αγωγιμότητα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, δηλαδή να διαλύει και να προκαλεί διάσταση του ηλεκτρολύτη. Επίσης, θα πρέπει στο παράθυρο δυναμικού του διαλύτη να περιέχονται τα δυναμικά που απαιτούνται για την οξείδωση ή αναγωγή του μονομερούς και ταυτόχρονα αυτός να έχει υψηλή ηλεκτροχημική αντίσταση έναντι αποικοδόμησης (δηλαδή να μην ηλεκτρολύεται) στα δυναμικά οξείδωσης του εκάστοτε μονομερούς. Με εξαίρεση την πυρρόλη, η οποία είναι διαλυτή στο νερό, οι διαλύτες που χρησιμοποιούνται στους ηλεκτροπολυμερισμούς είναι οργανικοί. Προτιμούνται τα νιτρίλια (συνήθως ακετονιτρίλιο και βενζονιτρίλιο) γιατί συνδυάζουν την ευρύτερη περιοχή δυναμικού και για την οξείδωση και για την αναγωγή (από +2.7 έως –3.2 V vs SCE, σε ηλεκτρόδιο πλατίνας και ηλεκτρολύτη το $LiClO_4$)

με την υψηλή τιμή της διηλεκτρικής σταθεράς (για το ακετονιτρίλιο ε= 37). Συχνά όμως, χρησιμοποιούνται ως διαλύτες και τα αμίδια (διμεθυλοφορμαμίδιο, DMF, +1.5 έως –2.5 V vs SCE, ε= 37), οι αιθέρες (τετραϋδροφουράνιο, THF, +2.1 έως –3.3 V vs SCE, ε= 7), το ανθρακικό προπυλένιο (PC, 1.7 έως –1.9 V vs SCE, ε= 64) και το χλωρομεθάνιο (+1.8 έως –1.7 V vs SCE, ε= 9). Η παρουσία νερού στο οργανικό μέσο μπορεί να καταστεί καταστρεπτική για τον ηλεκτροπολυμερισμό (όπως στην περίπτωση ηλεκτροπολυμερισμού του θειοφαινίου) ή αντίθετα μπορεί να τον ευνοήσει (όπως στην περίπτωσης της πολυπυρρόλης) **[1,3,12,43,44]**. Στις περιπτώσεις που η παρουσία του νερού στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι καταστρεπτική, ακόμα και ίχνη του έχουν επιβλαβείς συνέπειες στην αντίδραση του ηλεκτροπολυμερισμού, στο μήκος σύζευξης, καθώς και στην αγωγιμότητα του πολυμερούς. Αυτές οι συνέπειες οφείλονται στην εισαγωγή ομάδων καρβονυλίου στο πολυμερές **[1,3]**. Αυτό μπορεί μερικώς να αποδοθεί στην πυρηνοφιλικότητα του νερού, το οποίο αντιδρά με τη ρίζα- κατιόν αμέσως μόλις αυτή σχηματιστεί, πράγμα που εμποδίζει την αντίδραση του ηλεκτροπολυμερισμού. Ένα δεύτερο φαινόμενο, είναι η οξείδωση του νερού στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, η οποία οδηγεί στο σχηματισμό οξειδίων πλατίνας. Η δημιουργία αυτών των οξειδίων καθιστά την επιφάνεια της πλατίνας βασική και συνεπώς παρεμποδίζεται η προσρόφηση του πολυμερούς το οποίο θεωρείται επίσης ότι έχει βασικό χαρακτήρα **[23,44]**.

Ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο καθαρός. Ακόμα και η παρουσία διαλυμένου οξυγόνου μπορεί να προκαλέσει προβλήματα, αφού αντιδρά με τις ενδιάμεσες ρίζες και σχηματίζονται υδροξείδια στο βοηθητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) **[12]**.

Ο χρησιμοποιούμενος διαλύτης στον ηλεκτροπολυμερισμό επηρεάζει ισχυρά τον σχηματισμό του υμενίου, καθώς και τον ρυθμό ανάπτυξής του **[12,22,42,44,45]**. Πρέπει να λαμβάνονται υπόψη επίσης, οι αλληλεπιδράσεις του διαλύτη με το ηλεκτρόδιο, το υπόστρωμα, το μονομερές και το αντίθετο ιόν του ηλεκτρολύτη. Ακόμα και πριν την έναρξη του ηλεκτροπολυμερισμού, αυτές οι αλληλεπιδράσεις καθορίζουν τις συνθήκες της ζώνης της ηλεκτροαντίδρασης, αφού ο βαθμός προσρόφησης του μονομερούς και του αντίθετου ιόντος εξαρτώνται από τον διαλύτη. Με την πρόοδο της αντίδρασης ηλεκτροπολυμερισμού, η φύση του διαλύτη καθορίζει την διαλυτότητα του σχηματιζόμενου πολυμερούς υμενίου, ενώ κατά κάποιο τρόπο μπορεί να επηρεάσει και τις αλληλεπιδράσεις του υμενίου με το ηλεκτρόδιο **[12,45]**.

Διαλύτες που έχουν υψηλή διπολική ροπή (μ) και μικρή μοριακή ακτίνα, όπως το ακετονιτρίλιο, προκαλούν μεγάλες αλληλεπιδράσεις μεταξύ του διαλύτη και του ιόντος ντοπαρίσματος. Διαλύτες με μικρή διπολική ροπή, μπορούν επίσης να προκαλέσουν υψηλές αλληλεπιδράσεις με τα ιόντα ντοπαρίσματος, αν όμως έχουν μικρή μοριακή ακτίνα, όπως π.χ. το νερό. Αντίθετα, διαλύτες με μεγάλη μοριακή ακτίνα αλλά μικρή διπολική ροπή, όπως είναι το ανθρακικό προπυλένιο, έχουν δυσκολίες στην διαλύτωση των ιόντων ντοπαρίσματος **[45]**.

Έχουν μελετηθεί διάφοροι διαλύτες που θεωρούνται όξινοι (διχλωρομεθάνιο, DCM, νιτροβενζόλιο, NB, νιτρομεθάνιο, NM, φαινυλοακετονιτρίλιο, PAN και ακετονιτρίλιο, ACN) ή ουδέτεροι ή βασικοί (ανθρακικό προπυλένιο, PC, μεθανόλη, MeOH, τετραϋδροφουράνιο, THF, διμεθυλοσουλφοξείδιο, DMSO, διμεθυλοφορμαμίδιο, DMF, και εξαμεθυλοφοσφωραμίδιο, HMPA) σύμφωνα με τη θεωρία κατά Lewis. Η επίδραση αυτών των διαλυτών μελετήθηκε χρησιμοποιώντας το τετραφθοροβορικό τετραβουτυλεναμμώνιο, $TBABF_4$, ως ηλεκτρολύτη σε αναλογία 0.1 M και το βενζόλιο ή το διφαινύλιο ως μονομερές σε αναλογία 0.1 M. Βρέθηκε ότι σε άνυδρο ηλεκτρολυτικό διάλυμα (δηλαδή που περιέχει νερό σε συγκέντρωση ≤ 0.001 M) ο σχηματισμός του πολυμερούς υμενίου μέσω ηλεκτροοξείδωσης του αντίστοιχου μονομερούς εξαρτάται έντονα από την οξύτητα του διαλύτη **[44]**. Η πυρηνοφιλικότητα του διαλύτη εκπροσωπείται από τον αριθμό δότη (donor number) και έχει βρεθεί ότι επηρεάζει σημαντικά την πυκνότητα του ρεύματος του ηλεκτροπολυμερισμού και επομένως τον ίδιο τον

ηλεκτροπολυμερισμό **[42]**. Στα όξινα διαλύματα, το μονομερές οξειδώνεται πιο εύκολα **[44]** και όπως φαίνεται και από τον Πίνακα Π3-2, το πολυμερές σχηματίζεται μόνο όταν χρησιμοποιούνται διαλύτης με αριθμό δότη (donor number, DN) ≤ 15[10] ή σταθερά διάστασης, pK_{BH+}, ≤ -10[11], όπως το DMF, NB, NM, PAN, ACN **[44]**.

Πίνακας Π3-2. Αριθμός δότη (donor number, DN) και σταθερά διάστασης, pK_{BH+} διαφόρων διαλυτών και επίδρασή τους στον σχηματισμό του πολυμερικού υμενίου **[44]**

Διαλύτης	DN[10]	pK_{BH+}[11] σε νερό	Σχηματισμός υμενίου
Διχλωρομεθάνιο (DCM)	*	*	ναι
Νιτροβενζόλιο (NB)	4.4	-12.1	ναι
Νιτρομεθάνιο (NM)	2.7	-11.9	ναι
Φαινυλοακετονιτρίλιο (PAN)	*	*	ναι
Ακετονιτρίλιο (ACN)	14.1	-10.0	ναι
Ανθρακικό προπυλένιο (PC)	15.1	*	ναι
Μεθανόλη (MeOH)	25.7	-4.9	όχι
Τετραϋδροφουράνιο (THF)	20.0	-2.1	όχι
Διμεθυλοσουλφοξείδιο (DMSO)	29.8	-1.8	όχι
Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF)	26.6	-0.7	όχι
Εξαμεθυλοφοσφωραμίδιο (HMPA)	38.8	*	όχι

* Οι τιμές του DN και του pK_{BH+} του DCM δεν είναι διαθέσιμες στην βιβλιογραφία. Παρόλα αυτά, επειδή αυτός ο διαλύτης χρησιμοποιείται ευρέως στους κατιοντικούς πολυμερισμούς και προτιμάται από το NM και το NB, θεωρείται ότι το DCM είναι ελαφρά πιο όξινο από το NM και NB. Το ίδιο πρόβλημα παρουσιάστηκε και για το PAN, οπότε και θεωρήθηκε ότι το pK_{BH+} και ο DN έχουν τιμές πολύ κοντά σε αυτές του ACN.

Η τιμή π.χ. DN[10] → 4.4 του νιτροβενζολίου υποδηλώνει ότι ο αριθμός δότη DN είναι 4.4[10].

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και από τον Yamamoto et al. **[46]** στην περίπτωση της οξείδωσης του διμεθόξυ- p-βενζολίου. Τα αποτελέσματα που προαναφέρθηκαν, εξηγούνται θεωρώντας ότι ο ηλεκτροπολυμερισμός εκκινείται από μια φαινυλική ρίζα-κατιόν, του οποίου η δραστικότητα αυξάνεται πολύ σε όξινα διαλύματα. Πράγματι, η ρίζα-κατιόν, η οποία θεωρείται ότι είναι όξινη ή ελαφρά όξινη, δεν αντιδρά με το διαλύτη, αλλά αντιδρά έντονα με τα πολυμερικά είδη που έχουν βασικότητα παρόμοια με αυτή του βενζολίου (pK_{BH+} = -9.2[11]) και μεγαλύτερη από αυτή του ACN, NB, NM, PAN και DCM (Πίνακας Π3-3). Για το ανθρακικό προπυλένιο (PC) που δεν μπορεί να θεωρηθεί ούτε όξινο ούτε βασικό, ο ηλεκτροπολυμερισμός του βενζολίου μπορεί να πραγματοποιηθεί μόνο για συγκεντρώσεις μονομερούς μεγαλύτερες από 0.2 M **[44]**.

Σε ουδέτερα μέσα, χρησιμοποιώντας το βενζόλιο ως μονομερές, ο σχηματισμός του πολυμερούς πραγματοποιείται μόνο όταν το ηλεκτρόδιο πολώνεται σε δυναμικό μεγαλύτερο από + 2.5 V vs SCE, ενώ σε όξινα μέσα μέχρι + 2 V vs SCE. Αυτό το αποτέλεσμα, ίσως μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη σταθερότητα της ρίζας-κατιόντος στα όξινα μέσα, καθώς επίσης και στη μεγαλύτερη δραστικότητά του με το μονομερές, το οποίο είναι το μόνο βασικό είδος στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Σε αυτές τις συνθήκες, ο πολυμερισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί για μικρότερες συγκεντρώσεις ριζών-κατιόντων και συνεπώς σε πολύ χαμηλότερα θετικά δυναμικά. Εκτός από την επίδραση στη δραστικότητα, η οξύτητα του διαλύματος επηρεάζει και την

πρόσφυση του υμενίου πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου. Συγκεκριμένα, ενώ σε ουδέτερα διαλύματα το υμένιο έχει μικρή πρόσφυση πάνω στο ηλεκτρόδιο, σε όξινα μέσα η πρόσφυση του υμενίου αυξάνεται δραματικά (το υμένιο δεν αποκολλάται από το ηλεκτρόδιο με σελοτέιπ). Η διαφορά στην πρόσφυση του υμενίου, λόγω της διαφορετικής οξύτητας του διαλύματος εξηγείται και από τη θεωρία του Fowkes. Σε όξινα μέσα η επιφάνεια του ηλεκτροδίου θεωρείται όξινη, αφού πιθανόν να λαμβάνει χώρα η πρωτονίωση των οξειδίων της πλατίνας. Συνεπώς, η προσρόφηση του διαλύτη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου μειώνεται με την αύξηση της οξύτητας του διαλύματος. Αντίθετα, το πολυμερές που είναι βασικότερο από το διαλύτη έχει τη δυνατότητα να προσφύεται σταθερά στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου **[44]**.

3.4.3. Ηλεκτρολύτης

Ο ηλεκτρολύτης κατά τη διάρκεια του ηλεκτροπολυμερισμού : (α) καθιστά το ηλεκτρολυτικό διάλυμα αγώγιμο και (β) ντοπάρει το παραγόμενο πολυμερές προσφέροντας σε αυτό το ιόν του **[26]**.

Οι ιδιότητες που πρέπει να έχει ένας φέροντας ηλεκτρολύτης είναι **[9]** :

- να διαλύεται εύκολα,
- να υφίσταται πλήρη διάσταση και
- τα ιόντα του να έχουν μεγάλη ευκινησία.

Οι ιδιότητες του ιόντος του ηλεκτρολύτη (το μέγεθός του, η γεωμετρία του καθώς και το φορτίο του) επηρεάζουν τις ιδιότητες του παραγόμενου πολυμερούς **[47]**. Για την επιλογή του φέροντα ηλεκτρολύτη θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη το δυναμικό οξείδωσης του ανιόντος και το δυναμικό απόθεσης του κατιόντος, καθώς και ο ρόλος που παίζει η προσρόφηση των ιόντων στην υπό εξέταση ηλεκτροδιακή δράση **[9]**.

Ως φέροντες ηλεκτρολύτες χρησιμοποιούνται **[9,39]**:

(α) ισχυρά οξέα, όπως $HClO_4$, H_2SO_4, HCl, HNO_3, κλπ.

(β) ισχυρές βάσεις, όπως NaOH, KOH, NH_4OH, R_4NOH, κλπ.

(γ) ουδέτερα άλατα κυρίως αλκαλιμετάλλων με ανιόντα ClO^-_4, SO_4^{2-}, NO_3^-, Cl^-, Br^-, I^-, κλπ.

(δ) όλες οι σειρές ρυθμιστικών διαλυμάτων (Britton-Robinson, κτλ)

(ε) άλατα του τύπου R_4NX, όπου R=CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9 και X=Cl^-, Br^-, I^-, ClO_4^-, BF_4^-.

Η τελευταία κατηγορία αλάτων παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Αυτά τα άλατα χρησιμοποιούνται ως φέροντες ηλεκτρολύτες σε μη υδατικά διαλύματα και ιδιαίτερα σε απρωτικά μέσα όπου παρουσιάζουν σημαντική διαλυτότητα. Έχουν το πλεονέκτημα ότι τα κατιόντα τετραλκυλοαμμωνίου (R_4N^+) ανάγονται σε πολύ αρνητικές τιμές δυναμικού. Ως εκ τούτου, με τη χρησιμοποίησή τους καθίσταται δυνατή η μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς ενώσεων που ανάγονται πολύ δύσκολα **[1,9,39]**.

Ο ηλεκτρολύτης επηρεάζει την αγωγιμότητα του ηλεκτρολυτικού διαλύματος, τις ιδιότητες του πολυμερούς και επομένως το ρυθμό της αντίδρασης πολυμερισμού. Επίσης, η φύση του ηλεκτρολύτη επηρεάζει της αλληλεπιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη **[12]**. Η επιλογή του ηλεκτρολύτη εξαρτάται από τη διαλυτότητα, το βαθμό διάστασης και από την πυρηνοφιλικότητά του **[39]**.

Όπως προαναφέρθηκε, το ανιόν ντοπαρίσματος παίζει σημαντικό ρόλο στην μορφολογία και στις ηλεκτροχημικές ιδιότητες του πολυμερούς **[1,3,12,39]**. Για παράδειγμα, φωτογραφίες από Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) έδειξαν ότι υμένια πολυφαινυλενίου ντοπαρισμένα με ClO_4^- έχουν πολύ λεία και συμπαγή επιφάνεια, ενώ αντίθετα αυτά που είναι ντοπαρισμένα με BF_4^- ή PF_6^- εμφανίζουν συσσωματώματα μεγέθους 5-10 μm και είναι πορώδη. Είναι πιθανόν, το

πορώδες να είναι απαραίτητο, προκειμένου να επιτρέπεται η οξείδωση και η αναγωγή του υμενίου, με κινητική που ελέγχεται κυρίως από το ρυθμό διάχυσης του αντίθετου ιόντος μέσα στο πολυμερές. Το πορώδες του πολυμερούς που είναι ντοπαρισμένο με ClO_4^- είναι πολύ μικρό, και αυτό πιθανόν να είναι η αιτία της υψηλής αντίστασης της μεταφοράς φορτίου του πολυμερούς **[44,48]**.

Το αντίθετο ιόν πρέπει επίσης να είναι σταθερό χημικά και ηλεκτροχημικά, γιατί αλλιώς προϊόντα αποσύνθεσης μπορεί να παρεμποδίσουν την αντίδραση του πολυμερισμού. Εάν το αντίθετο ιόν είναι ηλεκτροενεργό σε χαμηλότερα δυναμικά σε σχέση με αυτό της οξείδωσης του μονομερούς, μπορεί αυτό να «εισαχθεί» στο πολυμερές μέσω ποτενσιοστατικών τεχνικών αλλά όχι μέσω γαλβανοστατικών συνθηκών, αφού θα προτιμάται μόνο η οξείδωση του αντίθετου ιόντος και όχι του μονομερούς **[12]**. Η συγκέντρωση του αντίθετου ιόντος δεν επηρεάζει μόνο την ποσότητα του ανιόντος που θα «εισαχθεί» στο πολυμερές, αλλά και τη δομή και την μορφολογία του. Αυτές οι διαφορές στην μορφολογία επηρεάζουν το ρυθμό της αντίδρασης πολυμερισμού. Πολύ υψηλή συγκέντρωση του αντίθετου ιόντος έχει δραματικές συνέπειες στην πορεία του ηλεκτροπολυμερισμού **[12]**.

3.4.4. Υπόστρωμα ανάπτυξης υμενίου

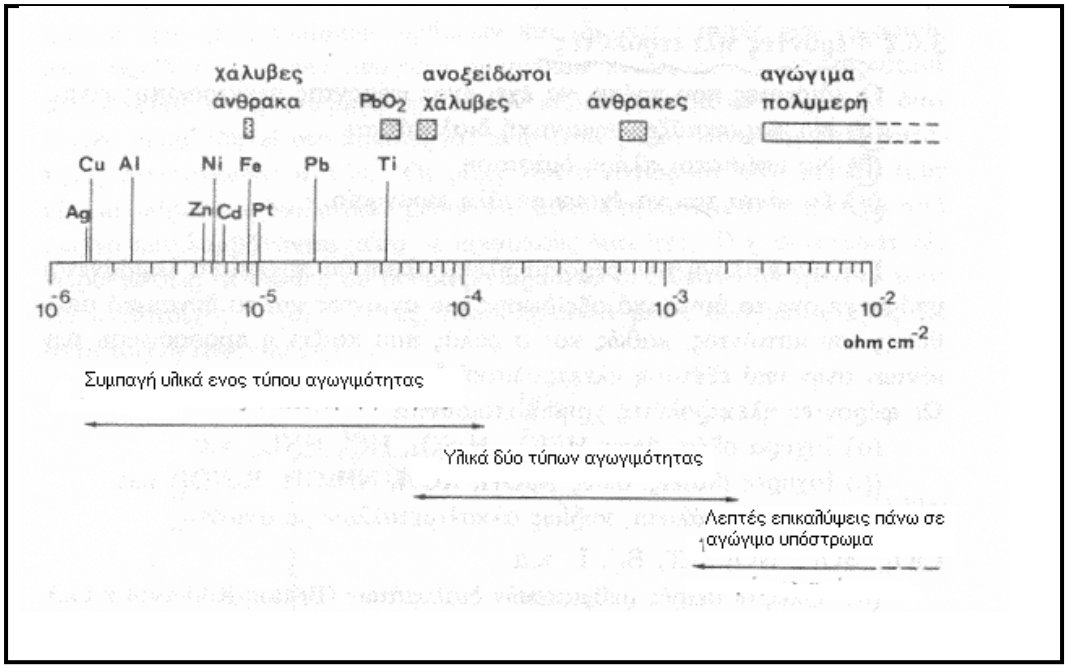
Τα ηλεκτροδιακά υλικά θα πρέπει να πληρούν ορισμένες βασικές ιδιότητες : πρέπει να παρουσιάζουν ικανοποιητική φυσική και μηχανική σταθερότητα, αντοχή στη διάβρωση και να εμφανίζουν ένα ελάχιστο ηλεκτρικής αγωγιμότητας. Ως ηλεκτροδιακά υλικά χρησιμοποιούνται μέταλλα, αγώγιμα οξείδια μετάλλων, διάφορα ημιαγώγιμα υλικά, καθώς και αγώγιμα οργανικά πολυμερή πάνω σε κατάλληλα μεταλλικά υποστρώματα. Στο Σχήμα Σ3-13 δίνονται οι τιμές και οι περιοχές ηλεκτρικής αγωγιμότητας για διαφόρους τύπους ηλεκτροδίων **[9]**.

Εκτός από τις παραπάνω ιδιότητες, για την επιλογή του ηλεκτροδίου λαμβάνονται υπόψη και οι παρακάτω παράγοντες **[9,12,39]**:

- το δυναμικό ηλεκτροδιάλυσης ή διάβρωσης του ηλεκτροδίου,
- η υπέρταση που εμφανίζει πάνω σε αυτό η έκλυση υδρογόνου καθώς και η έκλυση οξυγόνου και
- η εκλεκτικότητα και η καταλυτική δραστικότητα του ηλεκτροδίου.

Ως ηλεκτρόδια καθόδου χρησιμοποιούνται κυρίως μέταλλα με μεγάλη ή ενδιάμεση υπέρταση υδρογόνου, όπως Hg, Pb, Cd, Ag, Cu, Al, Ti, κλπ., καθώς επίσης και διάφορες μορφές άνθρακα. Ως ηλεκτρόδια ανόδου χρησιμοποιούνται ευγενή μέταλλα, τα οποία δεν οξειδώνονται εύκολα, όπως Pt, Pd, Ir, Ru, Au, οξείδια μετάλλων, όπως PbO_2 και οξείδια του νικελίου, διάφοροι ανοξείδωτοι χάλυβες, άλλα μέταλλα με μικρή υπέρταση υδρογόνου, όπως Ni, καθώς επίσης και διάφορες μορφές άνθρακα. Τα ευγενή μέταλλα δεν χρησιμοποιούνται ως κάθοδοι σε υδατικά και μη υδατικά πρωτικά μέσα λόγω της μικρής υπέρτασης του υδρογόνου. Μπορούν όμως να χρησιμοποιηθούν ως κάθοδοι μέσα σε ουδέτερα απρωτικά μέσα **[9,39]**.

Εάν το ηλεκτρόδιο είναι ιδιαίτερα πολικό στο δυναμικό που απαιτείται για τον ηλεκτροπολυμερισμό μπορεί να παρεμποδιστεί η απόθεση του πολυμερούς, για αυτό και χρησιμοποιούνται αδρανή ηλεκτρόδια. Επίσης, οι αλληλεπιδράσεις του διαλύτη, του μονομερούς, του αντίθετου ιόντος με το υπόστρωμα είναι σημαντικές, αφού καθορίζουν την διαλυτότητα και /ή την απόθεση του πολυμερούς **[12]**.



Σχήμα Σ3-13. Διάγραμμα που δείχνει κατά προσέγγιση τις τιμές και τις περιοχές ηλεκτρικής αγωγιμότητας διαφόρων τύπων ηλεκτροδίων (υποστρωμάτων) **[9]**

Επειδή το υμένιο αποτίθεται μέσω οξειδωτικής διαδικασίας είναι απαραίτητο το ηλεκτρόδιο να μην οξειδώνεται ταυτόχρονα με το αρωματικό μονομερές. Για αυτό τον λόγο, χρησιμοποιούνται μόνο αδρανή ηλεκτρόδια, όπως Pt, Au, SnO_2 υποστρώματα, ηλεκτρόδια από υαλώδη άνθρακα και διαφανή ηλεκτρόδια από οξείδιο του ινδικού κασσιτέρου (ITO) **[2,39,49]**. Παρόλα αυτά, οι ηλεκτροαποθέσεις πραγματοποιούνται επίσης και σε άλλες επιφάνειες, όπως από τιτάνιο ή σίδηρο **[3,49]**.

Οι φυσικοχημικές ιδιότητες της επιφάνειας του ηλεκτροδίου απόθεσης του πολυμερούς καθορίζουν τη φύση και τη δύναμη των δεσμών μεταξύ του πολυμερούς και του ηλεκτροδίου, τα οποία επηρεάζουν την αντίδραση του ηλεκτροπολυμερισμού και τελικά τις ιδιότητες του παραγόμενου πολυμερούς **[1,12,39]**. Συγκεκριμένα, η φύση του υλικού του ηλεκτροδίου καθορίζει το πόσο εύκολα το μονομερές μπορεί να οξειδωθεί. Επίσης καθορίζει το βαθμό της προσρόφησης του μονομερούς, των ολιγομερών και τελικά του πολυμερούς κατά τη διάρκεια του ηλεκτροπολυμερισμού. Η απόθεση του πολυμερούς που λαμβάνει χώρα, εξαρτάται από την επιφανειακή ενέργεια του ηλεκτροδίου, η οποία ελέγχει την υδροφοβική/ υδροφιλική φύση του αποτιθέμενου πολυμερούς. Έχει αναφερθεί, ότι κάποια ηλεκτρόδια που περιέχουν οξείδια αντιδρούν αυτά με το πολυμερές σχηματίζοντας ομοιοπολικούς δεσμούς και το παραγόμενο υμένιο έχει ιδιαίτερα μεγάλη πρόσφυση πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου **[12,39]**.

3.4.5. Άλλοι παράγοντες

Όπως αναφέρθηκε και στις προηγούμενες παραγράφους, η πορεία του ηλεκροπολυμερισμού επηρεάζεται από διαφόρους παράγοντες, όπως είναι η φύση και η συγκέντρωση του μονομερούς και του ηλεκτρολύτη, ο διαλύτης, το υπόστρωμα απόθεσης και οι πειραματικές συνθήκες του πολυμερισμού, π.χ. εφαρμοζόμενο δυναμικό, θερμοκρασία, κλπ **[1,3,12]**.

Οι εφαρμοζόμενες ηλεκτρικές συνθήκες του ηλεκτροπολυμερισμού επηρεάζουν ιδιαίτερα τη δομή και τις ιδιότητες του παραγόμενου υμενίου. Υμένια πολυθειοφαινίου έχουν παρασκευαστεί υπό ποτενσιοστατικές ή γαλβανοστατικές συνθήκες, καθώς και με κυκλικές σαρώσεις του δυναμικού. Ομοιογενή και αγώγιμα πολυμερή παρασκευάζονται υπό ποτενσιοστατικές συνθήκες σε δυναμικά κατά περίπου 0.5 V μεγαλύτερα σε σχέση με το δυναμικό οξείδωσης του μονομερούς. Ο ρόλος αυτού του υψηλότερου δυναμικού δεν έχει πλήρως αποσαφηνιστεί. Παρόλα αυτά, έχει αναφερθεί ότι υμένια υψηλής αγωγιμότητας παράγονται στο δυναμικό που αντιστοιχεί στην έναρξη του ηλεκτροπολυμερισμού. Αυτό το αποτέλεσμα υποδηλώνει ότι το αρχικό δυναμικό που είναι ίσο ή λίγο μεγαλύτερο από το αντίστοιχο οξείδωσης του μονομερούς, επιτρέπει την στιγμιαία δημιουργία ενός μεγάλου αριθμού θέσεων πυρήνωσης, συνεισφέροντας έτσι στην βελτίωση της ομοιογένειας και επομένως στην αύξηση της αγωγιμότητας του πολυμερούς. Οι εφαρμοζόμενες ηλεκτρικές συνθήκες του ηλεκτροπολυμερισμού, πέραν από τις ηλεκτρικές, οπτικές και ηλεκτροχημικές ιδιότητες του παραγόμενου υμενίου επηρεάζουν επίσης τον προσανατολισμό των πολυμερικών αλυσίδων και τις μηχανικές ιδιότητες των πολυμερών υμενίων **[1]**. Από την άλλη πλευρά, εάν το εφαρμοζόμενο δυναμικό είναι χαμηλότερο σε σχέση με το δυναμικό οξείδωσης του μονομερούς, ο ρυθμός πολυμερισμού είναι τόσο μικρός με αποτέλεσμα να μην σχηματίζεται διακριτό πολυμερές υμένιο **[12]**.

Η θερμοκρασία του ηλεκτροπολυμερισμού αναφέρεται ότι επηρεάζει την έκταση της συζυγίας και επομένως τις οπτικές και τις ηλεκτρικές ιδιότητες του πολυμερούς **[1]**. Υμένια πολυθειοφαινίου παραγόμενα στους 40 ^{o}C έχουν μικρότερο μέσο συζευγμένο μήκος σε σχέση με αυτά που παρασκευάστηκαν στους 5 ^{o}C **[1]**. Σε υψηλές θερμοκρασίες ηλεκτροπολυμερισμού το διαλυμένο οξυγόνο που τυχόν υπάρχει στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα αντιδρά με μεγαλύτερες ταχύτητες με τις ενδιάμεσα σχηματιζόμενες ρίζες-κατιόντα σε σχέση με χαμηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να μειώνεται ο ρυθμός ανάπτυξης του πολυμερούς **[12]**.

Η παρουσία των ολιγομερών στο διάλυμα έχει δύο κύριες συνέπειες. Πρώτον, η περιορισμένη διαλυτότητα των ολιγομερών συντελεί στη ταυτόχρονη απόθεση των αδιάλυτων ολιγομερών, ενώ η μικρή δραστικότητά τους δεν επιτρέπει την χημική σύζευξή τους με το αποτιθέμενο πολυμερές, πράγμα το οποίο μειώνει την πρόσφυση του υμενίου πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας, καθώς και την αγωγιμότητά του. Δεύτερον, η σχετική δραστικότητα των α- θέσεων προς τις β-θέσεις για το θειοφαίνιο είναι περίπου 95/5, αλλά μειώνεται όσο αυξάνεται το μήκος των ολιγομερών, οδηγώντας σε μια στατιστική αύξηση του αριθμού των α-β΄συζεύξεων και κατ΄ επέκταση σε μείωση του μέσου μήκους συζυγίας του πολυμερούς **[1]**.

3.5. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 3

1. J. Roncali, **Conjucated poly(thiophene): Synthesis, Functionalization and Applications**, Chem. Rev., 92 (1992), 711-738.
2. P. C. Lacaze, S. Aeiyach, J. C. Lacroix, *Poly(p-phenylenes) : preparation techniques and properties*, in **"Handbook of Conductive Molecules and Polymers"**, Vol. 2, ed. H.S. Nalwa, J.Willey & Sons, New York, 1997, pp. 205-270.
3. G. Zotti, *Electrochemical synthesis of polyheterocycles and their applications*, in **"Handbook of Conductive Molecules and Polymers",** Vol. 2, ed. H.S. Nalwa, J.Willey & Sons, New York, 1997, pp. 137-170.
4. A. Sezai Sarac, *Electropolymerization*, in "**Encyclopedia of Polymer Science and Technology**", Vol.6, J. Wiley & Sons, New York, 2006, pp. 1-26.

5. Ν. Κουλουμπή, **"Ηλεκτροχημεία"**, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα, 2002, σελ. xvi, xvii, 334-360.
6. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, **Instrumental methods in electrochemistry**, Southampton electrochemistry group, ed. T. J. Kemp, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1985, pp. 42-75,178-189,283-311.
7. K. Doblhofer, K. Rajeshwar, *Electrochemistry of conducting polymers*, in **"Handbook of Conductive Polymers"**, (2nd ed.), ed. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 531-588.
8. A. J. Bard, L. R. Faulkner, **"Electrochemical Methods- Fundamentals and Applications"**, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York, 2001, pp. 136-146, 213-242.
9. Γ. Ι. Κοκκινίδης, **«Αρχές και Μέθοδοι Μελέτης Ηλεκτροδιακών Δράσεων»**, Εκδόσεις Γιαχούδη-Γιαπουλή, Θεσσαλονίκη 1992, σελ. 90-100, 206-208.
10. K. Meerholz, J. Heinze, **Solid state electrochemical experiments on defined oligomers of the poly-p-phenylene-series as models of conducting polymers**, Synth. Met., 41-43 (1991), 2871-2876.
11. Z. Mandic, L. Duie, F. Kovacicek, **The influence of counter-ions on nucleation and growth of electrochemically synthesized polyaniline film**, Electrochim. Acta, 42 (1997), 1389-1402.
12. G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, P. R. Teasdale, **Conductive electroactive polymers, Intelligent materials systems**, Taylor & Francis, Boca Raton, 2003, pp. 51-68.
13. J. Rodriguez, H. J. Grande, T. F. Otero, *Polypyrroles: From basic research to technological applications*, in **"Handbook of Conductive Molecules and Polymers"**, Vol. 2, ed. H.S. Nalwa, J. Willey & Sons, New York, USA, 1997, pp. 415-468.
14. G. Schopf, G. Kosmehl, *Polythiophenes - Electrically Conductive Polymers*, in **"Advances in Polymer Science"**, Springer, Berlin,1997, pp. 102-104.
15. E. M. Genies, G. Bidan, A. F. Diaz, **Spectroelectrochemical study of polypyrrole films**, 149 (1983), 101-113.
16. R. E. Martin, T. J. Peckham, A. B. Holmes, *Conjugated oligomers and polymers, synthesis of*, in **"Encyclopedia of Materials : Science and Technology"**, Elsevier Science Ltd., New York, 2001, pp. 1509-1527.
17. M. Mastragostino, *Electrochromic devices*, in **"Applications of Electroactive Polymers"**, ed. E. B. Scrosati, Chapman and Hall, London, 1993, pp.223-249.
18. J. F. Ambrose, R. F. Nelson, **Anodic oxidation pathways of carbazoles**, J. Electrochem. Soc., 115 (1968), 1159-1164.
19. D. C. Trivedi, *Polyanilines*, in **"Handbook of organic conductive molecules and polymers"**, Vol. 2, ed. H. S. Nalwa, J. Wiley & Sons, New York, 1997, pp. 505-572.
20. R. Schrebler, P. Gerz, P. Cury, C. Veas, M. Merino, H. Gómez, R. Górdova, M.A. del Valle, **Nucleation and growth mechanism of poly(thiophene). Part1. Effect of electrolyte and monomer conventrtaion in dichloromethane**, J. Electroanal. Chem, 430 (1998), 77-90.
21. M. Vignali, R.A.H. Edwards, M. Serantoni, V.J. Cunnane, **Electropolymerized polythiophene layer extracted from the interface between two immiscible electrolyte solutions : Current- time analysis**, J. Electroanal. Chem., 591 (2006), 59-68.
22. M.A. del Valle, P. Cury, R. Schrebler, **Solvent effect on the nucleation and growth mechanisms of poly(thiophene)**, Electrochim. Acta, 48 (2002), 397-405.
23. R. Rajagopalan, J.O. Iroh, **A one step electrochemical synthesis of polyaniline-**

polypyrrole composite coatings on carbon fibers, Electrochim. Acta, 47 (2002), 1847-1855.

24. B. Scharifker, G. Hills, **Theoretical and experimental studies of multiple nucleation**, Electrochim. Acta, 28 (1983), 879-889.
25. R. Córdova, M.A. del Valle, A. Arratia, H. Gómez, R. Screbler, **Effect of anions on the nucleation and growth mechanism of polyaniline**, J. Electroanal. Chem., 377 (1994), 75-83.
26. A.R. Hillman, E.F. Mallen, **Nucleation and growth of polythiophene films on gold electrode**, J. Electroanal. Chem., 220 (1987), 351-367.
27. J. M. Freitas, M. Leonor Duarte, T. Darbre, L. M. Abrantes, **Electrochemical synthesis of a novel conducting polymer: The poly[(3-pyrrolyl)-octanoic acid]**, Synth. Met., 155 (2005), 549-555.
28. P.C. Lacaze, S. Hara, P. Soubiran, S. Aeiyach, **Structure and growth mechanisms of polyphenylenes films formed on platinum by anodic polymerization of benzene and biphenyl in varioys electrolytic media**, Synth. Met., 75 (1995), 111-118.
29. P. Soubiran, S. Aeiyach, P.C. Lacaze, **Formation of polyparaphenylene (PPP) films by electrooxidation of biphenyl in CH_2Cl_2. A study of the nucleation process at a platinum electrode**, J. Electroanal. Chem., 303 (1991), 125-137.
30. H. Randriamahazaka, V. Noël, C. Chevrot, **Nucleation and growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potensiostatic conditions**, J. Electroanal. Chem., 472 (1999), 103-111.
31. B.R. Scharifker, E. Garcia-Pastoríza, W. Marino, **The growth of polypyrrole films on electrodes**, J. Electroanal. Chem., 300 (1991), 85-98.
32. K. Bade, V. Tsakova, J.W. Schultze, **Nucleation, growth and branching of polyaniline from microelectrode experiments**, Electrochim. Acta, 37 (1992), 2255-2261.
33. R.E. Noftle, D. Pletcher, **The mechanism of electrodeposition of composite polymers including polypyrrole**, J. Electroanal. Chem., 227 (1987), 229-235.
34. Electroactive nanostructure materials, Electronically conducting polymers, Thin films, Lecture 3-4, από το διαδύκτιο.
35. S. Asavapiriyanont, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena, D. Pletcher, **The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions**, J. Electroanal. Chem., 177 (1984), 229-244.
36. A.J. Downard, D. Pletcher, **The influence of water on the electrodeposition of polypyrrole in acetonitrile**, J. Electroanal. Chem., 206 (1986), 139-145.
37. B.J. Hwang, R. Santhanam, Y.L. Lin, **Nucleation and growth mechanisms of electropolymerization of polypyrrole on gold / highly oriented pyrolytic graphite electrode**, J. Electrochem. Soc., 147 (2000), 2252-2257.
38. B.J. Hwang, R. Santhanam, C.R. Wu, Y.W. Tsai, **Nucleation and growth mechanism of electropolymerization of aniline on highly oriented pyrolitic graphite at a low potential**, Electroanalysis, 13 (2001), 37-44.
39. K. Gurunathan, A. Vadivel Murugan, R. Marimuthu, U. P. Mulik, D. P. Amalnerkar, **Electrochemically synthesized conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices**, Mater. Chem. Phys., 61 (1999), 173-191.
40. M. Satoh, M. Tabata, K. Kaneto, K. Yoshino, **A highly conducting poly(p-phenylene) film**, J. Electroanal. Chem., 195 (1985), 203-206.
41. C. Li, G. Shi, G. Xue, S. Jin, B. Yu, S. Yang, **High-Quality Polythiophene Films**

Prepared by Electropolymerization of Thiophene in BF_3,-Ethyl Ether Solution, J. Polym. Sci., Part B : Polym. Phys., 33 (1995) 2199-2203.

42. K. Imanishi, M. Satoh, Y. Yasuda, R. Tsushima, **Solvent effect on electrochemical polymerization of aromatic compounds**, J. Electroanal. Chem., 242 (1988), 203-208.
43. El. A. Bazzaoui, A. Aeiyach, P.C. Lacaze, **Low potential electropolymerization of thiophene in aqueous perchloric acid**, J. Electroanal. Chem., 364 (1994), 63-69.
44. S. Aeiyach, P.C. Lacaze, **Electropolymerization of benzene and biphenyl in organic media: influence of different parameters (solvent, water, acidity, salt) on the formation of polyparaphenylene film (PPP)**, J. Polym. Sci. Part A, 27 (1989), 515-526.
45. T. F. Otero, I. Cantero, H. Grande, **Solvent effects on the charge storage ability in polypyrrole**, Electrochim. Acta, 44 (1999), 2053-2059.
46. K. Yamamoto, H. Nishlde, E. Tsuchida, **Electrochemical preparation of poly(2,5-dimethoxy-l,4-phenylene)**, Polym. Bul., 17 (1983), 163-168.
47. H. Naarmann, *Perconjugated organic polymers-early synthesis attempts and applications*, in **"Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers"**, Vol. 2, ed. H.S. Nalwa, J. Willey & Sons, New York, 1997, pp. 97-136.
48. Z. Gao, C. Kvarnström, A. Ivaska, **Electrochemical impedance spectroscopic study of electropolymerized poly(paraphenylene) film on platinum electrode surface**, Electrochim. Acta, 39 (1994), 1419-1425.
49. X. Wang, G. Shi, Y. Liang, **Low potential electropolymerization of thiophenes at a copper oxide electrode**, Electrochem. Comm., 1 (1999), 536-539.
50. Δέσποινα Τριάντου, **"Ηλεκτρικά Αγώγιμα Συμπολυμερή Βάσεως Πολυφαινυλενίων",** Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα 2008

4. ΣΥΜΠΟΛΥΜΕΡΗ ΒΑΣΕΩΣ ΠΟΛΥΦΑΙΝΥΛΕΝΙΩΝ ΚΑΙ ΑΝΤΙΣΤΟΙΧΑ ΟΜΟΠΟΛΥΜΕΡΗ

4.1. Ομοπολυμερή πολυφαινυλένια

4.1.1. Ομοπολυμερή πολυφαινυλένια από ηλεκτροπολυμερισμό

Η ηλεκτροχημική οξείδωση του βενζολίου ερευνήθηκε τη δεκαετία του ’60, όπου και παρατηρήθηκε αρχικά η απόθεση προϊόντων μαύρου χρώματος στο ηλεκτρόδιο εργασίας. Πολύ αργότερα όμως, τη δεκαετία του ’80, αναπτύχθηκε η μέθοδος της ηλεκτροαπόθεσης υμενίων πολυφαινυλενίου σε μεταλλικά υποστρώματα **[1]**.

Η ηλεκτροσύνθεση των πολυφαινυλενίων μέσω ανοδικής σύζευξης του βενζολίου ή των παραγώγων του αποτελεί μια από τις πιο χρήσιμες τεχνικές παραγωγής αγώγιμων υμενίων ελεγχόμενου πάχους. Στην περίπτωση του ανοδικού ηλεκτροπολυμερισμού, μέσω διαδικασίας ενός βήματος παράγεται πολυμερές σε μορφή υμενίου ελεγχόμενου πάχους με αγώγιμες ιδιότητες **[28-30]**.

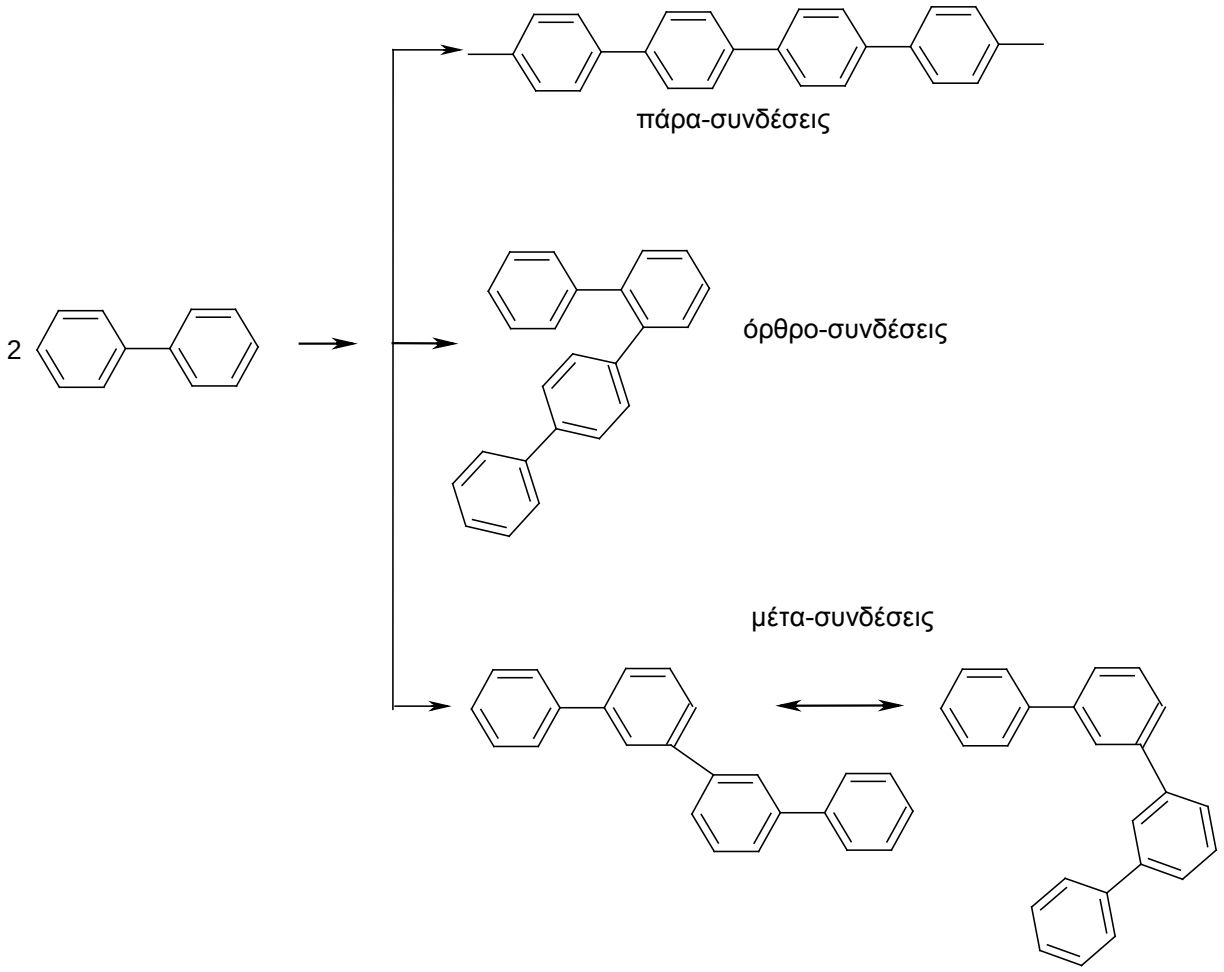
Αντίθετα με άλλα μονομερή, όπως είναι το διφαινύλιο, η πυρρόλη, το θειοφαίνιο, κλπ. ο ηλεκτροπολυμερισμός του βενζολίου παρουσιάζει πολλές δυσκολίες **[1,30]**. Για αυτό το λόγο υπάρχουν λίγες αναφορές στη βιβλιογραφία για την ανοδική σύνθεση του πολυπαραφαινυλενίου, σε σύγκριση με τις αντίστοιχες αναφορές για το διφαινύλιο που έχει χαμηλότερο δυναμικό οξείδωσης, +1.8 V vs SCE **[1,28,31]**.

Είναι ευρέως αποδεκτό ότι ο ανοδικός ηλεκτροπολυμερισμός του βενζολίου λαμβάνει χώρα μέσω αντιδράσεων σύζευξης των ριζών-κατιόντων. Η κύρια ιδιαιτερότητα του βενζολίου είναι το υψηλό δυναμικό οξείδωσής του (+ 2.1 V vs SCE) και κατά συνέπεια η πολύ μεγάλη δραστικότητα των ριζών-κατιόντων, τα οποία αντιδρούν ταχύτατα πλησίον του ηλεκτροδίου εργασίας, οδηγώντας σε πολυπαραφαινυλένιο. Υμένια πολυπαραφαινυλενίου (PPP) μπορούν να παραχθούν σε όξινα απρωτικά οργανικά μέσα με αριθμούς δότη (DN) μικρότερα του 15. Παρόλα αυτά, το PPP που παράγεται μέσω της οξείδωσης του βενζολίου ή του διφαινυλίου έχει χαμηλό βαθμό πολυμερισμού (DP≈ 10), οι αλυσίδες του δεν είναι γραμμικές και η ανάπτυξη του πολυμερούς αναστέλλεται παρουσία νερού ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις. Μια πολύ σημαντική βελτίωση στις ιδιότητες του PPP επετεύχθη με την χρήση υγρού SO_2, το οποίο είναι πολύ γνωστό ότι ευνοεί τις κατιοντικές αντιδράσεις στην οργανική και στην μακρομοριακή χημεία.

Είναι επίσης δυνατός ο ηλεκτροπολυμερισμός του βενζολίου παρουσία ισχυρών οξέων, προκειμένου να μπορούν να δημιουργηθούν π-συμπλόκου μεταξύ των H+ και του βενζολικού δακτυλίου. Έτσι, έχει χρησιμοποιηθεί μεθανοσουλφωνικό οξύ ($MeSO_3H$), θειϊκό οξύ (20 % w/w), ατμίζων θειϊκό οξύ, φθοροσουλφωνικό οξύ (FSO_3H) και τριφλικό οξύ (triflic acid), (CF_3SO_3H) **[1]**.

Τα παραπάνω εξηγούν γιατί οι πρώτες προσπάθειες για την παραγωγή πολυπαραφαινυλενίων μέσω οξείδωσης του βενζολίου πραγματοποιήθηκαν σε πολύ ισχυρά όξινα μέσα και πολύ αργότερα σε άλλα μέσα, όπως είναι οι οργανικοί απρωτικοί διαλύτες, οι ανόργανοι διαλύτες και τα τήγματα μετάλλων **[1]**.

Στον ηλεκτροπολυμερισμό χρησιμοποιώντας ως μονομερές το βενζόλιο παράγεται αποκλειστικά πολυπαραφαινυλένιο, ενώ χρησιμοποιώντας το διφαινύλιο παράγεται μίγμα ισομερών πολυφαινυλενίων με όρθο-, μέτα- και πάρα-συνδέσεις, Σχήμα Σ4-1 **[2,7]**.



Σχήμα Σ4-1. Όρθο- μέτα- και πάρα-συνδέσεις στα ισομερή πολυφαινυλένια που παρασκευάζονται με οξειδωτικό κατιοντικό πολυμερισμό του διφαινυλίου **[17-19]**

Έχει αναφερθεί ο σχηματισμός αγώγιμων, ηλεκτροενεργών και ηλεκτροχρωμικών υμενίων πολυφαινυλενίου χρησιμοποιώντας φθοριωμένα ιόντα ντοπαρίσματος, όπως είναι τα BF_4^-, PF_6^- και SbF_6^-. Αντίθετα με την χρησιμοποίηση υπερχλωρικών αλάτων, σχηματίζονται μη αγώγιμα υμένια, χωρίς ηλεκτροχρωμικές ιδιότητες. Παρατηρούνται επίσης διαφορές στη μορφολογία μεταξύ των υμενίων που έχουν ντοπαριστεί με ClO_4^- και BF_4^-. Ανάλυση με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) έδειξε ότι το υμένιο που παρασκευάστηκε με ηλεκτρολύτη το υπερχλωρικό τετραβουτυλεναμμώνιο ($TBAClO_4$) είχε λεία επιφάνεια και ήταν πολύ ομοιογενές. Αντίθετα, τα υμένια που παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη το τετραφθοροβορικό τετραβουτυλεναμμώνιο ($TBABF_4$) ή το εξαφθοροφοσφωρικό τετραβουτυλεναμμώνιο ($TBAPF_6$), δηλαδή αυτά που το ιόν ντοπαρίσματος είναι το BF_4^- και το PF_6^-, αντίστοιχα, αποτελούντο από συσσωματώματα μεγέθους 5-10 μm και εμφάνιζαν μεγάλο πορώδες. Είναι πιθανόν, το μεγάλο πορώδες να είναι απαραίτητο, προκειμένου να διευκολύνεται

η οξείδωση και η αναγωγή του πολυμερούς, με κινητική που ελέγχεται κυρίως από την ταχύτητα διάχυσης του ανιόντων μέσα στο υμένιο. Στην περίπτωση του ClO_4^- το υμένιο έχει μικρό πορώδες και αυτός είναι ο λόγος της μη αγωγιμότητας του παραγόμενου υμενίου **[31]**.

Για την ηλεκτροχημική παραγωγή πολυφαινυλενίων, χρησιμοποιώντας βενζόλιο ως μονομερές ή διφαινύλιο είναι απαραίτητη η χρήση άνυδρου ηλεκτρολυτικού διαλύματος, ενώ πολύ σημαντικό ρόλο παίζει η οξύτητα του διαλύματος. Όσο πιο όξινο είναι το διάλυμα, τόσο μειώνεται το δυναμικό οξείδωσης του μονομερούς και τόσο αυξάνεται η πρόσφυση του υμενίου στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου **[1,31]**.

Όπως σε όλα τα αγώγιμα πολυμερή, το ανιόν του ηλεκτρολύτη επηρεάζει πολύ τις ηλεκτρικές ιδιότητες του υμενίου. Καθώς αναφέρθηκε προηγουμένως, τα υμένια που είναι ντοπαρισμένα με υπερχλωρικά ανιόντα είναι μονωτές και εμποδίζεται η διαδικασία οξειδοαναγωγής, η οποία είναι χαρακτηριστική για ηλεκτροενεργά υμένια. Αντίθετα, υμένια που είναι ντοπαρισμένα με φθοριωμένα ανιόντα είναι ηλεκτροενεργά και έχουν μεγάλο πορώδες. Τα υμένια που παράγονται με όλα τα προηγούμενα ιόντα ντοπαρίσματος είναι διασταυρωμένα και όλως περιέργως το είδος του χρησιμοποιούμενου διαλύτη και ηλεκτρολύτη δεν επηρεάζει ιδιαίτερα το μέσο μήκος της αλυσίδας του πολυμερούς, το οποίο έχει τη σταθερή τιμή των 10 επαναλαμβανόμενων δομικών μονάδων **[31]**.

4.1.2. Ιδιότητες πολυφαινυλενίων

Το πολυπαραφαινυλένιο (PPP) παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα έναντι των ατμοσφαιρικών επιδράσεων ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες **[24,28-30,32-35]**. Οι αποκλειστικά πάρα-συνδέσεις των αρωματικών δακτυλίων του πολυπαραφαινυλενίου το καθιστούν άτηκτο και αδιάλυτο **[1,2,36]**.

Το PPP, όπως όλα τα συζυγή πολυμερή, είναι μονωτής στην μη ντοπαρισμένη (ουδέτερη) κατάσταση, ενώ όταν υποστεί ντοπάρισμα με δέκτες (p-ντοπάρισμα) ή δότες ηλεκτρονίων (n-ντοπάρισμα) μετατρέπεται σε ημιαγωγό **[1,28]**. Ειδικότερα, το PPP έχει αγωγιμότητα της τάξεως των 10^{-12} S/cm στην μη ντοπαρισμένη κατάσταση και μέχρι 4 x10^2 S/cm **[36α]** (ντοπαρισμένο με AsF_5) στην ντοπαρισμένη **[1,2,30,37]**.

Τα ντοπαρισμένα πολυφαινυλένια εκτός από την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα **[1,2]** έχουν οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες (π.χ. εφαρμογές τους σε διόδους εκπομπής φωτός **[24,31,38,39]**) και υψηλές μηχανικές ιδιότητες **[30,36,40]**. Βρίσκουν εφαρμογές σε πολλούς τομείς, όπως φωτοβολταϊκά κελιά **[30,38,41]**, ηλιακές κυψέλες **[38]**, πολυμερικά λέϊζερ **[31]**, κλπ.

Τα πολυφαινυλένια, όπως αναλύθηκε και παραπάνω μπορούν να παρασκευαστούν χρησιμοποιώντας ως μονομερές το βενζόλιο ή άλλα αρωματικά μονομερή, όπως είναι το διφαινύλιο, μέσω ηλεκτροπολυμερισμού **[1,17-19]**. Οι ιδιότητες των ηλεκτροχημικά παραγόμενων πολυφαινυλενίων εξαρτώνται ιδιαίτερα από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα και τις συνθήκες του ηλεκτροπολυμερισμού **[28-30]**. Ο ηλεκτροπολυμερισμός του διφαινυλίου μπορεί να οδηγήσει σε ένα υλικό που αποτελείται από γραμμικά τμήματα μικρού μήκους ή σε ένα υλικό με διασταυρώσεις πλέγματος υψηλής πυκνότητας (highly cross-linked network). Αυτό μπορεί να επιτευχθεί μεταβάλλοντας τόσο τη συγκέντρωση των πρώτων υλών όσο και το εφαρμοζόμενο δυναμικό. Παρόλα αυτά, η αγωγιμότητα του πολυμερούς που έχει παρασκευαστεί ηλεκτροχημικά έχει σχετικά χαμηλότερες τιμές σε σχέση με τις αντίστοιχες άλλων αγώγιμων πολυμερών που παρασκευάστηκαν με την ίδια μέθοδο **[28]**.

Τα ολιγοφαινυλένια έχουν χρησιμοποιηθεί ως λιπαντικά σε περιπτώσεις υψηλών θερμοκρασιών, ως υδραυλικά υγρά, ως μέσα μεταφοράς θερμότητας, ως ψυκτικά μέσα για

πυρηνικούς αντιδραστήρες, κλπ. Η θερμική σταθερότητα αυτών των πολυμερών είναι ιδιαίτερα ευαίσθητη στις δομικές ατέλειες **[1]**. Π.χ. το σημείο τήξεως των ολιγοφαινυλενίων αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των βενζολικών δακτυλίων, αλλά μειώνεται με τις όρθο- και μέτα - συνδέσεις, Πίνακας Π4-1 **[1,42]**.

Πίνακας Π4-1. Σημείο τήξεως ολιγοφαινυλενίων **[1,42]**

Σημείο τήξεως (^oC) ολιγοφαινυλενίων με όρθο-, μέτα- ή πάρα-συνδέσεις			
Αριθμός βενζολικών δακτυλίων	**Όρθο**	**Μέτα**	**Πάρα**
3	57	85	213
4	118	85-86	320
5	-	112	395
6	216	147	475
7	-	-	545
8	312-320	-	

Οι ιδιότητες των πολυπαραφαινυλενίων εξαρτώνται έντονα από το μοριακό βάρος, το μήκος των συζευγμένων αλυσίδων, καθώς και από το πλήθος των ατελειών κατά μήκος του κορμού του πολυμερούς. Έχουν γίνει πολλές προσπάθειες προκειμένου να προσδιοριστεί το μοριακό βάρος και να αποσαφηνιστεί το πλήθος και ο τύπος των δομικών ατελειών που δημιουργήθηκαν κατά την ανάπτυξη του πολυμερούς. Δυστυχώς, ο πλήρης χαρακτηρισμός του πολυμερούς είναι αδύνατος, λόγω του ότι το PPP είναι αδιάλυτο σε όλους τους οργανικούς διαλύτες. Οι μηχανικές ιδιότητες του PPP έχουν εξεταστεί μόνο για το υλικό σε μορφή δισκίων. Συγκρίνοντας τις μηχανικές ιδιότητές τους με τις αντίστοιχες των πολυαμιδίων και του γραφιτικού άνθρακα, έχει διαπιστωθεί ότι βρίσκονται κάπου ανάμεσα. Η πρόσφατη ανάπτυξη των υποκατεστημένων πολυπαραφαινυλενίων αύξησε το ενδιαφέρον για αυτά τα υλικά, προκειμένου να χρησιμοποιηθούν σε τεχνολογικές εφαρμογές. Η αιτία του προσανατολισμού προς αυτή τη κατεύθυνση είναι οι πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες αυτών των πολυμερών **[1]** .

Διαλυτά πολυφαινυλένια που επίσης τήκονται μπορούν να παρασκευαστούν χρησιμοποιώντας άλλα μονομερή, με εξαίρεση το βενζόλιο, όπως είναι το διφαινύλιο, με το οποίο παράγονται ισομερή πολυφαινυλένια με όρθο-, μέτα- και πάρα-συνδέσεις. Τα τελευταία έχουν μεγαλύτερες δυνατότητες επεξεργασίας σε σχέση με το PPP **[2,7,43]**. Επίσης, ο τομέας της έρευνας έχει προσανατολιστεί και προς τα υποκατεστημένα πολυφαινυλένια καθώς και στα συμπολυμερή τους (βλ. Κεφ. 4.2). Συγκεκριμένα, τα υποκατεστημένα πολυπαραφαινυλένια έχουν καλή θερμική σταθερότητα, π.χ. το πολυ(βενζόϋλο-1,4-φαινυλένιο) υπό θέρμανση σε ατμόσφαιρα αέρα εμφανίζει απώλεια μάζας μόνο 5 % στους 550 ^oC **[1]**.

4.2. Ομοπολυμερή πολυθειοφαίνια

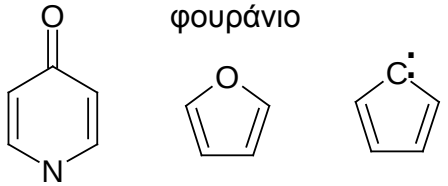
4.2.1. Γενικά περί συζυγών δομών

Ένα χημικά συζυγές σύστημα (conjugated system) είναι ένα σύστημα ατόμων ομοιοπολικά συνδεδεμένων με εναλλαγή απλών και πολλαπλών (πχ. διπλών) δεσμών (π.χ. -C=C-C=C-C=) σε ένα μόριο μιας οργανικής ενώσεως. Αυτό το σύστημα έχει ως αποτέλεσμα ένα γενικό

απεντοπισμό (delocalization) των ηλεκτρονίων κατά μήκος όλων των γειτονικών παράλληλα κειμένων p- τροχιακών των ατόμων, το οποίο αυξάνει την σταθερότητα και συνεπώς χαμηλώνει την συνολική ενέργεια του μορίου **[43α]**.

Ο ηλεκτρονιακός απεντοπισμός δημιουργεί μια περιοχή, όπου τα ηλεκτρόνια δεν ανήκουν σε ένα απλό δεσμό ή άτομο, αλλά περισσότερο σε μια ομάδα. Ένα παράδειγμα θα μπορούσε να είναι η φαινόλη (C_6H_5OH, δηλαδή βενζόλιο με ομάδα υδροξυλίου), διαγραμματικά έχει μια εναλλαγή απλών και διπλών δεσμών, η οποία έχει ένα σύστημα 6 ηλεκτρονίων επάνω και κάτω από το επίπεδο του δακτυλίου, καθώς επίσης γύρω από την υδροξυλομάδα **[43α]**.

Η συζυγία είναι δυνατή με άλλους τρόπους, διαφορετικούς από την παρουσία εναλλαγής απλών και διπλών δεσμών. Όσο κάθε παραπλήσιο άτομο σε μια αλυσίδα διαθέτει ένα p-τροχιακό, το σύστημα μπορεί να θεωρηθεί ως συζυγές. Ως παράδειγμα αναφέρεται το φουράνιο (Σχήμα Σ4-2), που είναι ένας δακτύλιος πέντε μελών με δύο εναλλαγές διπλών δεσμών και ένα οξυγόνο στην θέση 1. Το οξυγόνο έχει δύο ασύζευκτα ζεύγη (lone pairs) ηλεκτρονίων, ένα από τα οποία κατέχει ένα p-τροχιακό σε αυτή την θέση, συνεπώς διατηρείται η συζυγία αυτού του πενταμελούς δακτυλίου. Η παρουσία ενός αζώτου στον δακτύλιο ή ομάδων α στον δακτύλιο όπως μιας ομάδας καρβονυλίου (C=O), μιας ιμινομάδος (imine group, C=N), μιας βινυλικής ομάδος (C=C) ή ενός ανιόντος θα είναι επαρκής ως μια πηγή pi- τροχιακών για να διατηρείται η συζυγία **[43α]**.



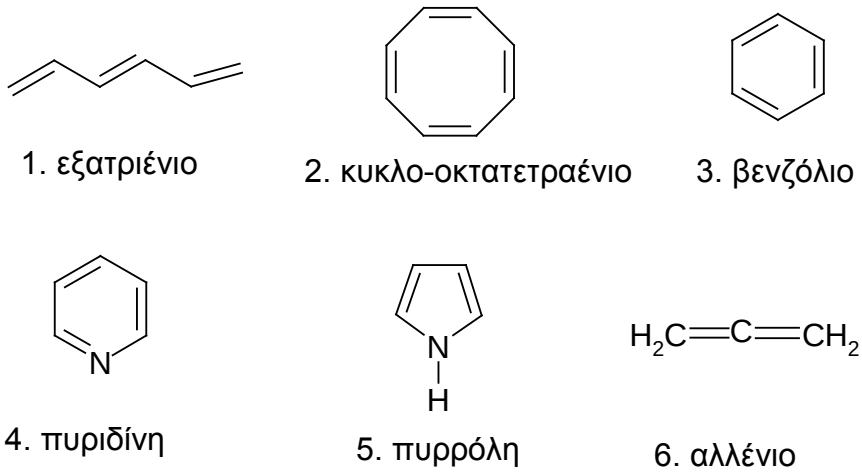
Σχήμα Σ4-2. Συζυγείς δομές.

Η συζυγία μπορεί να διατηρείται με την παρουσία διαφορετικών ειδών, ομάδων δοτών p- τροχιακών. Εξ αυτού του λόγου το φουράνιο θεωρείται ένα συζυγές σύστημα **[43α]**

Τα συζυγή συστήματα έχουν ασυνήθιστες ιδιότητες που αποτελούν αιτία για έντονα χρώματα. Όταν ένα ηλεκτρόνιο στο σύστημα απορροφά ένα φωτόνιο του σωστού μήκους κύματος, μπορεί να προωθηθεί σε ένα υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο. Οι περισσότερες από αυτές τις ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις είναι ενός p- τροχιακού ηλεκτρονίου προς ένα p- αντιδεσμικό τροχιακό (π προς π*), αλλά μη δεσμικά ηλεκτρόνια μπορούν επίσης να προωθηθούν (n προς π*). Συζυγή συστήματα με λιγότερους από 8 συζυγείς δεσμούς απορροφούν μόνο στην υπεριώδη περιοχή και είναι άχρωμα στο ανθρώπινο μάτι. Με την εκάστοτε προσθήκη διπλού δεσμού, το σύστημα απορροφά φωτόνια μεγαλύτερου μήκους κύματος (και μικρότερης ενέργειας) και η ένωση κυμαίνεται από το κίτρινο προς το κόκκινο χρώμα. Ενώσεις που είναι μπλε ή πράσινες δεν βασίζονται μόνο σε συζυγείς διπλούς δεσμούς. Τα συζυγή συστήματα αποτελούν την βάση των χρωμοφόρων (chromophores), οι οποίες είναι τμήματα ενός μορίου που απορροφούν φως, οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν τον χρωματισμό μιας ενώσεως. Τέτοιες χρωμοφόρες ομάδες είναι συχνά παρούσες σε ποικίλες οργανικές ενώσεις και μερικές φορές είναι παρούσες σε πολυμερή, τα οποία χρωματίζονται ή φθοριζουν στο σκοτάδι. Συνήθως προκαλούνται από συζυγή συστήματα δακτυλίων με δεσμούς όπως C=O και N=N επιπρόσθετα σε συζυγείς δεσμούς C-C. Η συζυγία σε κυκλικές δομές έχει ως αποτέλεσμα την αρωματικότητα, η οποία έχει μια ασυνήθιστη σταθερότητα **[43α]**.

Ένα κυκλικό σύστημα συζευγμένων δεσμών (cyclic conjugated system) που περιέχουν (4n+2) π ηλεκτρόνια έχει μια επιπλέον σταθερότητα πάνω από αυτή ενός συγκρίσιμου αριθμού

απομονωμένων διπλών δεσμών. Αυτή η επιπλέον σταθεροποίηση, γνωστή ως αρωματικότητα, οδηγεί σε ένα χαρακτηριστικό τύπο δραστικότητας ο οποίος διαχωρίζει τις αντιδράσεις του βενζολίου από αυτές, για παράδειγμα, του γραμμικού εξατριενίου (hexatriene, Σχήμα Σ4-3, 1) ή του κυκλο-οκτατετραενίου (cyclooctatetraene, Σχήμα Σ4-3, 2) (4n π ηλεκτρόνια, n=2). Η αρωματική εξάδα μπορεί να προέρχεται, όχι μόνο από την αλληλεπικάλυψη τριών διπλών δεσμών όπως στο βενζόλιο (Σχήμα Σ4-3, 3) ή στην πυρριδίνη (Σχήμα Σ4-3, 4), αλλά επίσης από την συμμετοχή ενός ασύζευκτου ζεύγους ηλεκτρονίων (lone pair of electrons) ενός ετεροατόμου. Επομένως, η πυρρόλη (Σχήμα Σ4-3, 5), που στην πραγματικότητα περιέχει 6 π ηλεκτρόνια, εμφανίζει κάποιο αρωματικό χαρακτήρα. Στο αλλένιο (allene, Σχήμα Σ4-3, 6), οι διπλοί δεσμοί βρίσκονται υπό γωνία 90° μεταξύ τους και δεν λαμβάνει χώρα σύζευξη **[70]**.



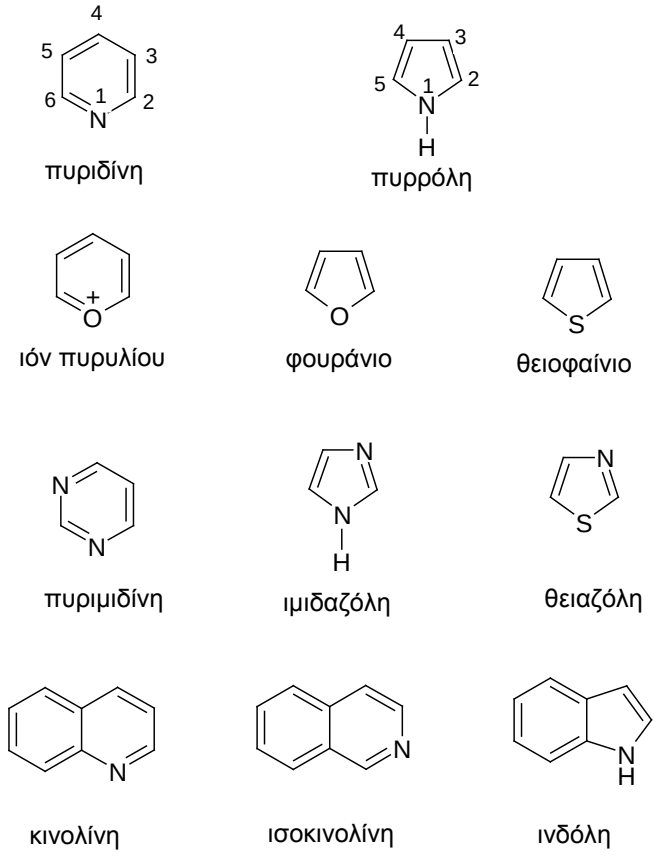
Σχήμα Σ4-3. Χημικές δομές οργανικών ενώσεων **[70]**

Ο απεντοπισμός των ηλεκτρονίων χαμηλώνει την ενέργεια των τροχιακών, μεταδίδοντας αυτή την σταθερότητα. Ο συντονισμός (resonance) στο βενζόλιο προκαλεί αύξηση της ιδιότητας της αρωματικότητας. Το κέρδος σε σταθερότητα του υβριδίου συντονισμού (resonance hybrid) πάνω από τις περισσότερο σταθερές (μη υπαρκτές) κανονικές δομές (canonical structures) ονομάζεται ενέργεια συντονισμού (resonance energy). Μια κανονική δομή που είναι χαμηλότερη σε ενέργεια κάνει μια σχετικά μεγαλύτερη συνεισφορά στο υβρίδιο συντονισμού ή στην πραγματική εικόνα του μορίου. Στην πραγματικότητα, η ενέργεια συντονισμού και συνεπώς η σταθερότητα αυξάνει με τον αριθμό των δυνατών κανονικών δομών, ειδικά όταν αυτές (οι μη υπαρκτές) δομές είναι ίσης ενέργειας. Η ενέργεια συντονισμού ενός συζυγούς συστήματος μπορεί να «μετρηθεί» με την ενέργεια υδρογονώσεως (heat of hydrogenation) του μορίου. Θεωρώντας ως παράδειγμα το βενζόλιο, η ενέργεια που απαιτείται για την υδρογόνωση ενός π- δεσμού είναι περίπου 28.6 kcal/mol (120 kJ/mol). Συνεπώς, σύμφωνα με την εικόνα ζώνης σθένους (VB) του βενζολίου (που έχει τρεις π- δεσμούς), η πλήρης υδρογόνωση του βενζολίου θα απαιτούσε 85.8 kcal/mol (360 kJ/mol). Εντούτοις, η πειραματική θερμότητα υδρογονώσεως του βενζολίου είναι 49.8 kcal/mol (210 kJ/mol). Η διαφορά των 36 kcal/mol (150 kJ/mol) μπορεί να θεωρηθεί ως ένα μέτρο της ενέργειας συντονισμού. Σημειώνεται ότι οι δομές συντονισμού δεν έχουν φυσική

ύπαρξη. Η ενέργεια συντονισμού μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να υπολογιστούν οι ηλεκτροαρνητικότητες (electronegativities) στην κλίμακα του Pauling **[43β]**.

Οι ετεροκυκλικές ενώσεις αποτελούν κυκλικές δομές, οι οποίες περιέχουν ένα άτομο διαφορετικό από άνθρακα, ως μέρος ενός συστήματος δακτυλίου. Οι ετεροαρωματικές ενώσεις είναι μια ομάδα από αυτά, τα οποία κατέχουν ένα κυκλικό συζυγές σύστημα, το οποίο μπορεί να ικανοποιήσει τον κανόνα των (4n +2)π ηλεκτρονίων και συνεπώς έχουν κάποια αρωματική σταθεροποίηση **[70]**.

Η εισαγωγή ενός ετεροατόμου, όπως είναι το άζωτο, μέσα σε ένα βενζολικό αρωματικό δακτύλιο, μπορεί να θεωρηθεί ότι λαμβάνει χώρα με δύο τρόπους. Στην πυριδίνη (C_5H_5N, Σχήμα Σ4-4) ένα άτομο αζώτου αντικαθιστά ένα C-H. Έτσι, η αρωματική εξάδα (aromatic sextet) αποτελείται από πέντε ηλεκτρόνια από τα πέντε άτομα άνθρακα και ένα από το sp^2 υβριδοποιημένο άτομο αζώτου. Το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου παραμένει εντοπισμένο στο άτομο του αζώτου, βρίσκεται στο ίδιο επίπεδο με τον δακτύλιο και δεν συμμετέχει στην εξάδα. Από την άλλη μεριά, στον πενταμελή δακτύλιο της πυρρόλης (C_4H_5N, Σχήμα Σ4-4), ένα άτομο αζώτου αντικαθιστά δύο άτομα άνθρακα και η αρωματική εξάδα γίνεται από τέσσερα ηλεκτρόνια από τα απομένοντα τέσσερα άτομα άνθρακα και δύο ηλεκτρόνια από το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων του αζώτου **[70]**.



Σχήμα Σ4-4. Μερικές ετεροαρωματικές ενώσεις:
Πυριδίνη (pyridine), πυρρόλη (pyrrole), ιόν πυρυλίου (pyrylium), φουράνιο (furan), θειοφαίνιο (thiophene), πυριμιδίνη (pyrimidine), ιμιδαζόλη (imidazole), θειαζόλη (thiazole), κινολίνη (quinoline), ισοκινολίνη (isoquinoline), ινδόλη (indole) **[70]**

Το ετεροάτομο μπορεί να είναι οξυγόνο ή θείο, όπως στα άλατα πυρυλίου (pyrylium salts), στο φουράνιο ή στο θειοφαίνιο. Η έκταση, στην οποία αυτές οι ενώσεις κατέχουν μια ενισχυμένη σταθερότητα, διαφέρει, οφειλόμενη στην αρωματική ενέργεια συντονισμού τους (aromatic resonance energy) **[70]**.

Όταν ο ετεροαρωματικός δακτύλιος παράγεται με αντικατάσταση ενός –CH=CH- από ένα –CH=N-, όπως στη πυρριδίνη, το περισσότερο ηλεκτροαρνητικό άζωτο έχει ένα συνολικά ηλεκτρονιακά ελκτικό αποτέλεσμα (electron-attracting effect), όπως σε μια ιμίνη (imine). Διαταράσσει το νέφος των π-ηλεκτρονίων του αρωματικού συστήματος δακτυλίου, καθιστώντας το άτομο άνθρακα π-ελλειμματικό (π-deficient). Κατά συνέπεια, αν και το άτομο αζώτου αυτό καθευατό αντιδρά εύκολα με ηλεκτρονιόφυλα (electophiles), το απομένον στο σύστημα δακτυλίου είναι ανθεκτικό σε ηλεκτρονιόφυλη προσβολή. Από την άλλη μεριά, το άζωτο της πυρρόλης συνεισφέρει στην αρωματική εξάδα με το ασύζευκτο ζεύγος ηλεκτρονίων του. Το άζωτο δεν είναι πλέον βασικό (basic), αλλά το σύστημα των π-ηλεκτρονίων είναι ηλεκτρονιακά πλούσιο (electron rich) και υπάρχει παραλληλία ως προς την δραστικότητα των εναμινών (enamines). Αυτός ο διαχωρισμός των ετεροαρωματικών ενώσεων σε ενώσεις π- ελλειμματικές ή π- περίσσειας (π-deficient και π-excessive, αντίστοιχα), παρέχει μια χρήσιμη βάση για την κατανόηση της χημείας τους **[70]**.

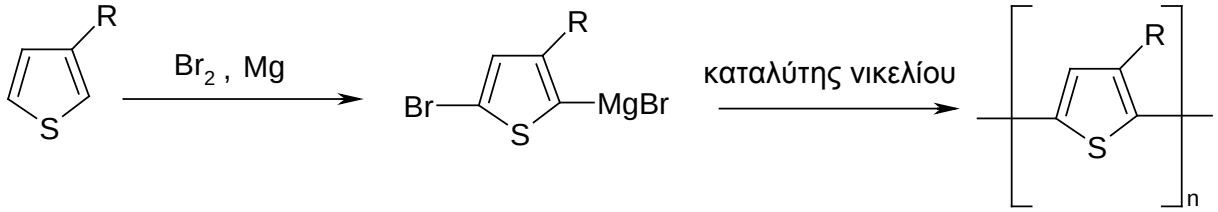
4.2.2. Πολυθειοφαίνια

Τα πολυθειοφαίνια παρασκευάζονται με χημικό πολυμερισμό ή ηλεκτροπολυμερισμό και είναι χημικά σταθερά στις ατμοσφαιρικές επιδράσεις (αέρας, υγρασία κλπ) στην ντοπαρισμένη και στην ουδέτερη κατάσταση **[44-48]**. Τα πολυθειοφαίνια και τα υποκατεστημένα πολυθειοφαίνια χρησιμοποιούνται σε φωτοβολταϊκά κελιά, ηλεκτροχρωμικές οθόνες, κελιά αποθήκευσης ενέργειας (πχ. σε ηλεκτρόδια λιθίου με ηλεκτρολύτη υπερχλωρικό λίθιο σε ανθρακικό προπυλένιο), ως ηλεκτρόδια για μπαταρίες χαμηλού βάρους, ως αναστολείς διάβρωσης, στη μικρολιθογραφία, κλπ **[38,44,48-53].**

Ολιγομερή πολυθειοφαινίου έχουν παρασκευαστεί με διάφορες χημικές μεθόδους και κάποιες από αυτές έχουν προταθεί ως γενικές μέθοδοι παραγωγής πολυμερών. Μίγματα διαφόρων ολιγομερών θειοφαινίου έχουν παρασκευαστεί μέσω αντίδρασης του 2-ιωδοθειοφαινίου με ορείχαλκο. Τριθειοφαίνιο έχει παρασκευαστεί μέσω κυκλοποίησης των 1,4-δικετονών που περιέχουν έναν ή περισσότερους δακτυλίους θειοφαινίου. Τετραθειοφαίνιο και πενταθειοφαίνιο έχουν παρασκευαστεί μέσω σύζευξης α-λιθιομένων θειοφαινίων (lithiated thiophene) παρουσία χλωριούχου χαλκού ή βορανίων, $(BH)_x$. Έχει επίσης αναφερθεί η σύνθεση πολυθειοφαινίου μέσω οξειδωτικής σύζευξης παραγώγων του δι-λιθιομένου θειοφαινίου. Βέβαια για τη χημική παραγωγή του πολυθειοφαινίου ευρέως αναφέρεται η σύζευξη Grignard των 2,5-διαλογονοθειοφαινίων παρουσία συμπλόκων μετάλλων μετάπτωσης, Σχήμα Σ4-5 **[44,49,54,55]**. Πολυθειοφαίνιο παραγόμενο με την σύζευξη Grignard του 2,5-δι-ιωδοθειοφαινίου παρουσία νικελίου, παρουσίασε αγωγιμότητα 14 S/cm. Έχει αναφερθεί επίσης και η παραγωγή του πολυθειοφαινίου με πολυμερισμό πλάσματος και με οξειδωτικό πολυμερισμό του θειοφαινίου και του διθειοφαινίου στην αέριο φάση με AsF_5 **[44]**

Η χημική σύνθεση των πολυθειοφαινίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με δύο διαφορετικούς τρόπους : με οξειδωτικό πολυμερισμό, χρησιμοποιώντας χλωριούχο σίδηρο, μέθοδος η οποία είναι η πιο απλή **[49,56]**, και με πολυσυμπύκνωση οργανομεταλλικών παραγώγων, χρησιμοποιώντας ως καταλύτη το νικέλιο ή το παλλάδιο **[49,57,58]**. Η σύζευξη Grignard είναι η

πλέον χρησιμοποιούμενη μέθοδος με μεγάλη ποικιλία οργανομεταλλικών συμπλόκων που περιέχουν άλλα μέταλλα, όπως είναι το νικέλιο ή ο ψευδάργυρος **[49]**.

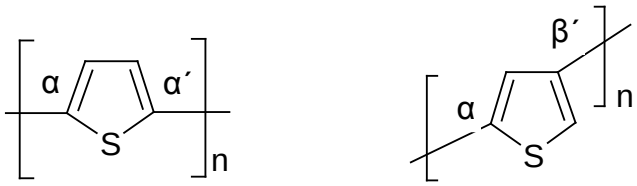


Σχήμα Σ4-5. Σύζευξη Grignard του 2,5- διαλογονομένου θειοφαινίου καταλυόμενη από νικέλιο **[49]**

Τα πολυθειοφαίνια που παράγονται από χημικό πολυμερισμό πρέπει στη συνέχεια να υποστούν ντοπάρισμα. Τα ντοπαρισμένα πολυμερή από χημικό πολυμερισμό έχουν χαμηλότερες τιμές αγωγιμότητας από τα αντίστοιχα πολυμερή που παρασκευάστηκαν μέσω ηλεκτροπολυμερισμού **[55]**.

Η ηλεκτροχημική σύνθεση των πολυθειοφαινίων αναφέρθηκε για πρώτη φορά το 1981, με υμένια αγωγιμότητας 10^{-3} έως 10^{-1} S/cm **[44,59]**. Το μήκος σύζευξης για το ντοπαρισμένο πολυθειοφαίνιο χημικού πολυμερισμού είναι περίπου 11 δακτύλιοι, ενώ το αντίστοιχο μήκος για πολυθειοφαίνια παρασκευασμένα με ηλεκτροπολυμερισμό κυμαίνεται από 15 έως 20 δακτυλίους **[46]**. Τα περισσότερα αγώγιμα πολυθειοφαίνια παράγονται σε άνυδρους απρωτικούς διαλύτες με υψηλή διηλεκτρική σταθερά και χαμηλή τάση απομάκρυνσης ηλεκτρονίων, όπως είναι το ακετονιτρίλιο, το βενζονιτρίλιο, το νιτροβενζόλιο και το ανθρακικό προπυλένιο. Η χρήση του ακετονιτριλίου γενικά, οδηγεί σε εύθρυπτες αποθέσεις, λεπτές σαν σκόνη ή σε εύθρυπτα υμένια πολυθειοφαινίου με αγωγιμότητες μεταξύ 0.02 και 10 S/cm. Η χρήση του βενζονιτριλίου, του νιτροβενζολίου ή του ανθρακικού προπυλενίου οδηγεί στην παραγωγή συμπαγών υμενίων που μπορούν να αφαιρεθούν από το ηλεκτρόδιο διατηρώντας τη μορφή τους (ελεύθερα στεκόμενα υμένια / free-standing films), με αγωγιμότητες μεγαλύτερες από 100 S/cm **[59]**.

Στο Σχήμα Σ4-6 παρουσιάζεται το πολυ (2,5 –θειοφαίνιο) με συνδέσεις στην α,α΄ διεύθυνση και το πολυ (2,4-θειοφαίνιο) με συνδέσεις στην α,β΄ διεύθυνση **[59-61]**.



(α) (β)

Σχήμα Σ4-6. (α) πολυ (2,5- θειοφαίνιο) και (β) πολυ (2,4-θειοφαίνιο) **[61,62]**

Η μορφολογία των υμενίων πολυθειοφαινίου εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η φύση των μονομερών και γενικότερα των πρώτων υλών.

Υμένια μικρού πάχους (10^2 έως 2 x10^3 Å) έχουν ιδιαίτερα ομοιογενή επιφάνεια, ενώ αυξάνοντας το πάχος του υμενίου η επιφάνειά του γίνεται λιγότερο ομοιογενής. Συγκεκριμένα, σε

υμένια μεγάλου πάχους παρατηρείται κοκκώδης δομή, η οποία περιέχει ατέλειες σε βαθμό που εξαρτάται από το πολυμερές και το μέσο ντοπαρίσματος **[46]**.

Γενικά, τα πολυθειοφαίνια ηλεκτροαποτίθενται παρουσία ενός ανιόντος μικρού μεγέθους, προερχόμενου από ισχυρό οξύ (π.χ. ανιόντα υπερχλωρικά, τετραφθοροβορικά και εξαφθοροφωσφορικά) ενωμένα με κατιόντα λιθίου ή τετρα-αλκυλοαμμωνιακά κατιόντα. Η φύση του ανιόντος επηρεάζει πολύ την μορφολογία και τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των πολυθειοφαινίων που παράγονται ηλεκτροχημικά. Αρωματικά ανιόντα δεν οδηγούν στο σχηματισμό πολυμερούς ή οδηγούν στο σχηματισμό μικρής ποσότητας πολυμερούς με χαμηλό βαθμό ντοπαρίσματος και χαμηλή αγωγιμότητα, αντίθετα με ό,τι συμβαίνει στην περίπτωση της πολυπυρρόλης **[59,63]**.

Η αγωγιμότητα των παραγόμενων υμενίων, καθώς και οι μηχανικές τους ιδιότητες εξαρτώνται από το σύστημα του ηλεκτροπολυμερισμού (διαλύτης, ηλεκτρολύτης, εφαρμοζόμενο δυναμικό, κλπ). Στον Πίνακα Π4-2 παρουσιάζονται οι τιμές αγωγιμότητας (μετρημένες με τη μέθοδο των τεσσάρων σημείων) υμενίων πολυθειοφαινίου που παρασκευάστηκαν με σαρώσεις του δυναμικού από 0 έως +3 V σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα που περιέχει 0.1 M θειοφαίνιο και 0.2 M ηλεκτρολύτη. Από τις τιμές αυτού του πίνακα φαίνεται η επίδραση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος στις τιμές της αγωγιμότητας **[45]**.

Πίνακας Π4-2. Ηλεκτρική αγωγιμότητα υμενίων πολυθειοφαινίου, παρασκευασμένων σε διάφορα ηλεκτρολυτικά διαλύματα **[45]**

Διαλύτης	Ηλεκτρολύτης	Αγωγιμότητα υμενίου(S/cm)
Ακετονιτρίλιο	Υπερχλωρικό λίθιο ($LiClO_4$)	3.5×10^{-1}
Ακετονιτρίλιο	Τετραφθοροβορικό τετραβουτυλεναμμώνιο (Et_4NBF_4)	2.0×10^{-2}
Ακετονιτρίλιο	Εξαφθοροφοσφωρικό τετραβουτυλεναμμώνιο (Bt_4NPF_6)	2.5×10^{-3}
Βενζονιτρίλιο	Υπερχλωρικό λιθιο ($LiClO_4$)	5.5×10^{-5}
Βενζονιτρίλιο	Τετραφθοροβορικό τετραβουτυλεναμμώνιο (Et_4NBF_4)	4.5×10^{-2}
Βενζονιτρίλιο	Εξαφθοροφοσφωρικό τετραβουτυλεναμμώνιο (Bt_4NPF_6)	1.8×10^{-2}

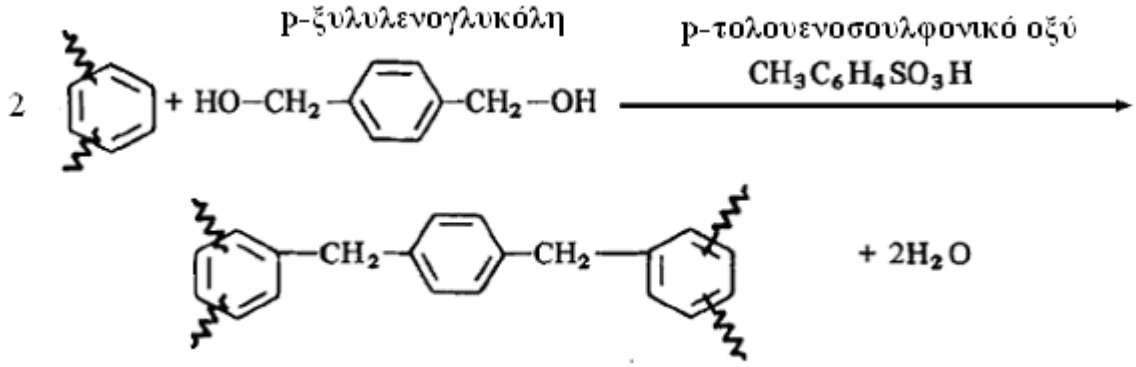
4.3. Συμπολυμερή πολυφαινυλενίων από μονομερή αρωματικών ενώσεων

4.3.1. Χρησιμοποίηση τυπικών (βασικών) αρωματικών ενώσεων

Μερικές ιδιότητες των αγώγιμων πολυμερών, όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η ευκολία επεξεργασίας και η σταθερότητα ποικίλουν και εξαρτώνται από τον τύπο του αρωματικού δακτυλίου, το είδος των υποκαταστατών του και από την ύπαρξη συζευγμένων δακτυλίων. Ο συμπολυμερισμός αποτελεί ένα χρήσιμο τρόπο, προκειμένου να συμπεριληφθούν δομικές μονάδες ενός μονομερούς με επιθυμητές ιδιότητες μέσα στον κορμό ενός αγώγιμου πολυμερούς **[33,72]**.

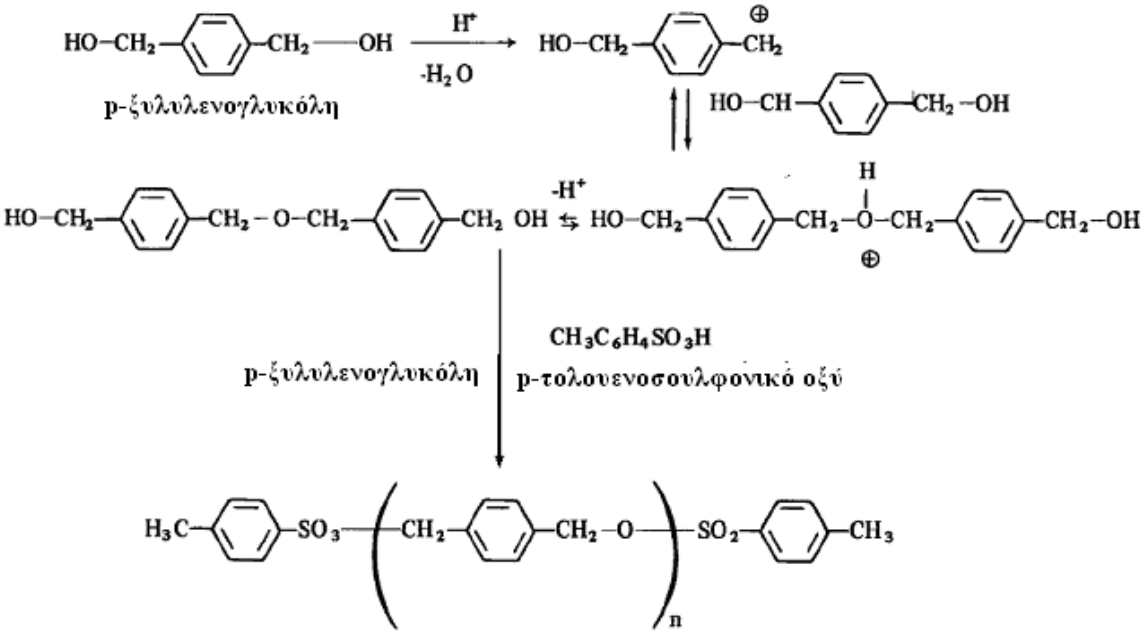
Ο συμπολυμερισμός παραγώγων αρυλίου μέσω οξειδωτικού κατιοντικού πολυμερισμού μελετήθηκε σε μια σειρά από άρθρα και διπλώματα ευρεσιτεχνίας στις αρχές της δεκαετίας του ’70 από τον Bilow και τους συνεργάτες του **[73-79]**. Αυτές οι μελέτες απέβλεπαν στη σύνθεση διαλυτών, εύτηκτων πολυφαινυλενίων με μοριακά βάρη έως 3.000 που αυτά θα μπορούσαν, αφού υποστούν σκλήρυνση, να αποτελέσουν μήτρα σε σύνθετα υλικά. Τα μονομερή επιλέγονταν με βάση την ικανότητά τους να οδηγήσουν σε πολυμερή με πολλές διακλαδώσεις, όπως το ο- και το m-τερφαινυλένιο, το διφαινύλιο, το 1,3,5-τριφαινυλοβενζόλιο, τα μίγματά τους, καθώς και τα μίγματά τους με το βενζόλιο. Στον πολυμερισμό των παραπάνω μονομερών χρησιμοποιείτο συνήθως ο διχλωριούχος χαλκός ως οξειδωτικό μέσο και το τριχλωριούχο αργίλιο ως καταλύτης, με διάφορες μοριακές αναλογίες. Σε κάθε πολυμερισμό προσδιορίζετο το ποσοστό τόσο του αδιάλυτου, όσο και του διαλυτού στο χλωροβενζόλιο παραγόμενου πολυφαινυλενίου **[73-79]**.

Αυτά τα διακλαδωμένα πολυφαινυλένια που παρασκευάστηκαν από τον Bilow et al, παρουσίαζαν εξαιρετική θερμική σταθερότητα μεταξύ 400 και 500 ^{o}C σε αδρανή ατμόσφαιρα, διαλύεντο στους συνήθεις οργανικούς διαλύτες, τήκοντο και με κατάλληλο μέσο σκλήρυνσης μετατρέποντο σε θερμοσκληρυνόμενα υλικά, κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν ως μήτρα σε σύνθετα υλικά, δρώντας ως θυσιαζόμενα υλικά (ablative materials) **[2,73-79]**. Στο Σχήμα Σ4-7 φαίνεται η σκλήρυνση ενός τέτοιου πολυφαινυλενίου με μέσο σκλήρυνσης την p-ξυλυλενογλυκόλη και όξινο καταλύτη το p-τολουενοσουλφονικό οξύ ($CH_3C_6H_4SO_3H$) **[73-79]**.

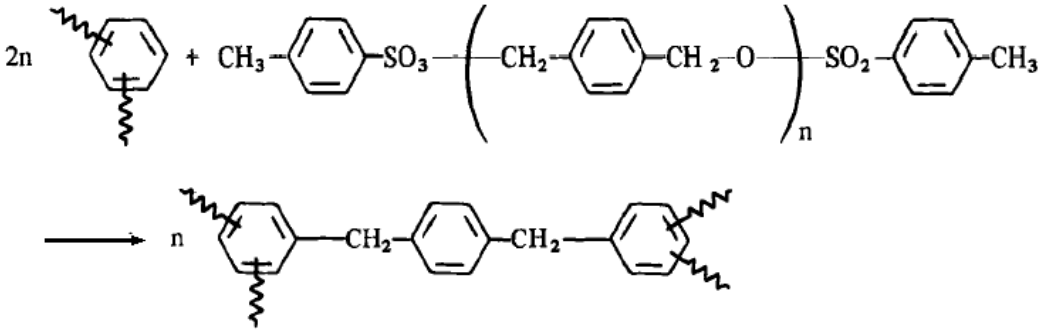


Σχήμα Σ4-7. Σκλήρυνση διαλυτού πολυφαινυλενίου με p-ξυλυλενογλυκόλη προκειμένου να παραχθεί θερμοσκληρυνόμενη ρητίνη **[73]**

Η αρχική προσέγγιση για την σκλήρυνση των πολυφαινυλενίων ήταν μέσω τήξης του μίγματος του πολυφαινυλενίου με την p-ξυλυλενογλυκόλη και το p-τολουενοσουλφονικό οξύ. Επειδή όμως τα παραγόμενα προϊόντα είχαν χαμηλές μηχανικές ιδιότητες, αναπτύχθηκε μια διαφορετική μεθοδολογία, σύμφωνα με την οποία η p-ξυλυλενογλυκόλη και το p-τολουενοσουλφονικό οξύ αρχικά μετατρέποντο σε ένα ενδιάμεσο πολυμερές. Αυτό το πολυμερές ήταν διαλυτό στα διαλύματα και στα τήγματα του πολυφαινυλενίου. Η προτεινόμενη δομή για αυτό το ενδιάμεσο πολυμερές (μέσο σκλήρυνσης), καθώς και για τον μηχανισμό σχηματισμού του φαίνεται στο Σχήμα Σ4-8. Στη συνέχεια διάλυμα του μέσου σκλήρυνσης σε χλωροφόρμιο αναμιγνύετο με διαλύματα πολυφαινυλενίου σε χλωροφόρμιο. Τα ομογενή διαλύματα, στη συνέχεια θερμαίνοντο στους 70 έως 80 ^{o}C για περίπου 20 h. Υπό αυτές τις συνθήκες, το μέσο σκλήρυνσης αντιδρούσε με το πολυφαινυλένιο και σχηματίζετο το θερμοσκληρυμένο πολυμερές, Σχήμα Σ4-9 **[73]**.



Σχήμα Σ4-8. Μηχανισμός σχηματισμού του ενδιάμεσου πολυμερούς από την p-ξυλυλενογλυκόλη και το p-τολουενοσουλφωνικό οξύ **[73]**



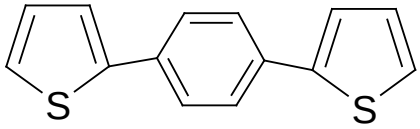
Σχήμα Σ4-9. Σκλήρυνση διαλυτού πολυφαινυλενίου με το ενδιάμεσο πολυμερές της p-ξυλυλενογλυκόλης και του p-τολουενοσουλφωνικού οξέος **[73]**

Όπως προαναφέρθηκε, τα διακλαδωμένα συμπολυμερή πολυφαινυλένια που παράχθηκαν με την παραπάνω μεθοδολογία μελετήθηκαν μόνο ως θυσιαζόμενα πολυμερή (ουσιαστικά ως μήτρα σε σύνθετα υλικά), για εφαρμογές σε διαβρωτικά υπέρθερμα περιβάλλοντα, ενώ οι πιθανές εφαρμογές τους ως αγώγιμων υλικών δεν εξετάστηκε **[73-79]**.

Αργότερα και πάλι με στόχο την σύνθεση διαλυτών συμπολυμερών πολυφαινυλενίου, αναφέρθηκε ο συμπολυμερισμός του 3-οκτύλ-θειοφαινίου με το διφαινύλιο **[33,34]**. Από τη μια πλευρά το πολυ(3-οκτύλ-θειοφαίνιο), POT, ως ομοπολυμερές είναι διαλυτό σε ορισμένους οργανικούς διαλύτες, ενώ από την άλλη το πολυπαραφαινυλένιο έχει υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα και σταθερότητα έναντι των ατμοσφαιρικών επιδράσεων. Συνεπώς, ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των δύο αυτών ομοπολυμερών σε ένα συμπολυμερές θα παρουσίαζε ενδιαφέρον **[34,80]**.

4.3.2. Χρησιμοποίηση τροποποιημένων αρωματικών ενώσεων

Έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία διάφορες μέθοδοι παραγωγής συμπολυμερών που περιέχουν δομικές μονάδες βενζολίου και θειοφαινίου, μέσω πολυμερισμού ειδικών μονομερών, π.χ. 1,4-δι-(2-θειενύλ)βενζόλιο, Σχήμα Σ4-10 **[1,33].** Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση της υποκατάστασης στη δομή των παραγόμενων συμπολυμερών έχει μελετηθεί εκτός από τον ηλεκτροπολυμερισμό του1,4-δι-(2-θειενύλ)βενζολίου, η σύνθεση των συμπολυμερών πολυ(δι-2-θειενυλοφαινυλενίου), πολυ(δι-2-θειενύλ-2,5-δι-μέθυλ-φαινυλενίου) και του πολυ(δι-θειενύλ-2,5-διμεθόξυ-φαινυλενίου). Τα παραπάνω ηλεκτρικά αγώγιμα συμπολυμερή διαπιστώθηκε ότι έχουν ηλεκτροχημικές και οπτικές ιδιότητες παρόμοιες με αυτές του πολυθειοφαινίου **[1,81]**.



Σχήμα Σ4-10. 1,4-δι-(2-θειενύλ)βενζόλιο **[1]**

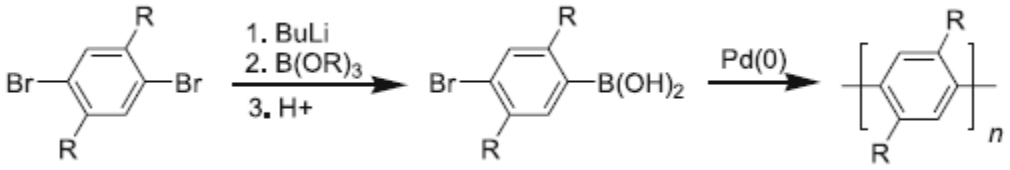
Πρόσφατα το 2004 αναφέρθηκε η παραγωγή νέων συμπολυμερών πολυφαινυλενίου με περίπλοκη μακρομοριακή αρχιτεκτονική, χρησιμοποιώντας μακρομονομερή. Αυτά τα συμπολυμερή παράγονται χρησιμοποιώντας τεχνικές ελεγχόμενου πολυμερισμού, όπως είναι ο πολυμερισμός ελευθέρων ριζών με μεταφορά ατόμου (atom transfer radical polymerization, ATRP) και ο πολυμερισμός διανοίξεως δακτυλίου (ring-opening polymerization, ROP). Τα μακρομονομερή μπορεί να περιέχουν είτε βρώμιο είτε λειτουργικές ομάδες βορίου, ώστε να είναι δυνατός ο πολυμερισμός τους μέσω κάποιας αντίδρασης όπως είναι η πολυσυμπύκνωση Suzuki ή η σύζευξη Yamamoto. Οι νέες δομές των συμπολυμερών πολυφαινυλενίου βρίσκουν διάφορες εφαρμογές, όπως σε φωτοδιόδους και αισθητήρες **[41,82]**.

Επίσης, η προσάρτηση ευκίνητων πλευρικών αλυσίδων αλκυλίου στο κορμό του πολυφαινυλενίου επιτρέπει την ελεγχόμενη σύνθεση διαλυτών και επεξεργάσιμων πολυφαινυλενίων με υψηλό μοριακό βάρος. Συνδυάζοντας επομένως ένα άκαμπτο, αδιάλυτο πολυμερές ραβδόμορφης δομής, όπως είναι το PPP, με ένα εύκαμπτο πολυμερές, όπως είναι το πολυστυρένιο, είναι δυνατόν να σχηματιστεί ένα νέο πολυμερές με ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Αυτά τα πολυμερή λόγω του μεγάλου μήκους της κύριας αλυσίδας και της ευκαμψίας των

πλευρικών αλυσίδων, ονομάζονται πολυμερή τύπου «κτενωτής ράβδου» ('hairy-rod') **[31,82, 83]**.

Τα τελευταία χρόνια η χημική τροποποίηση αποτελεί μία πολλά υποσχόμενη μέθοδο, μέσω της οποίας λαμβάνονται παράγωγα πολυφαινυλενίου με βελτιωμένες ιδιότητες **[10]**. Προκειμένου λοιπόν να βελτιωθεί η δυνατότητα επεξεργασίας του πολυπαραφαινυλενίου (το οποίο είναι αδιάλυτο), εκτός από τα ισομερή πολυφαινυλένια (που παράγονται χρησιμοποιώντας ως μονομερές το διφαινύλιο) έχουν αναπτυχθεί και άλλες μέθοδοι, όπως αυτή της προσάρτησης ομάδων αλκυλίου που αναφέρθηκε αρχικά από τους Wegner et al **[84]**. Τα τροποποιημένα πολυφαινυλένια που είναι διαλυτά στους συνήθεις οργανικούς διαλύτες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος **[40]**, αυξάνουν τις εφαρμογές του πολυπαραφαινυλενίου και επιτρέπουν τον καλύτερο έλεγχο των ιδιοτήτων του, όπως είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα, η δυνατότητα επεξεργασίας, η θερμική σταθερότητα και η δομή του **[34]**.

Γενικά, τα παράγωγα του πολυφαινυλένιου με διαλυτές πλευρικές αλυσίδες (συνήθως ομάδες αλκυλίου ή οξυαλκυλίου), Σχήμα Σ4-11 (3), παράγονται από αντιδράσεις πολυσυμπύκνωσης καταλυόμενες από μέταλλα μετάπτωσης **[85,86]**. Οι κύριες μεθόδοι που χρησιμοποιούνται είναι οι πολυσυμπυκνώσεις Suzuki και Yamamoto **[86]**. Η πολυσυμπύκνωση Suzuki λαμβάνει χώρα μέσω δύο εναλλακτικών δρόμων. Ο απλούστερος, που ονομάζεται σύζευξη AB, Σχήμα Σ4-26, περιλαμβάνει την μετατροπή του διβρωμοβενζολίου, Σχήμα Σ4-11 (1), σε βρωμοαρυλοβορικό οξύ, Σχήμα Σ4-11 (2), το οποίο στη συνέχεια οδηγεί στο πολυμερές (3).

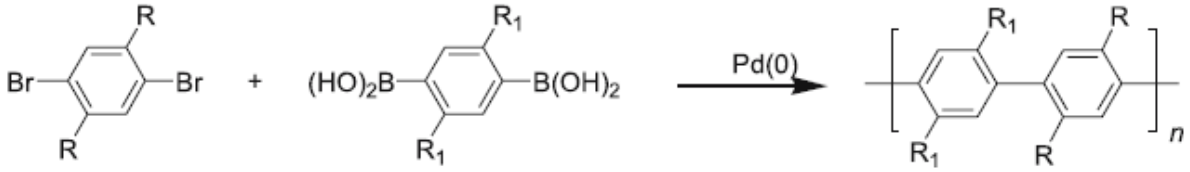


(1) **(2)** **(3)**

όπου R : ομάδες αλκυλίου ή οξυαλκυλίου

Σχήμα Σ4-11. Σύζευξη Suzuki AB μέσω μετατροπής του διβρωμοβενζολίου **[86]**

Σύμφωνα με τον δεύτερο δρόμο, που ονομάζεται σύζευξη AA-BB, Σχήμα Σ4-12, το φαινυλοδιβορικό οξύ, Σχήμα Σ4-12 (2), αντιδρά με το διβρωμοβενζόλιο, Σχήμα Σ4-12 (1). Αυτή η μέθοδος έχει το πλεονέκτημα ότι επιτρέπει την παραγωγή εναλλασσόμενων συμπολυμερών **[86]**.



(1) **(2)** **(3)**

όπου R, R_1 : ομάδες αλκυλίου ή οξυαλκυλίου

Σχήμα Σ4-12. Σύζευξη Suzuki AB μέσω μετατροπής του διβρωμοβενζολίου **[86]**

Η αντίδραση Yamamoto μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή συμπολυμερών πολυφαινυλενίων, καθώς έχει το πλεονέκτημα της εύκολης πειραματικής διαδικασίας, αλλά περιορίζεται στην παραγωγή τυχαίων συμπολυμερών. Ο Yamamoto και οι συνεργάτες του

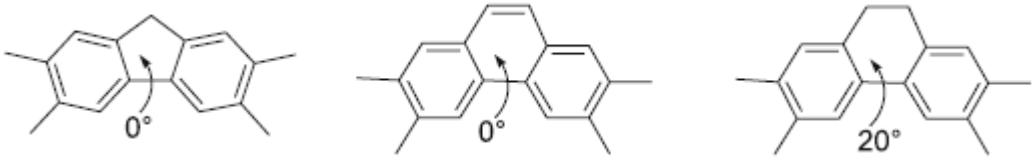
παρασκεύασαν το πολυμερές του Σχήματος Σ4-13, μέσω επεξεργασίας του πολυπαραφαινυλενίου, όπου το παραγόμενο τροποποιημένο πολυφαινυλένιο εκπέμπει στο ιώδες και χρησιμοποιήθηκε στην κατασκευή συσκευής, της οποίας το χρώμα εκπομπής μεταβαλλόταν από πράσινο σε ιώδες με την αύξηση του εφαρμοζόμενου δυναμικού **[86,87].**

x=n + m

Σχήμα Σ4-13. Χημική τροποποίηση πολυφαινυλενίου **[86]**

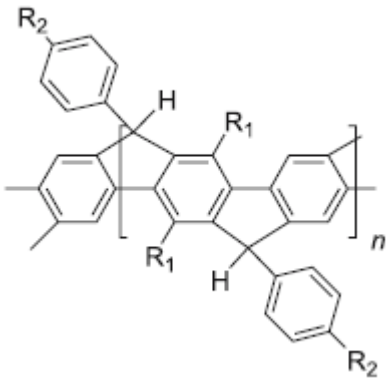
Μια προσέγγιση για να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα που δημιουργείται από την γωνία συστροφής φαινυλενίου-φαινυλενίου περί τον άξονα της αλυσίδας στα υποκατεστημένα πολυφαινυλένια, είναι να συνδεθούν οι γειτονικοί δακτύλιοι με γέφυρες αλκυλίου μικρού μήκους, έτσι ώστε να δημιουργηθεί ένα πολυμερές τύπου ανεμόσκαλας (ladder-type polymer). Τα πολυμερή τύπου ανεμόσκαλας παρουσιάζουν μεγάλο επιστημονικό ενδιαφέρον, καθώς αποτελούν υλικά που βρίσκονται μεταξύ των γραμμικών υλικών και αυτών των τριών διαστάσεων. Αυτά τα πολυμερή μπορούν να παρασκευαστούν με δύο τρόπους : (α) μέσω επαναληπτικής συμπύκνωσης πολλαπλών κέντρων ή προσθήκης (π.χ. προσθήκη Diels-Alder) και (β) μέσω μετατροπής ενός κατάλληλα τροποποιημένου πρόδρομου υλικού μονής πλέξης, κατ' αναλογία με τις τροποποιήσεις των πολυμερών **[86]**.

Εάν χρησιμοποιηθούν γέφυρες μεθινίου ή αιθινίου, ο κορμός του φαινυλενίου αναγκάζεται να είναι συνεπίπεδος, αλλά η χρήση γεφυρών αιθανίου ή μεγαλύτερου μήκους αλκινίων επιτρέπει κάποια συστροφή μεταξύ των γειτονικών δακτυλίων φαινυλενίου, Σχήματα Σ4-14 και Σ4-15. Για την γέφυρα αιθανίου η γωνία συστροφής είναι περίπου 20° **[86]**. Συνεπώς, μέσω του τύπου της γέφυρας μπορεί να ελεγχθούν σε κάποιο βαθμό οι οπτικές ιδιότητες του πολυμερούς, συγκεκριμένα όσο πιο συνεπίπεδο είναι το πολυμερές, τόσο μεγαλύτερος θα είναι ο βαθμός σύζευξης και επομένως τόσο μεγαλύτερα θα είναι τα μήκη της απορρόφησης και το μέγιστο της εκπομπής **[86]**.



γέφυρα μεθινίου γέφυρα αιθινίου γέφυρα αιθανίου

Σχήμα Σ4-14. Πολυφαινυλένια τύπου ανεμόσκαλας **[86]**



όπου R_1, R_2 : αλκύλια

Σχήμα Σ4-15. Πολυφαινυλένιο τύπου ανεμόσκαλας με γέφυρες μεθινίου **[86]**

4.4. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 4

1. P. C. Lacaze, S. Aeiyach, J. C. Lacroix, *Poly(p-phenylenes): Preparation Techniques and Properties*, in **"Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers"**, Vol 2, ed. H. S. Nalwa, J. Wiley & Sons, New York, 1997, pp. 205- 270.
2. P. Kovacic, M. B. Jones, **Dehydro coupling of aromatic nuclei by catalyst-oxidant systems : Poly(p-phenylene)**, Chem. Rev., 87 (1987), 357-379.
3. N. C. Billingham, P. D. Calvert, **Electrically conducting polymers — A polymer science viewpoint**, Adv. Polym. Sci., 90 (1989), 1-104.
4. P. Kovacic, J. Oziomek, **p-polyphenyl from benzene-Lewis acid catalyst-oxidant. Reaction ccope and investigation of the benzene-aluminum chloride-cupric chloride system**, J. Org. Chem., 29 (1964), 100-104.
5. P. Kovacic, A. Kyriakis, **Polymerization of benzene to p-polyphenyl by aluminum chloride-cupric chloride**, J. Am. Chem. Soc., 85 (1963), 454-458.
6. V. Chaturvedi, S. Tanaka, K. Kaeriyama, **Preparation of poly(p-phenylene) via processable precursors**, J. Chem. Soc. Chem. Comm., 22 (1992), 1658-1659.
7. G. Speight, P. Kovacic, F. W. Koch, **Synthesis and properties of polyphenyls and polyphenylenes**, J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem., C5 (1971), 295-386.
8. **P. Kovacic, C. Wu, Reaction of ferric chloride with benzene**, J. Polym. Sci., XLVII (1960), 45-54.
9. P. Kovacic, F. W. Koch, **Polymerization of benzene to p-polyphenyl by ferric chloride**, J. Org. Chem., 28 (1963), 1864-1867.
10. P. Kovacic, R. M. Lange, **Polymerization of benzene to p-polyphenyl by molybdenum pentachloride**, J. Org. Chem., 28 (1963), 968-972.
11. G. K. Noren. J. K. Stille, **Polyphenylenes**, Macromol. Rev., 5 (1971), 385-430.
12. J. K. Stille, Y. Gilliams, **Poly(p-phenylene)**, Macromolecules, 4 (1971), 515-517.
13. G. A. Clowes, **Studies of the Scholl reaction: oxidative dehydrogenation involving 1-ethoxynaphthalene and related compounds,** J. Chem. Soc., C (1968), 2519-2526.
14. D. L. Allara, B. C. Gilbert, R. O. C. Norman, **Lead tetraacetate-boron trifluoride-**

powerful one-electron oxidizing system, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 319-320 (1965).

15. C. F. Hsing, I. Khoury, M. D. Bezoari, P. Kovacic, **Properties of poly(p-phenylene)s and the perdeuterated analog**, J. Polym. Sci, Polym. Chem., 20 (1982), 3313-3323.
16. S. A. Milosevich, K. Saichek, l. Hinchey, W. B. England, P. Kovacic, **Coordination in Benzene Dimer Cation Radical**, J. Am. Chem. Soc., 105 (1983), 1088-1090.
17. G. K. Noren, J. K. Stille, **Polyphenylenes**, Department of Chemistry, University of Iowa, pp. 385-427.
18. Ι. Χρ. Σιμιτζής, «**Τεχνολογία Προηγμένων Πολυμερών και Συνθέτων Υλικών**», Σημειώσεις Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 2002, σελ. 44-45.
19. G. K. Noren, J. K. Stille, **Polyphenylenes**, J. Polym. Sci., Part D: Macromolecular Reviews, 5 (1971), 385-430.
20. N. Toshima, K. Kanaka, A. Koshirai, H. Hirai, **The polymerization of benzene catalyzed by a copper(I) chloride-aluminum chloride-oxygen system**, Bull. Chem. Soc. Japan, 61 (1988), 2551-2557.
21. J. S. Speight, P. Kovacic, F. W. Koch, J. Macromol. Sci., Rec. Macromol. Chem., C5 (1971), 295.
22. G. Froyer, F. Maurice, P. Bernier, P. McAndrew, **E.p.r. studied on poly(paraphenylene) by two different routes**, Polym. Comm., 23 (1982), 1103-1105.
23. C. C. Ku, R. Liepins, **"Electrical Properties of Polymers; Chemical principles"**, Carl Hanser Verlag, Munich, 1987, pp. 204-306.
24. N. Toshima, S. Hara, **Direct synthesis of conducting polymers from simple monomers**, Prog. Polym. Sci., 20 (1995), 155-183.
25. Erwin Hoess, Wharton N. J., "**Catalyzed Wurtz-Fitting synthesis"**, US Patent, 3,431,221, Mar. 4, 1969.
26. R. T. Morrison, R. N. Boyd, **"Organic chemistry"**, (6th ed.), Prentice Hall, London, 1992, p. 982-984.
27. C. L. Schilling, J. A. Reed, J. K. Stille, **Diels-Alder polymerizations. VI. Phenylated polyphenylenes from bis-2-pyrones and p-diethynylbenzen**e, Macromol., 2 (1969), 85-88.
28. C. Kvarnström, A. Ivaska, **An electrochemical study of poly(paraphenylen) in conductive polymer bilayer electrodes**, J. Electroanal. Chem., 421 (1997), 67-78.
29. J. Simonet, J. Rault-Berthelot, **Electrochemistry: A technique to form, to modify and to characterize organic conducting polymers**, Prog. Solid St. Chem., 21 (1991), 1-48.
30. P. C. Lacaze, S. Hara, P. Soubiran, S. Aeiyach, **Structure and growth mechanisms of polyphenylenes films formed on platinum by anodic polymerization of benzene and biphenyl in varioys electrolytic media**, Synth. Met., 75 (1995), 111-118.
31. S. Aeiyach, P.C. Lacaze, **Electropolymerization of benzene and biphenyl in organic media : influence of different parameters (solvent, water, acidity, salt) on the formation of polyparaphenylene film (PPP)**, J. Polym. Sci. Part A, 27 (1989), 515-526.
32. D. M. Ivory, G.G. Miller, J. M. Sowa, L.W. Shacklette, R. R. Chance, R. H. Baughman, **High conducting charge-transfer complexes of poly(p-phenylene)**, J. Chem. Phys., 71 (1979), 1506-1507.
33. R. M. Latonen, C. Kvarnström, A. Ivaska, **Spectroelectrochemical study on electrochemically synthesized poly(thienyl biphenyl) film**, Synth. Met., 129 (2002), 135-145.
34. R. M. Latonen, C. Kvarnström, A Ivaska, **In situ UV–vis and FTIR attenuated total**

reflectance studies on the electrochemically synthesized copolymer from biphenyl and 3-octylthiophene, J. Electroanal. Chem., 512 (2001), 36-48.

35. N. Bilow, L. J. Miller, **Thermosetting polyphenylene resin. Its synthesis and use in ablative composites**, J. Macromol. Sci. (Chem.), A3 (1969), 501-525.
36. A. D. Schlüter, *Synthesis of Poly(para-pheynylene)s*, in **"Handbook of Conducting Polymers"**, (2nd ed.), ed. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 209-224.

36α. K.Menke, S. Roth, *Chemische Stabilitaet metallisch leitender Polymere*, in "**Elektrisch leitende Kunststoffe",** ed. by H.J. Mair, S. Roth, Carl Hanser Verlag, 1986, Muenchen, p. 226.

37. L. Kreja, M. Dyrda, W. Czerwiński, **Influence of doping on electrical properties of poly(p-phenylene)**, Angew. Makromol. Chem., 127 (1984), 33-42.
38. K. Gurunathan, A. Vadivel Murugan, R. Marimuthu, U. P. Mulik, D. P. Amalnerkar, **Electrochemically synthesized conducting polymeric materials for applications towards technology in electronics, optoelectronics and energy storage devices**, Mater. Chem. Phys., 61 (1999), 173-191.
39. M. Jamal Deen, *Organic semiconductor devices* , in **"Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering"**, John. Wiley & Sons, New York, 1999, pp. 419-429.
40. I. Cianga, Y. Hepuzer, Y. Yag [illegible] **(p-phenylene) graft copolymers with polytetrahydrofuran/ polystyrene si** [illegible] Polymer, 43 (2002), 2141-2149.

106α

41. S. P. Huang, G. S. Huang1, S. A. Chen, **Deep blue electroluminescent phenylene-based polymers**, Synth. Met., (2007), in press.
42. G. K. Noren, J. K. Stille, **Polyphenylenes**, J. Polym. Sci., Part D, Macromol. Rev., 5 (1971), 385-430.
43. J. Simitzis, D. Tzevelekis, A. Stamboulis, G. Hinrichsen, **Correlation between structure and electrical conductivity of soluble polyphenylenes**, Acta Polymer, 44 (1993)**,** 294-301.

43α. **http://en.wikipedia.org/wiki/Conjugation_%28chemistry%29**, **"Conjugated system".**

43β. **http://en.wikipedia.org/wiki/Resonance_%28chemistry%29**, "**Resonance (chemistry)"**

44. J. Roncali, **Conjucated poly(thiophene): Synthesis, Functionalization and Applications**, Chem. Rev., 92 (1992), 711-738.
45. B. Sari, M. Talu, F. Yildirim, E. K. Balci, **Synthesis and characterization of polyurethane/polythiophene conducting copolymer by electrochemical method,** App. Surf. Sci., 9493 (2002), 1-12.
46. G. Schopf, G. Kosmehl, *Polythiophenes - Electrically Conductive Polymers*, in **"Advances in Polymer Science"**, Springer, Berlin, 1997, pp. 48-51.
47. X. Wang, G. Shi, Y. Liang, **Low potential electropolymerization of thiophenes at a copper oxide electrode**, Electrochem. Comm., 1 (1999), 536-539.
48. A. Sezai Sarac, *Electropolymerization*, in **"Encyclopedia of Polymer Science and Technology"**, Vol.6, J. Wiley & Sons, New York, 2006, pp. 1-26.
49. J. Roncali, *Advances in the molecular design of functional conjugated polymers*, in **"Handbook of Conductive Polymers"**, (2nd ed.), ed. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 311-341.
50. M. Ramuz, L.Burgi, C. Winnewisser, P. Seitz, **High sensitivity organic photodiodes with low dark currents and increased lifetimes**, Org. Electr., xxx (2008), xxx-xxx
51. N. K. Guimard, N. Gomez, C. E. Schmidt, **Conducting polymers in biomedical engineering**, Prog. Polym. Sci., 32 (2007), 876-921.

52. T. F. Otero, H. J. Grande, *Electromechanical devices : Artificial muscles based on conducting polymers*, in **"Handbook of Conductive Polymers"**, (2nd ed.), ed. T. A. Skotheim, R. L. Elsenbaumer, J. R. Reynolds, Marcel Dekker, New York, 1998, pp. 1015-1028.
53. T. Tüken, B. Yazici, M. Erbil, **The use of polythiophene for mild steel protection**, Prog. Organ. Coat., 51 (2004), 205-212.
54. K. Y. Jen, G. G. Miller, R. L. Elsenbaumer, **Highly conducting, soluble, and environmentally-stable poly(3-alkylthiophenes)**, J. Chem. Soc. Chem. Commun., 17 (1986), 1346-1347.
55. E. Ruckenstein, J.S. Park, **Polythiophene and polythiophene-based conducting composites**, Synth. Met., 44 (1991), 293-306.
56. R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, **Preparation of soluble polythiophene derivatives utilizing transition metal halides as catalysts and their property**, Chem. Express, 1 (1986), 635-638.
57. T. Yamamoto, K. Sanechika, A. Yamamoto, **Preparation and characterization of poly(thienylene)s**, Bull. Chem. Soc. Jpn., 56 (1983), 1497-1502.
58. M. Kobayashi, J. Chen, T. C. Moraes, A. J. Heeger, F. Wudl, **Synthesis and properties of chemically coupled poly(thiophene)**, Synth. Met., 9 (1983), 77-86.
59. G. Zotti, *Electrochemical synthe[illegible] lyheterocycles and their applications*, in **"Handbook of Organic Conductiv[illegible]les and Polymers"**, Vol 2, ed. H. S. Nalwa, J. Wiley & Sons, New York, 1997, pp. 137-170.
60. El. A. Bazzaoui, A. Aeiyach, P.C. Lacaze, **Low potential electropolymerization of thiophene in aqueous perchloric acid,** J. Electroanal. Chem., 364 (1994), 63-69.
61. T. Yamamoto, *π- Conjugated polymers prepared by organometallic*, in **"Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers"**, Vol. 2, ed. H.S. Nalwa, J. Willey & Sons, New York, USA, 1997, pp. 171-204.
62. M. Mastragostino, *Electrochromic devices*, in **"Applications of Electroactive Polymers"**, ed. E. B. Scrosati, Chapman and Hall, London, 1993, pp.223-249.
63. M. Kabasakaloglu, T. Kiyak, H. Toprak, M. L. Aksu, **Electrochemical properties of polythiophene depending on preparation conditions**, App. Surf. Sci., 152 (1999), 115-125.
64. B. J. Hwang, R. Santhanam, Y. L. Lin, **Evaluation of structure, nucleation and growth mechanism of electropolymerized polypyrrole on highly oriented pyrolytic graphite electrode**, Electroanal., 15 (2003), 115- 120.
65. J. Rodriguez, H. J. Grande, T. F. Otero, *Polypyrroles: From basic research to technological applications*, in **"Handbook of Conductive Molecules and Polymers"**, Vol. 2, ed. H.S. Nalwa, J. Willey & Sons, New York, USA, 1997, pp. 415-468.
66. D. J. Walton, J. Phillip Lorimer, **"Polymers"**, Oxford University Press, 2000, pp. 135-137.
66α. H. R. Allcock, F. W. Lampe, J. E. Mark, **"Contemporary Polymer Chemistry"**,3rd ed., Pearson Education, Inc., New Jersey, 2003, p. 731.
67. G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, P. R. Teasdale, **"Conductive electroactive polymers, Intelligent materials systems"**, Taylor & Francis, Boca Raton, 2003, pp. 51-70.
68. J.W. Lee, F. Serna, J. Nickels, C. E. Schmidt, **Carboxylic acid-functionalized conductive polypyrrole as a bioactive platform for cell adhesion**. Biomacromolecules, 7 (2006), 1692–1695.
69. M. Umana, J. Waller, **Protein modified electrodes: The glucose/oxidase/polypyrrole**

system, Anal. Chem., 58 (1986), 2979-2983.

70. J. R. Hanson, **"Functional Group Chemistry"**, Royal Society of Chemistry, pp. 8
71. A. J. Downard, D. Pletcher, **The influence of water on the electrodeposition of polypyrrole in acetonitrile**, J. Electroanal. Chem., 206 (1986), 139-145.
72. M. Abe, T. Yamamoto, **Modification of soluble polyphenylene by Friedel-Crafts reactions : Introduction of benzyl and toluoyl groups to the polyphenylene and effect of the introduced group on optical properties of the film**, Synth. Met., 156 (2006), 1118-1122.
73. N. Bilow, L. J. Miller, **Thermosetting polyphenylene resin- Its synthesis and use in ablative composites**, J. Macromol. Sci.-Chem., A3 (1969), 501- 525.
74. N. Bilow, L. J. Miller, **Synthesis of fusible branched polyphenylenes**, J. Macromol. Sci.-Chem., A1(1969), 183- 197.
75. N. Bilow, J. B. Rust, **Polymerization of aromatic monomers in presence of Lewis acid catalyst and oxygen**, US Patent, 3,565,832, Feb. 23, 1971.
76. N. Bilow, J. B. Rust, **Method of producing solvent soluble fusible polyphenylene polymers**, US Patent, 3,582,498, June 1, 1971.
77. L. J. Miller, N. Bilow, **Commercially useful polyphenylene polymers and method of production thereof**, US Patent, 3,677,976, July 18, 1972.
78. N. Bilow, **Curable copoloymers and** [illegible] **positions**, US Patent, 3,678,006, July 18, 1972.
79. N. Bilow, L. J. Miller, **Aromatic polymers and method**, US Patent, 3,578,611, May 11, 1971.
80. U. Lauter, W. H. Meyer, and G. Wegner, **Molecular Composites from Rigid-Rod Poly(p-phenylene)s with Oligo(oxyethylene) Side Chains as Novel Polymer Electrolytes**, Macromolecules, 30 (1997), 2092-2101.
81. J. R. Reynolds, J. P. Ruiz, A. D. Child, K. Nayak, D. S. Marynick, **Electrically conducting polymers containing alternating substituted phenylene and bithiophene repeat units,** Macromolecules, 24 (1991), 678-687.
82. I. Cianga, Y. Yagci, **New polyphenylene-based macromolecular architectures by using well defined macromonomers synthesized via controlled polymerization methods**, Polym. Sci., 29(2004), 387-399.
83. E. B. Scrosati, **Laminated electrochromic displays and windows**, in **"Applications of Electroactive Polymers"**, ed. E. B. Scrosati, Chapman and Hall, London, 1993, pp. 250-282
84. T. F. McCarthy, H. Witteler, T. Pakula, and G. Wegner, **Structure and properties of poly(2,5-di-n-dodecyl-1,4-phenylene) depending on chain length**, Macromolecules, 28 (1995), 8350-8362.
85. A. D. Schlüter, G. Wegner, **Palladium and nickel catalyzed polycondensation - The key to structurally defined polyarylenes and other aromatic polymers**, Acta Polym., 44 (1993), 59-69.
86. A. C. Grimsdale, K. Müllen, **Polyphenylene-type emissive materials: Poly(para-phenylene)s, polyfluorenes, and ladder polymers**, Adv. Polym. Sci., 199 (2006), 1-82.
87. T. Yamamoto, Y. Hayashi, A. Yamamoto, **A novel type of polycondensation utilizing transition metal-catalyzed C-C coupling. I. Preparation of thermostable type polymers**, Bull. Chem. Soc. Jpn., 51 (1978), 2091-2097.
88. Δέσποινα Τριάντου, **"Ηλεκτρικά Αγώγιμα Συμπολυμερή Βάσεως Πολυφαινυλενίων"**, Διδακτορική Διατριβή, Σχολή Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ, Αθήνα 2008

106δ

5. ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Τοποθέτηση του προβλήματος

Τα τελευταία χρόνια τα αγώγιμα πολυμερή (conducting polymers CPs), ιδιαίτερα στη μορφή των λεπτών υμενίων πάνω στην επιφάνεια ηλεκτροδίων, έχουν γίνει ένα από τα πιο ενεργά πεδία της έρευνας. Τα αγώγιμα πολυμερή, λόγω του ότι συνδυάζουν χαμηλό κόστος, μικρή πυκνότητα, μηχανική ευκαμψία, εύκολη επεξεργασία μαζί με την ηλεκτρική αγωγιμότητα, αποτελούν υποψήφια υλικά για ηλεκτρονικές εφαρμογές (π.χ. ασπίδες ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών, εύκαμπτα πολυμερικά τρανζίστορς), για ηλεκτροοπτικές εφαρμογές (π.χ. ηλεκτροφωτοβόλες πολυμερικές οθόνες, δίοδοι εκπομπής φωτός, φωτοβολταϊκά κελία) και για ηλεκτροχημικές εφαρμογές (π.χ. επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, αναστολείς διάβρωσης, χημικοί και βιοχημικοί αισθητήρες).

Ένα από τα πιο σημαντικά αγώγιμα πολυμερή είναι το πολυπαραφαινυλένιο (PPP), το οποίο εκτός των άλλων παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα έναντι των ατμοσφαιρικών επιδράσεων ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Οι αποκλειστικά πάρα-συνδέσεις των αρωματικών δακτυλίων του πολυπαραφαινυλενίου το καθιστούν άτηκτο και αδιάλυτο. Τα πολυφαινυλένια παρασκευάζονται χρησιμοποιώντας ως μονομερές το βενζόλιο ή άλλα αρωματικά μονομερή, όπως είναι το διφαινύλιο, μέσω χημικού πολυμερισμού ή ηλεκτροπολυμερισμού. Χρησιμοποιώντας ως μονομερές το βενζόλιο παράγεται αποκλειστικά πολυπαραφαινυλένιο, ενώ χρησιμοποιώντας το διφαινύλιο παράγεται μίγμα ισομερών πολυφαινυλενίων (o,m,p-πολυφαινυλένια), το οποίο μπορεί να διαχωριστεί σε διαλυτά και αδιάλυτα στο χλωροβενζόλιο πολυμερή. Αυτά τα ισομερή πολυφαινυλένια περιέχουν όρθρο-, μέτα- και πάρα- συνδέσεις των βενζολικών δακτυλίων, όπου συγκεκριμένα τα αδιάλυτα πολυφαινυλένια περιέχουν περισσότερες πάρα-συνδέσεις, ενώ τα διαλυτά περισσότερες μέτα-συνδέσεις.

Όπως όλα τα συζυγή πολυμερή, το PPP είναι μονωτής στην μη ντοπαρισμένη (ουδέτερη) κατάσταση (με αγωγιμότητα της τάξεως 10^{-12} S/cm), ενώ όταν υποστεί ντοπάρισμα με δέκτες ή δότες ηλεκτρονίων μετατρέπεται σε ημιαγωγό (p- και n- τύπου, αντίστοιχα) (με αγωγιμότητα μέχρι 10^{2} S/cm). Εκτός από την υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα, τα ντοπαρισμένα πολυφαινυλένια έχουν ενδιαφέρουσες οπτοηλεκτρονικές ιδιότητες, καθώς και υψηλές μηχανικές ιδιότητες. Αυτές οι ιδιότητες αξιοποιούνται σε πολλές εφαρμογές, όπως σε διόδους εκπομπής φωτός, φωτοβολταϊκά κελιά κλπ.

Προκειμένου να βελτιωθεί η δυνατότητα επεξεργασίας του πολυπαραφαινυλενίου και επομένως να διευρυνθούν οι εφαρμογές του, εκτός από την παραγωγή των ισομερών πολυφαινυλενίων, έχουν αναπτυχθεί και άλλες μέθοδοι, όπως η τροποποίηση της δομής του στην κατεύθυνση κατάλληλων υποκαταστατών που καθιστούν το πολυμερές διαλυτό, καθώς και ο συμπολυμερισμός.

Σκοπός και μεθοδολογία

Σκοπός της μεταπτυχιακής εργασίας είναι η παραγωγή ηλεκτρικά αγώγιμων συμπολυμερών από σύστημα μονομερών διφαινυλίου και 3-μεθυλ-θειοφαινίου με ηλεκτροπολυμερισμό, καθώς και η χρησιμοποίησή τους σε οργανικά φωτοβολταϊκά κελία.

Ο ηλεκτροπολυμερισμός θα πραγματοποιηθεί σε ηλεκτροχημικό κελί ενός χώρου με σύστημα τριών ηλεκτροδίων (εργασίας, βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς), ενώ το υμένιο θα αποτεθεί στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα που θα χρησιμοποιηθεί, θα περιέχει τα μονομερή, το τετραφθοροβορικό τετραβουτυλεναμμώνιο ως ηλεκτρολύτη και το ακετονιτρίλιο ως διαλύτη. Θα παρασκευαστούν συμπολυμερή υπό

ποτενσιοστατικές συνθήκες και με κυκλική βολταμμετρία. Προκειμένου να επιλεγούν οι συνθήκες συμπολυμερισμού θα μελετηθεί και ο ηλεκτροπολυμερισμός του 3-μεθυλ-θειοφαινίου, καθώς και οι ιδιότητες των παραγόμενων υμενίων.

Πέραν της προηγούμενης διαδικασίας που αφορά την παραγωγή των συμπολυμερών πρόσθετοι στόχοι αποτελούν :

- Η ανάλυση των καμπυλών ρεύματος - χρόνου (i - t) που θα προκύψουν από τον ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό, με σκοπό τον προσδιορισμό του μηχανισμού πυρήνωσης και ανάπτυξης τόσο των συμπολυμερών όσο και των ομοπολυμερών υμενίων.
- Η ανάλυση των βολταμμογραφημάτων, καμπύλες ρεύματος – δυναμικού (i – E) που θα προκύψουν από την κυκλική βολταμμετρία κατά τον ηλεκτροπολυμερισμό, με σκοπό την μελέτη του μηχανισμού οξείδωσης και αναγωγής.
- Ο προσδιορισμός της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με συνεχές ρεύμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος των πολυμερών μορφής υμενίων.
- Ο προσδιορισμός των ενεργειακών επιπέδων της ζώνης σθένους (HOMO) και της ζώνης αγωγής (LUMO), καθώς και του ενεργειακού διακένου E_g μέσω κυκλικής βολταμμετρίας.

Με βάση τα αποτελέσματα που θα εξαχθούν για τα παραγόμενα πολυμερή, θα γίνει στη συνέχεια επιλογή κάποιων από αυτών, για χρήση τους σε φωτοβολταϊκά κελία ως στρώμα μεταφοράς οπών (HTL) και ως ημιαγωγό p-τύπου.

- Στα κελία όπου τα πολυμερή θα αποτελέσουν το HTL, η απόθεση θα πραγματοποιηθεί μέσω αντίδρασης ηλεκτροπολυμερισμού (υπό σταθερό δυναμικό ή με κυκλική βολταμμετρία) πάνω σε ηλεκτρόδιο εργασίας οξειδίου ινδίου-κασσιτέρου (ITO). Η απόθεση των ημιαγωγών p- και n-τύπου θα γίνει με spin coating χρησιμοποιώντας εμπορικά προϊόντα.
- Στα κελία όπου τα πολυμερή θα αποτελέσουν τον ημιαγωγό p-τύπου, θα πραγματοποιηθεί αρχικά απόθεση του HTL (εμπορικό προϊόν) σε ITO και στην συνέχεια θα πραγματοποιηθεί η απόθεση του ημιαγωγού με δύο διαφορετικούς τρόπους: (α) με απευθείας πολυμερισμό (in situ) χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρόδιο εργασίας το ITO/ HTL και (β) με απόθεση μέσω spin coating διαλύματος πολυμερούς (το οποίο θα έχει παρασκευασθεί μέσω ηλεκτροπολυμερισμού) πάνω στο ITO/ HTL. Για το επόμενο στρώμα του ημιαγωγού n-τύπου θα χρησιμοποιηθεί εμπορικό προϊόν.
- Θα μετρηθεί η ηλεκτρική αντίσταση των κελίων, προκειμένου να εκτιμηθεί έμμεσα η συνάφεια των επιμέρους στρωμάτων.
- Θα ληφθούν οι καμπύλες ρεύματος-τάσης (I-V) των κελίων και θα αξιολογηθεί η λειτουργία τους.

6. ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ: ΗΛΕΚΤΡΟΠΟΛΥΜΕΡΙΣΜΟΣ

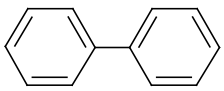
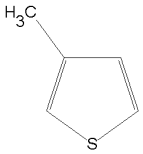
6.1. Πρώτες ύλες - Διάταξη πολυμερισμού - Γενική πειραματική διαδικασία

6.1.1. Πρώτες ύλες

Μέσω ανοδικού ηλεκτροπολυμερισμού παρασκευάστηκαν δύο είδη ομοπολυμερών μορφής υμενίου: πολυφαινυλένια με o-, m-, p-συνδέσεις (o,m,p-πολυφαινυλένια), και 3-μεθυλ-πολυθειοφαίνια χρησιμοποιώντας ως μονομερές το διφαινύλιο και το 3-μεθυλ-θειοφαίνιο, αντίστοιχα. Επίσης, παρασκευάστηκαν και συμπολυμερή μορφής υμενίου από συστήματα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου. Με βάση τη βιβλιογραφία επελέγησαν οι συνθήκες πολυμερισμού, το είδος των αντιδρώντων, καθώς και οι αναλογίες τους. Όλοι οι ηλεκτροπολυμερισμοί πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος **[1-12]**, χρησιμοποιώντας ως ηλεκτρολύτη το τετραφθοροβορικό τετραβουτυλεναμμώνιο ($TBABF_4$) σε συγκέντρωση 0.1 M **[3-5,9,10,13-17]** και ως διαλύτη το ακετονιτρίλιο (ACN) **[2-5,7,9-11,13-19]**. Το ακετονιτρίλιο έχει μεγάλη διηλεκτρική σταθερά ε=37 **[20]** και ευρύ «παράθυρο» δυναμικού (από +2.7 V έως -3.2 V), τόσο για ανοδικές όσο και για καθοδικές σαρώσεις **[16,20]**, ενώ επίσης η διαλυτότητα του ηλεκτρολύτη στο ακετονιτρίλιο είναι μεγάλη σε σχέση με άλλους διαλύτες **[16]**. Τα μονομερή χρησιμοποιήθηκαν σε συγκέντρωση 0.1 M **[2,3,15,16]**, ενώ στην περίπτωση των συμπολυμερών τα αντίστοιχα μονομερή χρησιμοποιήθηκαν σε ισομοριακή συγκέντρωση (δηλαδή 0.05 M το κάθε ένα), έτσι ώστε στο σύνολο τα μονομερή να αντιστοιχούν σε συγκέντρωση 0.1 M **[21,22]**.

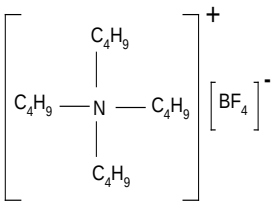
Τα μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν, παρουσιάζονται στον Πίνακα Π6-1, ενώ ο ηλεκτρολύτης και ο αντίστοιχος διαλύτης παρουσιάζονται στον Πίνακα Π6-2.

Πίνακας Π6-1. Μονομερή που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή των ομοπολυμερών υμενίων πολυφαινυλενίου, πολυθειοφαινίου και πολυπυρρόλης μέσω ηλεκτροπολυμερισμού

Πολυμερές	**Μονομερές**		
	Είδος	**Μοριακός/ Συντακτικός τύπος**	**Φυσικές ιδιότητες**
Πολυφαινυλένιο	Διφαινύλιο (Fluka / 14410)	$C_{12}H_{10}$ 	Καθαρότητα : ≥ 98 %, Σημείο τήξεως : 68-70 ^oC M.B : 154 Φυσική κατάσταση* : στερεή
Πολύ(3-μεθυλ-θειοφαίνιο)	3-Μεθυλ-θειοφαίνιο (Fluka / 88970)	C_5H_6S 	Καθαρότητα : ≥ 98 % Σημείο ζέσεως : 115-117 ^oC Πυκνότητα : 1.016 g/ml M.B : 98.16 Φυσική κατάσταση *: υγρή

* Φυσική κατάσταση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Πίνακας Π6-2. Ηλεκτρολύτης και διαλύτης που χρησιμοποιήθηκαν για την αντίδραση του ηλεκτροπολυμερισμού

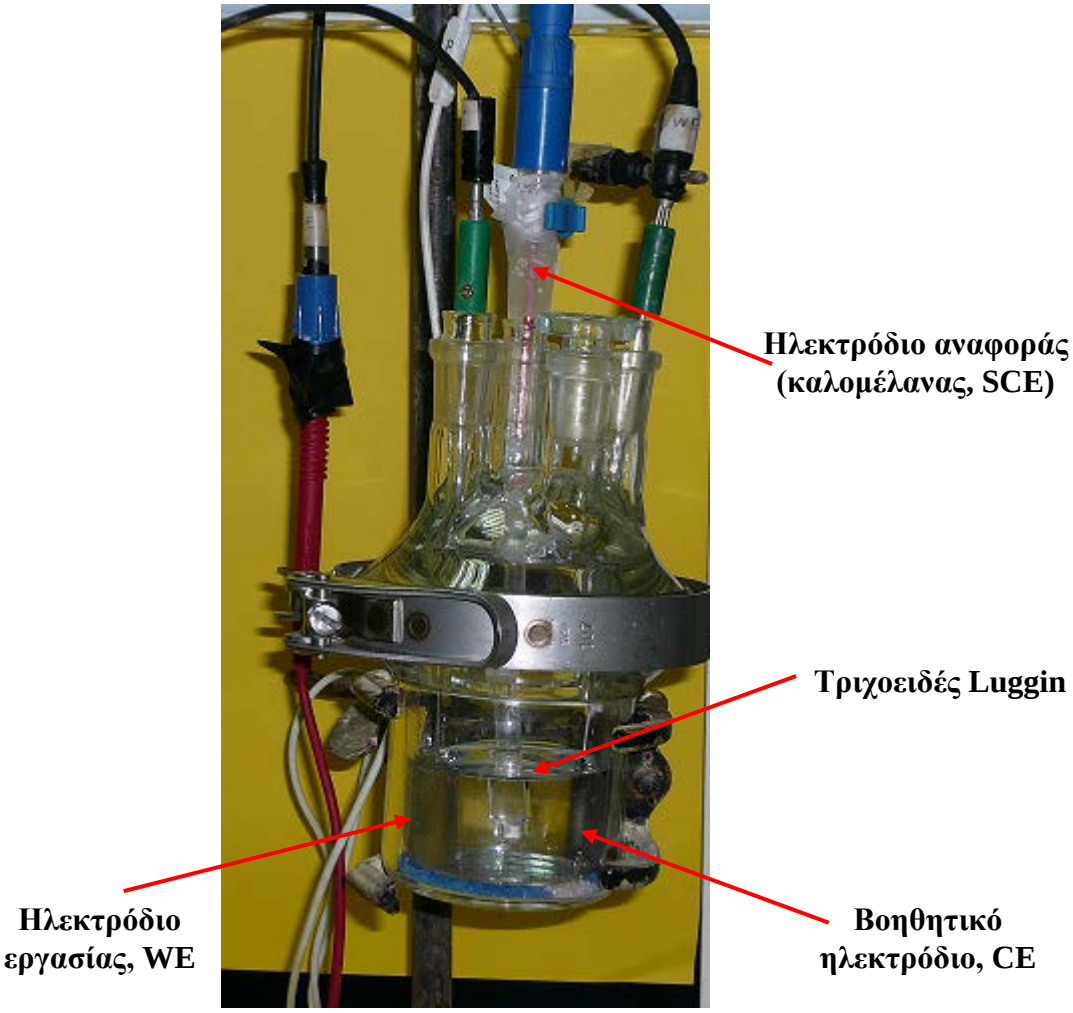
Είδος	Ονομασία	Μοριακός / Συντακτικός τύπος	Φυσικές ιδιότητες
Ηλεκτρολύτης	Τετραφθοροβορικό τετραβουτυλεναμμώνιο (Merck / 8.18244)		Καθαρότητα : ≥ 98 % Μ.Β : 329 Φυσική κατάσταση* : στερεή
Διαλύτης	Ακετονιτρίλιο Merck / 10030	CH_3CN	Καθαρότητα : 99.5 % Σημείο ζέσεως : 81-82 ^oC Πυκνότητα : 0.786 g/ml Μ.Β : 41 Φυσική κατάσταση* : υγρή

* Φυσική κατάσταση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

6.1.2. Διάταξη πολυμερισμού

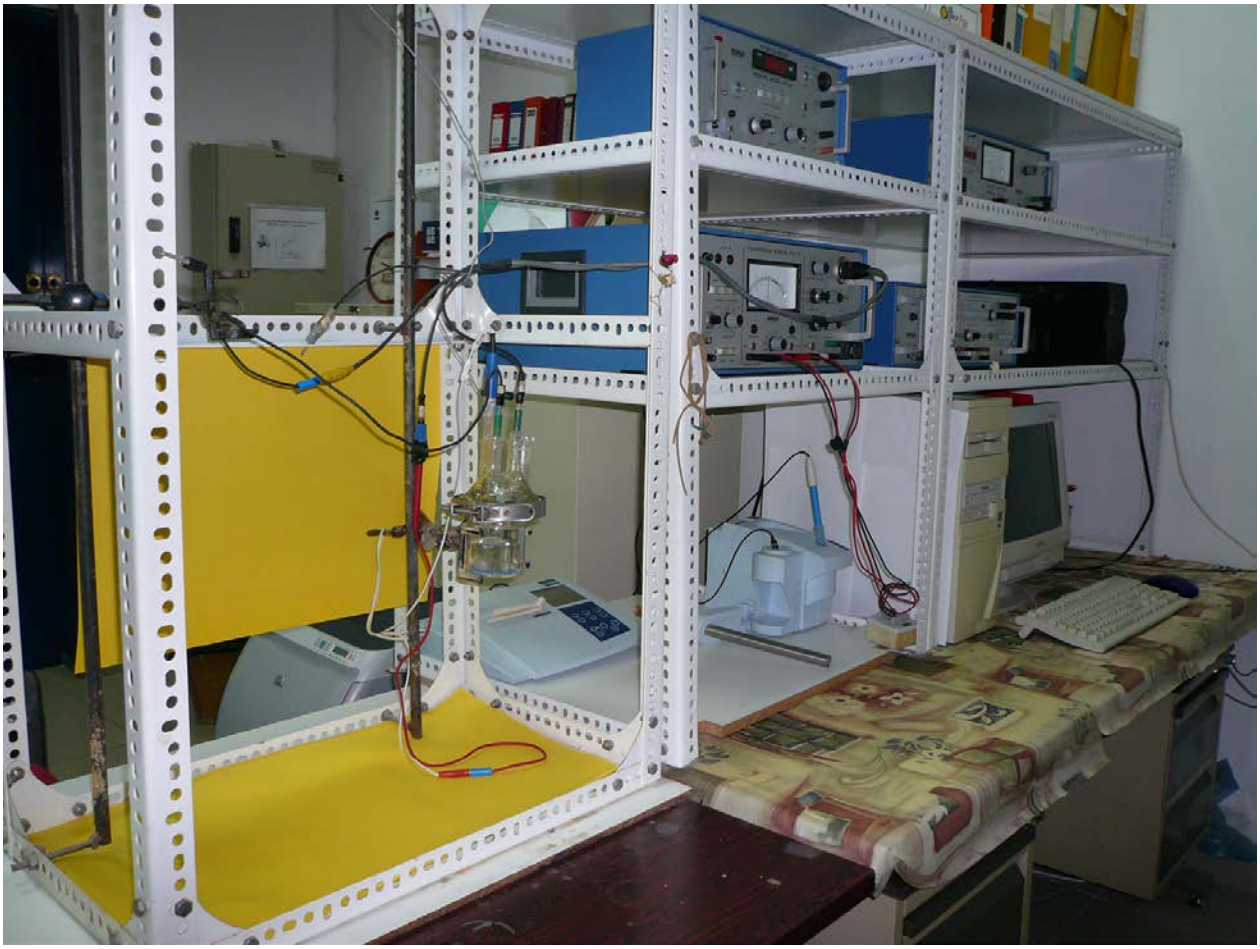
Για τη διεξαγωγή του ηλεκτροπολυμερισμού, χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτροχημικό κελί που παρουσιάζεται στα Σχήματα Σ6-1. Το ηλεκτροχημικό κελί είναι ενός χώρου, χωρητικότητας 150 ml και διαθέτει κάλυμμα που φέρει τέσσερα εσμυρίσματα για την τοποθέτηση των τριών ηλεκτροδίων και για την διοχέτευση του αδρανούς αερίου μέσω κατάλληλου υάλινου σωλήνα. Το σύστημα των τριών ηλεκτροδίων που χρησιμοποιήθηκε, περιλαμβάνει το ηλεκτρόδιο εργασίας σε μορφή φύλλου (επιφάνειας 4.8 cm^2), στο επάνω μέρος του οποίου έχει προσαρμοστεί με σύντηξη επιπλατινωμένο σύρμα, το βοηθητικό ηλεκτρόδιο σε μορφή φύλλου (επιφάνειας 9.0 cm^2) από επιπλατινωμένη πλατίνα (με όμοια προσαρμογή επιπλατινωμένου σύρματος όπως προηγουμένως) και το ηλεκτρόδιο του καλομέλανα (SCE) ως ηλεκτροδίου αναφοράς. Προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός πολυμερούς στο πορώδες του ηλεκτροδίου αναφοράς, χρησιμοποιείται τριχοειδές Luggin. Το τελευταίο αποτελείται από υάλινο σωλήνα συνολικού όγκου περίπου 5 ml, στο επάνω άκρο του οποίου τοποθετείται το ηλεκτρόδιο αναφοράς, ενώ το κάτω άκρο του έχει τριχοειδή μορφή και καταλήγει σε πορώδες διάφραγμα **[4,6,13,15,19]**. Το τριχοειδές Luggin πληρώνεται με διάλυμα ακετονιτριλίου που περιέχει ηλεκτρολύτη σε αναλογία 0.1 M (δηλαδή ίδιο διάλυμα με αυτό του ηλεκτροπολυμερισμού, χωρίς όμως να περιέχει μονομερές) και μέσα σε αυτό τοποθετείται το ηλεκτρόδιο αναφοράς **[4,13,15]**.

Για την εφαρμογή σταθερού δυναμικού προκειμένου για ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό ή περιοχής δυναμικού για κυκλική σάρωση προκειμένου για ηλεκτροπολυμερισμό μέσω κυκλικής βολταμμετρίας, χρησιμοποιήθηκε ο ποτενσιοστάτης POTENTIOSCAN WENKING POSS88, της Bank Elektronic, που παρουσιάζεται στο Σχήμα Σ6-2. Ο ποτενσιοστάτης είναι συνδεδεμένος μέσω ειδικής κάρτας με ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου καταγράφονται τα δεδομένα του δυναμικού, του χρόνου και του ρεύματος. Η συνολική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τον ηλεκτροπολυμερισμό φαίνεται στο Σχήμα Σ6-3.



Σχήμα Σ6-1. Ηλεκτροχημικό κελί που χρησιμοποιήθηκε για τον ηλεκτροπολυμερισμό.

Σχήμα Σ6-2. Ποτενσιοστάτης που χρησιμοποιήθηκε τον ηλεκτροπολυμερισμό



Σχήμα Σ6-3. Διάταξη που χρησιμοποιήθηκε για τον ηλεκτροπολυμερισμό (Γενική άποψη)

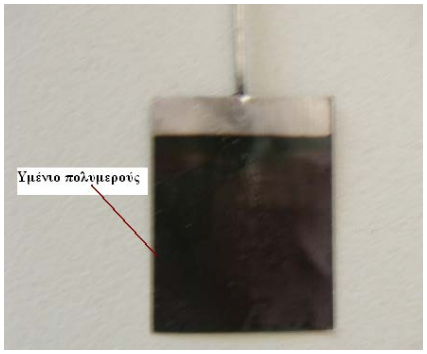
6.1.3. Γενική πειραματική διαδικασία

Τα υγρό μονομερός θειοφαίνιο αποστάζεται προκειμένου να καθαριστεί από προσμίξεις ή αναστολείς πολυμερισμού **[1,3,5,6,19,23]**. Στο απεσταγμένο μονομερές διοχετεύεται άζωτο για περίπου 10 min προκειμένου να απομακρυνθεί το οξυγόνο του αέρα και στη συνέχεια φυλάσσονται σε ξηραντήρα. Ο ηλεκτρολύτης ξηραίνεται στους 110 ^{o}C για περίπου 2- 3 h, μέχρι σταθερού βάρους προκειμένου να απομακρυνθεί η τυχόν περιεχόμενη υγρασία. Στο ακετονιτρίλιο προστίθεται μικρή ποσότητα μοριακών κοσκίνων διαμέτρου 4 Å, Fluka 69834, (περίπου 100 g στα 2.5 L διαλύτη) για περίπου 1 μήνα, προκειμένου να απομακρυνθούν από το διαλύτη τα ίχνη νερού που αυτός περιέχει **[4,8,12,16,24]**. Στη συνέχεια, τα μοριακά κόσκινα αφαιρούνται γιατί υπάρχει ο κίνδυνος της εκρόφησης του προσροφημένου νερού και ο διαλύτης είναι έτοιμος για τον ηλεκτροπολυμερισμό. Είναι πολύ σημαντικό ο διαλύτης να είναι άνυδρος, αφού το νερό ακόμα και σε συγκεντρώσεις ppm δρα ανασταλτικά στην αντίδραση του ηλεκτροπολυμερισμού **[17,20,24-26]**.

Στο ηλεκτροχημικό κελί μεταφέρονται 60 ml ακετονιτριλίου και υπό ανάδευση προστίθεται ο ηλεκτρολύτης και τέλος το μονομερές. Το διάλυμα αναδεύεται μέχρι να διαλυθούν πλήρως ο ηλεκτρολύτης και το μονομερές. Στη συνέχεια τοποθετούνται τα ηλεκτρόδια εργασίας και το βοηθητικό στα κατάλληλα εσμυρίσματα του κελιού. Σημειώνεται ότι το ηλεκτρόδιο εργασίας

πρέπει να είναι πλήρως καθαρό πριν από κάθε χρήση **[6,16,19]**, αφού πολύ λεπτό υμένιο πολυμερούς που τυχόν έχει παραμείνει στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ή προσροφημένα προϊόντα από προηγούμενα πειράματα, που δεν είναι οπτικά αντιληπτά, είναι ικανά να αποτρέψουν τον ομοιόμορφο σχηματισμό του νέου υμενίου. Για το λόγο αυτό το ηλεκτρόδιο καθαρίζεται μέσω φλόγας για την καύση του υπολείμματος του οργανικού επιστρώματος **[3,6]** και ακολούθως με βαμβάκι και όχι με χαρτί, προκειμένου να αποφευχθούν οι εκδορές της επιφάνειας από αυτό και η απόξυση της στρώσεως της επιπλατίνωσης. Τελευταίο τοποθετείται το τριχοειδές Luggin με το ηλεκτρόδιο αναφοράς στο αντίστοιχο εσμύρισμα του κελιού. Το τελευταίο στάδιο της προετοιμασίας του ηλεκτρολυτικού διαλύματος αφορά την διοχέτευση αδρανούς αερίου (συγκεκριμένα αζώτου) για περίπου 20 min, προς απομάκρυνση του διαλυμένου οξυγόνου που δρα αφενός ανασταλτικά στον ηλεκτροπολυμερισμό και αφετέρου οξειδώνει το σχηματιζόμενο πολυμερές **[1,2,4-6,10,12,13,16-18,23,28]**.

Τα ηλεκτρόδια της επιπλατινωμένης πλατίνας εμβαπτίζονται περί τα ¾ της επιφάνειας του φύλλου μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Με τη βοήθεια των ειδικών υάλινων οδηγών που προσαρμόζονται στα εσμυρίσματα, τα ηλεκτρόδια εργασίας και βοηθητικό τοποθετούνται παράλληλα και έχουν σταθερή απόσταση μεταξύ τους ~ 4.5 cm. Ακολουθεί ρύθμιση του ποτενσιοστάτη και του Η/Υ με τα απαραίτητα μεγέθη για τον ηλεκτροπολυμερισμό : (α) για τον ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό, ως μεγέθη είναι το εφαρμοζόμενο δυναμικό και ο χρόνος ηλεκτροπολυμερισμού και (β) για τον ηλεκτροπολυμερισμό μέσω κυκλικής βολταμμετρίας, ως μεγέθη είναι η περιοχή σάρωσης του δυναμικού, η ταχύτητα σάρωσης και ο αριθμός των σαρώσεων. Σε όλες τις περιπτώσεις του ανοδικού πολυμερισμού, δηλαδή και για το (α) και για το (β), τα πολυμερή παράγονται με τη μορφή υμενίων πάνω στη επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, Σχήμα Σ6-4. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρατηρήθηκε ότι το διάλυμα γύρω από το ηλεκτρόδιο εργασίας χρωματίζεται, γεγονός που υποδηλώνει τον σχηματισμό διαλυτών ολιγομερών κατά τη διάρκεια της ανοδικής οξείδωσης **[29]**.



Σχήμα Σ6-4. Υμένιο πολυφαινυλενίου, το οποίο έχει αποτεθεί πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας μέσω ηλεκτροπολυμερισμού

Μετά τη λήξη του κάθε πειράματος ηλεκτροπολυμερισμού, το ηλεκτρόδιο εργασίας με το πολυμερές υμένιο που έχει αποτεθεί σε αυτό εμβαπτίζεται σε καθαρό διαλύτη (ακετονιτρίλιο), προκειμένου να απομακρυνθούν υπολείμματα ηλεκτρολύτη ή μονομερούς **[2,3]**. Στη συνέχεια το σύστημα ηλεκτροδίου εργασίας – πολυμερούς υμενίου ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας, έτσι ώστε να μπορεί να προσδιοριστεί η απόδοση του ηλεκτροπολυμερισμού σε πολυμερές (μορφής υμενίου) με βάση τη σχέση :

Απόδοση (% κ.β.) = (μάζα πολυμερούς σε g) *100 / (μάζα μονομερούς ή μονομερών σε g)

Δεδομένου ότι τα πολυμερή υμένια που παρασκευάστηκαν μέσω ηλεκτροπολυμερισμού είχαν μικρό πάχος και βάρος της τάξεως μερικών mg, η απόδοση του πολυμερισμού ήταν της τάξης του 5 έως 10 %. Σημειώνεται επίσης ότι η απόδοση σε πολυμερές υμένιο μπορεί να αυξηθεί αυξάνοντας το χρόνο ηλεκτροπολυμερισμού, όμως μετά από κάποιο πάχος απόθεσης το επιπλέον παραγόμενο πολυμερές δεν αποτίθεται πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας, αλλά καταβυθίζεται μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα. Η συνολική όμως απόδοση του ηλεκτρολυτικού διαλύματος ανέρχεται στο 85 %, δηλαδή αντικαθιστώντας κάθε φορά το ηλεκτρόδιο εργασίας στο οποίο έχει αποτεθεί υμένιο με καθαρό ηλεκτρόδιο (ή χρησιμοποιώντας το προηγούμενο ηλεκτρόδιο μετά την απομάκρυνση του υμενίου από αυτό) και συνεχίζοντας τον ηλεκτροπολυμερισμό χρησιμοποιώντας το ίδιο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, λαμβάνεται συνολική ποσότητα πολυμερούς ίση με 85 % της μάζας του χρησιμοποιούμενου μονομερούς.

6.2. Παραγωγή πολυμερών υμενίων ποτενσιοστατικά

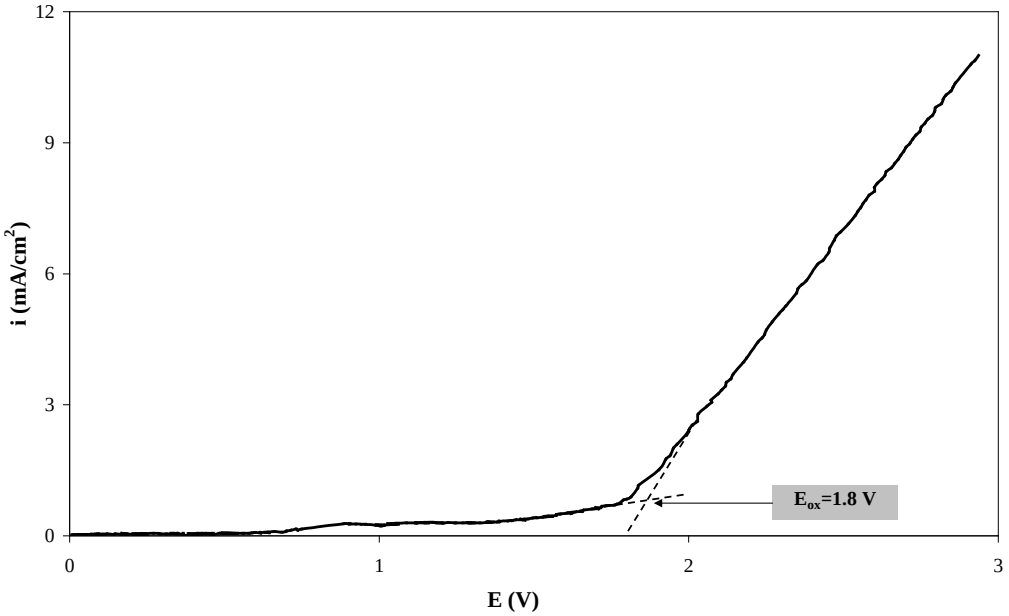
6.2.1. Ομοπολυμερή υμένια : πολυφαινυλένια, πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια)

Γενικά

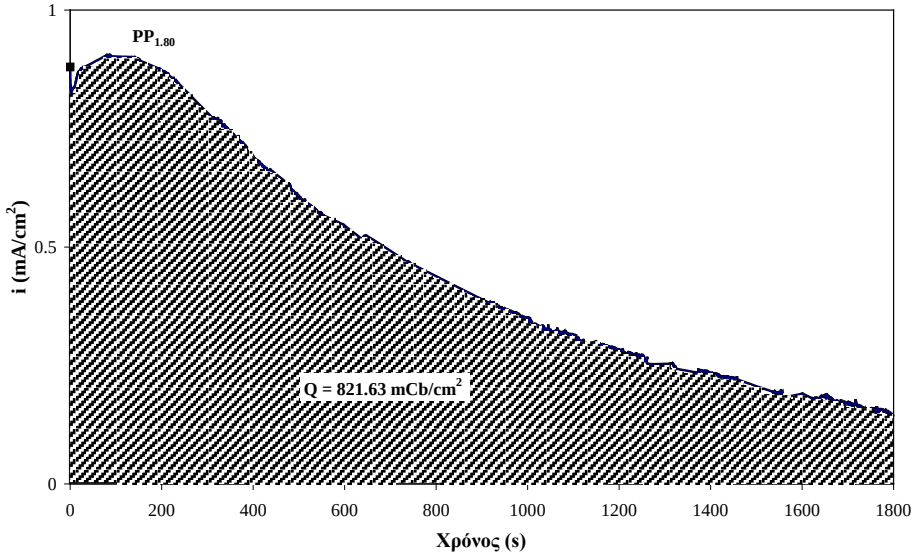
Παρασκευάστηκαν δύο είδη ομοπολυμερών, πολυφαινυλένια με o-, m-, p-συνδέσεις (o,m,p-πολυφαινυλένια) και πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια) χρησιμοποιώντας ως μονομερές το διφαινύλιο και το 3-μεθυλ-θειοφαίνιο, αντίστοιχα. Προκειμένου να επιλεγεί το κατώτερο εφαρμοζόμενο δυναμικό για την παραγωγή του κάθε πολυμερούς μέσω ηλεκτροπολυμερισμού, ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία. Σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα ακετονιτριλίου που περιέχει το εκάστοτε μονομερές (0.1 M) και τον ηλεκτρολύτη (0.1 M) πραγματοποιήθηκε σάρωση του δυναμικού από 0 V έως +3 V vs SCE, με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s. Από τα δεδομένα ρεύματος - δυναμικού κατασκευάστηκε η καμπύλη i – E, και προσδιορίστηκε εκείνο το δυναμικό στο οποίο παρατηρείται απότομη αύξηση του ρεύματος, δηλαδή το δυναμικό οξείδωσης (E_{ox}) του εκάστοτε μονομερούς **[29,30,31]** ή δυναμικό απόθεσης. Στο Σχήμα Σ6-5 παρουσιάζεται η καμπύλη σάρωσης του δυναμικού για την περίπτωση του διφαινυλίου. Σημειώνεται ότι σε όλες τις καμπύλες, το ρεύμα αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος και συμβολίζεται ως i (mA/cm^2) και υποδηλώνει την ένταση του ρεύματος ανά μονάδα επιφάνειας του ηλεκτροδίου εργασίας (μόνο για το μέρος της επιφάνειάς του που βρίσκεται μέσα στο ηλεκτρολυτικό διάλυμα). Τα δυναμικά οξείδωσης (vs SCE) που προσδιορίστηκαν, είναι E_{ox}= 1.80 V για το διφαινύλιο **[15,32]** και E_{ox}= 1.55 V για το 3-μεθυλ-θειοφαίνιο **[18,33,34]**, τιμές που συμφωνούν πλήρως με αυτές της βιβλιογραφίας.

Αρχικά παρασκευάστηκαν πολυμερή υμένια εφαρμόζοντας σταθερό δυναμικό, ίσο με αυτό της οξείδωσης του αντίστοιχου μονομερούς, για 30 min. Επίσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα ηλεκτροπολυμερισμού εφαρμόζοντας υψηλότερα δυναμικά, κατά 1 V, από το δυναμικό οξείδωσης του εκάστοτε μονομερούς με διάρκεια 30 min. Για την περίπτωση του διφαινυλίου πραγματοποιήθηκαν πειράματα εφαρμόζοντας σταθερό δυναμικό : 1.80 V, 1.82 V vs SCE. Από τα ποτενσιοστατικά πειράματα κατασκευάστηκαν οι καμπύλες ρεύματος – χρόνου, όπου σημειώνεται ότι για την εξασφάλιση της αξιοπιστίας της πορείας τους το κάθε πείραμα

πραγματοποιήθηκε τουλάχιστον τρεις φορές, από όπου και προέκυψε η ίδια πορεία, δηλαδή υπήρχε πάρα πολύ καλή επαναληψιμότητα.



Σχήμα Σ6-5. Καμπύλη σάρωσης του δυναμικού από 0 V έως +3 V vs SCE, με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, για τον προσδιορισμό του δυναμικού οξείδωσης του διφαινυλίου (0.1 M) με διάλυμα $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο



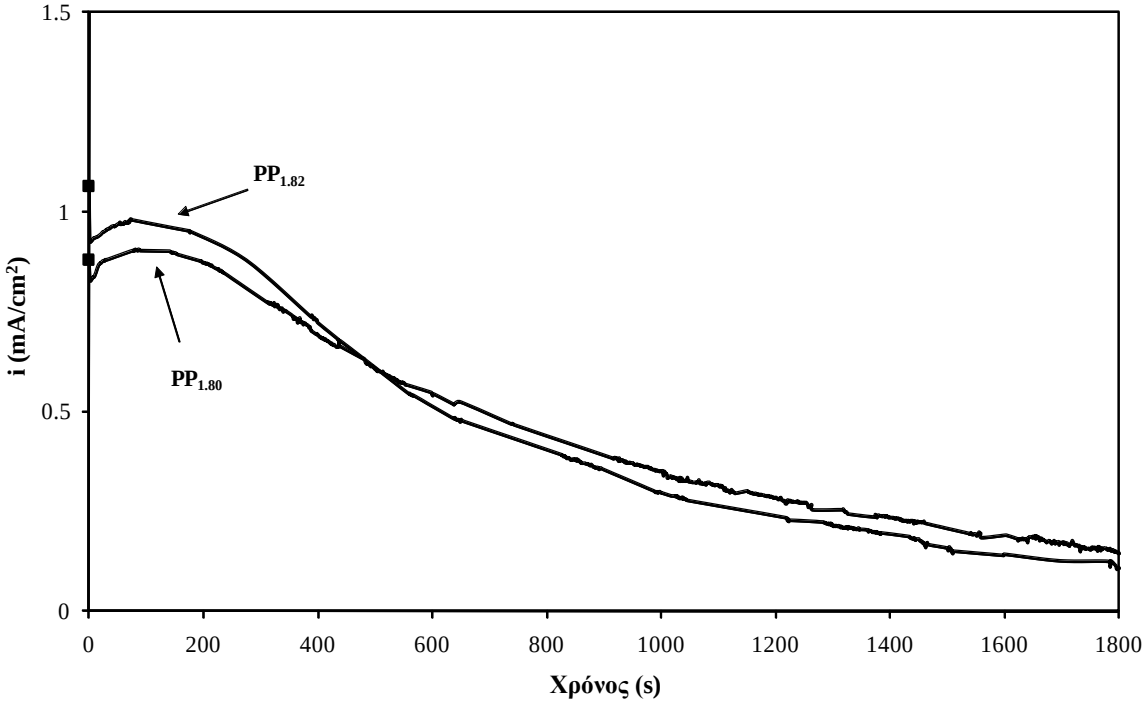
Σχήμα Σ6-6. Υπολογισμός συνολικού φορτίου από την καμπύλη ρεύματος- χρόνου. Παράδειγμα : Περίπτωση παραγωγής υμενίου πολυφαινυλενίου υπό σταθερό δυναμικό 1.80 V vs SCE, από διάλυμα διφαινυλίου (0.1 M), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο

Στο Σχήμα Σ6-6 παρουσιάζεται η καμπύλη ρεύματος – χρόνου κατά την παραγωγή υμενίου πολυφαινυλενίου υπό σταθερό δυναμικό 1.80 V vs SCE. Το συνολικό φορτίο οξείδωσης (Q= i · t) υπολογίζεται από την εμβαδομέτρηση της περιοχής κάτω από την καμπύλη και στην προκειμένη περίπτωση ισούται με 821.63 mCb/cm^2. Το πάχος των υμενίων που παρασκευάζονται, θεωρείται ότι είναι ανάλογο του συνολικού φορτίου οξείδωσης κατά τη διάρκεια του ποτενσιοστατικού πειράματος **[3-5,10,11,16,17,29]**. Λαμβάνοντας υπόψη ότι για το σχηματισμό υμενίου πολυφαινυλενίου πάχους 1 μm απαιτείται φορτίο 142.8 mCb/cm^2 **[5]**, αναλογικά το πάχος του υμενίου που έχει αποτεθεί στην προκειμένη περίπτωση είναι 5.75 μm.

Με την εφαρμογή του εκάστοτε σταθερού δυναμικού διέρχεται ρεύμα από το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) προς το ηλεκτρόδιο εργασίας (άνοδος) με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ρίζες-κατιόντα του μονομερούς και με βάση το μηχανισμό του σχηματίζονται τα μακρομόρια, όπου η χημική οξείδωση έχει αντικατασταθεί από ηλεκτροχημική αντίδραση. Παράλληλα με αυτά, στην περίπτωση του ηλεκτροπολυμερισμού, το σχηματιζόμενο πολυμερές ντοπάρεται μέσω του ηλεκτρολύτη.

Πολυφαινυλένια

Στο Σχήμα Σ6-7 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – χρόνου κατά την παραγωγή υμενίων πολυφαινυλενίου για εκάστοτε σταθερό δυναμικό, ενώ στον Πίνακα Π6-3 παρουσιάζονται οι πρώτες ύλες, οι πειραματικές παράμετροι, το συνολικό φορτίο, καθώς και τα χαρακτηριστικά αυτών των παραγομένων υμενίων (πάχος, χρώμα).



Σχήμα Σ6-7. Καμπύλες ρεύματος- χρόνου κατά την παραγωγή υμενίων πολυφαινυλενίου υπό εκάστοτε σταθερά δυναμικά, από διάλυμα διφαινυλίου (0.1 M), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο

Πίνακας Π6-3. Πρώτες ύλες, πειραματικές παράμετροι, συνολικό φορτίο και χαρακτηριστικά (πάχος, χρώμα) υμενίων πολυφαινυλενίου παραγομένων από ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό

Πολυ-μερές	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ			ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ		ΣΥΝΟ-ΛΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ	
	Μονο-μερές	Ηλεκτ-ρολύτης	Δια-λύτης	Εφαρμο-ζόμενο δυναμικό (V vs SCE)	Διάρ-κεια πειρά-ματος (min)	(mCb/cm^2)	ΠΑΧΟΣ (μm)	ΧΡΩΜΑ
$PP_{1.80/30}$	Διφαι-νύλιο (0.1 M)	$TBABF_4$ (0.1 M)	ACN	1.80	30	821.63	5.75	Σκούρο καφέ
$PP_{1.80/5}$				1.80	5	270.13	1.89	Καφέ
$PP_{1.82/30}$				1.82	30	796.91	5.58	Σκούρο καφέ

Τα o,m,p-πολυφαινυλένια που παρασκευάστηκαν υπό σταθερό δυναμικό, δοκιμάστηκαν κατά πόσο διαλύονται σε συνήθεις και ειδικούς οργανικούς διαλύτες (π.χ. χλωροφόρμιο, νιτροβενζόλιο, χλωροβενζόλιο, τετραϋδροφουράνιο, διμεθυλοσουλφοξείδιο, διμεθυλοφορμαμίδιο, κλπ) και διαπιστώθηκε ότι είναι αδιάλυτα σε αυτούς, ενώ είναι πλήρως διαλυτά στη N-μεθυλοπυρρολιδόνη.

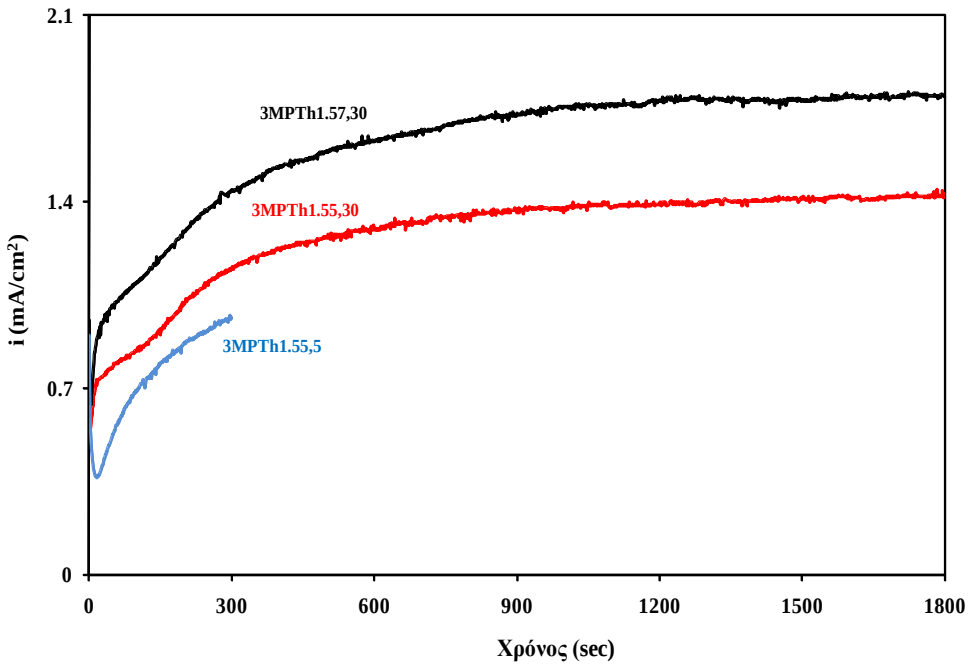
Από τον Πίνακα Π6-3 παρατηρείται ότι όλα τα υμένια που παράγονται έχουν χρώμα καφέ ή σκούρο καφέ, ενώ το πάχος τους κυμαίνεται από 1.89 έως 5.75 μm.

Προτεινόμενο δυναμικό για την παραγωγή υμενίων πολυφαινυλενίου : 1.80 έως 1.82 V vs SCE.

Πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια)

Στο Σχήμα Σ6-8 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – χρόνου κατά την παραγωγή υμενίων πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) για εκάστοτε σταθερά δυναμικά, ενώ στον Πίνακα Π6-4 παρουσιάζονται οι πρώτες ύλες, οι πειραματικές παράμετροι, το συνολικό φορτίο, καθώς και τα χαρακτηριστικά αυτών των παραγομένων υμενίων (πάχος, χρώμα). Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως για τον σχηματισμό υμενίου πολυφαινυλενίου σχετικά με την αντιστοίχηση φορτίου – πάχους υμενίου, ομοίως ισχύει από τη βιβλιογραφία ότι για τον σχηματισμό υμενίου πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) πάχους 1μm απαιτείται φορτίο 1000 mC/cm^2 (Q_{3MPTh}).[8]

Τα πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια) που παρασκευάστηκαν υπό σταθερό δυναμικό, δοκιμάστηκαν κατά πόσο διαλύονται σε συνήθεις και ειδικούς οργανικούς διαλύτες (π.χ. χλωροφόρμιο, νιτροβενζόλιο, χλωροβενζόλιο, τετραϋδροφουράνιο, διμεθυλοσουλφοξείδιο, διμεθυλοφορμαμίδιο, N-μεθυλοπυρρολιδόνη κλπ) και διαπιστώθηκε ότι είναι πλήρως διαλυτά στο χλωροφόρμιο και εντελώς αδιάλυτα στους άλλους διαλύτες.



Σχήμα Σ6-8. Καμπύλες ρεύματος- χρόνου κατά την παραγωγή υμενίων πολύ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) υπό εκάστοτε σταθερά δυναμικά, από διάλυμα 3-μεθυλ-θειοφαινίου (0.1 M), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο

Πίνακας Π6-4. Πρώτες ύλες, πειραματικές παράμετροι, συνολικό φορτίο και χαρακτηριστικά (πάχος, χρώμα) υμενίων πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) παραγομένων από ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό

Πολυ-μερές	**ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ**			**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ**		**ΣΥΝΟΛΙ-ΚΟ ΦΟΡΤΙΟ**	**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ**	
	Μονο-μερές	**Ηλεκτ-ρολύτης**	**Δια-λύτης**	**Εφαρμο-ζόμενο δυναμικό (V vs SCE)**	**Διάρκεια πειρά-ματος (min)**	**(mCb/cm²)**	**ΠΑΧΟΣ (μm)**	**ΧΡΩΜΑ**
3MPTh 1.55/30	3-Μεθυλ-θειοφαίνιο (0.1 M)	$TBABF_4$ (0.1 M)	ACN	1.55	30	2309.58	2.31	Μπλε-μαύρο
3MPTh 1.55/5				1.55	5	222.55	0.22	Μπλε
3MPTh 1.57/30				1.57	30	2926.63	2.93	Μπλε-μαύρο

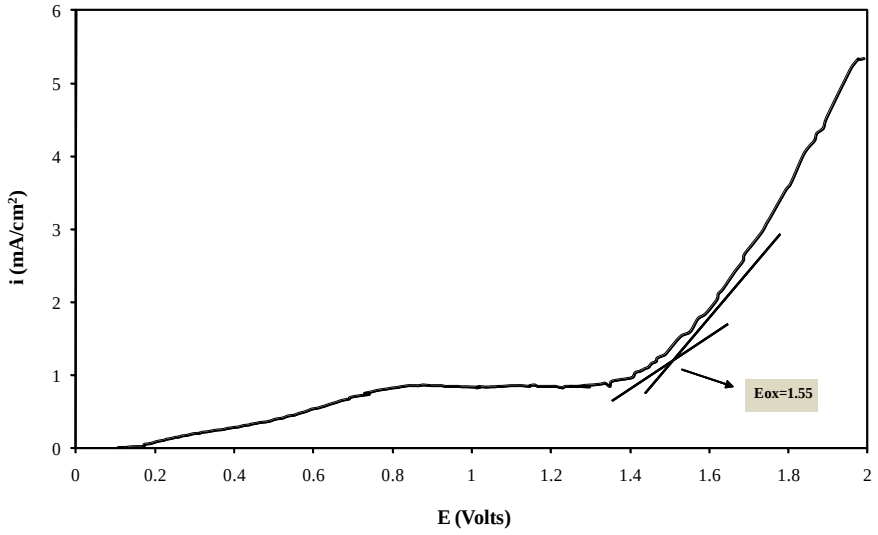
Από τον Πίνακα Π6-4 παρατηρείται ότι το πάχος των παραγομένων υμενίων κυμαίνεται από 0.22 έως 2.31 μm. Τα υμένια που παράγονται χρώμα μπλε.

Προτεινόμενο δυναμικό για την παραγωγή υμενίων πολυθειοφαινίου : 1.55 έως 1.57 V vs SCE.

6.2.2. Συμπολυμερή υμένια από σύστημα μονομερών : διφαινυλίου και 3-μεθυλ-θειοφαινίου

Συμπολυμερή από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου

Παρασκευάστηκαν συμπολυμερή υμένια από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου. Προκειμένου να επιλεγεί το κατώτερο εφαρμοζόμενο δυναμικό για την παραγωγή του κάθε συμπολυμερούς ακολουθήθηκε η διαδικασία της σάρωσης του δυναμικού από 0 V έως +2 V vs SCE, όπως και στην περίπτωση των ομοπολυμερών. Με αυτό τον τρόπο προσδιορίστηκε το δυναμικό οξείδωσης (E_{ox}) ή απόθεσης του συστήματος των μονομερών. Στο Σχήμα Σ6-9 παρουσιάζεται η καμπύλη σάρωσης του δυναμικού. Το δυναμικό οξείδωσης που προσδιορίστηκαν είναι E_{ox}= 1.55 V vs SCE, δηλαδή είναι ταυτόσημο με αυτό του 3-μεθυλ-θειοφαινίου.. Όπως αναφέρεται και στην βιβλιογραφία, είναι δυνατή η παραγωγή συμπολυμερών στο δυναμικό οξείδωσης του ενός από τα δύο μονομερή και συγκεκριμένα εφαρμόζοντας το χαμηλότερο από αυτά δυναμικό **[26,30]**. Για λόγους αποσαφήνισης του συμπολυμερισμού πραγματοποιήθηκαν σειρές πειραμάτων του συστήματος μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου ξεκινώντας από δυναμικό ίσο με 1.55 V vs SCE, δηλαδή με ταυτόσημο του δυναμικού οξείδωσης του 3-μεθυλ-θειοφαινίου. Τελικά παρασκευάστηκαν συμπολυμερή εφαρμόζοντας σταθερό δυναμικό 1.55 V και 1.57 V vs SCE. Από τα ποτενσιοστατικά πειράματα κατασκευάστηκαν οι καμπύλες ρεύματος – χρόνου, όπου σημειώνεται ότι για την εξασφάλιση της αξιοπιστίας της πορείας τους το κάθε πείραμα πραγματοποιήθηκε τουλάχιστον τρεις φορές, από όπου και προέκυψε η ίδια πορεία, δηλαδή υπήρχε πάρα πολύ καλή επαναληψιμότητα.



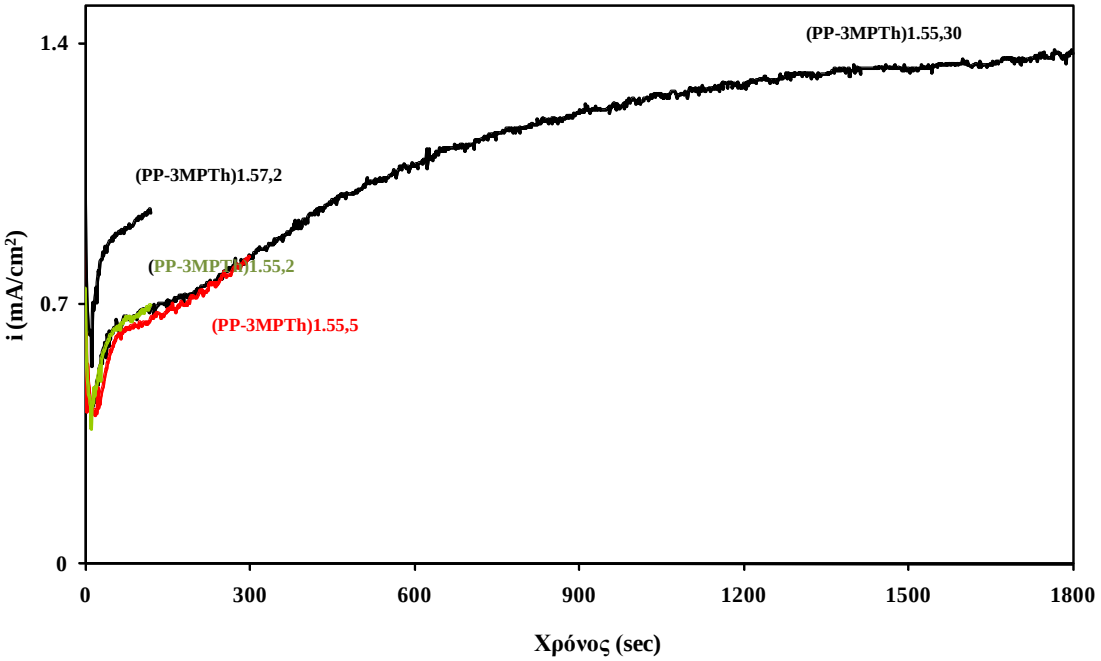
Σχήμα Σ6-9. Καμπύλη σάρωσης του δυναμικού από 0 V έως +2 V vs SCE, με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, για τον προσδιορισμό του δυναμικού οξείδωσης του συστήματος μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου (0.05 M το κάθε μονομερές) με διάλυμα $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο

Δεδομένου ότι δεν υπάρχουν σχετικές πληροφορίες για τα συμπολυμερή, θεωρήθηκε ότι το φορτίο που απαιτείται για τον σχηματισμό 1 μm συμπολυμερούς ($Q_{PP\text{-}3MPTh}$) ισοδυναμεί με [5] :

$$Q_{PP\text{-}3MPTh} = (2^* Q_{PP} {}^*Q_{3MPTh}) / (Q_{PP} + Q_{3MPTh}) \qquad (6\text{-}1)$$

Επομένως, $Q_{PP\text{-}3MPTh}$ = 249.9 mC/cm^2.

Στο Σχήμα Σ6-10 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος – χρόνου κατά την παραγωγή των συμπολυμερών υμενίων υπό εκάστοτε σταθερό δυναμικό, ενώ στον Πίνακα Π6-6 παρουσιάζονται οι πρώτες ύλες, οι πειραματικές παράμετροι, το συνολικό φορτίο, καθώς και τα χαρακτηριστικά (πάχος, χρώμα) αυτών των συμπολυμερών υμενίων.



Σχήμα Σ6-10. Καμπύλες ρεύματος- χρόνου κατά την παραγωγή συμπολυμερών υμενίων από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου υπό εκάστοτε σταθερό δυναμικό για διάφορους χρόνους, από διάλυμα διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου (0.05 M το κάθε μονομερές), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο

Πίνακας Π6-5. Πρώτες ύλες, πειραματικές παράμετροι, συνολικό φορτίο και χαρακτηριστικά (πάχος, χρώμα) παραγομένων συμπολυμερών υμενίων από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου

Πολυμερές	**ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ**			**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ**		**ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ**	**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ**	
	Μονομε-ρή	**Ηλεκτ-ρολύτης**	**Δια-λύτης**	**Εφαρμοζό-μενο δυναμικό (V vs SCE)**	**Διάρ-κεια πειρά-ματος (min)**	**(mCb/cm²)**	**ΠΑΧΟΣ (μm)**	**ΧΡΩΜΑ**
(PP-3MPTh)$_{1.55/30}$	Διφαινύ-λιο (0.05 M) και 3-Μεθυλ-θειοφαί-νιο (0.05 M)	$TBABF_4$ (0.1 M)	ACN	1.55	30	2017.69	8.07	Μπλε σκούρο
(PP-3MPTh)$_{1.55/5}$				1.55	5	199.78	0.80	Μπλε
(PP-3MPTh)$_{1.55/2}$				1.55	2	81.99	0.32	Μπλε
(PP-3MPTh)$_{1.57/2}$				1.57	2	101.46	0.41	Μπλε

Τα συμπολυμερή υμένια που παρασκευάστηκαν υπό σταθερό δυναμικό, δοκιμάστηκαν κατά πόσο διαλύονται σε συνήθεις και ειδικούς οργανικούς διαλύτες (π.χ. χλωροφόρμιο, νιτροβενζόλιο, χλωροβενζόλιο, τετραϋδροφουράνιο, διμεθυλοσουλφοξείδιο, διμεθυλοφορμαμίδιο, Ν-μεθυλοπυρρολιδόνη κλπ) και διαπιστώθηκε ότι είναι πλήρως διαλυτά στο διμεθυλοφορμαμίδιο και εντελώς αδιάλυτα στους άλλους διαλύτες.

Από τον Πίνακα Π6-6 παρατηρείται ότι το πάχος των παραγομένων συμπολυμερών υμενίων από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου κυμαίνεται από 0.32 έως 8.07 μm και τα υμένια έχουν χρώμα μπλε.

Προτεινόμενο δυναμικό για την παραγωγή συμπολυμερών υμενίων από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου : 1.55 έως 1.57 vs SCE.

Τα προηγούμενα συμπεράσματα για όλα τα παραγόμενα ομοπολυμερή και συμπολυμερή υμένια, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα Π6-6.

Πίνακας Π6-6. Συγκεντρωτική παρουσίαση των προτεινόμενων δυναμικών για την παραγωγή ομοπολυμερών και συμπολυμερών υμενίων μέσω ποτενσιοστατικού ηλεκτροπολυμερισμού με διάλυμα $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο για 30 min και αντίστοιχα χαρακτηριστικά τους

Πολυμερή	**Μονομερές / Σύστημα μονομερών**		**Προτεινόμενα δυναμικά**	**Χαρακτηριστικά υμενίων**		
	Είδος	**Δυναμικό οξείδωσης * (V vs SCE)**	**(V vs SCE)**	**Πάχος (μm)**	**Χρώμα**	**Ποιότητα**
Πολυφαινυλένια (PP)	Διφαινύλιο	1.80	1.80	5.75	σκούρο καφέ	Ομοιογενή υμένια με πολύ καλή πρόσφυση στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας
			1.82	5.58	σκούρο καφέ	
Πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια) (3MPTh)	3-Μεθυλ-θειοφαίνιο	1.55	1.55	2.31	μπλε-μαύρο	
			1.57	2.93	μπλε-μαύρο	
Συμπολυμερή από σύστημα μονομερών Διφαινυλίου – 3-Μεθυλ-θειοφαινίου (PP-3MPTh)	Διφαινύλιο και 3-Μεθυλ-θειοφαίνιο	1.55	1.55	8.07	μπλε σκουρο	

* Πειραματικά προσδιοριζόμενο από την καμπύλη ρεύματος – δυναμικού για μια μοναδική σάρωση του δυναμικού από 0 έως +3 V vs SCE με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, ως το σημείο της απότομης μεταβολής της κλίσης του ρεύματος (βλ. π.χ.Σχήμα Σ7-5)

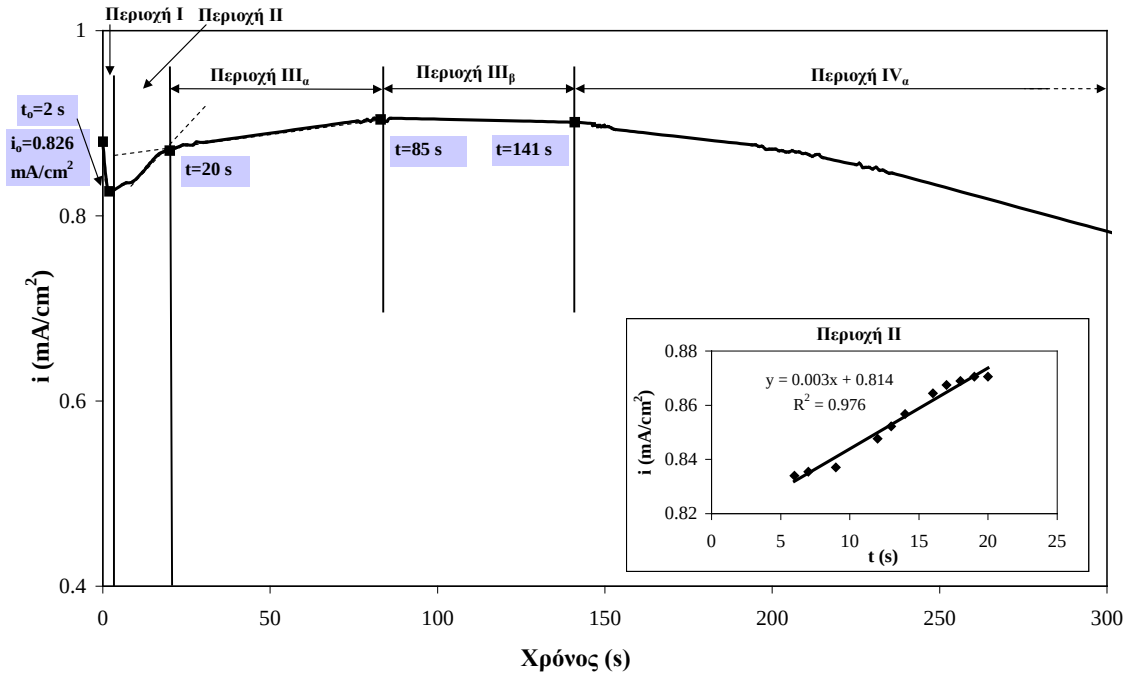
Πέραν αυτών των συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων του ποτενσιοστατικού ηλεκτροπολυμερισμού, στο κεφάλαιο που ακολουθεί γίνεται ανάλυση των καμπυλών ρεύματος –

χρόνου για τα παραγόμενα ομοπολυμερή και συμπολυμερή υμένια και ερμηνεύεται ο μηχανισμός πυρήνωσης και ανάπτυξης λαμβάνοντας υπόψη την αντίστοιχη βιβλιογραφία.

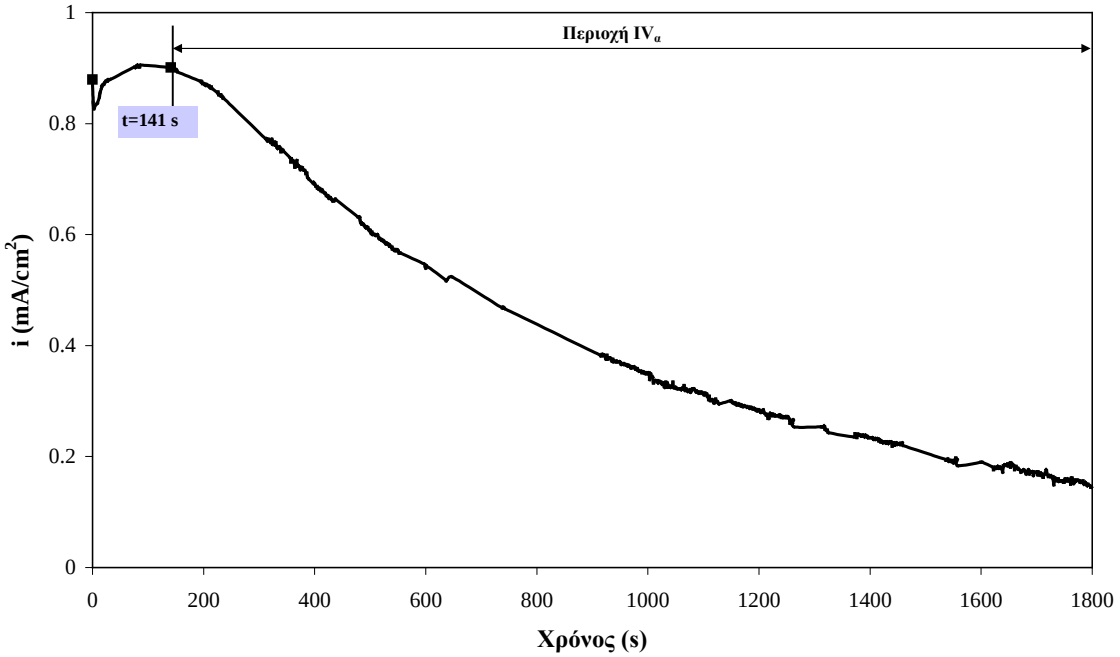
6.3. Μηχανισμοί ανάπτυξης πολυμερών υμενίων παραγομένων ποτενσιοστατικά

6.3.1. Γενική ανάλυση

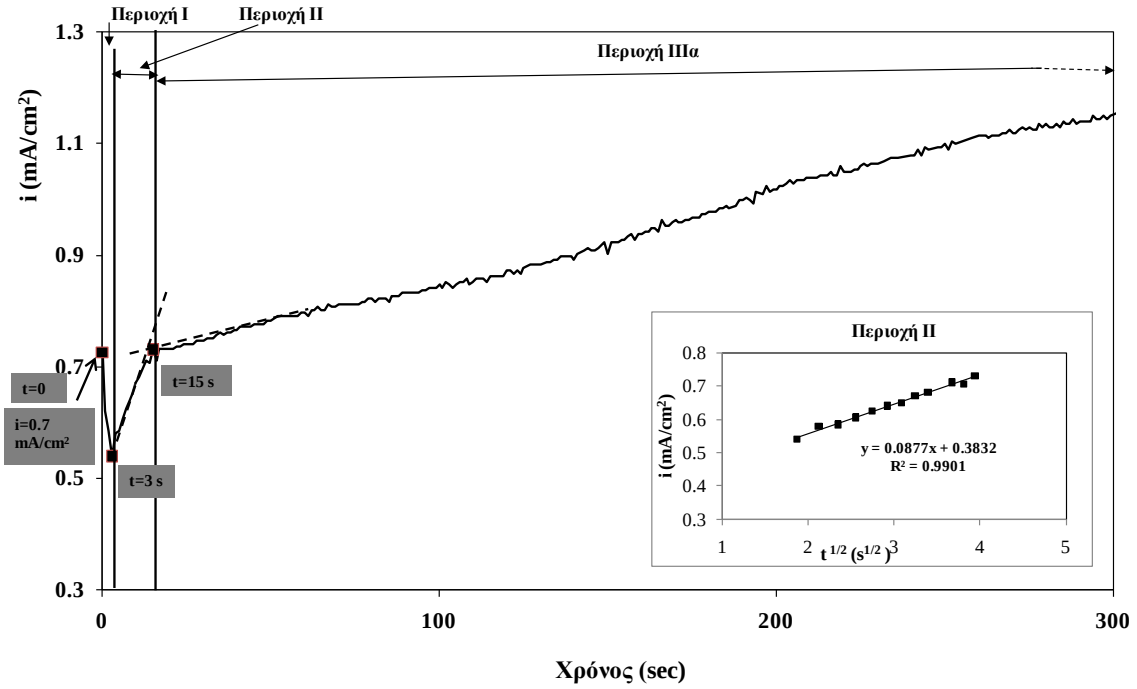
Οι καμπύλες ρεύματος – χρόνου (i-t) που προέκυψαν από τα ποτενσιοστατικά πειράματα αναλύονται με βάση τη θεωρία που έχει περιγραφεί εκτενώς στο Κεφ. 3.3.1. Για τον εντοπισμό των διαφορετικών περιοχών που εμφανίζονται στις καμπύλες i- t, πραγματοποιήθηκε ανάλυση σε δύο φάσεις. Κατά τη πρώτη φάση μελετήθηκε η περιοχή από 0 έως 300 s, όπου εντοπίζονται οι περιοχές ανάπτυξης των πυρήνων και αποδίδονται οι αντίστοιχοι μηχανισμοί, ενώ κατά τη δεύτερη φάση μελετάται το συνολικό χρονικό διάστημα του ποτενσιοστατικού πολυμερισμού, δηλαδή από 0 έως 1800 s. Στα παρακάτω Σχήματα Σ6-11 και Σ6-12 παρουσιάζεται ενδεικτικά η καμπύλη i-t που προέκυψε από τον ηλεκτροπολυμερισμό του διφαινυλίου σε δυναμικό E= 1.80 V vs SCE, για τις περιοχές από 0 έως 300 s και από 0 έως 1800 s, αντίστοιχα. Στα Σχήματα Σ6-13 και Σ6-14 παρουσιάζονται οι αντίστοιχες καμπύλες που προέκυψαν από τον ηλεκτροπολυμερισμό του 3-μεθυλ-θειοφαινίου σε δυναμικό E= 1.55 V vs SCE. Στα Σχήματα Σ6-15 και Σ6-16 φαίνονται οι αντίστοιχες καμπύλες που προέκυψαν κατά την παραγωγή συμπολυμερούς υμενίου από σύστημα μονομερών διφαινυλίου / 3-μεθυλ-θειοφαινίου σε σταθερό δυναμικό E=1.55 V vs SCE. Τα ένθετα διαγράμματα που συμπεριλαμβάνονται μέσα στα Σχήματα Σ6-11, Σ6-13 και Σ6-15 χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό του μηχανισμού ανάπτυξης και πυρήνωσης και αναλύονται στο Κεφ. 6.3.2. Τα αντίστοιχα σχήματα για τις υπόλοιπες περιπτώσεις των παραγομένων πολυμερών υμενίων παρουσιάζονται στο Παράρτημα Κεφαλαίου6, Σχήματα Σ6-5 (Π) έως Σ6-84 (Π).



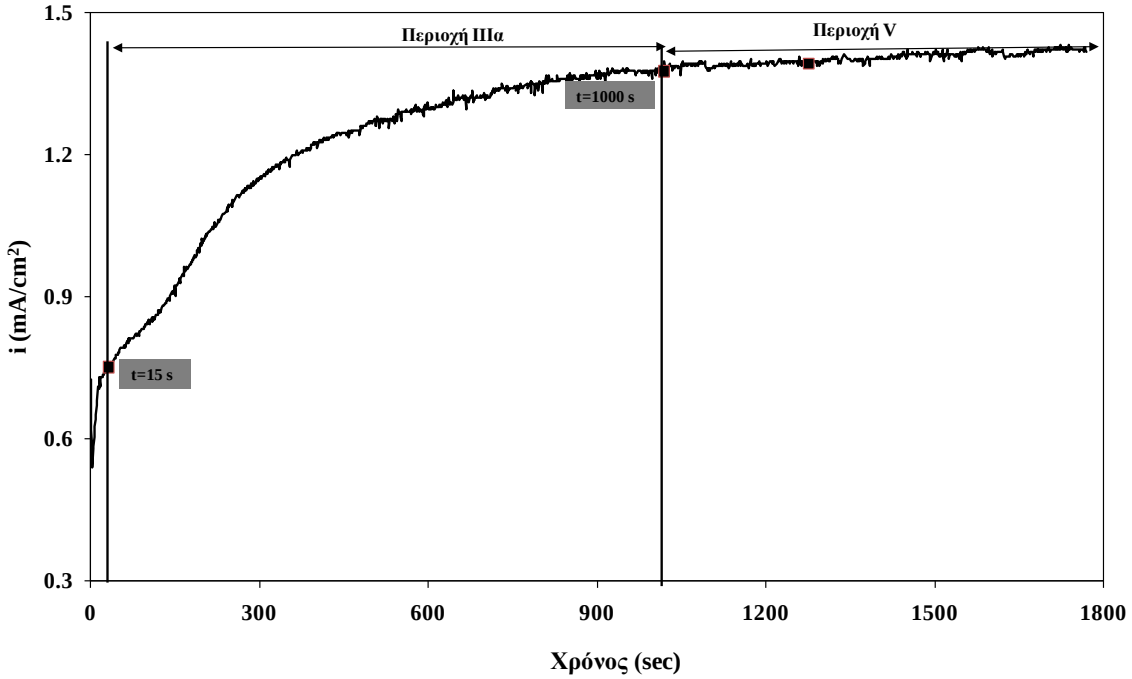
Σχήμα Σ6-11. Καμπύλη i - t κατά την παραγωγή υμενίου πολυφαινυλενίου σε σταθερό δυναμικό E=1.80 V vs SCE (περίπτωση $PP_{1.80/30}$) για χρόνους t= 0 έως 300 s, από διάλυμα διφαινυλίου (0.1 M), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο



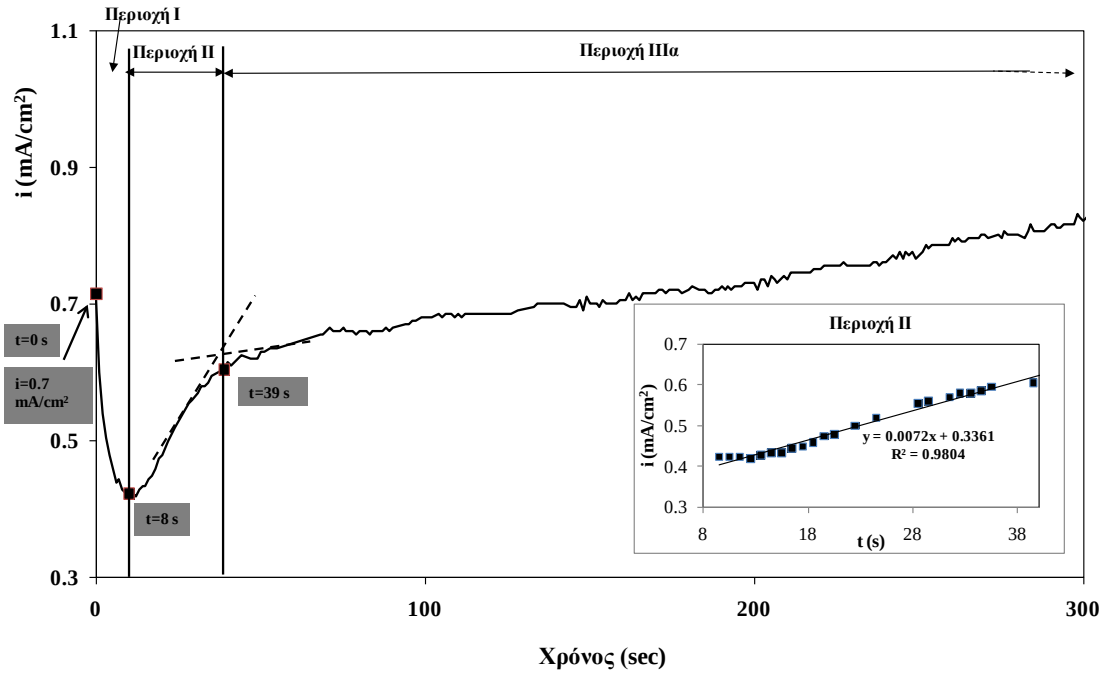
Σχήμα Σ6-12. Καμπύλη i - t κατά την παραγωγή υμενίου πολυφαινυλενίου σε σταθερό δυναμικό E=1.80 V vs SCE (περίπτωση $PP_{1.80/30}$) για χρόνους t= 0 έως 1800 s, από διάλυμα διφαινυλίου (0.1 M), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο



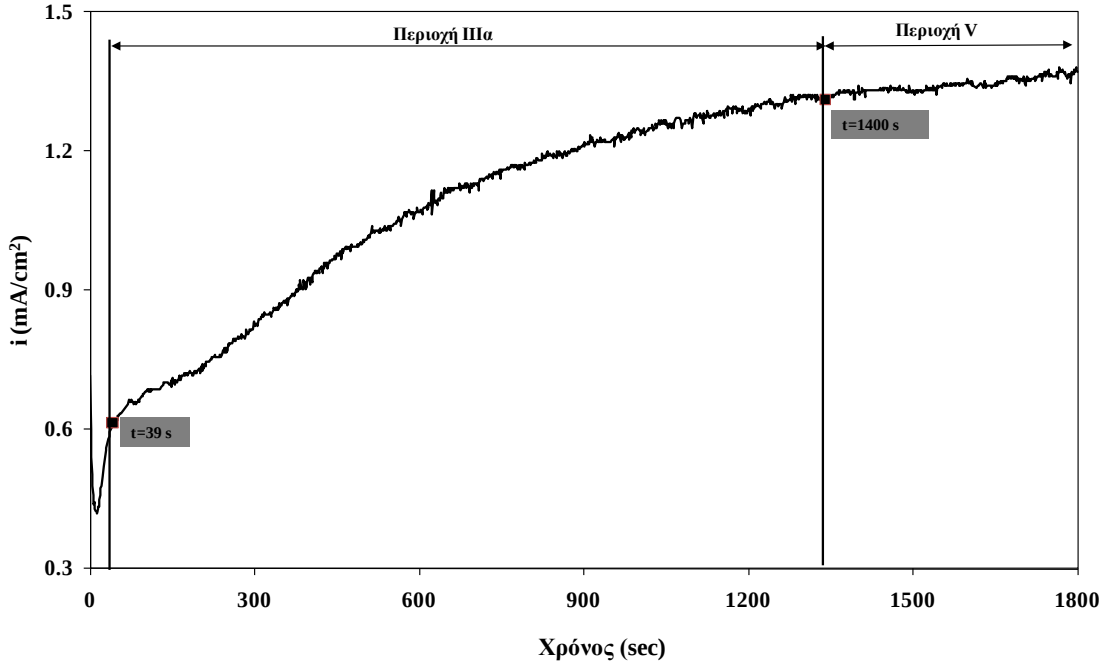
Σχήμα Σ6-13. Καμπύλη i - t κατά την παραγωγή υμενίου πολύ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) σε σταθερό δυναμικό E=1.55 V vs SCE (περίπτωση $3MPTh_{1.55/30}$) για χρόνους t= 0 έως 300 s, από διάλυμα θειοφαινίου (0.1 M), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο



Σχήμα Σ6-14. Καμπύλη i - t κατά την παραγωγή υμενίου πολύ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) σε σταθερό δυναμικό E=1.55 V vs SCE (περίπτωση $3MPTh_{1.55/30}$) για χρόνους t= 0 έως 1800s, από διάλυμα θειοφαινίου (0.1 M), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο



Σχήμα Σ6-15. Καμπύλη i - t κατά την παραγωγή συμπολυμερούς υμενίου από σύστημα μονομερών διφαινυλίου / 3-μεθυλ-θειοφαινίου σε σταθερό δυναμικό E=1.55 V vs SCE, περίπτωση (PP-3MPTh$_{1.55,30}$) για χρόνους t= 0 έως 300 s, από διάλυμα διφαινυλίου / 3-μεθυλ-θειοφαινίου (0.05 M το κάθε μονομερές), TBABF$_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο



Σχήμα Σ6-16. Καμπύλη i - t κατά την παραγωγή συμπολυμερούς υμενίου από σύστημα μονομερών διφαινυλίου / 3-μεθυλ-θειοφαινίου σε σταθερό δυναμικό E=1.55 V vs SCE, περίπτωση (PP-3MPTh$_{1.55,30}$) για χρόνους t= 0 έως 1800 s, από διάλυμα διφαινυλίου / 3-μεθυλ-θειοφαινίου (0.05 M το κάθε μονομερές), TBABF$_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο

Από την ανάλυση της πορείας των καμπυλών i - t, διακρίνονται πέντε κύριες περιοχές από I έως V, από τις οποίες οι δύο, Περιοχές III και IV, αναλύονται σε επιμέρους υποπεριοχές, ως III_α, III_β και IV_α, IV_β, IV_γ, αντίστοιχα. Το Σχήμα Σ6-11 αποτελεί ένα τυπικό παράδειγμα που περιλαμβάνει τις Περιοχές από I έως IV. Ακολούθως περιγράφονται τα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα σε κάθε περιοχή λαμβάνοντας υπόψη την αντίστοιχη βιβλιογραφία.

Περιοχή I

Θέτοντας σε λειτουργία τον ποτενσιοστάτη υπό σταθερό δυναμικό (τάση) μεταξύ ηλεκτροδίου εργασίας και αναφοράς, αμέσως διέρχεται ρεύμα από το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) προς το ηλεκτρόδιο εργασίας (άνοδος) και καταγράφεται μια απότομη απόκριση ρεύματος (για t=0). Ακολουθεί μείωση του ρεύματος εντός σύντομου χρονικού διαστήματος μέχρι μιας ελαχίστης τιμής ($t = t_I$). Πριν την διοχέτευση του ρεύματος, μεταξύ του εκάστοτε ηλεκτροδίου εργασίας ή του βοηθητικού και του ηλεκτρολυτικού διαλύματος υπάρχει μια διεπιφάνεια. Με την διοχέτευση του ρεύματος, η απότομη απόκριση αποδίδεται στη φόρτιση της διπλοστοιβάδας **[35-39]**, δηλαδή της διεπιφάνειας ηλεκτροδίου – διαλύματος, η οποία συμπεριφέρεται ως πυκνωτής αποκτώντας αντίθετο φορτίο από αυτό του ηλεκτροδίου.

Μετά τη φόρτιση της διπλοστοιβάδας, παρατηρείται πτώση του ρεύματος, η οποία οφείλεται στην προσρόφηση του μονομερούς στη διεπιφάνεια ηλεκτροδίου εργασίας - διαλύματος και στην οξείδωσή του προς ρίζα-κατιόν, όπου συνήθως η προσρόφηση ελέγχεται από τη διάχυση **[12,35-38,41,42]**. Η χρονική διάρκεια αυτής της περιοχής δεν ξεπερνά τα 40 s. Ο χρόνος t_I, ο οποίος σημειώνεται ως το τέλος της Περιοχής I, υποδηλώνει την έναρξη της διαδικασίας πυρήνωσης **[38,41]**.

Περιοχή II

Με την έναρξη της πυρήνωσης παρατηρείται μια βαθμιαία αύξηση του ρεύματος **[32,35,38-40,43-47]**. Συγκεκριμένα, σε αυτή περιοχή λαμβάνει χώρα η σύζευξη μιας ρίζας-κατιόντος με μια άλλη που έχουν σχηματιστεί στην Περιοχή I (ή η σύζευξη μιας ρίζας-κατιόντος με το μονομερές, όπως συμβαίνει στην περίπτωση του πολυφαινυλενίου). Με τη συνέχιση αυτών των αντιδράσεων σχηματίζονται ολιγομερή, αποτελούμενα από 2 έως 5 αρωματικούς δακτυλίους, κάτι που ουσιαστικά αντιστοιχεί στη πρώτη φάση, δηλαδή αυτή της πυρήνωσης που συνοδεύεται και από μια αρχική ανάπτυξη **[37]**. Με βάση τη βιβλιογραφία, η διάρκεια αυτής της περιοχής δεν ξεπερνά τα 100 s **[32].** Το τέλος της Περιοχής II ($t = t_{II}$) προσδιορίζεται γραφικά ως το σημείο εκείνο όπου η αρχική απότομη κλίση μειώνεται **[32,35,36,43]**. Ο μηχανισμός πυρήνωσης και ανάπτυξης προσδιορίζεται από την γραμμική εξάρτηση του i ως προς το t^x, όπου x: -0.5, 0.5 1, 2, 3 και 1.5, ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται στο Κεφ. 6.3.2. **[36,46,48]**.

Περιοχή III (III_α και III_β)

Σε αυτή την περιοχή το ρεύμα εξακολουθεί να αυξάνεται, Περιοχή III_α, αλλά με χαμηλότερο ρυθμό σε σχέση με αυτόν της Περιοχής II, υποδηλώνοντας την συνέχιση της ανάπτυξης των προηγούμενων πυρήνων **[32,40,43]**. Μετά από κάποιο σημείο ($t = t_{III\alpha}$), ο ρυθμός ανάπτυξης σταθεροποιείται και λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός του υμενίου, με αποτέλεσμα το ρεύμα να αποκτά σταθερή τιμή, Περιοχή III_β **[35,38]**. Ανάλογα με το σύστημα και τις συνθήκες ηλεκτροπολυμερισμού είναι πιθανόν να μην εμφανίζεται συνολικά η Περιοχή III ή κάποια υποπεριοχή της.

Περιοχή IV (IV_α, IV_β και IV_γ)

Η συνολική Περιοχή IV αφορά την περιγραφή των φαινομένων μακροσκοπικά, καθόσον έχει ήδη αρχίσει να σχηματίζεται το υμένιο και συνεχίζεται η ανάπτυξή του.

Υποπεριοχή IV_α

Σε αυτή την περιοχή το ρεύμα μειώνεται λόγω μείωσης του ρυθμού ανάπτυξης του υμενίου **[38,43]**. Η μείωση αυτού του ρυθμού οφείλεται αφενός στην αλληλοεπικάλυψη των αναπτυσσόμενων πυρήνων, που περιορίζει την ενεργή επιφάνεια του ηλεκτροδίου **[36]** και αφετέρου στο γεγονός ότι ένα σημαντικό ποσοστό των ριζών-κατιόντων που σχηματίζονται στην περιοχή πλησίον του ηλεκτροδίου, διαχέονται στο διάλυμα και δεν συμμετέχουν στην ανάπτυξη του υμενίου **[37]**.

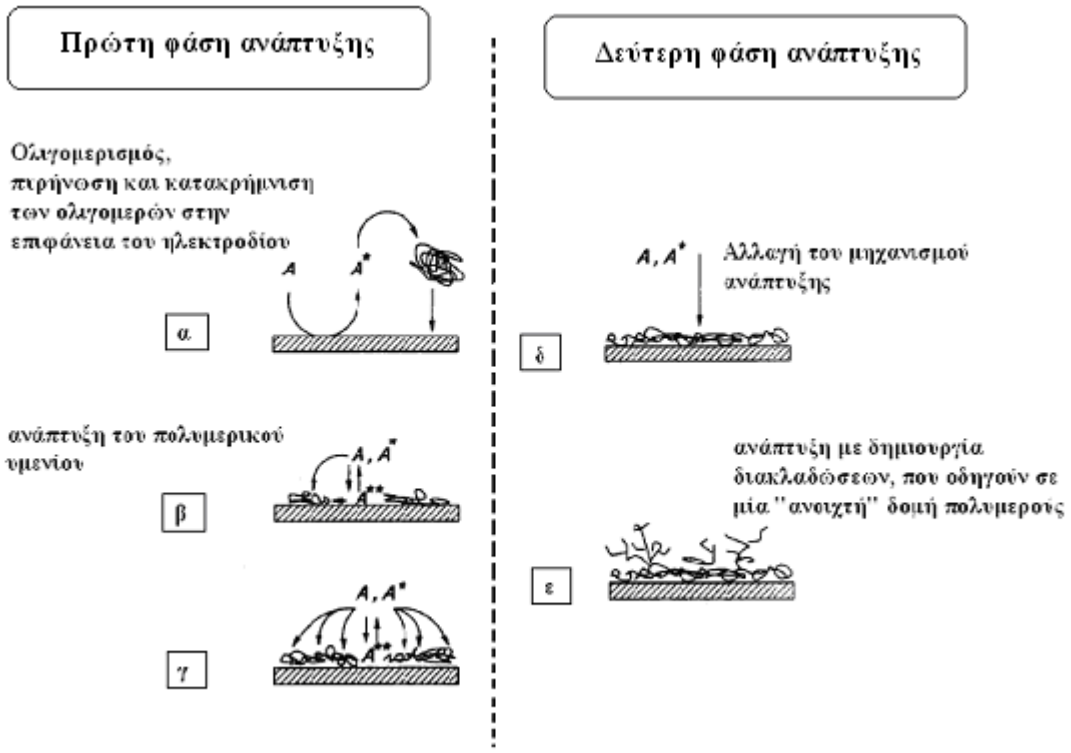
Υποπεριοχή IV_β

Σε αυτή την περιοχή αυξάνεται το ρεύμα. Δεδομένου ότι η αύξηση του ρεύματος υποδηλώνει σχηματισμό νέας φάσης, η οποία με βάση τα παραπάνω όπως έχει αποδοθεί προηγουμένως στην Περιοχή II και III, οδηγείται κανείς στο συμπέρασμα ότι κάτι «καινούριο» ξεκινά να σχηματίζεται.

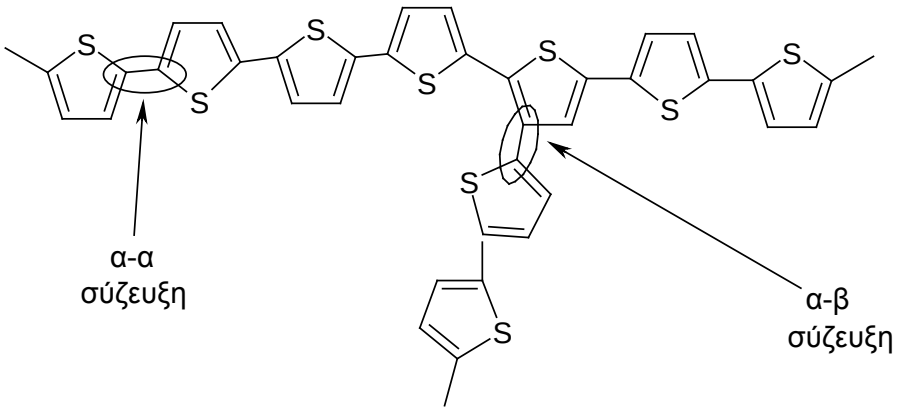
Για ανάλογη πορεία ρεύματος αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι λαμβάνει χώρα ο σχηματισμός διαφορετικών στρωμάτων πολυμερούς σε δύο διαφορετικές φάσεις. Θεωρείται ότι οι διαφορετικές φάσεις της ανάπτυξης του πολυμερούς έχουν ως αποτέλεσμα τη διαφορετική μορφολογία του παραγομένου υμενίου. Το αρχικό συμπαγές υμένιο, το οποίο έχει ισχυρή πρόσφυση πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας, ακολουθείται από το χαλαρής πρόσφυσης υμένιο. Με βάση μετρήσεις ελλειψομετρίας της βιβλιογραφίας **[36,49]** έχει παρατηρηθεί αλλαγή στην πυκνότητα του αποτιθέμενου πολυμερούς όσο αυξάνεται το πάχος του. Συγκεκριμένα, το αρχικό υμένιο έχει μεγαλύτερη πυκνότητα σε σχέση με το μεταγενέστερο υμένιο μεγαλύτερου πάχους. Η δεύτερη φάση του σχηματισμού του πολυμερούς ακολουθεί εκθετική εξάρτηση ρεύματος- χρόνου, η οποία ερμηνεύεται με βάση την ανάπτυξη του πολυμερούς σε μια διάσταση, 1D, με συνεχόμενες διακλαδώσεις **[36,49]**. Η αιτία σχηματισμού των δύο διαφορετικών στρωμάτων πολυμερούς μπορεί να οφείλεται στο διαφορετικό βαθμό οξείδωσης του μονομερούς στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου σε σχέση με την επιφάνεια του ήδη σχηματισμένου υμενίου **[47]**. Ενδεικτικά, στο Σχήμα Σ6-18 παρουσιάζεται η περίπτωση του πολυθειοφαινίου με α-α και α-β συζεύξεις, οι οποίες οδηγούν σε πολυμερές με συνεχείς διακλαδώσεις **[50α]**.

Υποπεριοχή IV_γ

Σε αυτήν την περιοχή το ρεύμα μειώνεται μετά την προηγούμενη αύξησή του στην Περιοχή IV_β. Όπως και στην περίπτωση της Περιοχής IV_α η μείωση του ρεύματος οφείλεται στη μείωση του ρυθμού ανάπτυξης των διακλαδώσεων κατά τη δεύτερη φάση ανάπτυξης **[38,43]**.



Σχήμα Σ6-17. Σχηματισμός πολυμερικού υμενίου πολυανιλίνης σε δύο φάσεις ανάπτυξης **[49]** (Όπου, Α : μονομερές, Α* : ρίζα-κατιόν, Α** : προσροφημένη στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου ρίζα-κατιόν)



Σχήμα Σ6-18. Πολυθειοφαίνιο με α-α και α-β συζεύξεις, οι οποίες οδηγούν σε πολυμερές με συνεχείς διακλαδώσεις **[50α]**

Περιοχή V

Σε αυτήν την περιοχή το ρεύμα αποκτά μια σχεδόν σταθερή τιμή υποδηλώνοντας την ανάπτυξη του υμενίου με σταθερό πλέον ρυθμό **[35,39,43,45]**. Αυτή η περιοχή ακολουθεί μετά από τη μείωση του ρυθμού ανάπτυξης των πυρήνων, Περιοχή IV_{α} (ή μετά την έναρξη δημιουργίας των διακλαδώσεων, Περιοχή IV_{β}, και την αντίστοιχη μείωση του ρυθμού δημιουργίας τους, Περιοχή

IV_γ), όπου υπάρχει ένας σταθερός ρυθμός ανάπτυξης, με αποτέλεσμα τη συνεχιζόμενη ανάπτυξη του υμενίου. Ο χρόνος που αποκτά το ρεύμα σταθερή τιμή εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο δυναμικό και συνήθως μειώνεται όσο αυτό αυξάνεται, χωρίς αυτό να αποτελεί κανόνα **[44]**.

Στον Πίνακα Π6-7 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά για όλα τα πολυμερή υμένια τα χρονικά όρια των περιοχών με βάση τις αντίστοιχες καμπύλες i – t.

Πίνακας Π6-7. Χρονικά όρια περιοχών με βάση τις καμπύλες i - t

Πολυμερές	**Χρονικά όρια περιοχών (s) με βάση τις καμπύλες i – t**							
	I	**II**	**III**		**IV**			**V**
			III_α	**III_β**	**IV_α**	**IV_β**	**IV_γ**	
$PP_{1.80/30}$	0 - 2	3 - 20	21 - 85	86 - 141	142 - 1800	-	-	-
$PP_{1.82/30}$	0 - 2	3 - 43	44 - 58	59 - 68	69 - 1696	-	-	1697 - 1800
$3MPTh_{1.55/30}$	0 - 3	4 - 15	16 - 1000	-	-	-	-	1001 - 1800
$3MPTh_{1.57/30}$	0 - 3	4 - 16	17 -1040	-	-	-	-	1041 - 1800
$(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/30}$	0 - 8	9 - 39	39 - 1400	-	-	-	-	1401 - 1800
$(PP\text{-}3MPTh)_{1.57/2}$	0 - 6	7 - 32	33 - 120	-	-	-	-	-

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι :
Όλα τα πολυφαινυλένια εμφανίζουν γενικά τις Περιοχές από I έως IV_α, δηλαδή την περιοχή όπου το ρεύμα μειώνεται λόγω μείωσης του ρυθμού ανάπτυξης του υμενίου. Τα πολυ(3-μεθυλ-θεοφαίνια) και τα συμπολυμερή εμφανίζουν τις Περιοχές από I έως III_α. Η Περιοχή V, στην οποία το ρεύμα αποκτά μια σχεδόν σταθερή τιμή υποδηλώνοντας την ανάπτυξη του υμενίου με σταθερό πλέον ρυθμό, σε κάποιες περιπτώσεις εμφανίζεται, ενώ σε κάποιες άλλες δεν εμφανίζεται, καθόσον απαιτείται μεγαλύτερο χρονικό διάστημα από 30 min. Η Περιοχή IV_β είναι ανεπιθύμητη, αφού σε αυτή θεωρείται, ότι αναπτύσσεται ένα δεύτερο στρώμα πολυμερούς που έχει συνεχόμενες διακλαδώσεις προκαλώντας ανομοιογένεια και το οποίο αποτίθεται πάνω στο ήδη υπάρχον υμένιο. Η απουσία της περιοχής αυτής στα παραγόμενα υμένια αποτελεί ένα αξιόπιστο κριτήριο για την ποιότητά τους.

6.3.2. Ανάλυση της κύριας περιοχής πυρήνωσης και ανάπτυξης των ποτενσιοστατικών καμπυλών

Όπως έχει προαναφερθεί (βλ. Κεφ. 3.3.2), στη Περιοχή II τα μόρια του μονομερούς διαχέονται από το διάλυμα προς την επιφάνεια του ηλεκτροδίου εργασίας. Στην περιοχή μπροστά από την επιφάνεια του ηλεκτροδίου λαμβάνουν χώρα αντιδράσεις ολιγομερισμού. Όταν επιτευχθεί υψηλή συγκέντρωση ολιγομερών στη παραπάνω περιοχή, αποτίθενται ομάδες πάνω στην επιφάνεια του ηλεκτροδίου, δημιουργώντας τους αναπτυσσόμενους πυρήνες **[39]**. Ο μηχανισμός πυρήνωσης και ανάπτυξης μπορεί να προσδιοριστεί από τη μαθηματική ανάλυση των καμπυλών i-t. Αυτό μπορεί να γίνει με ακρίβεια όταν η Περιοχή II είναι καθορισμένη με σαφήνεια **[35]**. Για την εύρεση του μηχανισμού πυρήνωσης, κατασκευάζονται διαγράμματα του ρεύματος συναρτήσει του χρόνου t^x, όπου x = -1/2, 1/2, 1, 2, 3, ή 3/2 και επιλέγεται εκείνος ο εκθέτης που οδηγεί σε γραμμική εξάρτηση του i ως προς το t^x **[36,37,48,49]**.

Όταν το ρεύμα εξαρτάται γραμμικά από τον χρόνο t, τότε με βάση τις εξισώσεις, λαμβάνει χώρα στιγμιαία διδιάστατη, 2D, πυρήνωση (IN2D) με ελέγχον στάδιο της ανάπτυξης την μεταφορά φορτίου **[36]**. Η εναλλακτική περίπτωση μηχανισμού, δηλαδή της προοδευτικής μονοδιάστατης, 1D, πυρήνωσης (PN1D) δεν υφίσταται, διότι τα παραγόμενα υμένια σε καμία περίπτωση δεν εμφάνισαν βελονοειδή μορφολογία (δηλαδή ανάπτυξη των πυρήνων μόνο κατά μήκος). Το τελευταίο, διαπιστώθηκε τόσο από μακροσκοπική παρατήρηση των υμενίων όσο και από τις φωτογραφίες SEM. Γενικότερα, η περίπτωση της μονοδιάστατης πυρήνωσης, στιγμιαίας ή προοδευτικής, δεν έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία για ανάλογες περιπτώσεις αγώγιμων πολυμερών **[36,37,40,43,48]**. Όταν το ρεύμα εξαρτάται γραμμικά από το t^2, λαμβάνει χώρα στιγμιαία τρισδιάστατη, 3D, πυρήνωση (IN3D) ή προοδευτική διδιάστατη, 2D, πυρήνωση (PN2D), με ελέγχον στάδιο της ανάπτυξης και στις δύο περιπτώσεις την μεταφορά φορτίου **[36,43,48]**. Προκειμένου να διευκρινιστεί ποιος από τους δύο μηχανισμούς ισχύει, χρησιμοποιείται ως κριτήριο το γινόμενο (i_{II}*t_{II}), όπου i_{II} είναι η μέγιστη τιμή του ρεύματος στην Περιοχή ΙΙ και t_{II} ο αντίστοιχος χρόνος. Στην περίπτωση της 2D πυρήνωσης, το γινόμενο αυτό είναι ανεξάρτητο του εφαρμοζόμενου δυναμικού, ενώ στην 3D πυρήνωση, το παραπάνω γινόμενο εξαρτάται ισχυρά από το εφαρμοζόμενο δυναμικό **[36]**. Στην περίπτωση που το ρεύμα εξαρτάται γραμμικά από το t^3, λαμβάνει χώρα προοδευτική τρισδιάστατη, 3D, πυρήνωση (PN3D) με ελέγχον στάδιο της ανάπτυξης την μεταφορά φορτίου **[37,40].**

Γενικά, όταν ο εκθέτης x είναι κλασματικός αριθμός, η πυρήνωση ελέγχεται από τη διάχυση, του μονομερούς ή των οξειδωμένων ενδιάμεσων ειδών **[36]**. Όταν το ρεύμα εξαρτάται γραμμικά από το $t^{1/2}$ ($t^{0.5}$), λαμβάνει χώρα στιγμιαία διδιάστατη, 2D, πυρήνωση (IN2D) στην οποία οφείλεται το t, με ελέγχον στάδιο της ανάπτυξης τη διάχυση, στην οποία οφείλεται το $t^{1/2}$ **[36].** Στην περίπτωση που το ρεύμα εξαρτάται γραμμικά από το $t^{-1/2}$ ($t^{-0.5}$), ισχύουν τα παραπάνω, δηλαδή IN2D με ελέγχον στάδιο της ανάπτυξης τη διάχυση, με τη διαφορά ότι στην περίπτωση αυτή οι πυρήνες αναπτύσσονται μεμονωμένα (αυτοτελώς, δηλαδή ανεξάρτητα ο ένας από τον άλλο), ενώ στην περίπτωση του $t^{1/2}$ οι αλληλοεπιδράσεις μεταξύ των αναπτυσσόμενων πυρήνων είναι σημαντικές και οδηγούν σε συνενώσεις τους **[36,39]**. Κατ' αναλογία, όταν το ρεύμα εξαρτάται γραμμικά από το $t^{3/2}$, λαμβάνει χώρα προοδευτική τρισδιάστατη, 3D, πυρήνωση (PN3D) στην οποία οφείλεται το t^3, ενώ το ελέγχον στάδιο της ανάπτυξης είναι η διάχυση, στην οποία οφείλεται το $t^{1/2}$ **[37,40]**. Με βάση τη μεθοδολογία που περιγράφηκε παραπάνω, για όλες τις περιπτώσεις των πολυμερών που εμφάνισαν Περιοχή ΙΙ (Πίνακας Π6-11), πραγματοποιήθηκαν δοκιμές προς εύρεση του εκθέτη x, ο οποίος ικανοποιεί γραμμική εξάρτηση του ρεύματος ως προς το t^x. Ενδεικτικά, στα Σχήματα Σ6-11 (περίπτωση $PP_{1.80/30}$) και Σ6-15 (περίπτωση $(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/30}$), τα ένθετα διαγράμματα απεικονίζουν την γραμμική εξάρτηση του i ως προς το t^x, για τις αντίστοιχες περιπτώσεις ποτενσιοστατικού πολυμερισμού (συγκεκριμένα, $PP_{1.80/30}$, x=1, $(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/30}$, x=1). Στον παρακάτω Πίνακα Π6-8 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα της ανάλυσης του μηχανισμού πυρήνωσης και ανάπτυξης της Περιοχής ΙΙ, για τα υμένια που παρασκευάστηκαν.

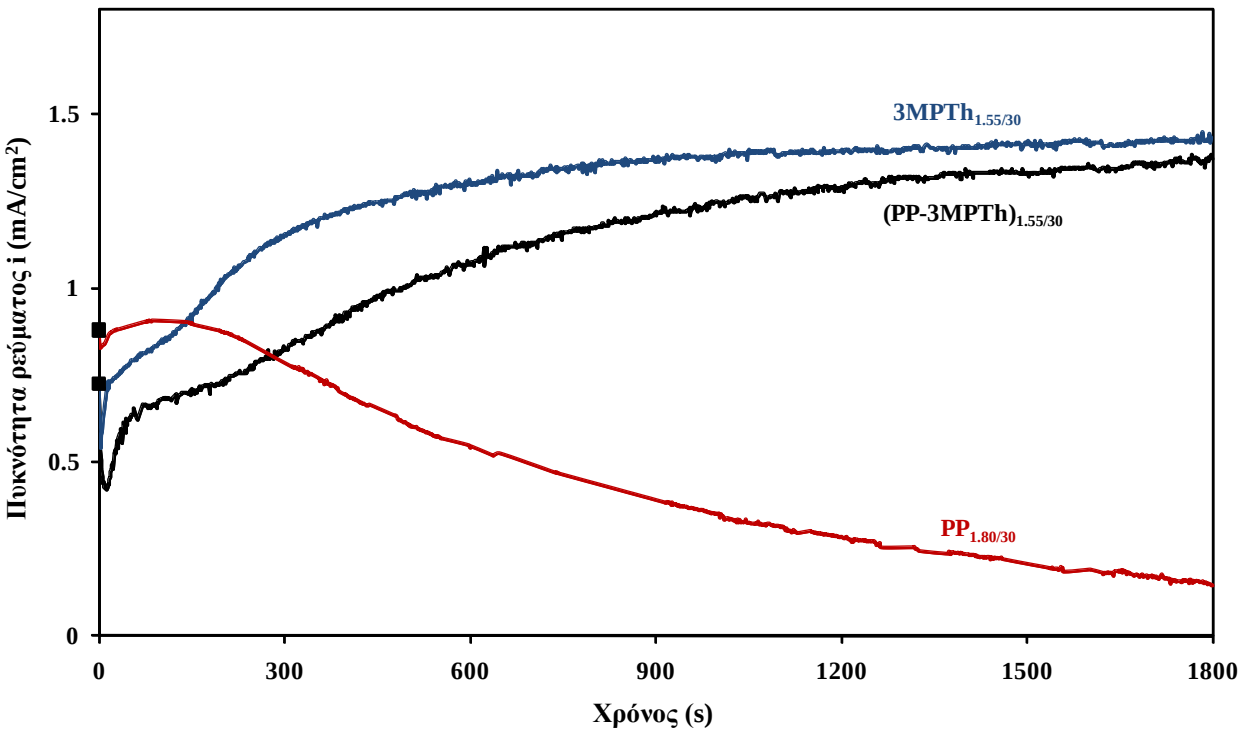
Πίνακας Π6-8. Μηχανισμοί πυρήνωσης και ανάπτυξης των υμενίων που παρασκευάστηκαν (Περιοχή ΙΙ)

Πολυμερές	Μηχανισμός πυρήνωσης και ανάπτυξης			
	IN2D με ελέγχον στάδιο τη μεταφορά φορτίου (x=1)	IN3D ή PN2D με ελέγχον στάδιο τη μεταφορά φορτίου (x=2)	IN2D με ελέγχον στάδιο τη διάχυση με ανάπτυξη των πυρήνων	
			με συνένωση (x= + 0.5)	αυτοτελώς (x= - 0.5)
$PP_{1.80/30}$	+			
$PP_{1.82/30}$	+			
$3MPTh_{1.55/30}$			+	
$3MPTh_{1.57/30}$			+	
$(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/30}$	+			
$(PP\text{-}3MPTh)_{1.57/2}$	+			

Όπου IN2D : στιγμιαία διδιάστατη, 2D, πυρήνωση
IN3D : στιγμιαία τρισδιάστατη, 3D, πυρήνωση
PN2D : προοδευτική διδιάστατη, 2D, πυρήνωση

Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι τα πολυφαινυλένια και τα συμπολυμερή, ανεξάρτητα από το δυναμικό και τον χρόνο, εμφανίζουν μηχανισμό πυρήνωσης και ανάπτυξης IN2D με ελέγχον στάδιο την μεταφορά φορτίου, ενώ τα πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια) εμφανίζουν επίσης μηχανισμό IN2D, αλλά με ελέγχον στάδιο τη διάχυση με ανάπτυξη των πυρήνων με συνένωσή τους. Η ανάπτυξη όλων των υμενίων λαμβάνει χώρα σε δύο διαστάσεις, στρώμα με στρώμα, δηλαδή έχουμε ανάπτυξη μόνο σε παράλληλη διεύθυνση. Αυτό είναι σημαντικό, αφού η 2D ανάπτυξη οδηγεί στο σχηματισμό περισσότερο συμπαγών υμενίων, σε αντίθεση με αυτή των τριών διαστάσεων 3D που οδηγεί σε μη συμπαγή υμένια.

Με βάση τα σχόλια των Πινάκων Π6-7 και Π6-8, οι οποίοι βασίζονται στην ανάλυση των επιμέρους περιοχών, διατυπώθηκαν προηγουμένως ορισμένα κριτήρια μέσω των οποίων μπορούν να χαρακτηρίζονται οι καμπύλες ρεύματος–χρόνου για τα ομοπολυμερή και συμπολυμερή. Πέραν αυτών, μπορούν να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα και από την μορφή της συνολικής καμπύλης, την οποία μπορούμε να χαρακτηρίσουμε ως «αποτύπωμα» (fingerprint). Στο Σχήμα Σ6-19 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι καμπύλες ρεύματος-χρόνου για αντιπροσωπευτικά ομοπολυμερή και συμπολυμερή.



Σχήμα Σ6-19. Καμπύλες i - t κατά την παραγωγή ομοπολυμερών υμενίων πολυφαινυλενίου $PP_{1.80/30}$ (σε σταθερό δυναμικό E=1.80 V vs SCE), πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) $PTh_{1.55/30}$ (σε σταθερό δυναμικό E=1.55 V vs SCE), πολυπυρρόλης $PPy_{0.80}$ και συμπολυμερών υμενίων από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου $(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/30}$ (σε σταθερό δυναμικό E=1.55 V vs SCE) για χρόνους t= 0 έως 1800 s, από διάλυμα μονομερούς (0.1 M) ή μονομερών (0.05 M το κάθε ένα), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο

Από το παραπάνω σχήμα διαπιστώνεται ότι :

- στο πολυφαινυλένιο, το ρεύμα αρχικά αυξάνεται για χρόνο μέχρι περίπου 200 s, ενώ στη συνέχεια μειώνεται απότομα μέχρι να αποκτήσει σταθερή τιμή.
- στο πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνιο), το ρεύμα αρχικά αυξάνεται για χρόνο μέχρι περίπου 500 s, ενώ στη συνέχεια αποκτά σταθερή τιμή.
- στο συμπολυμερές από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου, το ρεύμα αρχικά προοδευτικά και αποκτά σταθερή τιμή περίπου στα 1200s. Συγκρίνοντας αυτήν την καμπύλη με τις αντίστοιχες των ομοπολυμερών, διαπιστώνεται ότι ομοιάζει με αυτή του πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου).

Συμπερασματικά :

1. Η ανάλυση των καμπυλών ρεύματος-χρόνου σε επιμέρους περιοχές, παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα των παραγομένων υμενίων (π.χ. ομοιογένεια), αφού η Περιοχή IV_{β} στην οποία σχηματίζονται διακλαδώσεις στο πολυμερές θα πρέπει να αποφεύγεται, ειδικά όταν αυτή έχει μεγάλη χρονική διάρκεια. Για να αποφευχθεί αυτό, υπάρχουν δύο δυνατότητες (βλ. Πίνακα Π6-11) : (α) επιλογή του εφαρμοζόμενου δυναμικού για το

οποίο δεν εμφανίζεται αυτή η περιοχή και (β) διεξαγωγή του ηλεκτροπολυμερισμού μέχρι το χρονικό διάστημα λίγο πριν από αυτή την περιοχή.

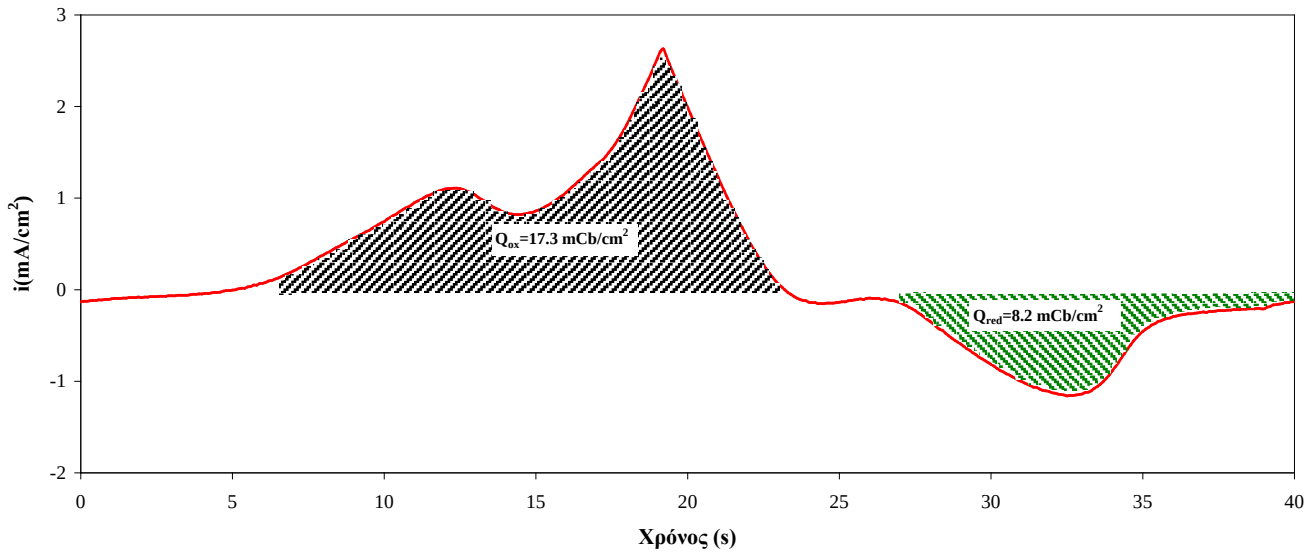
2. Ειδικότερα, η Περιοχή ΙΙ έχει ιδιαίτερη σημασία δεδομένου ότι είναι η κύρια περιοχή πυρήνωσης και μέσω αυτής προσδιορίζεται ο μηχανισμός πυρήνωσης και ανάπτυξης (βλ. Πίνακα Π6-12) και παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα των παραγομένων υμενίων (π.χ. ομοιογένεια).
3. Η σύγκριση του «αποτυπώματος» της καμπύλης ρεύματος-χρόνου του εκάστοτε συμπολυμερούς με αυτές των αντίστοιχων ομοπολυμερών, παρέχει πληροφορίες σχετικά με την μεγαλύτερη ομοιότητα του συμπολυμερούς προς το ένα ή το άλλο ομοπολυμερές και έμμεσα υποδηλώνει μεγαλύτερη ενσωμάτωση στα μακρομόριά του της αντίστοιχης δομικής μονάδος του ομοπολυμερούς.

6.4. Παραγωγή πολυμερών υμενίων με κυκλική βολταμμετρία

6.4.1. Ομοπολυμερή υμένια : πολυφαινυλένια, πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια)

Γενικά

Παρασκευάστηκαν υμένια πολυφαινυλενίων και πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίων) με κυκλικές σαρώσεις του δυναμικού στην περιοχή από 0 V έως +2 V vs και από +1 V έως +2 V vs SCE με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s. Για κάθε ομάδα παρασκευάστηκαν πολυμερή με 80 κυκλικές σαρώσεις του δυναμικού. Από τα δεδομένα ρεύματος - δυναμικού κατασκευάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα κάθε περίπτωσης. Όπως και στις περιπτώσεις των ποτενσιοστατικών πειραμάτων, το ρεύμα στα κυκλικά βολταμμογραφήματα αντιστοιχεί στην πυκνότητα ρεύματος, i (mA/cm^2). Το πάχος των υμενίων που παρασκευάζονται, θεωρείται ανάλογο του συνολικού φορτίου οξείδωσης κατά τη διάρκεια των κυκλικών σαρώσεων, όπως και στους ποτενσιοστατικούς ηλεκτροπολυμερισμούς. Στο Σχήμα Σ6-20 παρουσιάζεται ενδεικτικά η καμπύλη ρεύματος – χρόνου που προέκυψε κατά την $40^η$ σάρωση του δυναμικού στην περιοχή από 0 V έως +2 V vs SCE για την παραγωγή υμενίου πολυφαινυλενίου μέσω κυκλικής βολταμμετρίας. Το φορτίο οξείδωσης ($Q_{ox}= i_{ox} \cdot t$) υπολογίζεται από την εμβαδομέτρηση της περιοχής κάτω από την καμπύλη για τα ανοδικά ρεύματα και στην προκειμένη περίπτωση ισούται με 17.3 mCb/cm^2. Με αντίστοιχη εμβαδομέτρηση της περιοχής για τα καθοδικά ρεύματα υπολογίζεται το φορτίο αναγωγής ($Q_{red}== i_{red} \cdot t$) ως 8.2 mCb/cm^2.

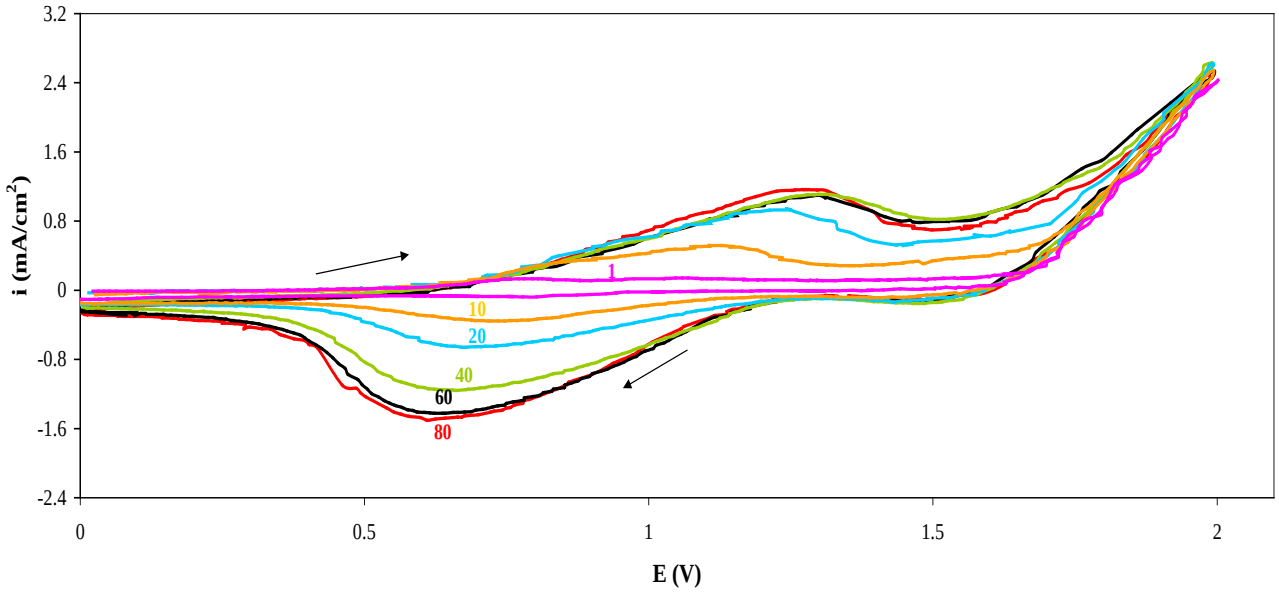


Σχήμα Σ6-20. Υπολογισμός συνολικού φορτίου οξείδωσης από την καμπύλη ρεύματος- χρόνου. Παράδειγμα : 40η σάρωση του δυναμικού στην περιοχή από 0 V έως +2 V vs SCE για την παραγωγή υμενίου πολυφαινυλενίου μέσω κυκλικής βολταμμετρίας, από διάλυμα διφαινυλίου (0.1 M), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο

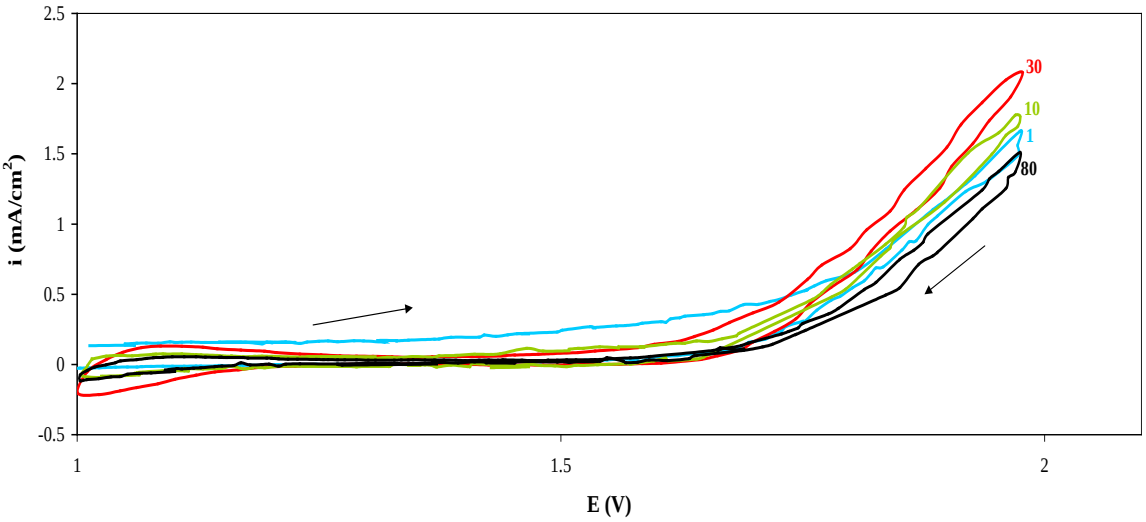
Με την σάρωση του δυναμικού διέρχεται ρεύμα από το βοηθητικό ηλεκτρόδιο (κάθοδος) προς το ηλεκτρόδιο εργασίας (άνοδος) με αποτέλεσμα να δημιουργούνται ρίζες-κατιόντα του μονομερούς και με βάση το μηχανισμό του ηλεκτροπολυμερισμού σχηματίζονται τα μακρομόρια, όπου η χημική οξείδωση έχει αντικατασταθεί από ηλεκτροχημική αντίδραση. Παράλληλα με αυτά, στην περίπτωση του ηλεκτροπολυμερισμού, ο ηλεκτρολύτης καθιστά το ηλεκτρολυτικό διάλυμα αγώγιμο και ντοπάρει το παραγόμενο πολυμερές προσφέροντας σε αυτό το αντίθετο ιόν του. Κατά συνέπεια, με την οξείδωση γίνονται πρακτικά δύο δράσεις, αφενός σχηματίζονται ρίζες-κατιόντα του μονομερούς που οδηγούν στην ανάπτυξη του μακρομορίου και αφετέρου γίνεται παράλληλα ντοπάρισμα των μακρομορίων.

Πολυφαινυλένια

Στα Σχήματα Σ6-21 και Σ6-22 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την παραγωγή υμενίου πολυφαινυλενίου για διάφορους αριθμούς σαρώσεων στην περιοχή δυναμικού από 0 V έως +2 V και από +1 V έως +2 V vs SCE, αντίστοιχα, ενώ στον Πίνακα Π6-9 παρουσιάζονται οι πρώτες ύλες, οι πειραματικές παράμετροι, το συνολικό φορτίο, καθώς και τα χαρακτηριστικά (πάχος, χρώμα) αυτών των παραγομένων υμενίων.



Σχήμα Σ6-21. Κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την παραγωγή υμενίου πολυφαινυλενίου για διάφορους αριθμούς σαρώσεων στην περιοχή δυναμικού 0 V έως +2 V vs SCE με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, από διάλυμα διφαινυλίου (0.1 M), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο



Σχήμα Σ6-22. Κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την παραγωγή υμενίου πολυφαινυλενίου για διάφορους αριθμούς σαρώσεων στην περιοχή δυναμικού +1 V έως +2 V vs SCE με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, από διάλυμα διφαινυλίου (0.1 M), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο

Η πορεία των κυκλικών βολταμμογραφημάτων είναι διαφορετική εάν ακολουθηθεί η περιοχή σάρωσης δυναμικού (vs SCE) 0 έως +2 V ή η +1 έως +2 V. Στην πρώτη περίπτωση (Σχήμα Σ6-21) εμφανίζεται μια κορυφή οξείδωσης ($E_{pα}$ μεταξύ 1.0 V έως 1.3 V) κατά την ανοδική σάρωση και μια κορυφή αναγωγής (E_{pc} μεταξύ 0.65 V έως 0.85 V) κατά την καθοδική σάρωση

[5,15,16,24,51,52], οι οποίες αντιστοιχούν στο ντοπάρισμα του πολυμερούς με το ανιόν BF_4^- και στο αποντοπάρισμά του, αντίστοιχα **[5,15,51]**. Η κορυφή οξείδωσης μετατοπίζεται σε υψηλότερα δυναμικά με την αύξηση του αριθμού των σαρώσεων, ενώ η κορυφή αναγωγής μετατοπίζεται σε χαμηλότερα δυναμικά. Το ρεύμα της κορυφής οξείδωσης, $i_{pα}$, αυξάνεται από την $1^η$ έως την $20^η$ σάρωση, ενώ στη συνέχεια παραμένει σχεδόν σταθερό. Ομοίως, το ρεύμα της κορυφής αναγωγής, i_{pc}, αυξάνεται από την $1^η$ μέχρι την $60^η$ σάρωση, ενώ στη συνέχεια παραμένει σχεδόν σταθερό. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης, το χρώμα του υμενίου μεταβάλλεται από σκούρο καφέ (οξειδωμένη κατάσταση) **[4,9]** σε χρυσαφί (ανηγμένη κατάσταση) **[4,9,16]**. Το πολυφαινυλένιο που παράγονται, $PP_{0,2,0,80c}$, έχει χρώμα ανοικτό καφέ και συνεπώς, έχει υποστεί μερική αναγωγή (δηλαδή είναι μερικώς αποντοπαρισμένο).

Προκειμένου να αποφευχθεί η αναγωγή, παράχθηκαν τα πολυφαινυλένια της $2^{ης}$ ομάδας με κυκλικές σαρώσεις του δυναμικού από +1 V έως +2 V vs SCE (Σχήμα Σ6-22). Σε αυτήν την περίπτωση δεν εμφανίζονται κορυφές οξείδωσης και αναγωγής, ενώ το ρεύμα παίρνει αποκλειστικά θετικές τιμές. Το ρεύμα αυξάνεται από την $1^η$ μέχρι την $30^η$ σάρωση, ενώ στη συνέχεια μειώνεται. Η οξείδωση του μονομερούς και του σχηματιζόμενου πολυμερούς, καθώς και το ντοπάρισμα που γίνεται παράλληλα, ξεκινά περίπου στα 1.6 V vs SCE που αλλάζει απότομα η κλίση του ρεύματος, ενώ κατά την καθοδική σάρωση δεν λαμβάνει χώρα το αποντοπάρισμα του πολυμερούς **[15,41]**. Συνεπώς, στην περίπτωση αυτή, το διφαινύλιο οξειδώνεται μη αντιστρεπτά και το χρώμα των υμενίων δεν μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της σάρωσης. Τα τελικό υμένιο, $PP_{1,2,1,80c}$, έχει χρώμα καφέ σκούρο.

Πίνακας Π6-9. Πρώτες ύλες, πειραματικές παράμετροι, συνολικό φορτίο και χαρακτηριστικά (πάχος, χρώμα) παραγομένων υμενίων πολυφαινυλενίου με κυκλική βολταμμετρία

Πολυ-μερές	**ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ**			**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ**		**ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ**	**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ**	
	Μονο-μερές	**Ηλεκτ-ρολύτης**	**Δια-λύτης**	**Περιοχή σάρωσης δυναμικού* (V vs SCE)**	**Σαρώ-σεις**	**(mCb/cm^2)**	**ΠΑΧΟΣ (μm)**	**ΧΡΩΜΑ**
$PP_{0,2,0,80c}$	Διφαι-νύλιο (0.1M)	$TBABF_4$ (0.1 M)	ACN	0→ +2→ 0	80 (53.3 min)	713.52	5.00	ανοικτό καφέ
$PP_{1,2,1,80c}$				+1→ +2→ +1	80 (26.6 min)	465.19	3.26	σκούρο καφέ

* Σε όλες τις περιπτώσεις η ταχύτητα σάρωσης είναι 100 mV/s

Τα πάχη των υμενίων πολυφαινυλενίου, Πίνακας Π6-13, κυμαίνονται από 3.26 έως 5.00 μm.

Τα o,m,p-πολυφαινυλένια που παρασκευάστηκαν ηλεκτροχημικά, δοκιμάστηκαν κατά πόσο διαλύονται σε συνήθεις και ειδικούς οργανικούς διαλύτες (π.χ. χλωροφόρμιο, νιτροβενζόλιο, χλωροβενζόλιο, τετραϋδροφουράνιο, διμεθυλοσουλφοξείδιο, διμεθυ-λοφορμαμίδιο, κλπ) και διαπιστώθηκε ότι είναι αδιάλυτα σε αυτούς, ενώ είναι πλήρως διαλυτά στη N-μεθυλοπυρρολιδόνη.

<u>Προτεινόμενη περιοχή σάρωσης και αριθμός σαρώσεων για την παραγωγή υμενίων πολυφαινυλενίου : +1 έως +2 V vs SCE.</u>

<u>Πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια)</u>

Στα Σχήματα Σ6-23 και Σ6-24 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την παραγωγή υμενίου πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) για διάφορους αριθμούς σαρώσεων στην περιοχή δυναμικού από 0 V έως +2 V και από +1 V έως +2 V vs SCE, αντίστοιχα, ενώ στον Πίνακα Π6-12 παρουσιάζονται οι πρώτες ύλες, οι πειραματικές παράμετροι, το συνολικό φορτίο, καθώς και τα χαρακτηριστικά (πάχος, χρώμα) αυτών των παραγομένων υμενίων.

Η πορεία των κυκλικών βολταμμογραφημάτων είναι η ίδια εάν ακολουθηθεί η περιοχή σάρωσης δυναμικού (vs SCE) 0 έως +2 V ή η +1 έως +2 V. Και στις δύο περιπτώσεις (Σχήματα Σ7-31 και Σ7-32) δεν εμφανίζονται κορυφές οξείδωσης και αναγωγής.

Στην πρώτη περίπτωση (Σχήμα Σ7-31) παρατηρείται ότι κατά την $1^{η}$ σάρωση το ανοδικό ρεύμα είναι πολύ μεγαλύτερο σε σχέση με το καθοδικό, επομένως ο λόγος του φορτίου οξείδωσης, Q_{ox}, προς το φορτίο αναγωγής, Q_{red}, είναι πολύ μεγάλος και μέχρι και τον 10° κύκλο λαμβάνει χώρα μόνο οξείδωση. Στη συνέχεια όμως ο λόγος αυτός μειώνεται, ενδεικτική τιμή Q_{ox}/ Q_{red} = 27.5 για την $20^{η}$ σάρωση. Στους Πίνακες Π6-10 και Π6-11 φαίνονται οι τιμές του λόγου Q_{ox}/ Q_{red} για τις περιοχές σάρωσης 0 έως +2 V ή η +1 έως +2 V, αντίστοιχα. Στη συνέχεια μειώνεται ακόμη περισσότερο και αποκτά μια σταθερή τιμή περίπου Q_{ox}/ Q_{red} = 2.0. Το χρώμα των υμενίων μεταβάλλεται κατά τη διάρκεια της σάρωσης από σκούρο μπλε σε κόκκινο, αντιστοιχώντας στην οξειδωμένη και στην ανηγμένη κατάσταση, αντίστοιχα.

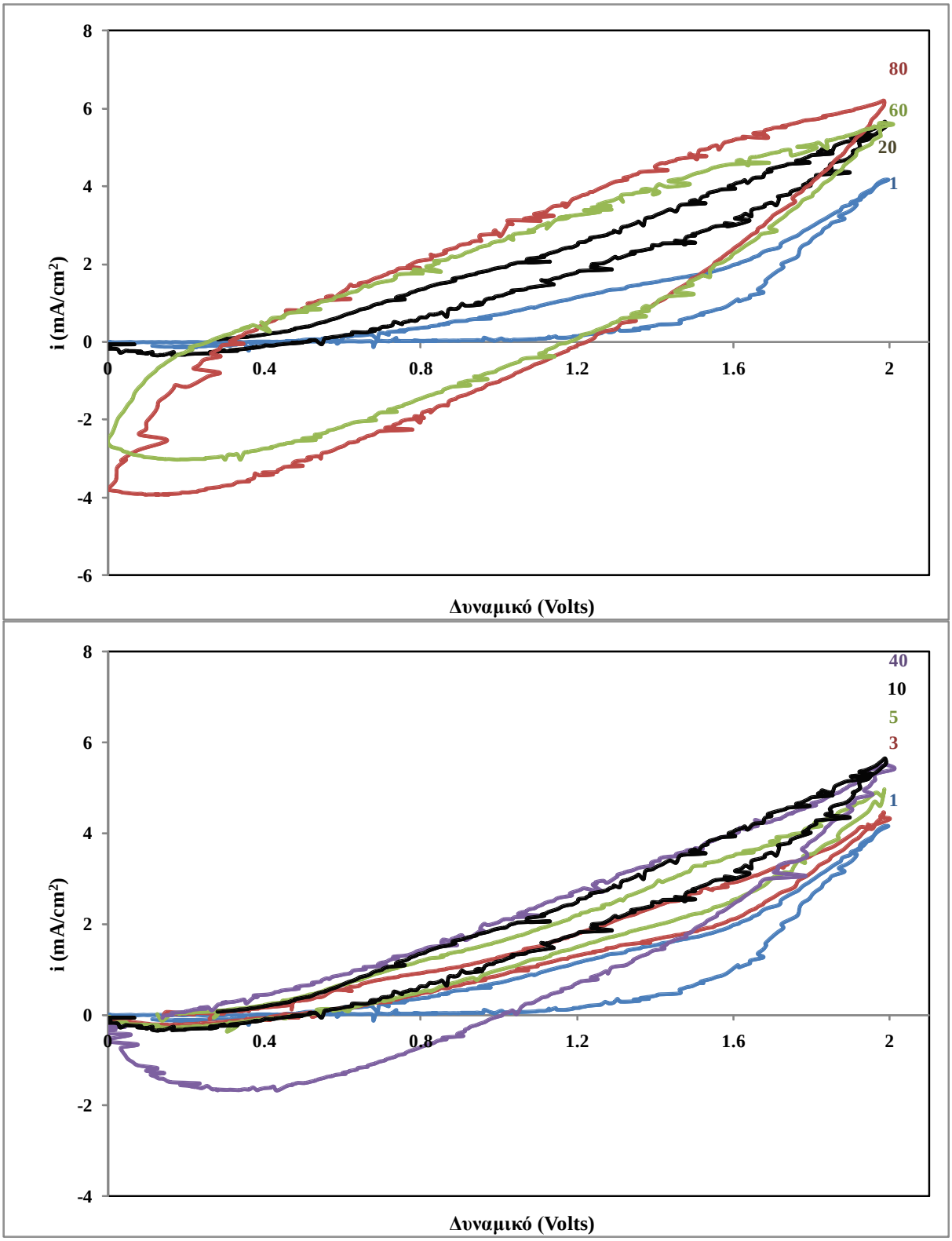
Πινακας Π6-10. Ο λόγος Q_{ox}/ Q_{red} για το υμενίο πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) στην περιοχή δυναμικού από 0 V έως +2 V

	Σάρωση								
Qox/Qred	**$1^{η}$**	**$10^{η}$**	**$20^{η}$**	**$30^{η}$**	**$40^{η}$**	**$50^{η}$**	**$60^{η}$**	**$70^{η}$**	**$80^{η}$**
	Qox	Qox	27.5	10.7	5.6	3.8	2.8	2.2	2.0

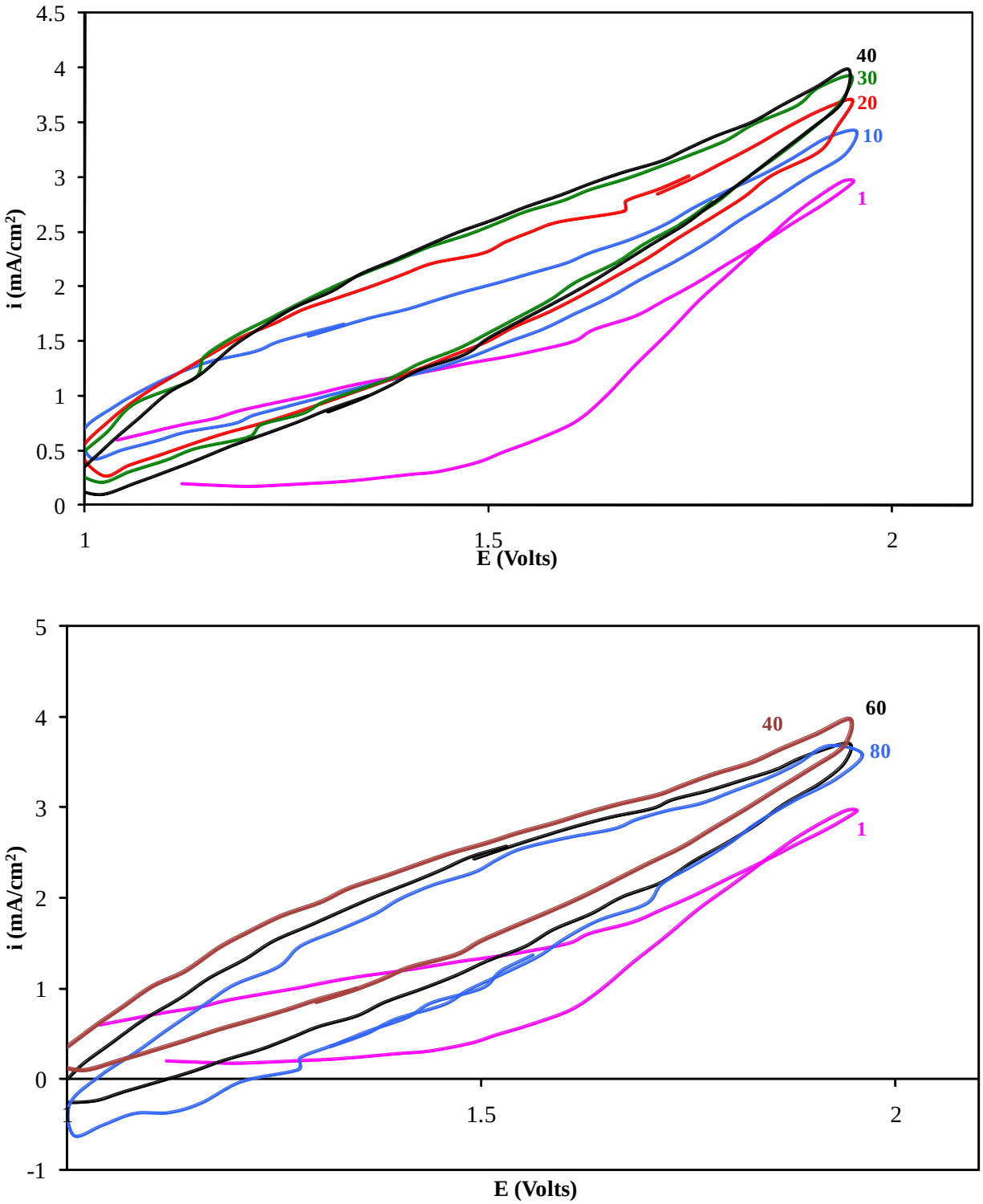
Πινακας Π6-11. Ο λόγος Q_{ox}/ Q_{red} για το υμενίο πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) στην περιοχή δυναμικού από +1 V έως +2 V

	Σάρωση								
Qox/Qred	**$1^{η}$**	**$10^{η}$**	**$20^{η}$**	**$30^{η}$**	**$40^{η}$**	**$50^{η}$**	**$60^{η}$**	**$70^{η}$**	**$80^{η}$**
	Qox	Qox	Qox	Qox	Qox	Qox	323	70.6	35.9

Προκειμένου να αποφευχθεί ή να μειωθεί η αναγωγή, παράχθηκαν τα συμπολυμερή με κυκλικές σαρώσεις του δυναμικού από +1 V έως +2 V vs SCE (Σχήμα Σ7-32). Παρατηρείται ότι από την $1^{η}$ έως και την $50^{η}$ σάρωση εμφανίζεται μόνο ανοδικό ρεύμα, με αποτέλεσμα να συμβαίνει μόνο οξείδωση. Στη συνέχεια, αν και αρχίζει να εμφανίζεται καθοδικό ρεύμα,ο λόγος Q_{ox}/ Q_{red} παραμένει μεγάλος σε όλη τη διάρκεια της σάρωσης. Το χρώμα των υμενίων δεν μεταβάλλεται κατά τη σάρωση και το τελικό υμένιο είναι στην οξειδωμένη μορφή.



Σχήμα Σ6-23. Κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την παραγωγή υμενίου πολυθειοφαινίου για διάφορους αριθμούς σαρώσεων στην περιοχή δυναμικού 0 V έως +2 V vs SCE με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, από διάλυμα θειοφαινίου (0.1 M), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο



Σχήμα Σ6-24. Κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την παραγωγή υμενίου πολυθειοφαινίου για διάφορους αριθμούς σαρώσεων στην περιοχή δυναμικού +1 V έως +2 V vs SCE με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, από διάλυμα θειοφαινίου (0.1 M), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο

Πίνακας Π6-12. Πρώτες ύλες, πειραματικές παράμετροι, συνολικό φορτίο και χαρακτηριστικά (πάχος, χρώμα) παραγομένων υμενίων πολυθειοφαινίου με κυκλική βολταμμετρία

Πολυμερές	ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ			ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ		ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ	
	Μονομερές	Ηλεκτρολύτης	Διαλύτης	Περιοχή σάρωσης δυναμικού* (V vs SCE)	Σαρώσεις	(mCb/cm^2)	ΠΑΧΟΣ (μm)	ΧΡΩΜΑ
3MPTh$_{0,2,0,80c}$	3-Μεθυλ-θειοφαίνιο (0.1 M)	TBABF$_4$ (0.1 M)	ACN	0 → +2→ 0	80 (53.3 min)	4170.6	4.20	μπλε
3MPTh$_{1,2,1,80c}$				+1 → +2→ +1	80 (26.6 min)	2928.1	2.90	μπλε

* Σε όλες τις περιπτώσεις η ταχύτητα σάρωσης είναι 100 mV/s

Τα πάχη των υμενίων πολυθειοφαινίου, Πίνακα Π6-12, κυμαίνονται από 2.90 έως 4.20 μm. Τα πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια) που παρασκευάστηκαν ηλεκτροχημικά, δοκιμάστηκαν κατά πόσο διαλύονται σε συνήθεις και ειδικούς οργανικούς διαλύτες (π.χ. χλωροφόρμιο, νιτροβενζόλιο, χλωροβενζόλιο, τετραϋδροφουράνιο, διμεθυλοσουλφοξείδιο, διμεθυλοφορμαμίδιο, N-μεθυλοπυρρολιδόνη κλπ) και διαπιστώθηκε ότι είναι διαλυτάστο χλωροφόρμιο.
Προτεινόμενη περιοχή σάρωσης και αριθμός σαρώσεων για την παραγωγή υμενίων πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια) : +1 έως +2 V vs SCE.

6.4.2. Συμπολυμερή υμένια από σύστημα μονομερών : διφαινυλίου και 3-μεθυλ-θειοφαινίου

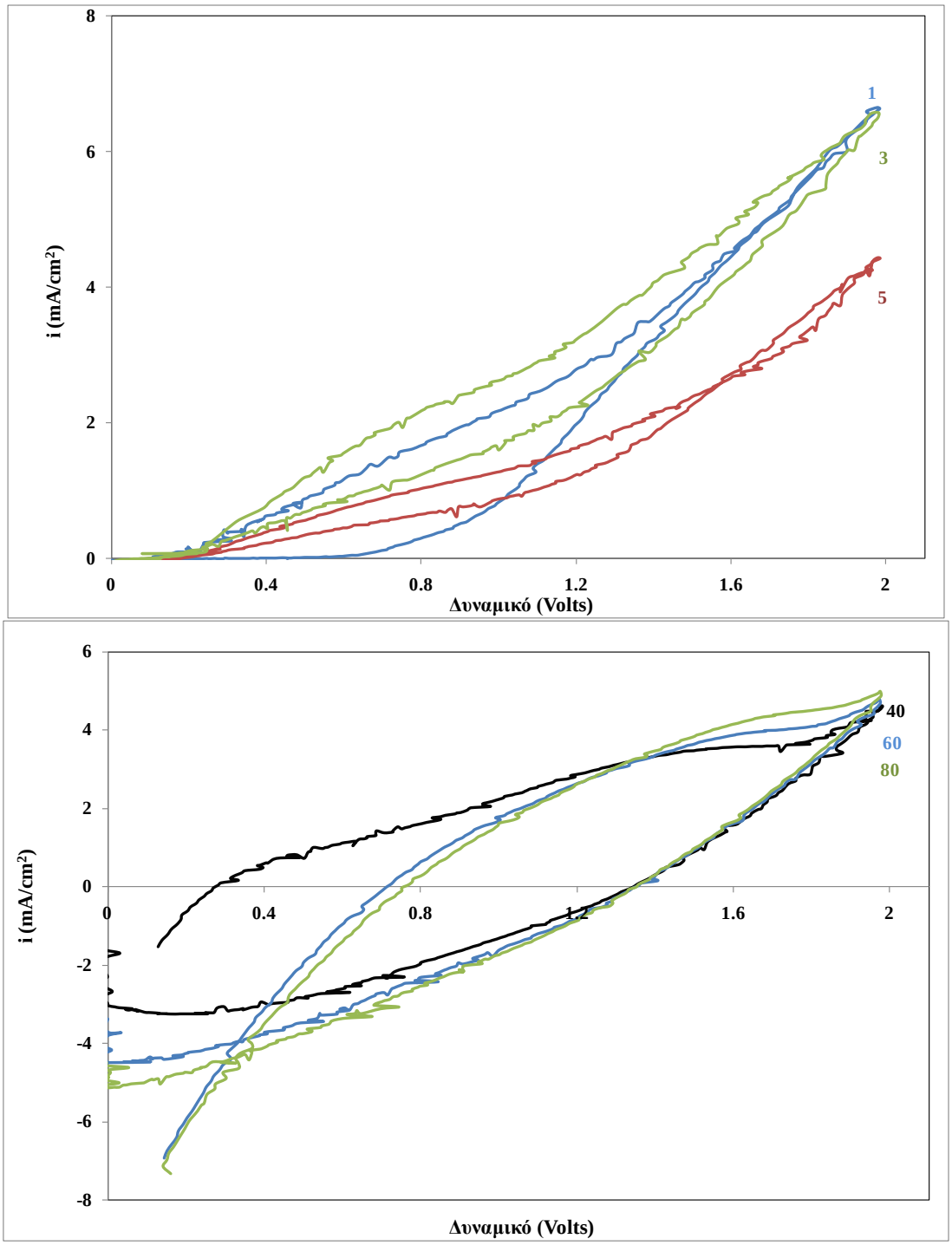
Γενικά

Παρασκευάστηκαν συμπολυμερή υμένια από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου με κυκλικές σαρώσεις του δυναμικού στην περιοχή από 0 V έως +2 V, 1^η ομάδα πολυμερών, (PP-3MPTh)$_{0,2,0}$, και από +1 V έως +2 V vs SCE, 2^η ομάδα πολυμερών, (PP-3MPTh)$_{1,2,1}$, με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s. Για κάθε ομάδα παρασκευάστηκαν πολυμερή με 5, (PP-3MPTh)$_{0,2,0,5c}$, (PP-3MPTh)$_{1,2,1,5c}$, ή 80, (PP-3MPTh)$_{0,2,0,80c}$, (PP-3MPTh)$_{1,2,1,80c}$, κυκλικές σαρώσεις του δυναμικού. Από τα δεδομένα ρεύματος - δυναμικού κατασκευάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα. Το πάχος των υμενίων που παρασκευάζονται θεωρείται ανάλογο του συνολικού φορτίου οξείδωσης κατά τη διάρκεια των κυκλικών σαρώσεων.

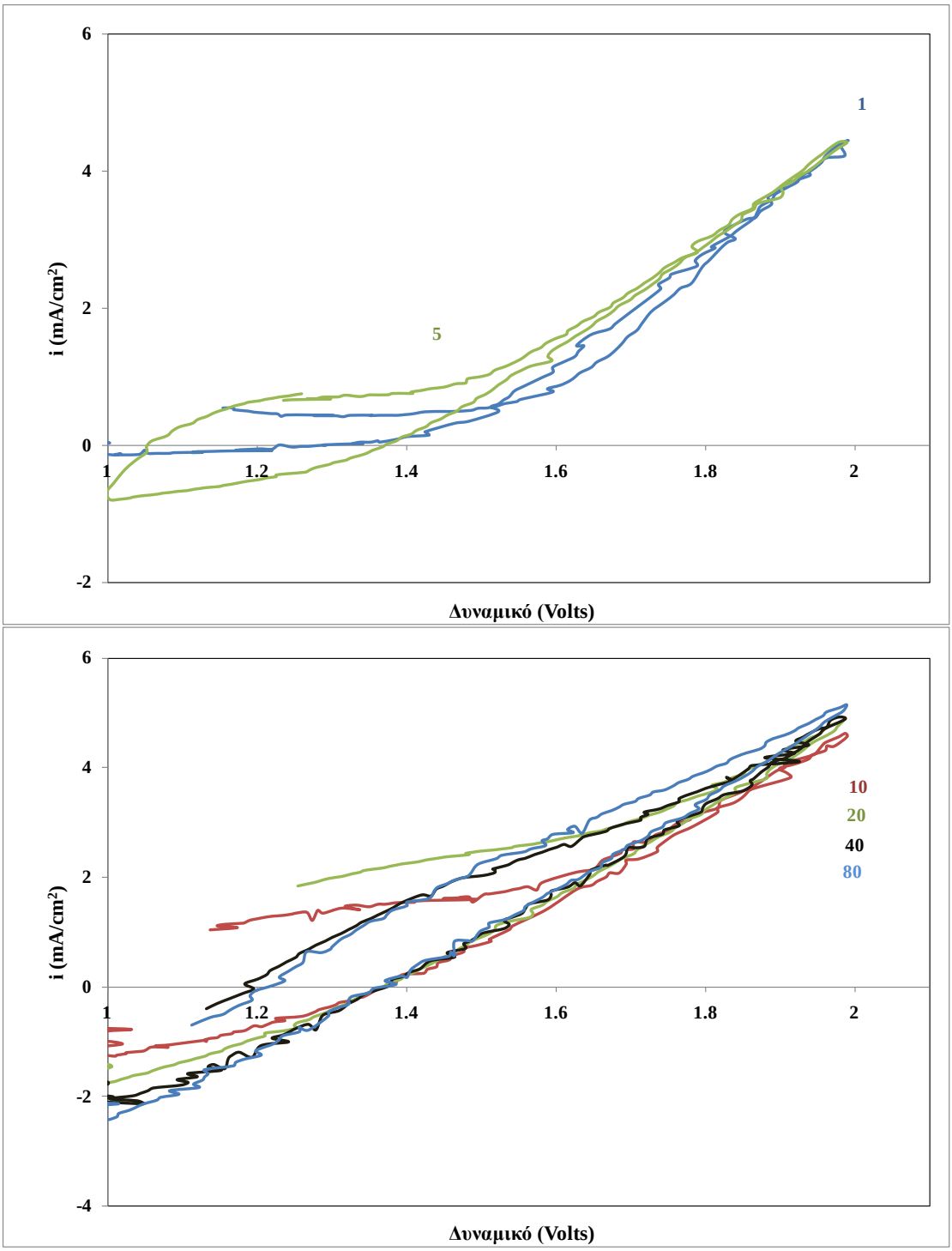
Συμπολυμερή υμένια από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου

Στα Σχήματα Σ6-25 και Σ6-26 παρουσιάζονται τα κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την παραγωγή του συμπολυμερούς υμενίου από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου για διάφορους αριθμούς σαρώσεων στην περιοχή δυναμικού από 0 V έως +2 V και από +1 V έως +2 V vs SCE, αντίστοιχα. Στον Πίνακα Π6-15 παρουσιάζονται οι πρώτες ύλες, οι

πειραματικές παράμετροι, το συνολικό φορτίο, καθώς και τα χαρακτηριστικά (πάχος, χρώμα) αυτών των παραγομένων συμπολυμερών υμενίων.



Σχήμα Σ6-25. Κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την παραγωγή συμπολυμερούς υμενίου από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3μεθυλ-θειοφαινίου για διάφορους αριθμούς σαρώσεων στην περιοχή δυναμικού 0 V έως +2 V vs SCE με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, από διάλυμα διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου (0.05 M το κάθε μονομερές), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο



Σχήμα Σ6-26. Κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την παραγωγή συμπολυμερούς υμενίου από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου για διάφορους αριθμούς σαρώσεων στην περιοχή δυναμικού +1 V έως +2 V vs SCE με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, από διάλυμα διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου (0.05 M το κάθε μονομερές), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο

Η πορεία των κυκλικών βολταμμογραφημάτων είναι διαφορετική εάν ακολουθηθεί η περιοχή σάρωσης δυναμικού (vs SCE) 0 έως +2 V ή η +1 έως +2 V. Στην πρώτη περίπτωση (Σχήμα Σ6-25) από την $1^η$ μέχρι την $10^η$ σάρωση εμφανίζεται μια κορυφή οξείδωσης ($E_{pα}$= 0.5 V) κατά την ανοδική σάρωση, ενώ δεν παρατηρείται κορυφή αναγωγής. Στην $20^η$ σάρωση η κορυφή οξείδωσης μετατοπίζεται σε υψηλότερα δυναμικά ($E_{pα}$= 0.93 V) και παρατηρείται πλέον και μια κορυφή αναγωγής (E_{pc} = 0.52 V) κατά την καθοδική σάρωση . Οι δύο κορυφές αντιστοιχούν στο ντοπάρισμα του πολυμερούς με το ανιόν BF_4^- και στο αποντοπάρισμά του, αντίστοιχα. Η κορυφή οξείδωσης μετατοπίζεται σε υψηλότερα δυναμικά με την αύξηση του αριθμού των σαρώσεων και διευρύνεται,με αποτέλεσμα να μην είναι τόσο ξεκάθαρη ενώ η κορυφή αναγωγής ($i_α$ και i_c, αντίστοιχα), μετατοπίζεται σε χαμηλότερα δυναμικά. Αυξανόμενων των σαρώσεων, οι κορυφές οξείδωσης και αναγωγής δεν είναι πλέον διακριτές, αφού και το συνολικό ρεύμα έχει πλέον μειωθεί αρκετά. Αυτό φαίνεται ευκρινέστερα στο Σχήματα Σ6-27. Από την $1^η$ έως την $10^η$ σάρωση εμφανίζεται μόνο ανοδικό ρεύμα, ενώ στη συνέχεια αυξάνεται το καθοδικό ρεύμα και ο λόγος του φορτίου οξείδωσης, Q_{ox}, προς το φορτίο αναγωγής, Q_{red}, παίρνει τιμές από Q_{ox}/ Q_{red} = 4.3 ($20^η$ σάρωση) έως 0.7 ($80^η$ σάρωση). Κατά τη διάρκεια της σάρωσης, το χρώμα του υμενίων μεταβάλλεται από μπλε (οξειδωμένη κατάσταση) σε ροζ (ανηγμένη κατάσταση).

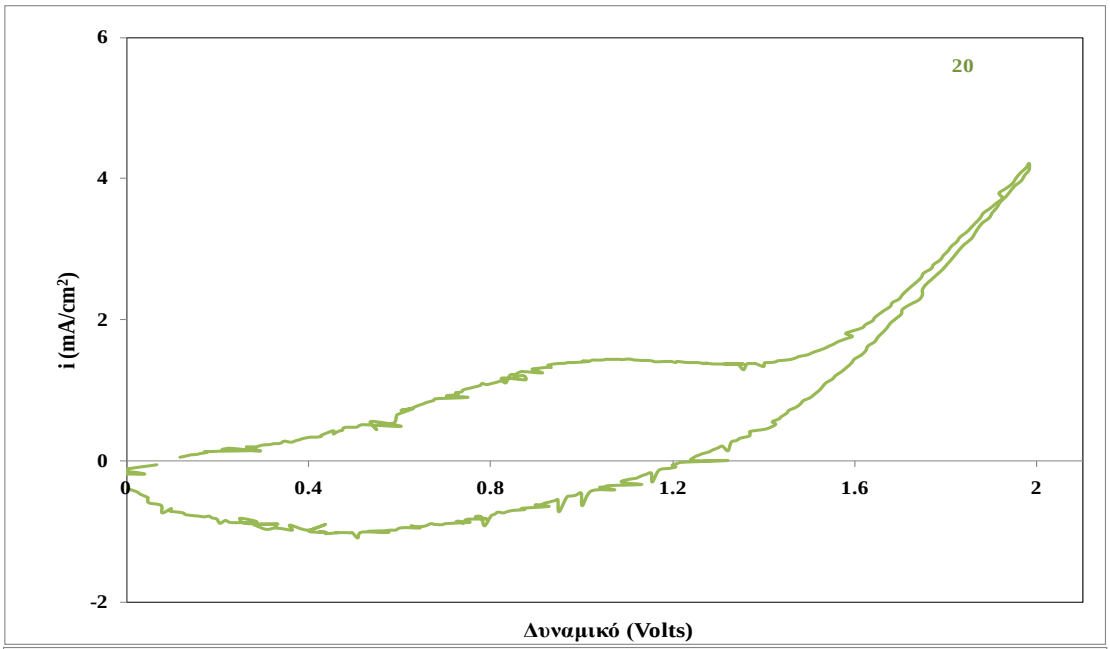
Σχετικά με τα συμπολυμερή που παρασκευάστηκαν με κυκλικές σαρώσεις του δυναμικού από +1 V έως +2 V vs SCE (Σχήμα Σ6-26), δεν παρατηρούνται κορυφές οξείδωσης και αναγωγής, εξαιτίας του γεγονότος ότι το ντοπάρισμα και αποντοπάρισμα του υμενίου γίνεται πολύ γρήγορα. Η οξείδωση ξεκινά πολύ γρήγορα (στα ~1.25V), ενώ από την $5^η$ κιόλας σάρωση συμβαίνει αναγωγή του συμπολυμερούς (στα ~1.2V). Στους Πίνακες Π6-13 και Π6-14 φαίνονται οι τιμές του λόγου Q_{ox}/ Q_{red} για τις περιοχές σάρωσης 0 έως +2 V ή η +1 έως +2 V, αντίστοιχα. Τα τελικά υμένια που λαμβάνονται μετά από 5 σαρώσεις βρίσκονται στην οξειδωμένη κατάσταση (μπλε), ενώ αυτά που λαμβάνονται από 80ν σαρώσεις βρίσκονται στην ανηγμένη (κόκκινα).

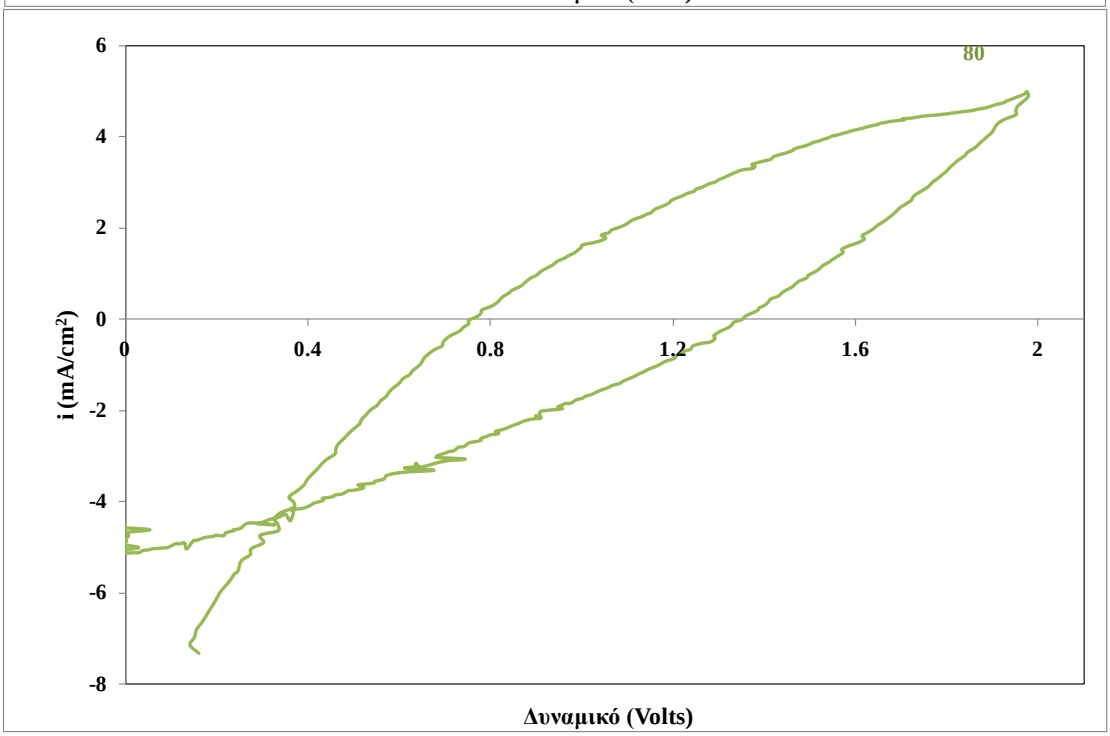
Πινακας Π6-13. Ο λόγος Q_{ox}/ Q_{red} για το υμενίο διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου στην περιοχή δυναμικού από 0 V έως +2 V

	Σάρωση							
Qox/Qred	**$1^η$-$10^η$**	**$20^η$**	**$30^η$**	**$40^η$**	**$50^η$**	**$60^η$**	**$70^η$**	**$80^η$**
	Qox	4.3	2.1	1.7	0.9	0.8	0.8	0.7

Πινακας Π6-14. Ο λόγος Q_{ox}/ Q_{red} για το υμενίο διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου στην περιοχή δυναμικού από +1 V έως +2 V

	Σάρωση									
Qox/Qred	**$1^η$-$4^η$**	**$5^η$**	**$10^η$**	**$20^η$**	**$30^η$**	**$40^η$**	**$50^η$**	**$60^η$**	**$70^η$**	**$80^η$**
	Qox	14.2	7.8	5.2	5.1	4.8	4.3	4.3	4.3	4.4





Σχήμα Σ6-27. Κυκλικά βολταμμογραφήματα κατά την παραγωγή συμπολυμερούς υμενίου από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου για την $20^{η}$ και την $80^{η}$ σάρωση αντίστοιχα στην περιοχή δυναμικού 0 V έως +2 V vs SCE με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s, από διάλυμα διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου (0.05 M το κάθε μονομερές), $TBABF_4$ (0.1 M) σε ακετονιτρίλιο

Πίνακας Π6-15. Πρώτες ύλες, πειραματικές παράμετροι, συνολικό φορτίο και χαρακτηριστικά (πάχος, χρώμα) παραγομένων συμπολυμερών υμενίων από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου με κυκλική βολταμμετρία

Πολυμερές	**ΠΡΩΤΕΣ ΥΛΕΣ**			**ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΕΣ ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ**		**ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΦΟΡΤΙΟ**	**ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΥΜΕΝΙΩΝ**	
	Μονομερή	**Ηλεκτρολύτης**	**Διαλύτης**	**Περιοχή σάρωσης δυναμικού* (V vs SCE)**	**Σαρώσεις**	**(mCb/cm^2)**	**ΠΑΧΟΣ (μm)**	**ΧΡΩΜΑ**
(PP-3MPTh)$_{0,2,0,5c}$	Διφαινύλιο (0.05 M) και 3-Μεθυλ-θειοφαίνιο (0.05 M)	$TBABF_4$ (0.1 M)	ACN	$0 \rightarrow +2 \rightarrow 0$	5 (3.33 min)	428.5	1.70	μπλε
(PP-3MPTh)$_{0,2,0,80c}$					80 (53.3 min)	2137.3	8.60	ροζ
(PP-3MPTh)$_{1,2,1,5c}$				$+1 \rightarrow +2 \rightarrow +1$	5 (1.66 min)	151.7	0.61	μπλε
(PP-3MPTh)$_{1,2,1,80c}$					80 (26.6 min)	2141.6	9.60	κόκκινο

* Σε όλες τις περιπτώσεις η ταχύτητα σάρωσης είναι 100 mV/s

Τα πάχη των συμπολυμερών υμενίων από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3μεθυλ-θειοφαινίου, Πίνακας Π6-15, κυμαίνονται από 0.61 έως 9.6 μm. Συγκρίνοντας τα συμπολυμερή μεταξύ τους παρατηρείται ότι το πάχος αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των σαρώσεων, δηλαδή με την αύξηση του χρόνου επεξεργασίας με την κυκλική βολταμμετρία.

Τα συμπολυμερή υμένια που παρασκευάστηκαν ηλεκτροχημικά, δοκιμάστηκαν κατά πόσο διαλύονται σε συνήθεις και ειδικούς οργανικούς διαλύτες (π.χ. χλωροφόρμιο, νιτροβενζόλιο, χλωροβενζόλιο, τετραϋδροφουράνιο, διμεθυλοσουλφοξείδιο, διμεθυλοφορμαμίδιο, N-μεθυλοπυρρολιδόνη κλπ) και διαπιστώθηκε ότι είναι διαλυτά στο διμεθυλοφορμαμίδιο.

Προτεινόμενη περιοχή σάρωσης και αριθμός σαρώσεων για την παραγωγή συμπολυμερών υμενίων από σύστημα μονομερών διφαινυλίου-θειοφαινίου: +1 έως +2 V vs SCE.

6.7. Συμπεράσματα

6.8. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 6

1. S. Dong, W. Zhang, **Study on conducting polythiophene electrochemically polymerized in phosphoric acid aqueous solution**, Synth. Met., 30 (1989), 359-369.
2. B. Sari, M. Talu, F. Yildirim, E.K. Balci, **Synthesis and characterization of polyurethane/ polythiophene conducting copolymer by electrochemical method**, Appl. Surf. Sci., 9493 (2002), 1-12.
3. M. Can, K. Pekmez, N. Pkmez, A. Yildiz, **Electropreparation and electrochemical stability of polythiophenes in acetonitrile containing anhydrous HBF_4**, J. Appl. Polym. Sci., *77* (2000), 312-322.
4. Z. Gao, C. Kvarnström, A. Ivaska, **Electrochemical impedance spectroscopic study of electropolymerized poly(paraphenylene) film on platinum electrode surface,** Electrochim. Acta, 39 (1994), 1419-1425.
5. C. Kvarnström, A. Ivaska, **An electrochemical study of poly(paraphenylene) in conductive polymer bilayer electrodes,** J. Electroanal. Chem., 421 (1997), 67-78.
6. S. Asavapiriyanont, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena, D. Pletcher, **The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions,** J. Electroanal. Chem., 177 (1984), 229-244.
7. T. Tüken, B. Yazici, M. Erbil, **The use of polythiophene for mild steel protection,** Prog. Organ. Coat., 51 (2004), 205-212.
8. R. Schrebler, P. Grez, P. Cury, C. Veas, M. Merino, H. Gómez, R. Córdova, M.A. del Valle, **Nucleation and growth mechanism of poly(thiophene). Part 1. Effect of electrolyte and monomer concentration in dichloromethane,** J. Electroanal. Chem., 430 (1997), 77-90.
9. B.S. Pons, **Electrically conductive polyparaphenylene polymers, and methods for their preparation and use,** US Patent 4,911,801,1990, Mar. 27, 1990.
10. A.F. Diaz, J.I. Castillo, J.A. Logan, W.Y. Lee, **Electrochemistry of conducting polypyrrole films,** J. Electroanal. Chem., 129 (1981), 115-132.
11. G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso, **Electrodeposition of polythiophene, polypyrrole by the cyclic potential sweep method,** J. Electroanal. Chem., 235 (1987), 259-273.
12. M.A. del Valle, P. Cury, R. Schrebler, **Solvent effect on the nucleation and growth mechanism of poly(thiophene)**, Electrochim. Acta, 48 (2002), 397-405.
13. R-M. Latonen, C. Kvarnström, A. Ivaska, **In situ UV-vis and FTIR attenuated total reflectance studies on the electrochemically synthesized copolymer from biphenyl and 3-octylthiophene**, J. Electroanal. Chem., 512 (2001), 36-48.
14. K. Gurunathan, A.V. Murugan, R. Marimuthu, U.P. Mulik, D.P. Amalnerkar, **Electrochemically synthesized conducting polymeric materials for applications towards in electronic, optoelectronic and energy storage devices,** Mater. Chem. Phys., 61 (1999), 173-191.
15. S. Aeiyach, P.C. Lacaze, **Electropolymerization of benzene and biphenyl in organic media : influence of different parameters (solvent, water, acidity, salt) on the formation of polyparaphenylene films (PPP),** J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem., 27 (1989), 515-526.
16. R.M. Latonen, C. Kvarnström, A. Ivaska,, **Electrochemical synthesis of a copolymer of poly(3-octylthiophene) and poly(paraphenylene),** Electrochim. Acta, 44 (1999), 1933-1943.

17. R.J. Waltman, J. Bargon, A.F. Diaz, **Electrochemical studies of some conducting polythiophene films,** J. Phys. Chem., 87 (1983), 1459-1463.
18. G. Tourillon, F. Garnier, **New electrochemically generated organic conducting polymers,** J. Electroanal. Chem., 135 (1982), 173-178.
19. A.J. Downard, D. Pletcher, **A study of the conditions for the electropolymerization of polythiophene in acetonitrile,** J. Electroanal. Chem., 206 (1986), 147-152.
20. G. Zotti, *Electrochemical synthesis of polyheterocycles and their applications*, in **"Handbook of organic conductive molecules and polymers"**, Vol. 2, (ed. H. S. Nalwa), J. Wiley & Sons, New York, USA, 1997, σελ. 137-159.
21. Δ. Τριάντου, **«Ηλεκτρικά αγώγιμα πολυμερή ετεροκυκλικής ή αρωματικής βάσεως»**, Μεταπτυχιακή εργασία, Αθήνα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, 2003.
22. D. Triantou, J. Simitzis, **"Electrically conducting copolymers based on biphenyl and thiophene",** in 11th International Conference on Polymer and Organic Chemistry (POC '04, 18-23 July 2004, Prague, Czech Republic).
23. B. L. Funt, S.V. Lowen, **Mechanistic studied of the electropolymerization of 2,2´-bithiophene and of pyrrole to form conducting polymers,** Synth. Met., 11 (1985), 129-137.
24. S. Aeiyach, J.E. Dubois, P.C. Lacaze, **Medium effect on the anodic fabrication of poly(-p-phenylene) films on platinum electrodes**, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 22 (1986), 1668-1669.
25. J. Roncali, **Conjucated poly(thiophene): Synthesis, Functionalization and Applications**, Chem. Rev., 92 (1992), 711-738.
26. G. Schopf, G. Kosmehl, *Polythiophenes - Electrically Conductive Polymers*, in **"Advances in Polymer Science"**, Springer, Berlin, 1997, pp.108.
27. A. Sezai Sarac, *Electropolymerization*, in **"Encyclopedia of Polymer Science and Technology"**, Vol.6, J. Wiley & Sons, New York, 2006, pp. 1-26.
28. J. Simonet, J. Rault-Berthelot, **Electrochemistry: A technique to form, to modify and to characterize organic conducting polymers**, Prog. Solid St. Chem., 21 (1991), 1-48.
29. J. Xu, G. Nie, S. Zhang, X. Han, J. Hou, S. Pu, **Electrochemical copolymerization of indole and 3,4-ethylenedioxythiophene,** J. Mater. Sci., 40 (2005), 2867-2873.
30. J.M. Freitas, M.L. Duarte, T. Darbre, L.M. Abrantes, **Electrochemic synthesis of a novel conducting polymer: The poly[(3-pyrrolyl)-octanoic acid]**, Synth. Met., 155 (2005), 549-554.
31. R.C. De Mattei, R.S. Feigelson, *Electrochemical deposition of semiconductors*, in **"Electrochemistry of semiconductors and electronics processes and devices",** (ed. J. Mc Hardy, F. Ludwig), Noyes Publications, USA, 1992, pp. 3-8
32. P.C. Lacaze, S. Aeiyach, J.C. Lacroix, *Poly(p-phenylenes): Preparation techniques and properties*, in **"Handbook of organic conductive molecules and polymers"**, Vol. 2, (ed. H. S. Nalwa), J. Wiley & Sons, New York, USA, 1997, pp.235-239.
33. Z. Adamcová, L. Demprírová, **Film-forming electropolymerization**, Prog. Organ. Coat., 16 (1989), 295-320.
34. S. Aeiyach, E.A. Bazzaouni, P.C. Lacaze, **Electropolymerization of thiophene on oxidizable metals in organic media,** J. Electroanal. Chem., 434 (1997), 153-162.
35. R. Rajagopalan, J.O. Iroh, **A one step electrochemical synthesis of polyaniline-polypyrrole composite coatings on carbon fibers**, Electrochim. Acta, 47 (2002), 1847-1855.
36. M. Vignali, R.A.H. Edwards, M. Serantoni, V.J. Cunnane, **Electropolymerized**

polythiophene layer extracted from the interface between two immiscible electrolyte solutions : Current- time analysis, J. Electroanal. Chem., 591 (2006), 59-68.

37. P. Soubiran, S. Aeiyach, P.C. Lacaze, **Formation of polyparaphenylene (PPP) films by electrooxidation of biphenyl in CH_2Cl_2. A study of the nucleation process at a platinum electrode** , J. Electroanal. Chem., 303 (1991), 125-137.
38. B.R. Scharifker, E. Garcia-Pastoríza, W. Marino, **The growth of polypyrrole films on electrodes**, J. Electroanal. Chem., 300 (1991), 85-98.
39. H. Randriamahazaka, V. Noël, C. Chevrot, **Nucleation and growth of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) in acetonitrile on platinum under potensiostatic conditions**, J. Electroanal. Chem., 472 (1999), 103-111.
40. P.C. Lacaze, S. Hara, P. Soubiran, S. Aeiyach, **Structure and growth mechanisms of polyphenylenes films formed on platinum by anodic polymerization of benzene and biphenyl in varioys electrolytic media**, Synth. Met., 75 (1995), 111-118.
41. J. Rodriguez, H.J. Grande, T.F. Otero, *Polypyrroles: From basic research to technological applications*, in **"Handbook of organic conductive molecules and polymers"**, Vol. 2, (ed. H. S. Nalwa), J. Wiley & Sons, New York, USA, 1997, pp. 418-424.
42 T. F. Otero, R. Tejada, A. S. Elosa, **Formation and modification of polypyrrole films on platinum electrodes by cyclic voltammetry and anodic polarization**, Polym., 28 (1987), 652-658.
43. A.R. Hillman, E.F. Mallen, **Nucleation and growth of polythiophene films on gold electrode**, J. Electroanal. Chem., 220 (1987), 351-367.
44. A.J. Downard, D. Pletcher, **The influence of water on the electrodeposition of polypyrrole in acetonitrile**, J. Electroanal. Chem., 206 (1986), 139-145.
45. Z. Mandié, L. Duié, F. Kavačiček, **The influence of counter-ions on nucleation and growth of electrochemically synthesized polyaniline films**, Electrochim. Acta, 42 (1997), 1389-1402.
46. R.E. Noftle, D. Pletcher, **The mechanism of electrodeposition of composite polymers including polypyrrole**, J. Electroanal. Chem., 227 (1987), 229-235.
47. B. Scharifker, G. Hills, **Theoretical and experimental studies of multiple nucleation**, Electrochim. Acta, 28 (1983), 879-889.
48. S. Asavapiriyanont, G.K. Chandler, G.A. Gunawardena, D. Pletcher, **The electrodeposition of polypyrrole films from aqueous solutions**, J. Electroanal. Chem., 177 (1984), 229-244.
49. K. Bade, V. Tsakova, J.W. Schultze, **Nucleation, growth and branching of polyaniline from microelectrode experiments**, Electrochim. Acta, 37 (1992), 2255-2261.

50α. G.G. Wallace, G.M. Spinks, L.A.P. Kane-Maguire,P.R. Teasdale, **"Conductive electroactive polymers, Intelligent materials systems"**, 2nd ed., Taylor & Francis, Boca Raton, 2003, pp. 79-80.

50β. **"Taschenbuch für Chemiker und Physiker"**, Vierte Auflage, Band 1, Physikalisch-chemische Daten, Herausgegeben von M. D. Lexhner, Springer-Verlag, Berlin, 1992, pp. 511, 517,524,543.

50γ. Σ. Λιοδάκης, «**Εφαρμοσμένη Ανόργανη Χημεία**», Τόμος 1, Επιστημονικές Εκδόσεις Παρισιάνου Α.Ε, Αθήνα, 2003, σελ. 226-232.

51. A. Kóne, M.M. Dieng, J.J. Aaron, M. Lazerges, M. Jouini, S. Aeiyach, P.C., **AOT reverse micelle, a new organized medium for the electrosynthesis of polyaromatic hydrocarbons ; application to the electropolymerization of biphenyl,** Synth. Met., 150 (2005), 227-239.

52. J. Roncali, F. Garnier, M. Lemaire, R. Garreau, **Poly mono-, bi- and trithiophene: effect of oligomer chain length on the polymer properties,** Synth. Met., 15 (1986), 323-331.
53. P.H. Rieger, **"Electrochemistry"**, 2nd ed., Chapman & Hall, New York, 1994, pp. 338-351.
54. Ν. Κουλουμπή, "**Ηλεκτροχημεία"**, Εκδόσεις Συμεών, Αθήνα, 2002, σελ. 349-356.
55. Γ. Κοκκινίδης, **"Αρχές και μέθοδοι μελέτης ηλεκτροδιακών δράσεων"**, Εκδόσεις Γιαχούδης-Γιαπούδης, Θεσσαλονίκη, 1992, σελ. 206-220.
56. Ι.Α. Μουμτζής, Δ.Π. Σαζού, "Ηλεκτροχημεία", Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη, 1993, σελ. 424-436.
57. K. Doblhofer, K. Rajeshwar, *Electrochemistry of conducting polymers*, in **"Handbook of conducting polymers"**, 2nd ed., (ed. T.A. Skotheim, R.L. Elsenbaumer, J.R. Reynolds), Marcel Dekker, Inc., New York, 1998, σελ. 531-540
58. R. Greef, R. Peat, L. M. Peter, D. Pletcher, J. Robinson, **Instrumental methods in electrochemistry**, Southampton electrochemistry group, ed. T. J. Kemp, Ellis Horwood Limited, Chichester, 1985, pp.178-193.

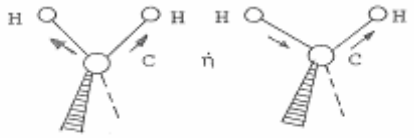
7. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΦΑΣΜΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΥΣ

7.1.1. Μέθοδος μέτρησης

Αρχή της μεθόδου

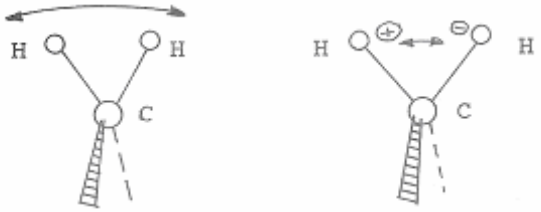
Η υπέρυθρη φασματοσκοπία, γενικά, βασίζεται στην απορρόφηση ενέργειας από οργανικές ενώσεις καθώς προσπίπτει σε αυτές υπέρυθρη ακτινοβολία, με αποτέλεσμα την ταλάντωση των ατόμων των μορίων τους. Μια οργανική ένωση είναι δυνατόν να απορροφά σε ένα ή περισσότερα μήκη κύματος (αντίστοιχα κυματαριθμούς) της περιοχής του υπερύθρου, ανάλογα με τους δυνατούς, διαφορετικούς τρόπους ταλάντωσης των ατόμων της. Οι τελευταίοι αφορούν **[1-3]**:

♦ Δονήσεις τάσης (stretching vibrations), Σχήμα Σ7-1 : Είναι αυτές κατά τις οποίες τα συνδεδεμένα άτομα πάλλονται μεταβάλλοντας την μεταξύ τους απόσταση, χωρίς όμως να αλλάζουν τον άξονα ή τις γωνίες του δεσμού. Οι δονήσεις τάσης απαιτούν, γενικά, υψηλότερες ενέργειες από τις δονήσεις κάμψης.



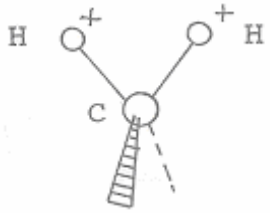
Σχήμα Σ7-1. Δονήσεις τάσης

♦ Δονήσεις κάμψης (bending vibrations), Σχήμα Σ7-2 : Χαρακτηρίζονται από μια συνεχή μεταβολή της γωνίας μεταξύ δύο δεσμών.



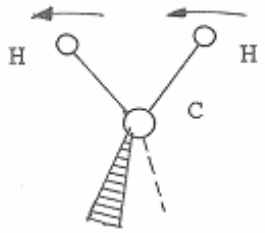
Σχήμα Σ7-2. Δονήσεις κάμψης

♦ Δονήσεις σείσης (wagging vibtations), Σχήμα Σ7-3 : Δημιουργούνται όταν μια μη γραμμική ομάδα τριών ατόμων πάλλεται μέσα στο επίπεδο που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δεσμούς.



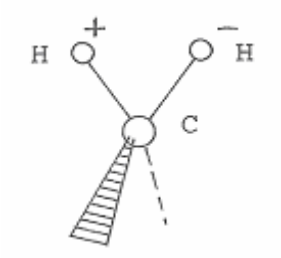
Σχήμα Σ7-3. Δονήσεις σείσης (+ : πάνω από το επίπεδο)

♦ Δονήσεις αιώρησης (rocking vibrations), Σχήμα Σ7-4: Δημιουργούνται όταν μια μη γραμμική ομάδα τριών ατόμων πάλλεται εκτός του επιπέδου που σχηματίζεται από τα άτομα και τους δεσμούς.



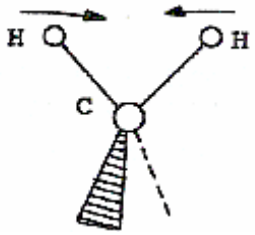
Σχήμα Σ7-4. Δονήσεις αιώρησης

♦ Δονήσεις συστροφής (twisting vibrations), Σχήμα Σ7-5: Δημιουργούνται όταν μια μη γραμμική ομάδα τριών ατόμων περιστρέφεται γύρω από τον δεσμό που την συνδέει με το υπόλοιπο τμήμα του μορίου .



Σχήμα Σ7-5. Δονήσεις συστροφής
(+ και - : πάνω και κάτω από το επίπεδο, αντίστοιχα)

♦ Δονήσεις ψαλιδισμού (scissoring vibrations) ή παραμόρφωσης (deformation vibrations), Σχήμα Σ7-6 : Δημιουργούνται όταν δύο μη συνδεόμενα άτομα κινούνται μπρος-πίσω και προς την μεταξύ τους διεύθυνση.



Σχήμα Σ7-6. Δονήσεις ψαλιδισμού ή παραμόρφωσης

<u>Πειραματική πορεία</u>

Όλα τα FTIR φάσματα που ελήφθησαν σε αυτήν την εργασία έγιναν από δισκία του υλικού αραιωμένου με βρωμιούχο κάλιο, KBr (KBr pressed tablet technique). Σε ειδικό γουδί από αχάτη το πολυμερές δείγμα (περίπου 2 mg) κονιοποιείται και ακολούθως αναμιγνύεται με σκόνη KBr (περίπου 100-200 mg) και ομογενοποιείται. Κατόπιν, το μίγμα μεταφέρεται σε ειδικό καλούπι και πρεσάρεται με κατάλληλη πρέσα για περίπου 1 min με δύναμη 8-10 τόνων υπό κενό προς παρασκευή του τελικού δισκίου. Το KBr πρέπει να είναι άνυδρο και για το λόγο αυτό πρέπει να ξηραίνεται στους 110 oC πριν από τη χρησιμοποίησή του.

Τα φάσματα FTIR ελήφθησαν με συσκευή FTIR system spectrum GX της Perkin Elmer. Το προς μέτρηση δισκίο τοποθετείτο μέσα σε ειδικό δειγματοφορέα στο εσωτερικό της συσκευής. Τα

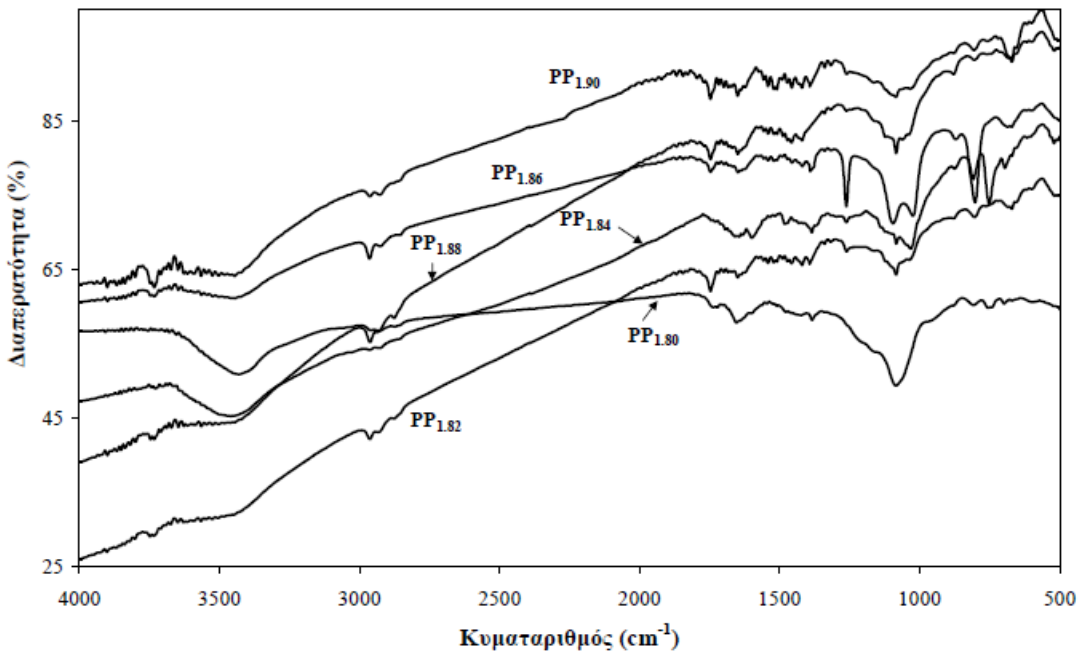
φάσματα δίνονται ως διαγράμματα διαπερατότητας (transmittance, T, %)- κυματαριθμού (wavenumber, cm^{-1}) για την περιοχή 370 - 4000 cm^{-1} (μήκη κύματος 50 - 2.5 μm, περιοχή κύριου υπερύθρου, main infrared area). Πριν την κάθε σειρά μετρήσεων γινόταν μέτρηση του υπόβαθρου του φάσματος (background) στην περιοχή 370- 10000 cm-1. Ο έλεγχος των παραμέτρων της μέτρησης και η λήψη των μετρήσεων γινόταν σε ηλεκτρονικό υπολογιστή που ήταν συνδεδεμένος με την συσκευή FTIR.

7.1.2. Αποτελέσματα και σχόλια

7.1.2.1. Πολυμερή μορφής υμενίων παραγόμενα από ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό

Πολυφαινυλένια μορφής υμενίων

Τα φάσματα των πολυφαινυλενίων μορφής υμενίων που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό σε εκάστοτε σταθερό δυναμικό παρουσιάζονται στο Σχήμα Σ7-7. Το φάσμα του χρησιμοποιούμενου ηλεκτρολύτη (TBABF4) για τον ηλεκτροπολυμερισμό παρουσιάζεται στο Σχήμα Σ7-4 (Π) του Παραρτήματος. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία **[16,24-26]** η χαρακτηριστική κορυφή του αντίθετου ιόντος $BF4^-$ εμφανίζεται στην περιοχή 1050-1035 cm-1. Σε αυτήν την περιοχή εμφανίζονται επίσης οι κορυφές λόγω των δονήσεων παραμόρφωσης του δεσμού C-H και συνεπώς υπάρχει αλληλοεπικάλυψη των κορυφών στο φάσμα. Στο Σχήμα Σ8-7 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των ομοπολυμερών $PP_{1.80,30}$ και $3MPTh_{1.55,5}$, καθώς και του συμπολυμερούς $(PP\text{-}3MPTh)_{1.55,30}$. Όλα τα πολυμερή εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές δονήσεις του αρωματικού δακτυλίου **[..]** : στα 1600, 1570 και 1500 cm^{-1} λόγω των δονήσεων τάσης C=C, καθώς και στα 1480, 1400 cm^{-1} λόγω των δονήσεων τάσης C-C. Επίσης, εμφανίζονται οι κορυφές των δονήσεων C-H στα 1085 και 1030 cm^{-1} (δονήσεις κάμψης "in plane"), στα 875 και 805 cm^{-1} (δονήσεις κάμψης "out of plane"), στα 765 cm^{-1} (δονήσεις κάμψης) και στα 695 cm^{-1} (δονήσεις παραμόρφωσης). Επιπλέον, εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή της δομικής μονάδας του 3-μεθυλ-θειοφαινίου, λόγω των δονήσεων κάμψης C-S στα 610 cm^{-1}. Στο $3MPTh_{1.55,5}$ και στο συμπολυμερές εμφανίζονται έντονες οι κορυφές των αλειφατικών CH_2 στα 2958 και 2868 cm^{-1}, λόγω των δονήσεων τάσης. Τα φάσματα των ομοπολυμερών PP και 3MPTH και των συμπολυμερών PP-3MPTh φαίνονται συγκεντρωτικά στα Σχήματα Σ8-1(Π), Σ8-2(Π) και Σ8-3(Π) αντίστοιχα του παραρτήματος.



Σχήμα Σ7-7. Φάσματα FTIR των πολυφαινυλενίων μορφής υμενίων που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό σε εκάστοτε σταθερό δυναμικό (διάρκεια ηλεκτροπολυμερισμού 30 min)

Όλα τα πολυφαινυλένια μορφής υμενίων περιέχουν πάρα- (χαρακτηριστική κορυφή στα 806 cm^{-1}) και μέτα-συνδέσεις (χαρακτηριστικές κορυφές στα 765 και 695 cm^{-1}). Τα υμένια εμφανίζουν σαφή και σε πολλές περιπτώσεις πολύ έντονη κορυφή στα περίπου 3440 cm^{-1}, λόγω των δονήσεων του δεσμού -OH, ενώ δεν εμφανίζουν την κορυφή στα 3030 cm^{-1}, λόγω των δονήσεων τάσης του δεσμού C-H του βενζολικού δακτυλίου. Επίσης, εμφανίζουν σαφή την κορυφή των CH_2 στην περιοχή των 2980-2950 cm^{-1} και με μικρότερη ένταση αυτήν στα 1740 cm^{-1} λόγω των δονήσεων του C=O.

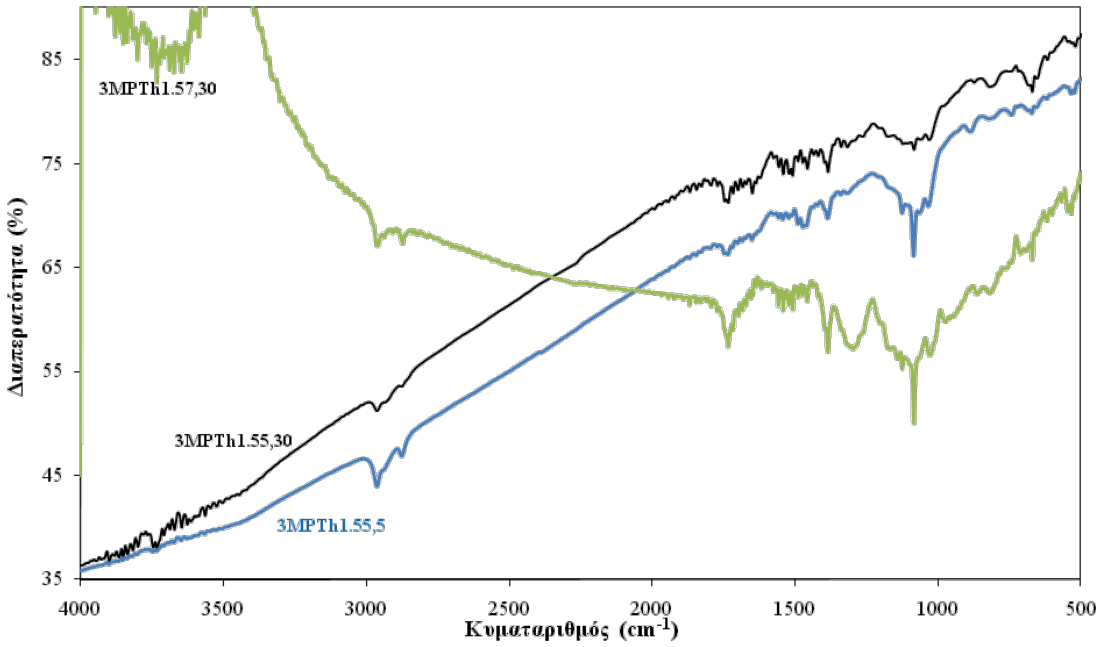
Η κορυφή του C=O στα περίπου 1740 cm^{-1}, θα πρέπει να ερμηνευθεί όχι ως αποτέλεσμα προσθήκης του οξυγόνου στο δακτύλιο, αλλά θα πρέπει να αποδοθεί σε αλειφατικό τμήμα που ενδεχομένως δημιουργείται από θραύση κάποιου βενζολικού δακτυλίου **[5,6,8,14,15]**. Επίσης, γίνεται «υποκατάσταση» του βενζολικού δακτυλίου με το οξυγόνο και σχηματίζεται -OH της μορφής της φαινόλης.

Η κορυφή στα 1740 cm^{-1} που αντιστοιχεί στο C=O όταν περιέχεται στη δομική μονάδα του πολυμερούς (π.χ. πολυεστέρες) είναι πάρα πολύ έντονη (πολύ ισχυρή απορρόφηση) **[28,29].** Αντίθετα, η κορυφή στα 3440 cm^{-1} του O-H όταν περιέχεται στη δομική μονάδα του πολυμερούς (π.χ. «φαινόλη» περίπτωση νεολάκης, κλπ) δεν είναι έντονη (και έχει μικρή καμπυλότητα)**[30,31]**. Συνεπώς, για τα πολυφαινυλένια από ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό, η μικρή ένταση της κορυφής στα 1740 cm^{-1} υποδηλώνει ότι υπάρχει μικρή υποκατάσταση ως C=O, ενώ η μεγάλη ένταση της κορυφής στα 3440 cm^{-1} υποδηλώνει ότι έχουμε σημαντική υποκατάσταση ως –OH, παρόλο που απουσιάζουν οι κορυφές στα 3200 και 1410 cm^{-1}.

Πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια) μορφής υμενίων

Τα φάσματα των πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίων) μορφής υμενίων που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό σε εκάστοτε σταθερό δυναμικό παρουσιάζονται στο

Σχήμα Σ7-8. Το φάσμα του μονομερούς θειοφαινίου παρουσιάζεται στο Σχήμα Σ7-5 (Π) του Παραρτήματος.

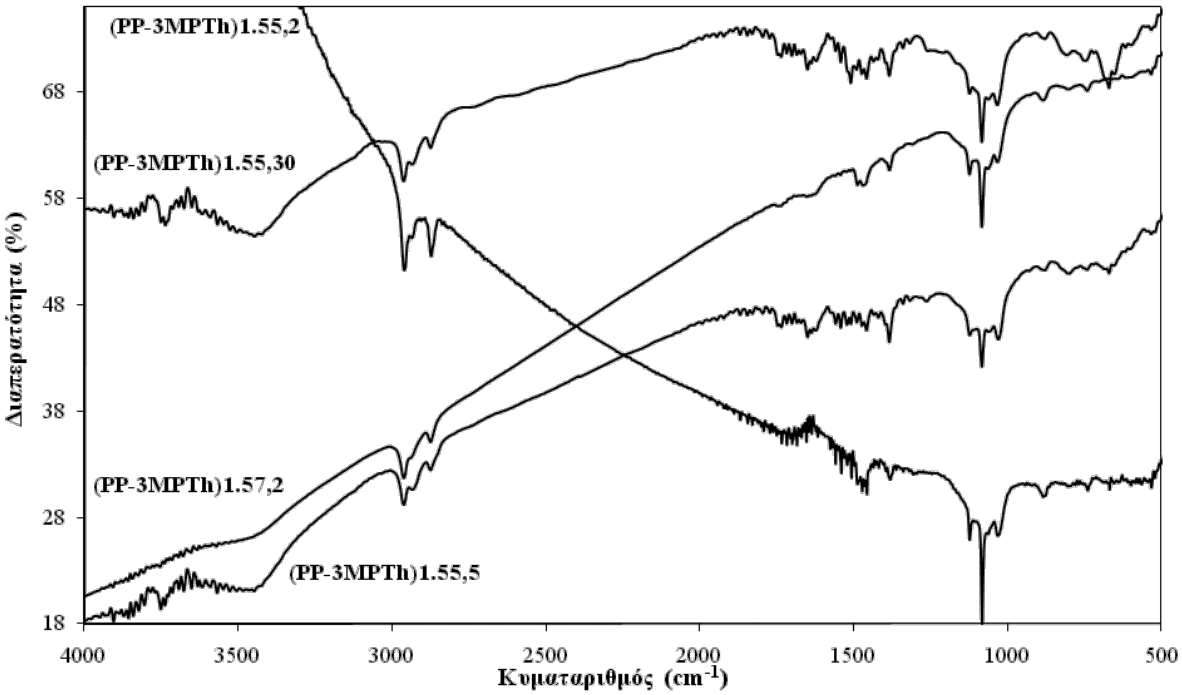


Σχήμα Σ7-8. Φάσματα FTIR των $3MPTh_{1.55,30}$, $3MPTh_{1.55,5}$ και $3MPTh)_{1.57,30}$

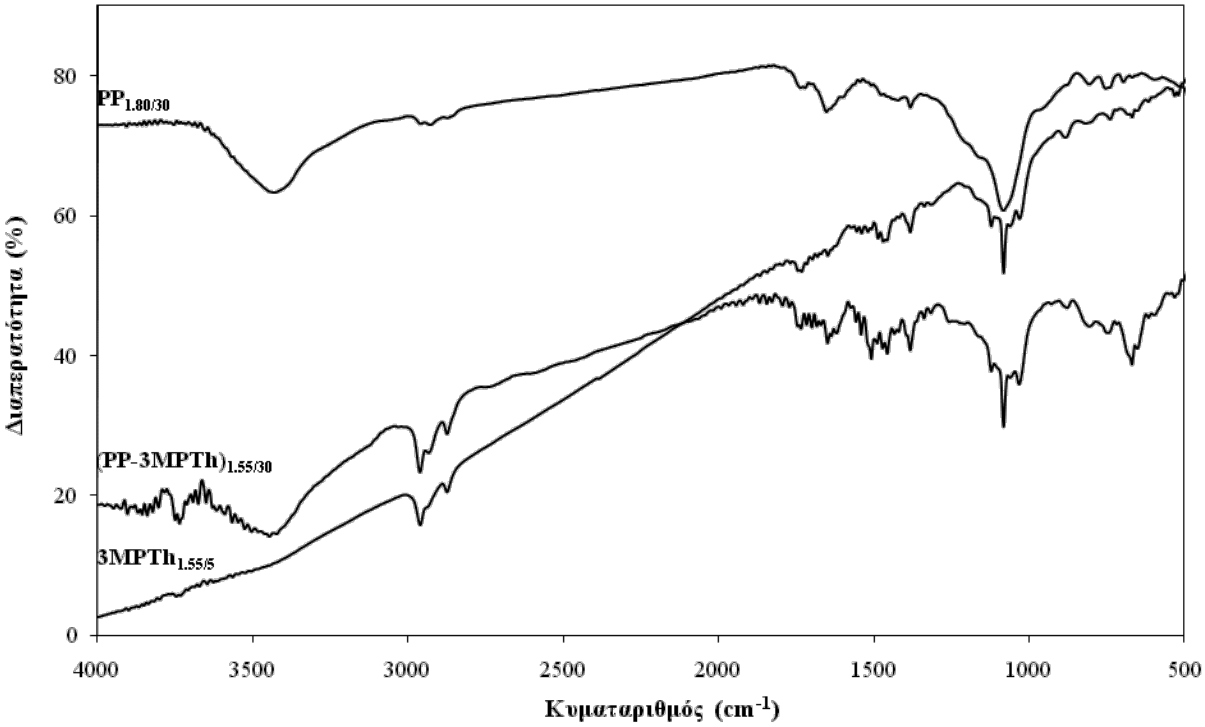
Όλα τα πολυμερή εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές δονήσεις του αρωματικού δακτυλίου : στα 1600, 1570 και 1500 cm^{-1} λόγω των δονήσεων τάσης C=C, καθώς και στα 1480, 1400 cm^{-1} λόγω των δονήσεων τάσης C-C. Επίσης, εμφανίζονται οι κορυφές των δονήσεων C-H στα 1085 και 1030 cm^{-1} (δονήσεις κάμψης "in plane"), στα 875 και 805 cm^{-1} (δονήσεις κάμψης "out of plane"), στα 765 cm^{-1} (δονήσεις κάμψης) και στα 695 cm^{-1} (δονήσεις παραμόρφωσης). Επιπλέον, εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή της δομικής μονάδας του 3-μεθυλ-θειοφαινίου, λόγω των δονήσεων κάμψης C-S στα 610 cm^{-1}. Στο $3MPTh_{1.55/5}$ εμφανίζονται έντονες οι κορυφές των αλειφατικών CH_2 στα 2958 και 2868 cm^{-1}, λόγω των δονήσεων τάσης.

<u>Συμπολυμερή από σύστημα μονομερών διφαινυλίου και 3-μεθυλ-θειοφαινίου</u>

Τα φάσματα των συμπολυμερών από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου μορφής υμενίων που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό σε εκάστοτε σταθερό δυναμικό παρουσιάζονται στο Σχήμα Σ7-9. Στο Σχήμα Σ7-10 παρουσιάζονται τα φάσματα FTIR των ομοπολυμερών $PP_{1.80/30}$ και $3MPTh_{1.55/5}$, καθώς και του συμπολυμερούς $(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/30}$.



Σχήμα 7.9. Φάσματα FTIR των $(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/30}$, $(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/2}$ και $(PP\text{-}3MPTh)_{1.57/2}$



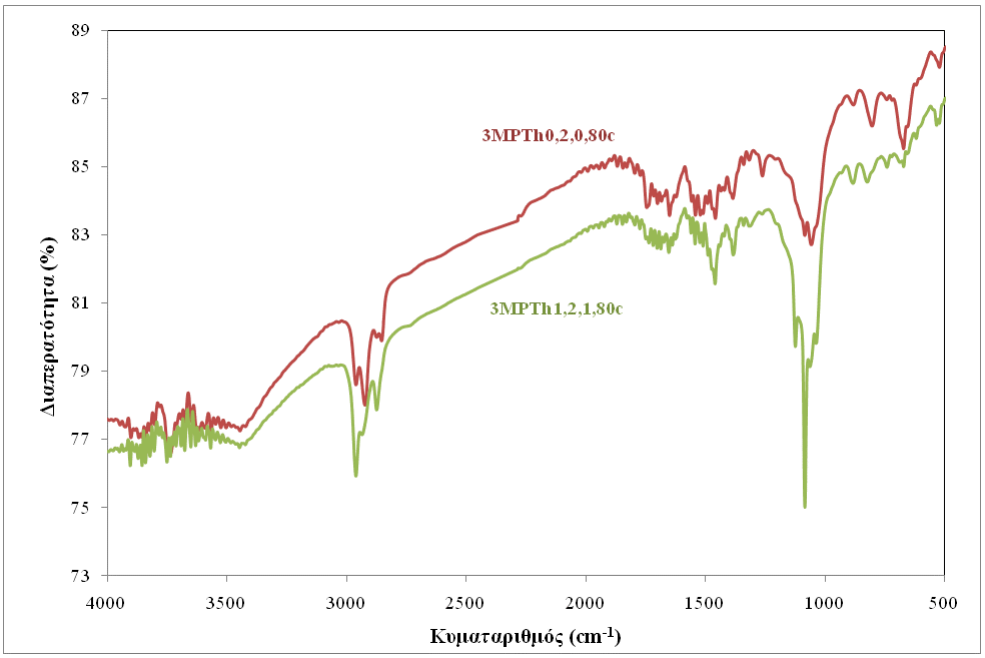
Σχήμα 7-10. Φάσματα FTIR των $PP_{1.80/30}$, $3MPTh_{1.55/5}$ και $(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/30}$

Όλα τα πολυμερή εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές δονήσεις του αρωματικού δακτυλίου : στα 1600, 1570 και 1500 cm^{-1} λόγω των δονήσεων τάσης C=C, καθώς και στα 1480, 1400 cm^{-1} λόγω

των δονήσεων τάσης C-C. Επίσης, εμφανίζονται οι κορυφές των δονήσεων C-H στα 1085 και 1030 cm^{-1} (δονήσεις κάμψης "in plane"), στα 875 και 805 cm^{-1} (δονήσεις κάμψης "out of plane"), στα 765 cm^{-1} (δονήσεις κάμψης) και στα 695 cm^{-1} (δονήσεις παραμόρφωσης). Επιπλέον, εμφανίζεται η χαρακτηριστική κορυφή της δομικής μονάδας του 3-μεθυλ-θειοφαινίου, λόγω των δονήσεων κάμψης C-S στα 610 cm^{-1}. Στο $3MPTh_{1.55/5}$ και στο συμπολυμερές εμφανίζονται έντονες οι κορυφές των αλειφατικών CH_2 στα 2958 και 2868 cm^{-1}, λόγω των δονήσεων τάσης.
Από τις χαρακτηριστικές ομάδες των συμπολυμερών και τους αντίστοιχους κυματαριθμούς απορρόφησης, δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα για την ενσωμάτωση ή όχι και των δύο δομικών μονάδων, δηλαδή να διαπιστωθεί η δημιουργία συμπολυμερούς και όχι ομοπολυμερών. Αυτό συμβαίνει γιατί και τα δύο ομοπολυμερή εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές τους στην ίδια περιοχή κυματαριθμού και συνεπώς υπάρχει αλλη-λοεπικάλυψη. Υπάρχει μια διαφοροποίηση του πολυθειοφαινίου, λόγω του θείου που εμφανί-ζει την επιπλέον κορυφή στα 610 cm^{-1}, αλλά αυτή είναι σε πολύ χαμηλούς κυματαριθμούς και δεν μπορεί να αξιοποιηθεί ιδιαίτερα. Προκειμένου να πιστοποιηθεί η δημιουργία συμπολυμερών, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές διαλυτότητας σε διάφορους διαλύτες. Διαπιστώθηκε ότι τα ομοπολυμερή PP είναι πλήρως διαλυτά στην N-μεθυλοπυρρολιδόνη και εντελώς αδιάλυτα στους άλλους διαλύτες, τα ομοπολυμερή 3MPTh είναι πλήρως διαλυτά στο χλωροφόρμιο και εντελώς αδιάλυτα στους άλλους διαλύτες. Από την άλλη πλευρά τα συμπολυμερή είναι πλήρως διαλυτά στο διμεθυλοφορμαμίδιο και εντελώς αδιάλυτα στους άλλους διαλύτες. Αυτή η διαφορετική συμπεριφορά στη διαλυτότητα των συμπολυμερών, υποδεικνύει την διαφορετική δομή από αυτήν των ομοπολυμερών.

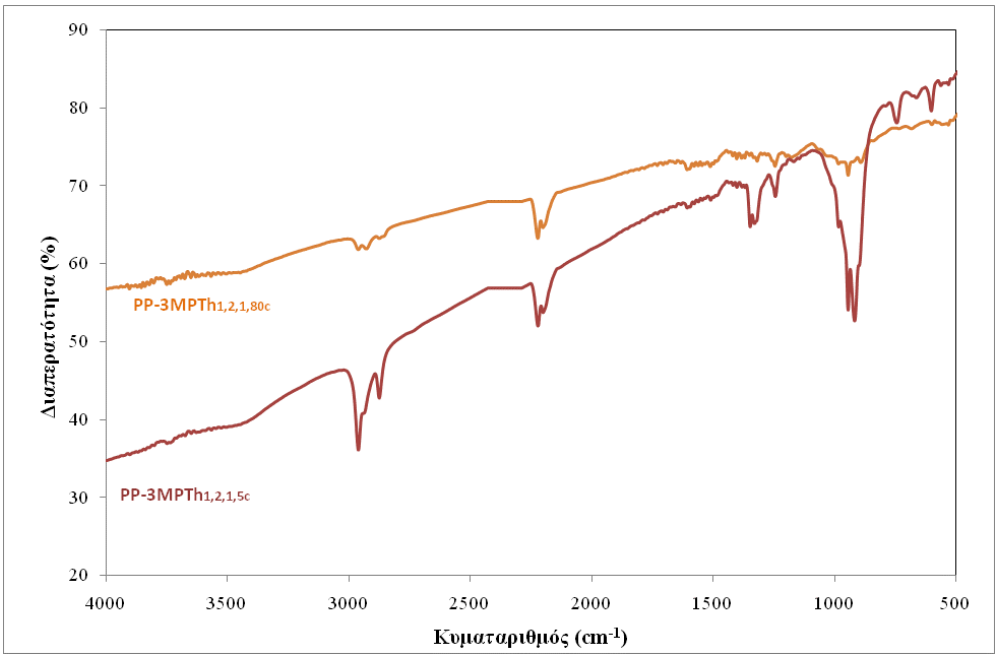
7.1.2.2. Πολυμερή μορφής υμενίων παραγόμενα από ηλεκτροπολυμε-ρισμό μέσω κυκλικής βολταμμετρίας

<u>Πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια) μορφής υμενίων</u>

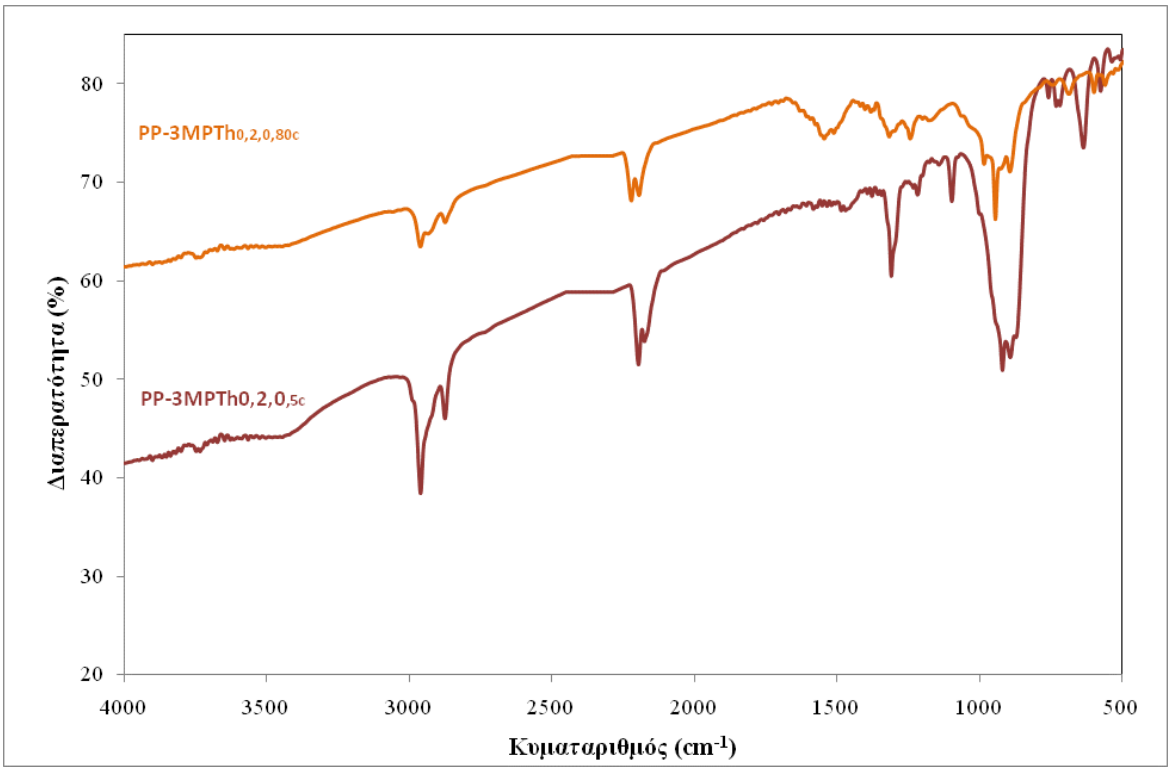


Σχήμα Σ7-11. Φάσματα FTIR των πολυ(3-μεθυλ-αιθυλενίων) μορφής υμενίων που παρασκευάστηκαν με κυκλική βολταμμετρία

Συμπολυμερή από σύστημα μονομερών διφαινυλίου - 3-μεθυλ-θειοφαινίου



Σχήμα Σ7-12. Φάσματα FTIR των συμπολυμερών από σύστημα διφαινυλίου – 3-μεθυλ αιθυλενίων) μορφής υμενίων που παρασκευάστηκαν με κυκλική βολταμμετρία



Σχήμα Σ7-13. Φάσματα FTIR των συμπολυμερών από σύστημα διφαινυλίου – 3-μεθυλ αιθυλενίων) μορφής υμενίων που παρασκευάστηκαν με κυκλική βολταμμετρία

7.2. Φασματοσκοπία υπεριώδους-ορατού (UV-Vis)

7.2.1. Μέθοδος μέτρησης

Στην φασματοφωτομετρία UV-Vis απορροφάται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία από 190-800 nm από τα μόρια μιας διαλυμένης ουσίας, τα οποία υφίστανται ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις. Για αυτό η φασματοφωτομετρία UV-Vis ονομάζεται και μοριακή φασματοφωτομετρία απορρόφησης. Τα ορατά και υπεριώδη φάσματα μιας ένωσης δεν χαρακτηρίζουν το μόριο σαν σύνολο, αλλά δίνουν πληροφορίες για ορισμένες μόνο ομάδες ατόμων μέσα στο μόριο. Ενώσεις που έχουν αυτές τις ομάδες ατόμων μετρούνται στην φασματοφωτομετρία UV-Vis ποσοτικά με μεγάλη ακρίβεια σύμφωνα με τον νόμο του Lambert-Beer **[2].**

Όταν δύο άτομα σχηματίζουν ένα χημικό δεσμό, ηλεκτρόνια και από τα δύο άτομα συμμετέχουν στον δεσμό και καταλαμβάνουν ένα μοριακό τροχιακό. Τα ατομικά τροχιακά από τα δύο συνδεόμενα άτομα ενώνονται και σχηματίζουν ένα "δεσμικό" μοριακό τροχιακό χαμηλής ενέργειας και ένα "αντιδεσμικό" μοριακό τροχιακό υψηλής ενέργειας. Στην περίπτωση που τα ατομικά τροχιακά είναι s σχηματίζεται ένα δεσμικό μοριακό τροχιακό σ και ένα αντίστοιχο αντιδεσμικό σ*. Όταν τα δύο ατομικά τροχιακά είναι p προκύπτει ένα δεσμικό μοριακό τροχιακό π και ένα αντιδεσμικό π*. Τα ηλεκτρόνια σθένους που δεν συμμετέχουν στους χημικούς δεσμούς των μορίων, όπως στην περίπτωση του αζώτου, του οξυγόνου, του θείου και των αλογόνων αναφέρονται ως μη δεσμικά "n" ηλεκτρόνια. Με την απορρόφηση υπεριώδους και ορατής ακτινοβολίας προκύπτουν ηλεκτρονιακές μεταπτώσεις στο μόριο και τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στα μοριακά δεσμικά τροχιακά χαμηλής ενέργειας όπως n, σ ή π τροχιακά μεταπηδούν στα αντιδεσμικά τροχιακά υψηλότερης ενέργειας **[2].**

Η απαιτούμενη ενέργεια για την μετάπτωση σ →σ* είναι πολύ μεγάλη γι αυτό ενώσεις που έχουν μόνο σ δεσμούς (π.χ. οι κεκορεσμένοι υδρογονάνθρακες) απορροφούν μόνο στην άπω υπεριώδη περιοχή και δεν προσφέρονται για μελέτη. Εν αντιθέσει ενώσεις που περιέχουν μη δεσμικά n ηλεκτρόνια παρουσιάζουν απορροφήσεις στο εγγύς υπεριώδες από n →π* και n →σ* μεταπτώσεις. Επίσης π →π* μεταπτώσεις δίνουν απορρόφηση που μετράται στο UV.

Οι ομάδες ατόμων που είναι υπεύθυνες για την απορρόφηση στο εγγύς υπεριώδες ονομάζονται χρωμοφόρες ομάδες. Αυτές είναι δραστικές ομάδες, π.χ. ακόρεστοι δεσμοί, που αποτελούν μέρος ενός κεκορεσμένου μορίου, το οποίο δεν απορροφά ακτινοβολία και δεν έχει ελεύθερα μη δεσμικά ηλεκτρόνια σθένους (π.χ. μία αλυσίδα υδρογονάνθρακα). Οι χρωμοφόρες ομάδες απορροφούν στην εγγύς υπεριώδη ή ορατή περιοχή του φάσματος. Το υπεριώδες (190-400 nm) ή/ και ορατό (390-900 nm) φάσμα μιας ουσίας είναι το φάσμα απορρόφησης της με τεταγμένη την διαπερατότητα (%) ή απορρόφηση του διαλύματος και τετμημένη το μήκος κύματος σε nm **[2].**

Οι μετρήσεις των φασμάτων UV-Vis πραγματοποιήθηκαν σε φασματοφωτόμετρο Varian Cary 300. Χρησιμοποιήθηκαν κυψελίδες χαλαζία, ενεργού μήκους 1 cm, στις οποίες τοποθετούνταν το προς μέτρηση διάλυμα. Τα φάσματα ελήφθησαν στην περιοχή μήκους κύματος 250- 900 nm (από το εγγύς υπεριώδες, δηλαδή 190- 400 nm, μέχρι το κυρίως ορατό, δηλαδή 390- 900 nm). Η καταγραφή της απορρόφησης των διαλυμάτων έγινε έχοντας ως αναφορά τον καθαρό διαλύτη (χλωροβενζόλιο ή N-μεθυλοπυρρολιδόνη) σε κυψελίδα χαλαζία ίδια με αυτή που τοποθετήθηκε το προς μέτρηση διάλυμα. Σε όλα τα παρακάτω φάσματα UV-Vis τεταγμένη είναι η απορροφητικότητα **α** [εκφρασμένη σε: L/(g*cm)], η οποία υπολογίστηκε για τα διαλύματα όλων των πολυμερών θεωρώντας ότι ισχύει ο νόμος του Beer **[50]**:

$$A = \varepsilon * C * d ,$$

όπου A: απορρόφηση, ε: μοριακή απορροφητικότητα [L/(mol*cm)], C: συγκέντρωση (mol διαλυμένης ουσίας/ L διαλύματος) και d: μήκος κυψελίδας (cm), όταν αντί της συγκέντρωσης C χρησιμοποιηθεί η περιεκτικότητα c (g διαλυμένης ουσίας/ L διαλύματος):

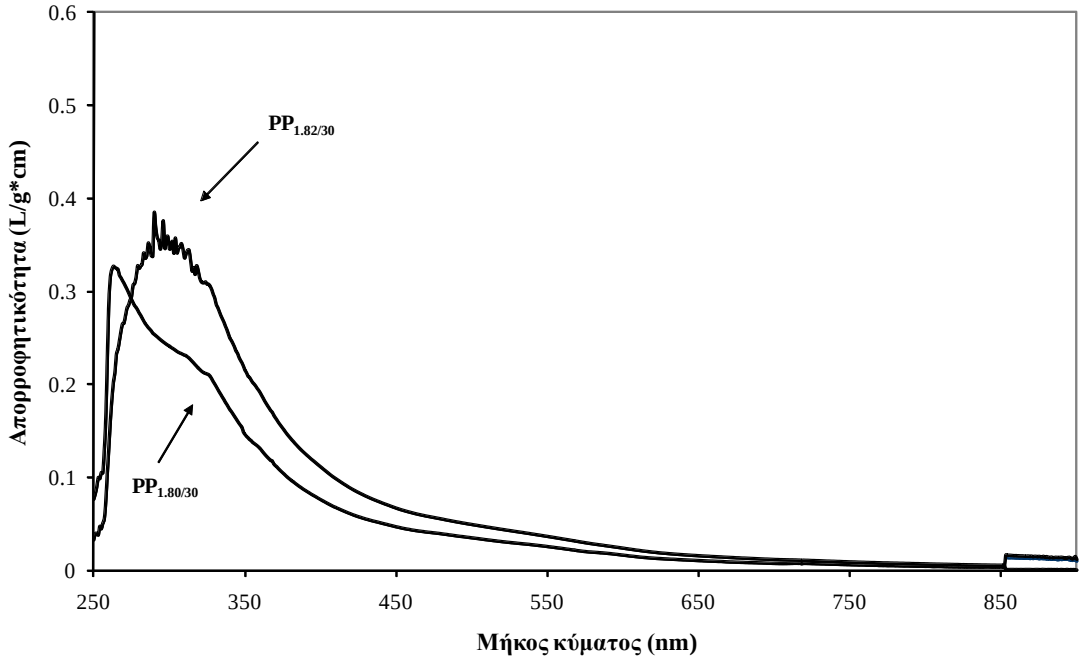
$$A = \alpha * c * d$$

Η χρήση της α αντί της πιο διαδεδομένης ποσότητας ε, οφείλεται στο ότι η ακριβής φύση (άρα και το μοριακό βάρος) της απορροφητικής ουσίας είναι άγνωστη **[50]**.

7.2.2. Αποτελέσματα και σχόλια

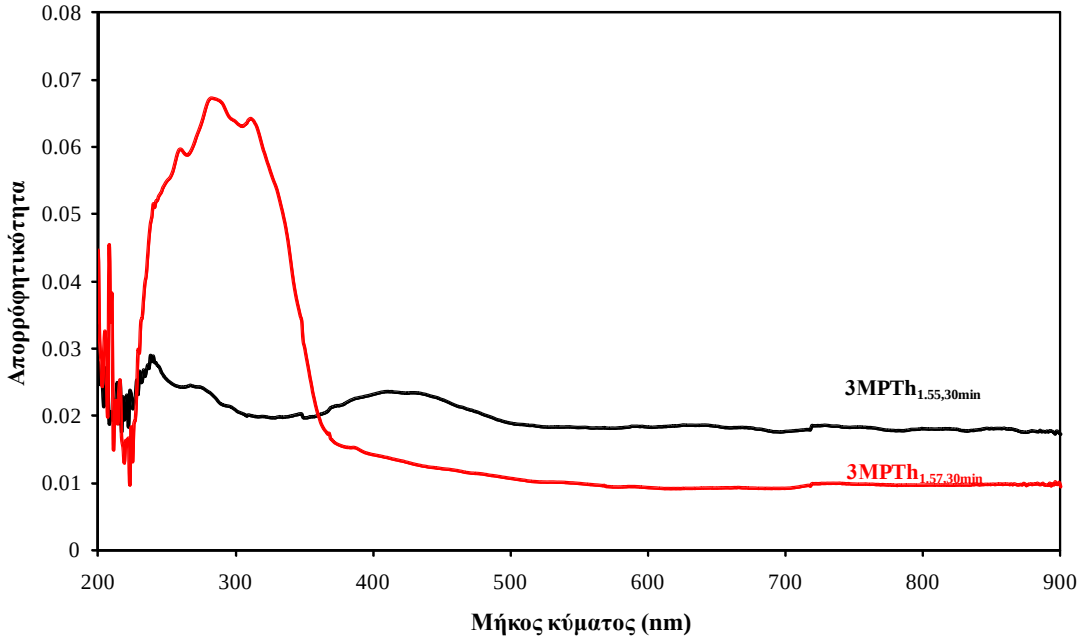
7.2.2.1. Πολυμερή μορφής υμενίων παραγόμενα από ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό

Πολυφαινυλένια μορφής υμενίων

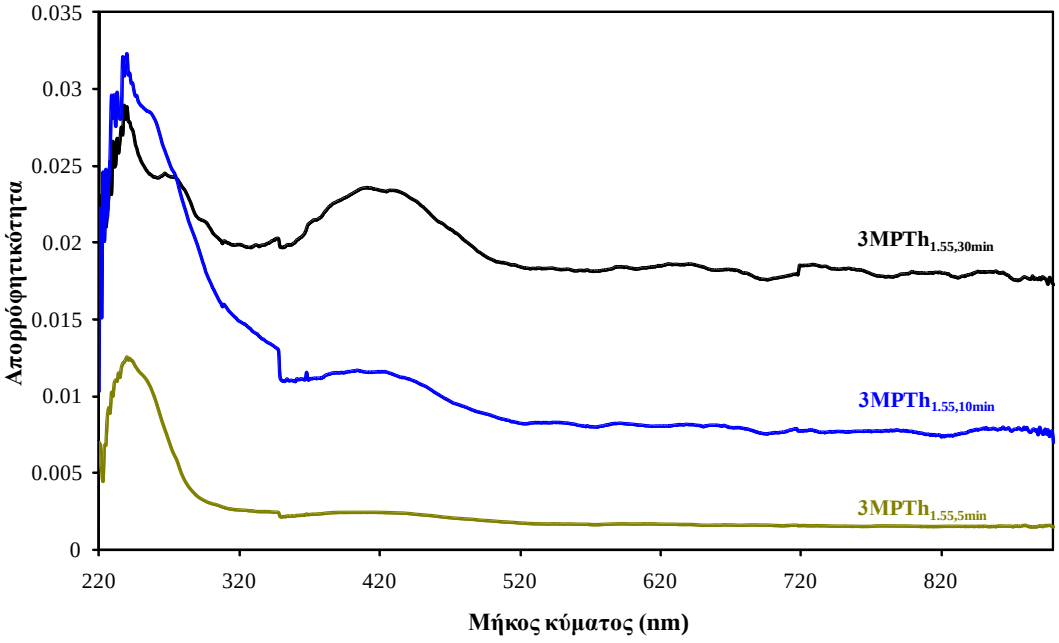


Σχήμα Σ7-14. Φάσματα UV-Vis διαλυμάτων σε N-μεθυλοπυρρολιδόνη των πολυφαινυλενίων που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό σε εκάστοτε σταθερό δυναμικό (διάρκεια ηλεκτροπολυμερισμού 30 min)

Πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια) μορφής υμενίων

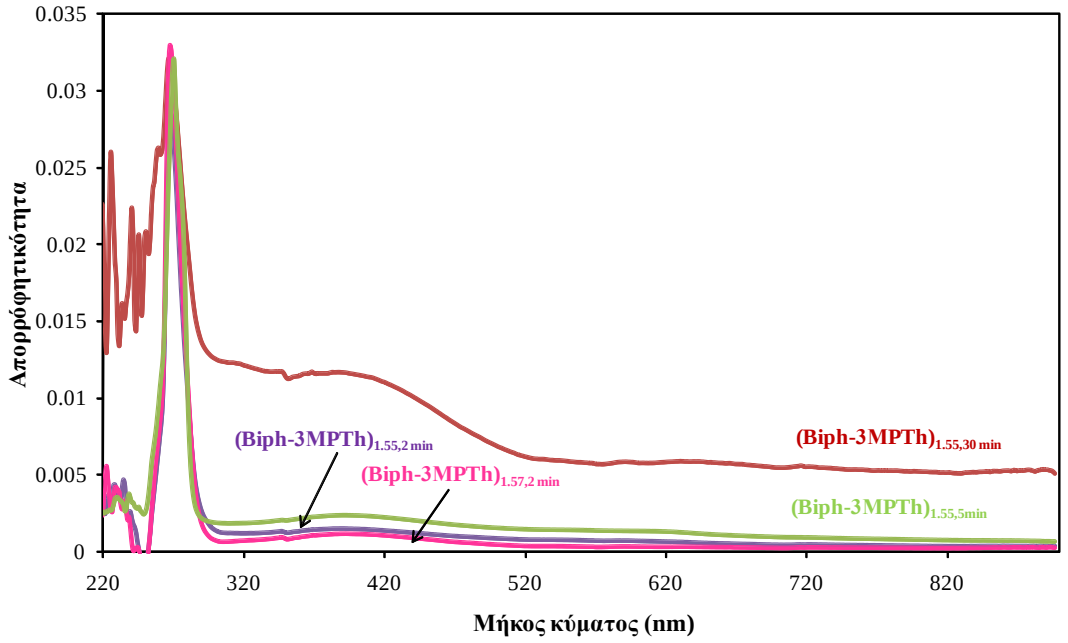


Σχήμα Σ7-15. Φάσματα UV-Vis διαλυμάτων των πολυ(3-μεθυλ-αιθυλενίων) που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό σε εκάστοτε σταθερό δυναμικό

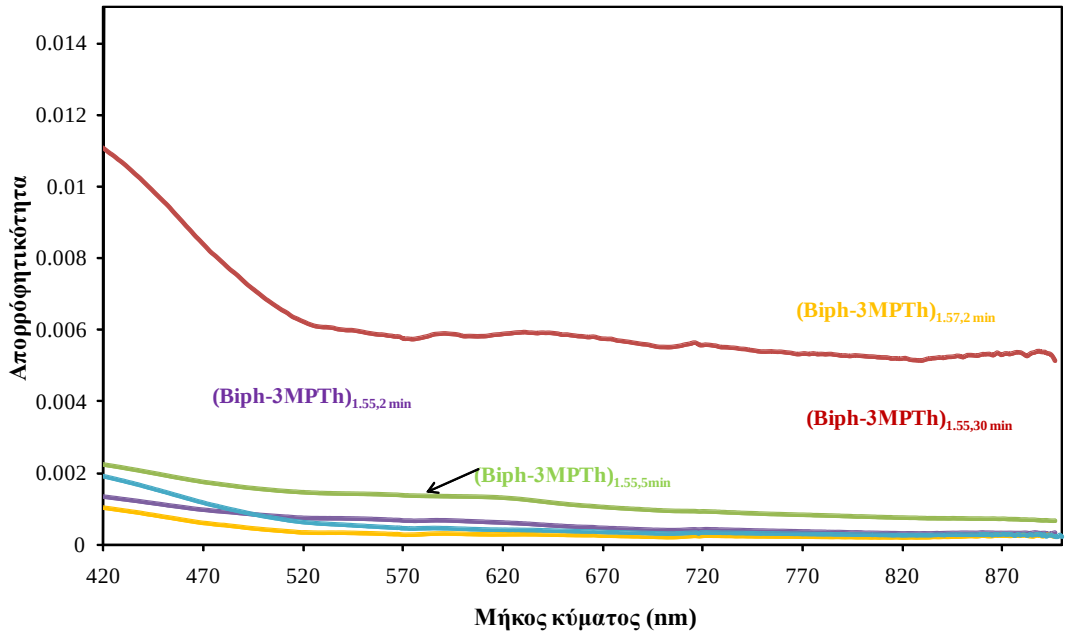


Σχήμα Σ7-16. Φάσματα UV-Vis διαλυμάτων των πολυ(3-μεθυλ-αιθυλενίων) που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό σε εκάστοτε σταθερό δυναμικό

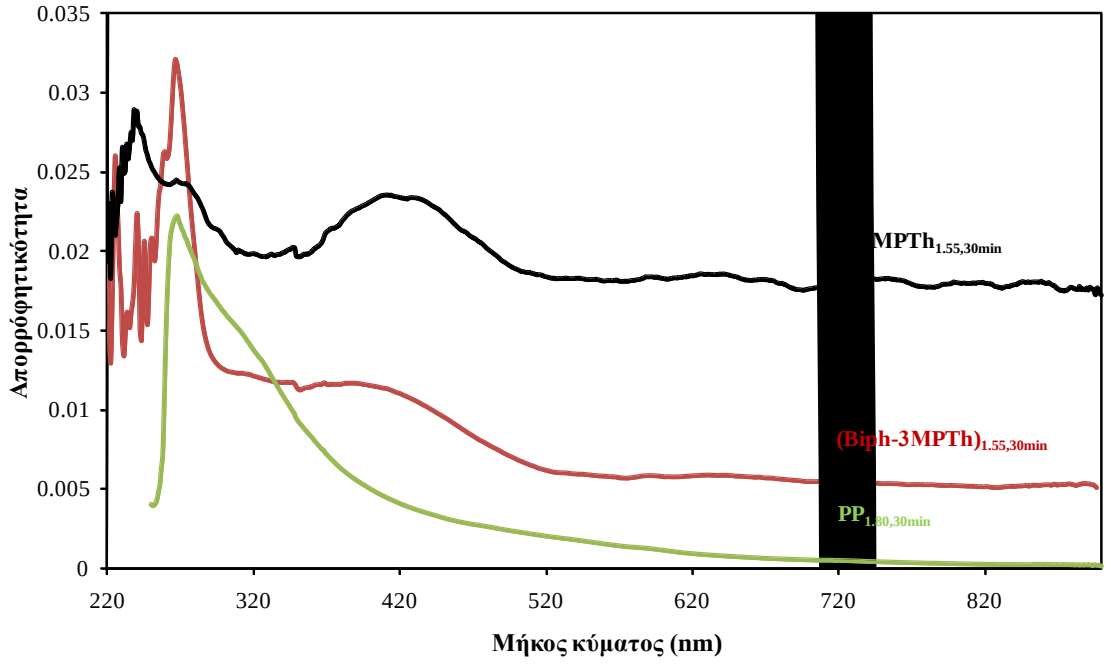
Συμπολυμερή από σύστημα μονομερών διφαινυλίου - 3-μεθυλ-θειοφαινίου



Σχήμα Σ7-17. Φάσματα UV-Vis διαλυμάτων από σύστημα διφαινυλίου – 3-μεθυλ-αιθυλενίων) μορφής υμενίων που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό σε εκάστοτε σταθερό δυναμικό

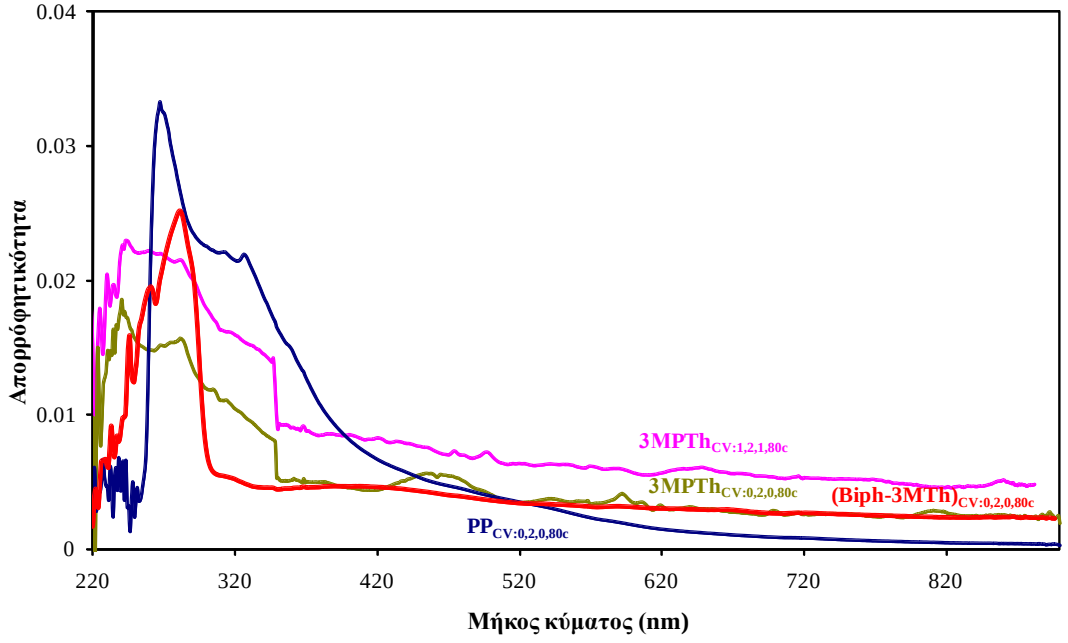


Σχήμα Σ7-18. Φάσματα UV-Vis διαλυμάτων από σύστημα διφαινυλίου – 3-μεθυλ-αιθυλενίων) μορφής υμενίων που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό σε εκάστοτε σταθερό δυναμικό

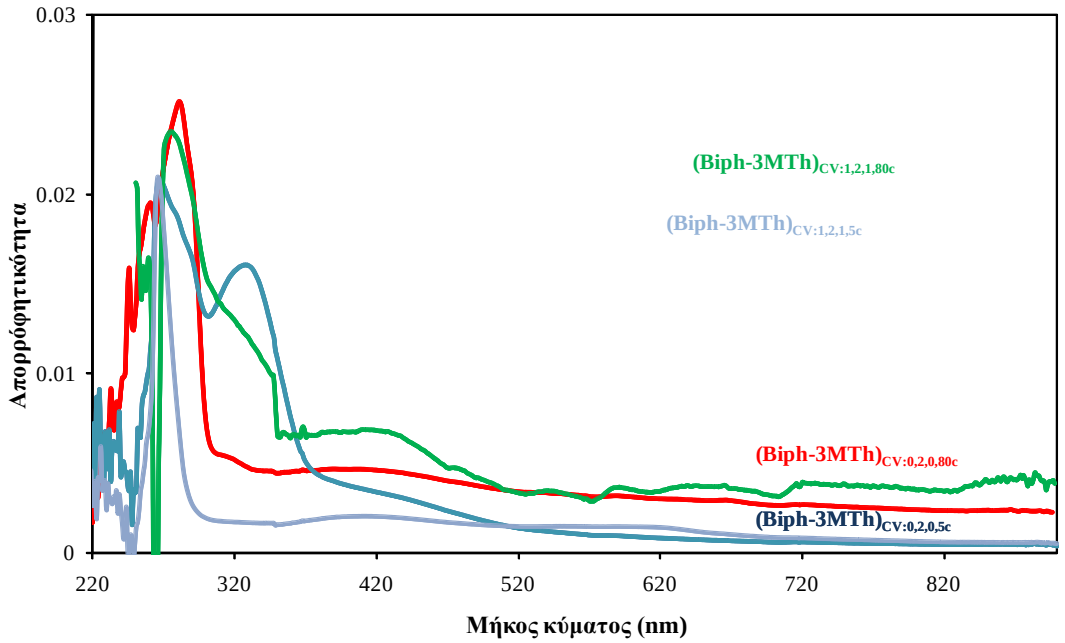


Σχήμα Σ7-19. Φάσματα UV-Vis διαλυμάτων συγκριτικό

7.2.2.2. Πολυμερή μορφής υμενίων παραγόμενα από κυκλική βολταμμετρία



Σχήμα Σ7-20. Φάσματα UV-Vis διαλυμάτων συγκριτικό



Σχήμα Σ7-21. Φάσματα UV-Vis διαλυμάτων από σύστημα διφαινυλίου – 3-μεθυλ αιθυλενίων) μορφής υμενίων που παρασκευάστηκαν με κυκλική βολταμμετρία

Πίνακας Π8-19. **Κορυφές απορρόφησης των πολυμερών στα φάσματα UV-Vis διαλυμάτων τους**

Κωδικός πολυμερούς	Κορυφές απορρόφησης λ_{max} (nm)								
	Πολυφαινυλένια				Πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια)				
	260	310	355	Ώμος απορρόφησης : 390 έως 440 nm	240	275	420	470	620
$PP_{1.80/30}$	+	-	+	+					
$PP_{1.82/30}$	+	-	+	+					
$3MPTh_{1.55/30}$					+	+	+	-	+
$3MPTh_{1.55/5}$					-	+	+	-	-
$3MPTh_{1.57/10}$					+	-	+	-	-
$(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/30}$	+	-	-	-	-	+	+	-	-
$(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/5}$	+	-	-	-	-	+	+	-	-
$(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/2}$	+	-	-	-	-	+	+	-	-
$(PP\text{-}3MPTh)_{1.57/2}$	+	-	-	-	-	+	+	-	-

Κωδικός πολυμερούς	Κορυφές απορρόφησης λ_{max} (nm)								
	Πολυφαινυλένια				Πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια)				
	260	310	355	Ώμος απορρόφησης : 390 έως 440 nm	240	275	420	470	620
$PP_{0,2,0,80c}$	+	-	+	+					
$PP_{1,2,1,80c}$	+	-	+	+					
$3MPTh_{0,2,0,80c}$					+	+	-	+	-
$3MPTh_{1,2,1,80c}$					+	-	+	-	+
$(PP\text{-}3MPTh)_{0,2,0,5c}$	+	-	+	+	-	+	+	-	-
$(PP\text{-}3MPTh)_{0,2,0,80c}$	+	-	-	-	+	+	+	-	-
$(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,5c}$	+	-	-	-		+	+	-	+
$(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,80c}$	-	-	-	-		+	+	-	+

260 από PP και 275 από 3MPTh έχουν αλληλοεπικάλυψη στα κίτρινα,
όπως και ο ώμος με την κορυφή στα 420
$3MPTh_{1,2,1,80c}$: η κορυφή στα 420 περισσότερο ως ώμος (αλλαγή κλίση στην απορρόφηση)

7.3 Συμπεράσματα

7.4 Βιβλιογραφία κεφαλαίου 7

8. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΗΛΕΚΤΡΙΚΑ ΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΜΕ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟ-ΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) ΚΑΙ ΜΙΚΡΟΑΝΑΛΥΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ Χ (EDAX)

8.1. Μέθοδος μέτρησης

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (Scanning Electron Microscope SEM) χρησιμεύει για την παρατήρηση επιφανειών και σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα μικροανάλυσης για την στοιχειακή ανάλυση υλικών. Η διακριτική ικανότητα του SEM είναι 100 Å. Μια ηλεκτρονική δέσμη μικρής διαμέτρου σαρώνει μια ορθογώνια περιοχή της επιφάνειας του δείγματος. Με απόλυτο συγχρονισμό σαρώνεται μια αντίστοιχη επιφάνεια φθορίζουσας οθόνης που βρίσκεται στο άκρο ενός καθοδικού σωλήνα, ακριβώς όπως συμβαίνει και στην οθόνη μιας συνηθισμένης τηλεόρασης **[1]**.

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης προσπίπτουν στην επιφάνεια του δοκιμίου διεγείρουν μια μικρή μάζα γύρω από το σημείο της σύγκρουσης και προκαλούν τη δευτερογενή εκπομπή ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας (δευτερογενή ηλεκτρόνια). Η ένταση (δηλ. ο αριθμός ανά μονάδα χρόνου) των δευτερογενών ηλεκτρονίων που εκπέμπονται σχετίζεται κυρίως με την κλίση της επιφάνειας του δοκιμίου ως προς τον άξονα της προσπίπτουσας δέσμης. Τα ηλεκτρόνια αυτά συλλέγονται από ανιχνευτή και η παραγόμενη τάση ενισχύεται και διοχετεύεται στον καθοδικό σωλήνα. Η ένταση της δέσμης που προσπίπτει πάνω στην οθόνη του καθοδικού σωλήνα μεταβάλλεται ηλεκτρονικά ανάλογα με την ένταση της δέσμης των δευτερογενών ηλεκτρονίων. Έτσι επάνω στην φθορίζουσα οθόνη σχηματίζεται ανάγλυφη η εικόνα της επιφάνειας που σαρώνεται πάνω στο δοκίμιο. Όταν η σάρωση είναι πολύ αργή παρατηρείται απλώς μια φωτεινή κηλίδα μεταβλητής έντασης να σαρώνει την οθόνη, όταν όμως η ταχύτητα της σάρωσης αυξηθεί πάνω από ένα όριο, τότε βλέπουμε την εικόνα. Η εικόνα μπορεί να φωτογραφηθεί και για να γίνει αυτό πρέπει η σάρωση να είναι αρκετά αργή, ενώ ακολούθως ή αποτυπώνεται σε φιλμ, όπου η δέσμη πρέπει να προσβάλει αρκετά το φιλμ, σε συνάρτηση με την ευαισθησία του**[1],** ή καταγράφεται ψηφιακά κατευθείαν στον Η/Υ**.**

Όταν τα ηλεκτρόνια της δέσμης προσπίπτουν στην επιφάνεια του δείγματος, εκπέμπονται διάφορες ακτινοβολίες από το δείγμα : δευτερογενή ηλεκτρόνια, οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, ηλεκτρόνια Auger και ακτίνες Χ. Τα δευτερογενή και τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια συλλαμβάνονται από ανιχνευτές και χρησιμοποιούνται για το σχηματισμό της εικόνας. Οι ακτίνες Χ χρησιμοποιούνται για σημειακή μικροανάλυση (Energy Dispersive X-ray analysis, EDAX) **[1]**.

Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι ηλεκτρόνια που παράγονται από τις ανελαστικές συγκρούσεις των ηλεκτρονίων της δέσμης με το δείγμα και χαρακτηρίζονται από ενέργεια κάτω των 50 eV (ανελαστικές λέγονται οι συγκρούσεις που συνοδεύονται από μεταβολή της ορμής, δηλ. πρακτικά από μεταβολή της ταχύτητας). Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια εκτινάσσονται από το δείγμα λόγω της πρόσκρουσης των ηλεκτρονίων της δέσμης και αυτά είναι ηλεκτρόνια της στοιβάδας αγωγιμότητας (προκειμένου για μέταλλα) ή της στοιβάδας σθένους (προκειμένου για ημιαγωγούς και μονωτές), δηλ. ηλεκτρόνια χαλαρά συνδεδεμένα με τα άτομα του δείγματος **[1]**. Ο ανιχνευτής δευτερογενών ηλεκτρονίων τα συλλαμβάνει και τα μετατρέπει σε ηλεκτρικό σήμα

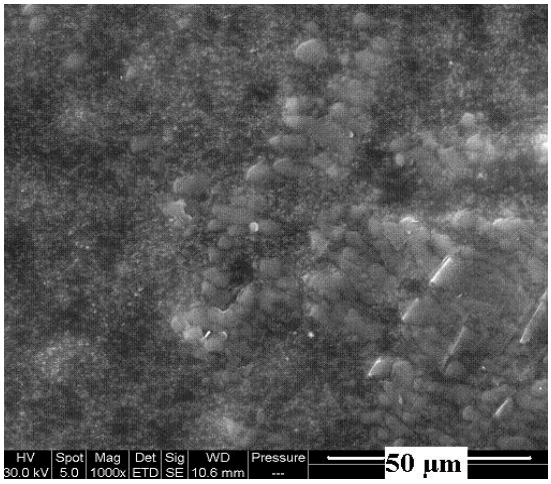
για τη διαμόρφωση της εικόνας. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια είναι χρήσιμα για να δώσουν την κύρια εικόνα του δείγματος. Τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια είναι ηλεκτρόνια της δέσμης που σκεδάζονται ελαστικά ή ανελαστικά κατά την πρόσκρουσή τους στην επιφάνεια του δείγματος **[1]**.

Η μορφολογία των πολυμερών που παρασκευάστηκαν μέσω ηλεκτροπολυμερισμού μελετήθηκε με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM) της εταιρίας FEI, τύπου Quanta 200. Ταυτόχρονα, πραγματοποιήθηκε και στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων μέσω Μικροανάλυσης Ακτίνων Χ (Energy Dispersive X-ray analysis, EDAX). Σημειώνεται ότι τα αποτελέσματα EDAX που παρατίθενται παρακάτω αποτελούν τους μέσους όρους από τουλάχιστον τρεις μετρήσεις. Τα προς εξέταση δείγματα τοποθετούνταν πάνω σε ειδική ταινία άνθρακα, η οποία είναι αγώγιμη. Τα υμένια αποκολλούνταν από το ηλεκτρόδιο εργασίας (πάνω στο οποίο είχαν αποτεθεί κατά τον ηλεκτροπολυμερισμό) με την ταινία άνθρακα, η οποία μεταφέρετο στον δειγματοφορέα του SEM προς παρατήρηση του υμενίου.

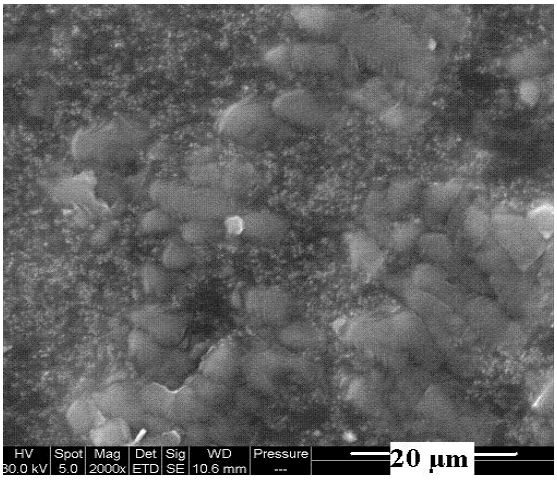
8.2. Αποτελέσματα και σχόλια

Πολυφαινυλένια

Στα Σχήματα Σ8-1 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του υμενίου πολυφαινυλενίου που παρασκευάστηκε μέσω ποτενσιοστατικού ηλεκτροπολυμερισμού για 30 min σε δυναμικό (vs SCE) 1.80 V (πολυμερές $PP_{1.80,30}$), σε μεγεθύνσεις x1000 και x2000, ενώ οι αντίστοιχες μεγεθύνσεις x500, δίνονται στο Σχήμα Σ8- (Π) του Παραρτήματος.



(α)

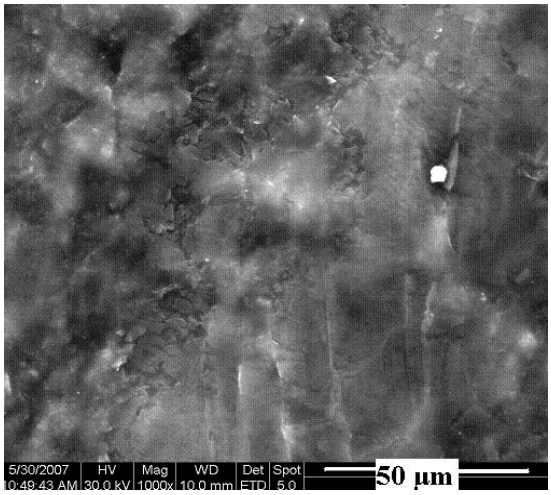


(β)

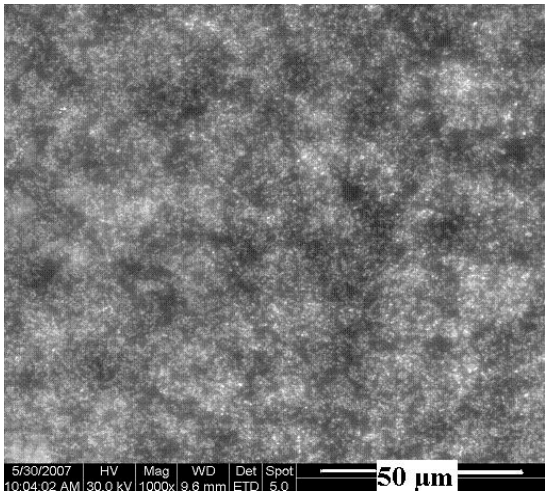
Σχήμα Σ8-1. Φωτογραφίες SEM του υμενίου πολυφαινυλενίου που παρασκευάστηκε με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό σε σταθερό δυναμικό 1.80 V vs SCE για 30 min, πολυμερές $PP_{1.80,30}$, σε μεγενθύσεις (α) x1000 και (β) x2000

Στα Σχήματα Σ8-2(α) και Σ8-2(β) παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των υμενίων πολυφαινυλενίου που παρασκευάστηκαν με κυκλική βολταμμετρία στην περιοχή από 0 V έως +2

V vs SCE, για 40 (πολυμερές $PP_{0,2,0,40c}$) ή 80 σαρώσεις (πολυμερές $PP_{0,2,0,80c}$) αντίστοιχα, σε μεγέθυνση x1000, ενώ οι αντίστοιχες μεγεθύνσεις x500, δίνονται στο Σχήμα Σ11-9 (Π) του Παραρτήματος. Οι αντίστοιχες περιπτώσεις των υμενίων που παρασκευάστηκαν με κυκλικές σαρώσεις στην περιοχή από +1 V έως +2 V vs SCE (πολυμερή $PP_{1,2,1,40c}$ και $PP_{1,2,1,80c}$) παρουσιάζονται στα Σχήματα Σ8-3(α) και Σ8-3(β) που δίνονται παρακάτω, καθώς και στο Σχήμα Σ8-10 (Π) του Παραρτήματος.

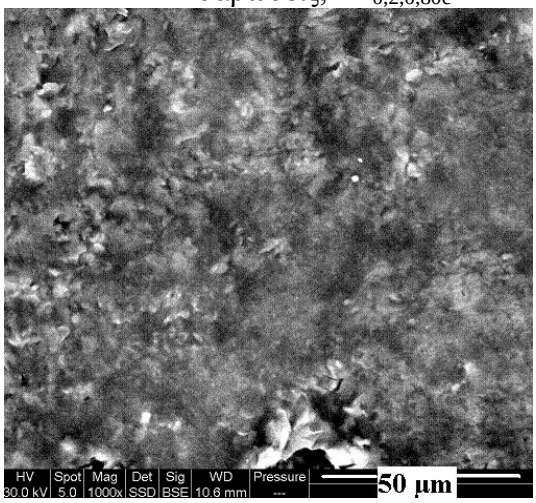


(α)

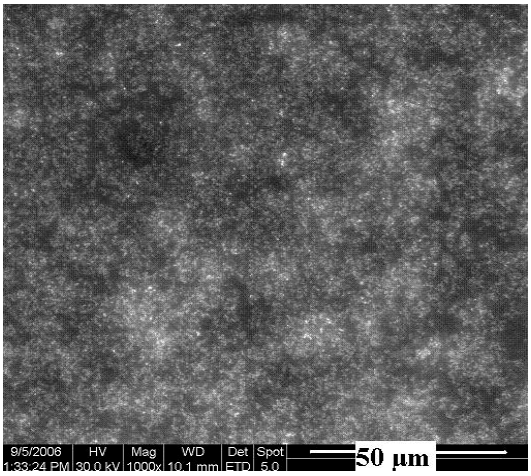


(β)

Σχήμα Σ8-2. Φωτογραφίες SEM σε μεγέθυνση x1000 των υμενίων πολυφαινυλενίου που παρασκευάστηκαν με κυκλική βολταμμετρία σαρώνοντας το δυναμικό στην περιοχή από 0 V έως +2 V vs SCE για (α) 40 σαρώσεις, $PP_{0,2,0,40c}$ και (β) 80 σαρώσεις, $PP_{0,2,0,80c}$



(α)



(β)

Σχήμα Σ8-3. Φωτογραφίες SEM σε μεγέθυνση x1000 των υμενίων πολυφαινυλενίου που παρασκευάστηκαν με κυκλική βολταμμετρία σαρώνοντας το δυναμικό στην περιοχή από +1 V έως +2 V vs SCE για (α) 40 σαρώσεις, $PP_{1,2,1,40c}$ και (β) 80 σαρώσεις, $PP_{1,2,1,80c}$

Από τις παραπάνω φωτογραφίες φαίνεται ότι τα όλα τα υμένια πολυφαινυλενίου που παρασκευάστηκαν τόσο με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό όσο και με κυκλική βολταμμετρία περιέχουν συσσωματώματα υλικού, όπως αναφέρεται και στη βιβλιογραφία **[6]**.

Στον παρακάτω Πίνακα Π8-1 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης EDAX για τις περιπτώσεις των υμενίων πολυφαινυλενίου που παρασκευάστηκαν με ηλεκτροπολυμερισμό.

Πίνακας Π8-1. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX των υμενίων πολυφαινυλενίου παραγομένων από ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό ή από ηλεκτροπολυμερισμό με κυκλική βολταμμετρία

Πολυφαινυλένια	**Στοιχειακή ανάλυση (% w/w)**			**Αναλογία F/C (w/w)**	**Αναλογία δομικών μονάδων Biph ανά αντίθετο ιόν**
	C	**O**	**F ***		
παραγόμενα από ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό					
$PP_{1.80/30}$	85.50	4.50	10.0	0.12	4.5/1
$PP_{1.80/5}$	75.80	17.00	7.20	0.09	5.6/1
$PP_{1.82/30}$	78.13	13.67	8.20	0.11	4.8/1
παραγόμενα από ηλεκτροπολυμερισμό με κυκλική βολταμμετρία					
$PP_{0,2,0,80c}$	78.27	13.47	8.26	0.106	4.9/1
$PP_{1,2,1,80c}$	77.33	13.87	8.80	0.114	4.6/1

* Το φθόριο (F) προέρχεται από το αντίθετο ιόν, BF_4^-, του ηλεκτρολύτη $TBABF_4$, ο οποίος δρα και ως μέσο ντοπαρίσματος

Από τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνεται η παρουσία οξυγόνου στα πολυμερή, κάτι που είχε διαπιστωθεί και από τα φάσματα FTIR. Συγκρίνοντας την αναλογία F/C, του φθορίου (F) ως προς τον άνθρακα (C), των υμενίων του ποτενσιοστατικού ηλεκτροπολυμερισμού διαπιστώνεται ότι αυτή η αναλογία λαμβάνει μεγαλύτερη τιμή για το υμένιο που έχει παρασκευαστεί στο προτεινόμενο δυναμικό των 1.80 V, πράγμα που σημαίνει ότι αυτό είναι περισσότερο ντοπαρισμένο, σε σχέση με το υμένιο του υψηλότερου δυναμικού.

Σχετικά με τα υμένια που παρασκευάστηκαν με κυκλική βολταμμετρία, την υψηλότερη αναλογία F/C έχουν αυτά που παρασκευάστηκαν με 40 ή 80 σαρώσεις του δυναμικού στην προτεινόμενη περιοχή από +1 V έως + 2 V vs SCE τα οποία είναι ντοπαρισμένα, σε σχέση με αυτά που παρασκευάστηκαν με σαρώσεις του δυναμικού στην περιοχή από 0 έως +2 V, τα οποία είναι μερικώς αποντοπαρισμένα.

Η εκάστοτε αναλογία F/C (w/w) μετατρέπεται σε μοριακή αναλογία F/C (mol/mol) και κατόπιν σε μοριακή αναλογία F_4^-/C (mol/mol), όπου το ιόν του μέσου ντοπαρίσματος είναι BF_4^-. Ακολούθως, από τον άνθρακα (ως mol) υπολογίζεται η δομική μονάδα που προέρχεται από το διφαινύλιο (όπου το τελευταίο είναι το μονομερές που χρησιμοποιήθηκε για τον ηλεκτροπολυμερισμό) και εκφράζεται η αναλογία δομικών μονάδων ανά αντίθετο ιόν. Συγκεκριμένα, για το $PP_{1.82,30}$ η αναλογία F/C = 0.11 σημαίνει ότι σε 1 g άνθρακα (με ατομικό βάρος 12 g/mol) του πολυμερούς αντιστοιχούν 0.11 g φθορίου (με ατομικό βάρος 19 g/mol), ή ότι σε 1 / 12 = 0.083 mol άνθρακα αντιστοιχούν 0.11 / 19 =0.006 mol φθορίου, ή ότι σε 0.083 mol άνθρακα αντιστοιχούν 0.006 / 4 =0.001 mol BF_4^-. Επομένως, το 1 mol BF_4^- θα αντιστοιχεί σε 0.083 *1 / 0.001 = 59 mol άνθρακα. Δεδομένου ότι 1 mol δομικής μονάδας που προέρχεται από διφαινύλιο 12 mol άνθρακα (6 mol άνθρακα ανά βενζολικό δακτύλιο), τότε το 1 mol BF_4^- θα

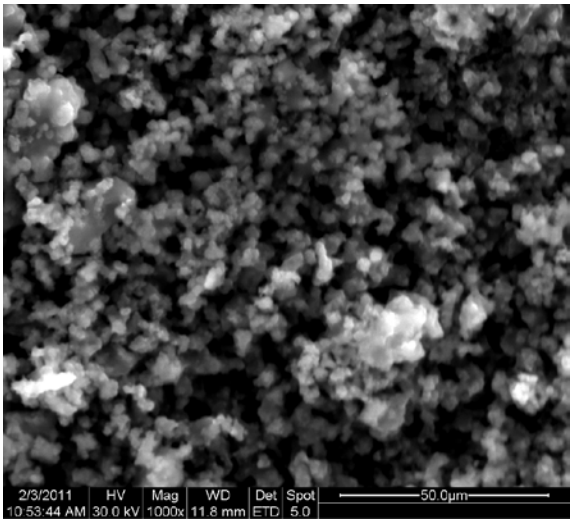
αντιστοιχεί σε 59 / 12 = 4.8 mol δομικών μονάδων που προέρχονται από διφαινύλιο. Επομένως, για το $PP_{1.82,30}$ αντιστοιχούν 5 δομικές μονάδες που προέρχονται από διφαινύλιο ανά 1 ιόν ντοπαρίσματος BF_4^-.

Κατ' αναλογία υπολογίστηκε ότι 1 mol BF_4^- θα αντιστοιχεί: για τα $PP_{1.80,30}$, $PP_{0,2,0,40c}$ και $PP_{0,2,0,80c}$ σε 10 mol δομικών μονάδων που αφορούν το βενζολικό δακτύλιο, ενώ για τα $PP_{1,2,1,40c}$ και $PP_{1,2,1,80c}$ σε 9 mol δομικών μονάδων που αφορούν το βενζολικό δακτύλιο.

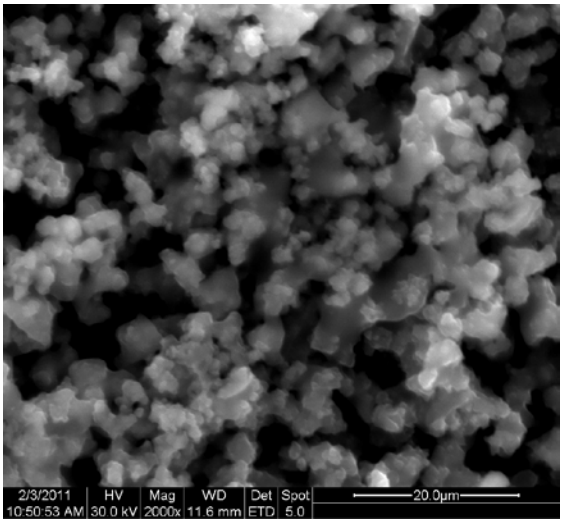
Συγκεντρωτικά, για όλα τα πολυφαινυλένια που παρασκευάστηκαν με ηλεκτροπολυμερισμό προσδιορίστηκε ότι αντιστοιχούν από 9 έως 12 δομικές μονάδες που αφορούν τον βενζολικό δακτύλιο ανά ιόν ντοπαρίσματος BF_4^-.

<u>Πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια)</u>

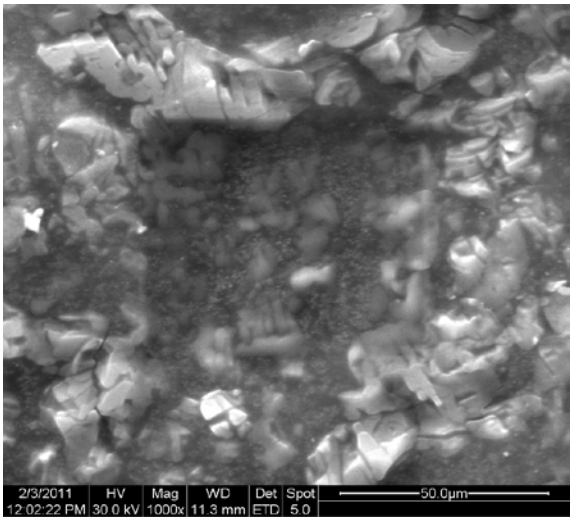
Στο Σχήμα Σ8-4 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των υμενίων πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό για 30 min σε δυναμικό (vs SCE) 1.55 V (πολυμερές $3MPTh_{1.55,30}$), σε μεγεθύνσεις x1000 (Σ8-4α) και x2000 (Σ8-4β), και για 5 min στο ίδιο δυναμικό (πολυμερές $3MPTh_{1.55,5}$), σε μεγεθύνσεις x1000 (Σ11-5γ) και x2000 (Σ8-4δ), ενώ οι αντίστοιχες μεγεθύνσεις x500, δίνονται στο Σχήμα Σ8-7 (Π) του Παραρτήματος.



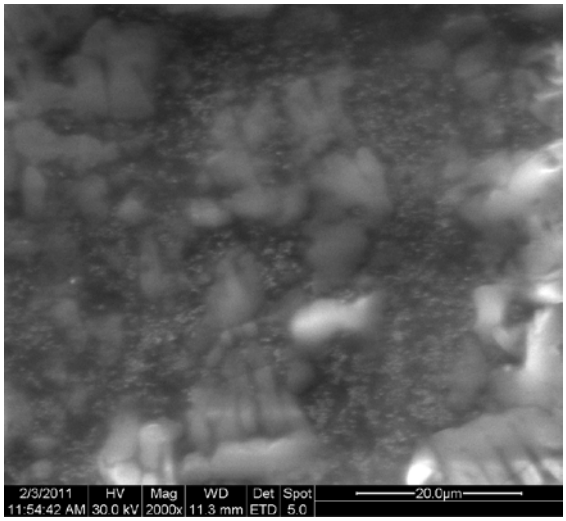
(α)



(β)



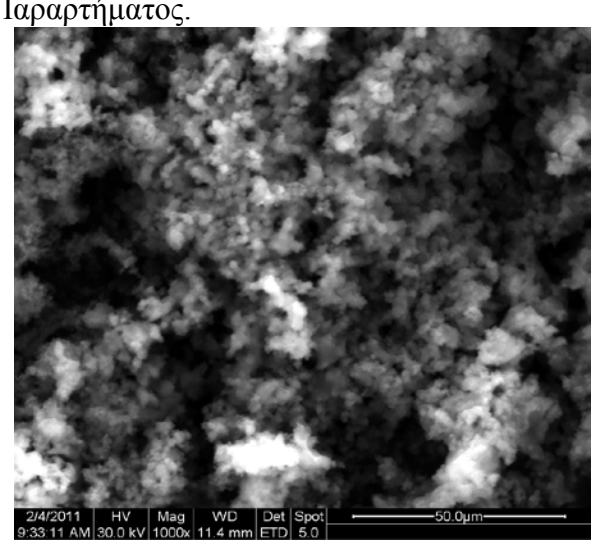
(γ)



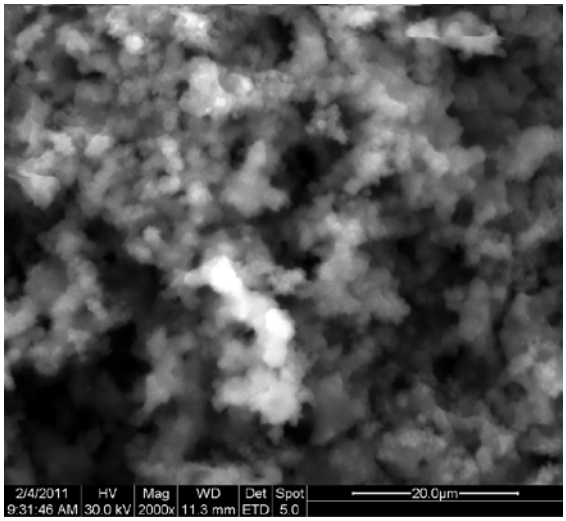
(δ)

Σχήμα Σ8-4. Φωτογραφίες SEM του υμενίου 3-μεθυλ-πολυθειοφαινίου που παρασκευάστηκε με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό σε σταθερό δυναμικό 1.55 V vs SCE για 30 min, πολυμερές $3MPTh_{1.55,30}$, σε μεγεθύνσεις (α) x1000 και (β) x2000 και του υμενίου 3-μεθυλ-πολυθειοφαινίου που παρασκευάστηκε σε σταθερό δυναμικό 1.55 V vs SCE για 5 min, πολυμερές $3MPTh_{1.55,5}$, σε μεγεθύνσεις (γ) x1000 και (δ) x2000

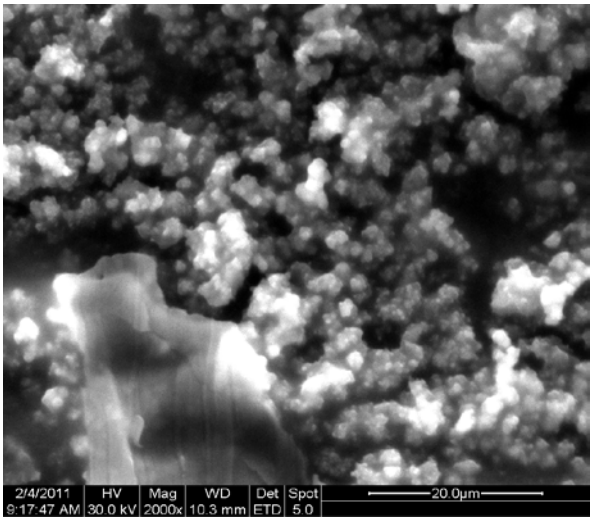
Στο Σχήμα Σ8-5 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των υμενίων πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό για 30 min σε δυναμικό (vs SCE) 1.57 V (πολυμερές $3MPTh_{1.57,30}$), σε μεγεθύνσεις x1000 (Σ11-6α) και x2000 (Σ8-5β), και για 10 min στο ίδιο δυναμικό (πολυμερές $3MPTh_{1.57,10}$), σε μεγεθύνσεις x2000 (Σ8-5γ) και x4000 (Σ8-5δ), ενώ οι αντίστοιχες μεγεθύνσεις x500, δίνονται στο Σχήμα Σ8-7 (Π) του Παραρτήματος.

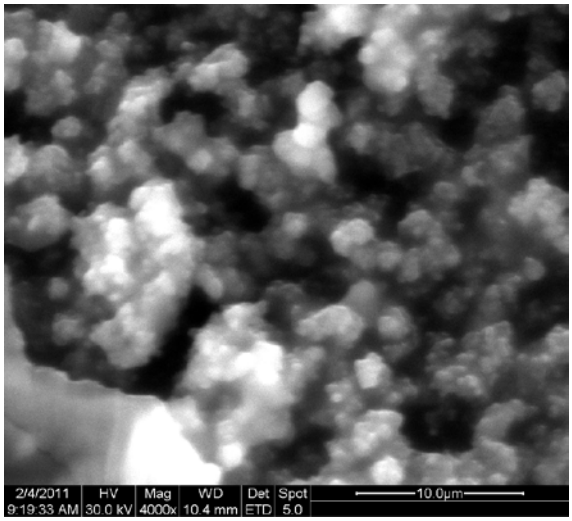


(α)



(β)

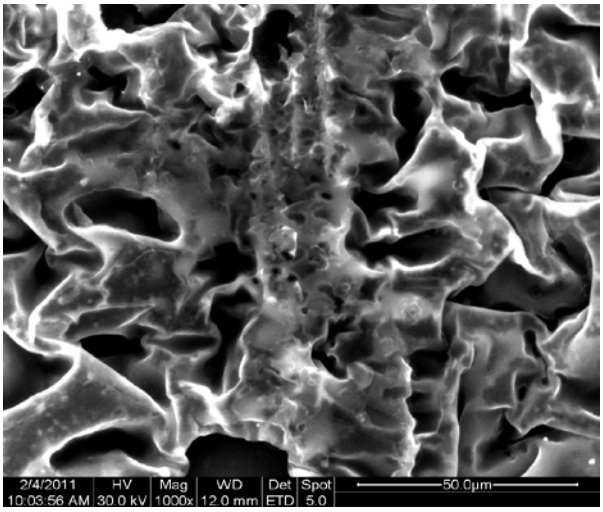


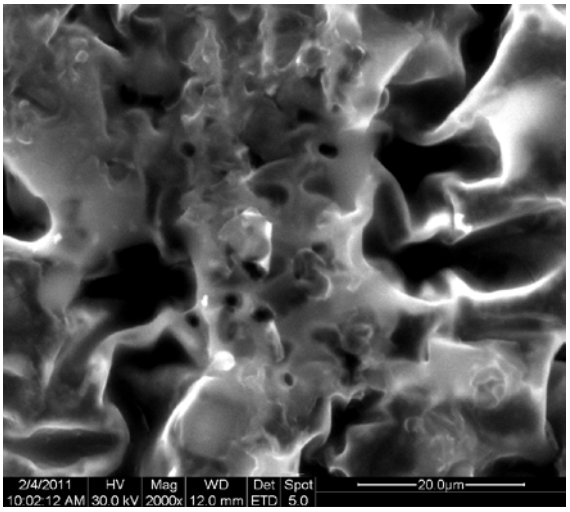


(γ) **(δ)**

Σχήμα Σ8-5. Φωτογραφίες SEM του υμενίου πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) που παρασκευάστηκε με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό σε σταθερό δυναμικό 1.57 V vs SCE για 30 min, πολυμερές $3MPTh_{1.57,30}$, σε μεγεθύνσεις (α) x1000 και (β) x2000 και του υμενίου 3-μεθυλ-πολυθειοφαινίου που παρασκευάστηκε σε σταθερό δυναμικό 1.57 V vs SCE για 10 min, πολυμερές $3MPTh_{1.57,10}$, σε μεγεθύνσεις (γ) x2000 και (δ) x4000

Στα Σχήματα Σ8-6 και Σ8-7 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των υμενίων πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) που παρασκευάστηκαν με κυκλική βολταμμετρία σαρώνοντας το δυναμικό στην περιοχή από 0 V έως +2 V vs SCE για 80 σαρώσεις (πολυμερές $3MPTh_{0,2,0,80c}$) και στην περιοχή από +1 V έως +2 V vs SCE για 80 σαρώσεις (πολυμερές $3MPTh_{1,2,1,80c}$), αντίστοιχα, σε μεγεθύνσεις x1000 και x2000, ενώ οι αντίστοιχες μεγεθύνσεις x500 και x4000, δίνονται στο Σχήμα Σ8-12 (Π) του Παραρτήματος.

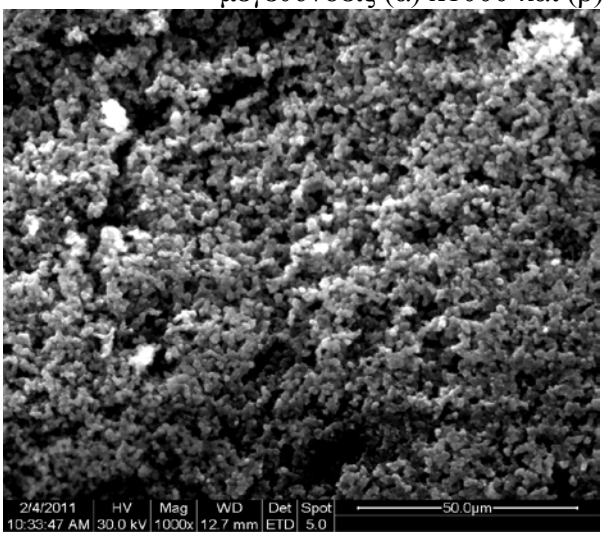


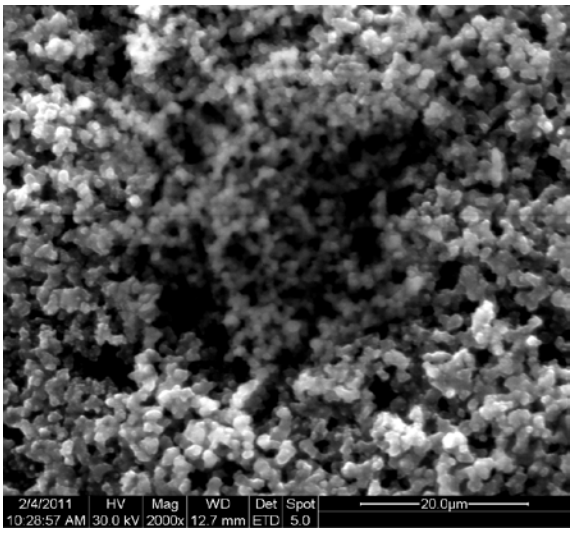


(α) **(β)**

Σχήμα Σ8-6. Φωτογραφίες SEM του υμενίου πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) που παρασκευάστηκε με κυκλική βολταμμετρία για 80 σαρώσεις του δυναμικού στην περιοχή από 0 V έως +2 V vs SCE, πολυμερές $3MPTh_{0,2,0,80c}$ σε

μεγεθύνσεις (α) x1000 και (β) x2000





(α) **(β)**

Σχήμα Σ8-7. Φωτογραφίες SEM του υμενίου πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) που παρασκευάστηκε με κυκλική βολταμμετρία για 80 σαρώσεις του δυναμικού στην περιοχή από +1 V έως +2 V vs SCE, $3MPTh_{1,2,1,80c}$ σε μεγεθύνσεις (α) x1000 και (β) x2000

Η μορφολογία των υμενίων που παράγονται με κυκλική βολταμμετρία στην ευρεία περιοχή σάρωσης (Σχήματα Σ8-6 και Σ8-7) διαφέρει από εκείνη των υμενίων που παράγονται με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό, όπου οι πόροι είναι στρογγυλοί. Η μορφολογία των υμενίων που παράγονται με κυκλική βολταμμετρία στην στενή περιοχή σάρωσης διαφέρει από τα αντίστοιχα προηγούμενα της ευρείας περιοχής, όπου στην πρώτη περίπτωση το υμένιο έχει σπογγώδη μορφολογία, η οποία φαίνεται πιο συμπαγής από αυτήτης ευρείας περιοχής. Όσο να αφορά τα υμένια που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό πολυμερισμό, φαίνεται πως αυξανόμενου του χρόνου πολυμερισμού, αυξάνονται τα συσσωματώματα υλικού. Επίσης, τα υμένια που παράχθηκαν σε δυναμικό1.57 V έχουν πιο καθαρή εικόνα, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως θα έχουν μεγαλύερη αγωγιμότητα.

Στον παρακάτω Πίνακα Π8-2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης EDAX για τις περιπτώσεις των υμενίων πολυθειοφαινίου που παρασκευάστηκαν με ηλεκτροπολυμερισμό.

Πίνακας Π8-2. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX των υμενίων 3-μεθυλ-πολυθειοφαινίου παραγομένων από ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό ή από ηλεκτροπολυμερισμό με κυκλική βολταμμετρία

Πολυθειοφαίνια	**Στοιχειακή ανάλυση (% w/w)**				**Αναλογία F/S (w/w)**	**Αναλογία δομικών μονάδων 3MTh ανά αντίθετο ιόν**
	C	**O**	**F***	**S**		
παραγόμενα από						

ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό						
$3MPTh_{1.55/30}$	70.27	13.33	8.60	7.80	1.10	2.2/1
$3MPTh_{1.55/5}$	68.92	4.88	11.38	14.82	0.77	3.3/1
$3MPTh_{1.57/30}$	68.27	4.50	13.23	14.00	0.95	2.5/1
$3MPTh_{1.57/10}$	67.40	15.82	8.42	8.36	1.00	2.4/1
παραγόμενα από ηλεκτροπολυμερισμό με κυκλική βολταμμετρία						
$3MPTh_{0,2,0,80c}$	68.40	17.00	7.66	6.94	1.10	2.15/1
$3MPTh_{1,2,1,80c}$	62.53	6.79	16.5	14.18	1.16	2.04/1

* Το φθόριο (F) προέρχεται από το αντίθετο ιόν, BF_4^-, του ηλεκτρολύτη $TBABF_4$, ο οποίος δρα και ως μέσο ντοπαρίσματος

Από τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνεται η παρουσία οξυγόνου στα πολυμερή, κάτι που είχε διαπιστωθεί και από τα φάσματα FTIR. Συγκρίνοντας την αναλογία F/S, του φθορίου (F) ως προς το θείο (S), των υμενίων του ποτενσιοστατικού ηλεκτροπολυμερισμού διαπιστώνεται ότι αυτή η αναλογία λαμβάνει μεγαλύτερη τιμή για το υμένιο που έχει παρασκευαστεί στο δυναμικό των 1.55 V, πράγμα που σημαίνει ότι αυτό είναι περισσότερο ντοπαρισμένο, σε σχέση με το υμένιο του υψηλότερου δυναμικού. Σχετικά με τα υμένια που παρασκευάστηκαν με κυκλική βολταμμετρία, την υψηλότερη αναλογία F/S έχει αυτό που παρασκευάστηκε με 80 σαρώσεις του δυναμικού στην περιοχή από +1 V έως + 2 V vs SCE ($PTh_{2\alpha}$), το οποίο είναι περισσότερο ντοπαρισμένο, σε σχέση με όλα τα υπόλοιπα που είναι μερικώς αποντοπαρισμένα.

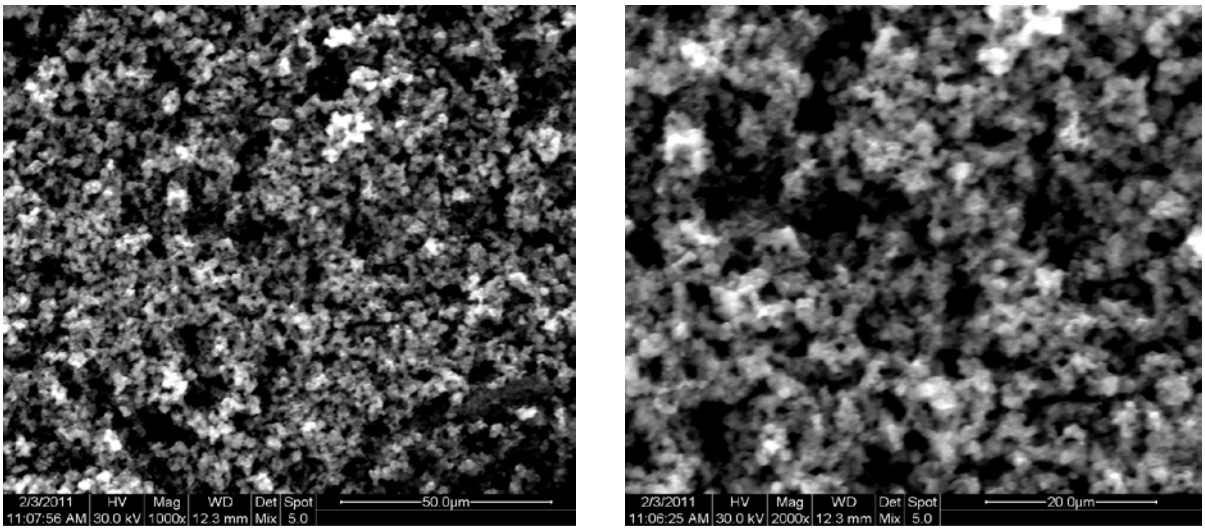
Η εκάστοτε αναλογία F/S (w/w) μετατρέπεται σε μοριακή αναλογία F/S (mol/mol) και κατόπιν σε μοριακή αναλογία F_4^-/S (mol/mol), όπου το ιόν του μέσου ντοπαρίσματος είναι BF_4^-. Ακολούθως, από το θείο (ως mol) υπολογίζεται η δομική μονάδα που προέρχεται από το 3-μεθυλ-θειοφαίνιο (όπου το τελευταίο είναι το μονομερές που χρησιμοποιήθηκε για τον ηλεκτροπολυμερισμό) και εκφράζεται η αναλογία δομικών μονάδων ανά αντίθετο ιόν.

Συγκεκριμένα, για το $3MPTh_{1.55/30}$ η αναλογία F/S = 1.10 σημαίνει ότι σε 1 g θείου (με ατομικό βάρος 32 g/mol) του πολυμερούς αντιστοιχούν 1.10 g φθορίου (με ατομικό βάρος 19 g/mol) ή ότι σε 1 / 32 = 0.031 mol θείου αντιστοιχούν 0.48 / 19 =0.058 mol φθορίου ή ότι σε 0.031 mol θείου αντιστοιχούν 0.058 / 4 =0.014 mol BF_4^-. Επομένως, το 1 mol BF_4^- θα αντιστοιχεί σε 0.031 *1 / 0.014 = 2.2 mol θείου. Δεδομένου ότι 1 mol δομικής μονάδας περιλαμβάνει 1 mol θείου, τότε το 1 mol BF_4^- θα αντιστοιχεί σε 2.2 mol δομικών μονάδων θειοφαινίου. Επομένως για το $3MPTh_{1.55/30}$ αντιστοιχούν 2.2 δομικές μονάδες ανά 1 ιόν ντοπαρίσματος BF_4^-. Συγκεντρωτικά, για όλα τα πολυθειοφαίνια προσδιορίστηκε ότι αντιστοιχούν από 2.04 έως 3.3 δομικές μονάδες θειοφαινίου ανά ιόν ντοπαρίσματος BF_4^-.

<u>Συμπολυμερή από σύστημα μονομερών διφαινυλίου - 3-μεθυλ-θειοφαινίου</u>

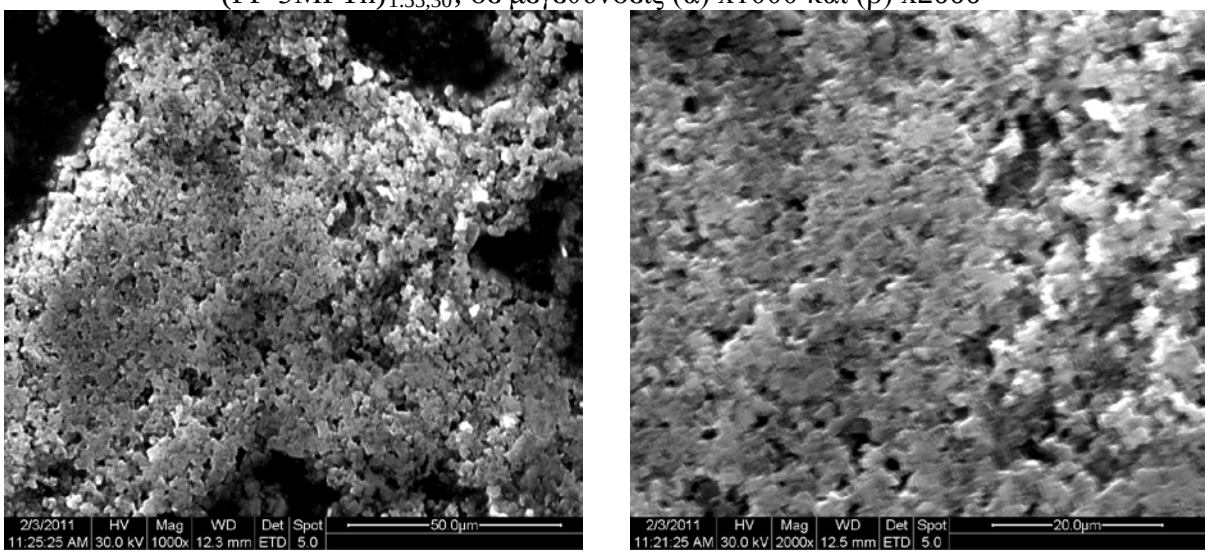
Στο Σχήμα Σ8-8 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM του συμπολυμερούς υμενίου από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου που παρασκευάστηκε με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό για 30 min σε δυναμικό (vs SCE) 1.55 V, δηλαδή πολυμερές $(PP\text{-}3MPTh)_{1.55,30}$, σε μεγεθύνσεις x1000 και x2000, ενώ οι αντίστοιχες μεγεθύνσεις

x500, δίνονται στο Σχήμα Σ8-15 (Π) του Παραρτήματος. Στο Σχήμα Σ8-9 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες του συμπολυμερούς υμενίου που παρασκευάστηκε στο ίδιο δυναμικό (vs SCE) για 5 min, δηλαδή πολυμερές $(PP\text{-}3MPTh)_{1.55,5}$, καθώς και στο Σχήμα Σ8-16 (Π) του Παραρτήματος.



(α) **(β)**

Σχήμα Σ8-8. Φωτογραφίες SEM του συμπολυμερούς υμενίου από σύστημα μονομερών διφαινυλίου–3-μεθυλ-θειοφαινίου που παρασκευάστηκε με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό σε δυναμικό 1.55 V vs SCE για 30 min, πολυμερές $(PP\text{-}3MPTh)_{1.55,30}$, σε μεγεθύνσεις (α) x1000 και (β) x2000

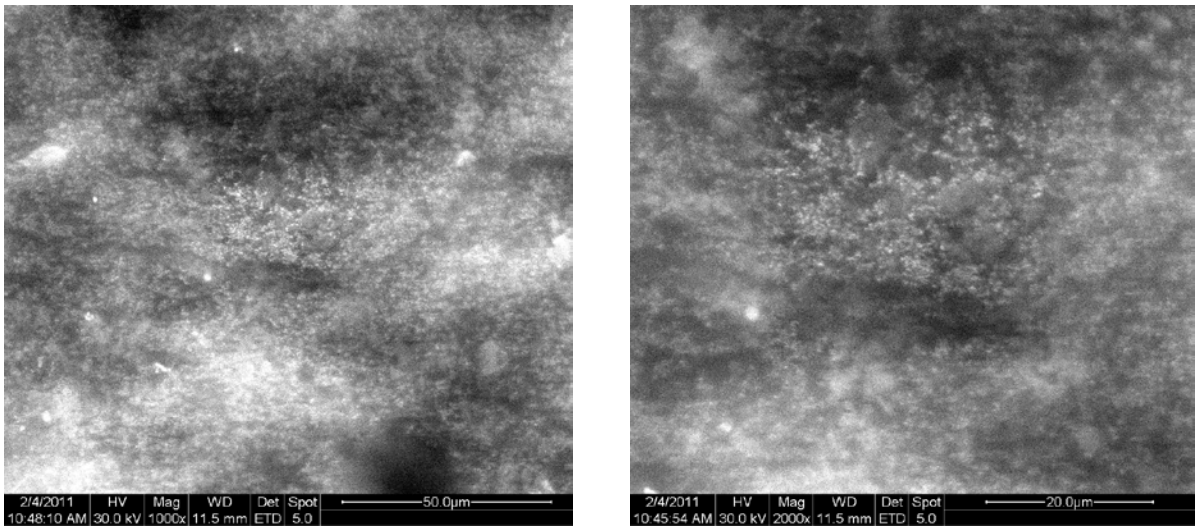


(α) **(β)**

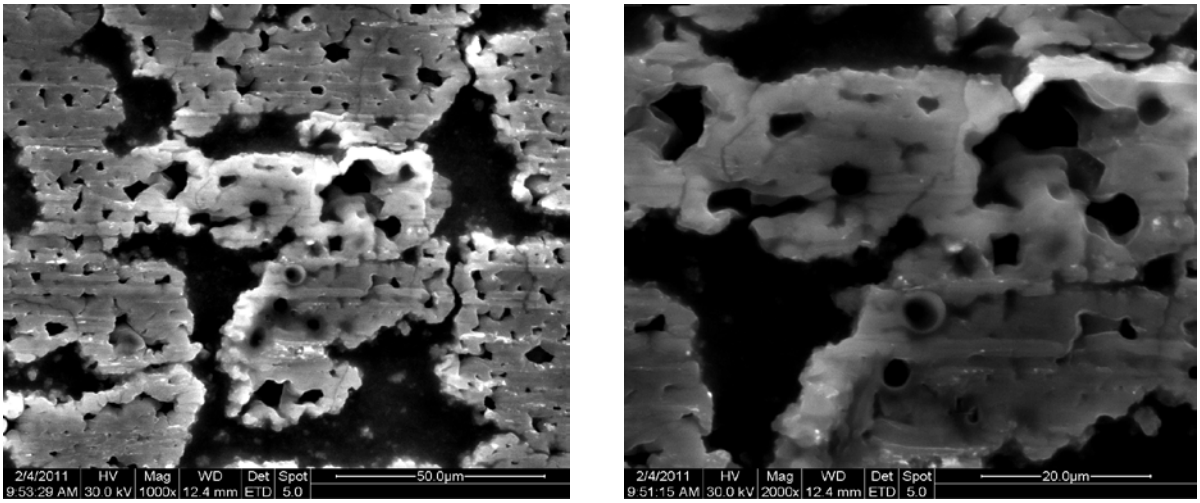
Σχήμα Σ8-9. Φωτογραφίες SEM του συμπολυμερούς υμενίου από σύστημα μονομερών διφαινυλίου–3-μεθυλ-θειοφαινίου που παρασκευάστηκε με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό σε δυναμικό 1.55 V vs SCE για 5 min, πολυμερές $(PP\text{-}3MPTh)_{1.55,5}$, σε μεγεθύνσεις (α) x1000 και (β) x2000

Στα Σχήματα Σ8-10 και Σ8-11 παρουσιάζονται οι φωτογραφίες SEM των συμπολυμερών υμενίων διφαινυλίου–3-μεθυλ-θειοφαινίου που παρασκευάστηκαν με κυκλική βολταμμετρία

σαρώνοντας το δυναμικό στην περιοχή από 0 V έως +2 V vs SCE για 5 σαρώσεις (συμπολυμερές PP-3MPTh$_{0,2,0,5c}$) ή 80 σαρώσεις (συμπολυμερές PP-3MPTh$_{0,2,0,80c}$), αντίστοιχα, σε μεγεθύνσεις x1000 και x2000, ενώ οι αντίστοιχες μεγεθύνσεις x500 και x4000, δίνονται στο Σχήμα Σ8-12 (Π) του Παραρτήματος. Οι αντίστοιχες περιπτώσεις των υμενίων που παρασκευάστηκαν με κυκλικές σαρώσεις στην περιοχή από +1 V έως +2 V, (πολυμερή PP-3MPTh$_{1,2,1,5c\ \alpha}$ και PP-3MPTh$_{1,2,1,80c}$) παρουσιάζονται στα Σχήματα Σ8-12 και Σ8-13 που δίνονται παρακάτω, καθώς και στο Σχήμα Σ8-13 (Π) του Παραρτήματος.



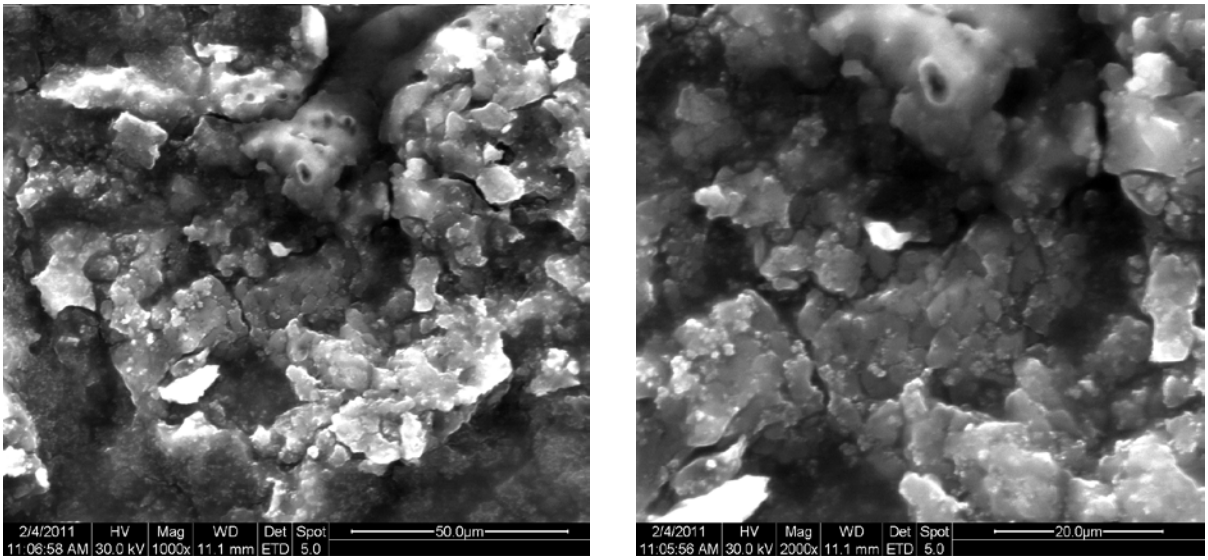
Σχήμα Σ8-10. Φωτογραφίες SEM του συμπολυμερούς υμενίου από σύστημα μονομερών διφαινυλίου–3-μεθυλ-θειοφαινίου που παρασκευάστηκε με κυκλική βολταμμετρία για 5 σαρώσεις του δυναμικού στην περιοχή από 0 V έως +2 V vs SCE, πολυμερές (PP-3MPTh)$_{0,2,0,5c}$ σε μεγεθύνσεις (α) x1000 και (β) x2000



(α) **(β)**

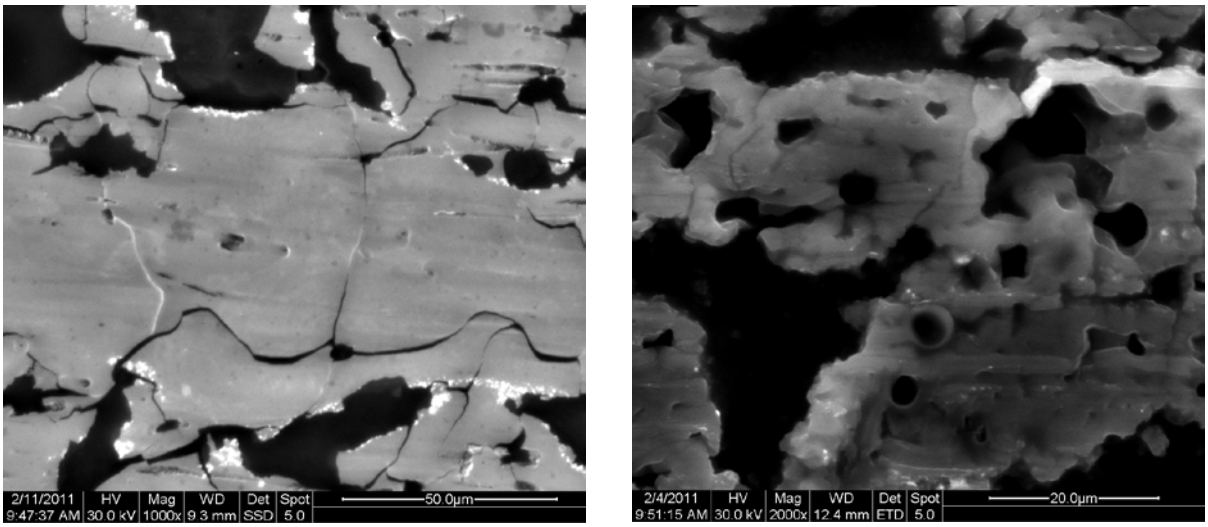
Σχήμα Σ8-11. Φωτογραφίες SEM του συμπολυμερούς υμενίου από σύστημα μονομερών

διφαινυλίου–3-μεθυλ-θειοφαινίου που παρασκευάστηκε με κυκλική βολταμμετρία για 80 σαρώσεις του δυναμικού στην περιοχή από 0 V έως +2 V vs SCE, πολυμερές $(PP\text{-}3MPTh)_{0,2,0,80c}$ σε μεγεθύνσεις (α) x1000 και (β) x2000



(α) **(β)**

Σχήμα Σ8-12. Φωτογραφίες SEM του συμπολυμερούς υμενίου από σύστημα μονομερών διφαινυλίου–3-μεθυλ-θειοφαινίου που παρασκευάστηκε με κυκλική βολταμμετρία για 5 σαρώσεις του δυναμικού στην περιοχή από +1 V έως +2 V vs SCE, πολυμερές $(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,5c}$ σε μεγεθύνσεις (α) x1000 και (β) x2000



Σχήμα Σ8-13. Φωτογραφίες SEM του συμπολυμερούς υμενίου από σύστημα μονομερών διφαινυλίου–3-μεθυλ-θειοφαινίου που παρασκευάστηκε με κυκλική βολταμμετρία για 80 σαρώσεις του δυναμικού στην περιοχή από +1 V έως +2 V vs SCE, πολυμερές $(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,80c}$ σε μεγεθύνσεις (α) x1000 και (β) x2000

Το συμπολυμερές (PP-3MPTh)$_{1.55,30}$ (Σχήμα Σ8-8) εμφανίζει σπογγώδη μορφολογία με συσσωματώματα μεγέθους 1.2 έως 2.0 μm, ενώ το (PP-3MPTh)$_{1.55,5}$ (Σχήμα Σ8-9) έχει κοκκώδη με συσσωματώματα μεγέθους 2 μm. Επομένως, γίνεται φανερή η επίδραση του χρόνου ηλεκτροπολυμερισμού στην μορφολογία των συμπολυμερών. Συγκρίνοντας τα συμπολυμερή υμενία (PP-3MPTh)$_{1.55,30}$ και (PP-3MPTh)$_{1.55,5}$, παρατηρείται ότι η μορφολογία του πρώτου ομοιάζει περισσότερο με αυτήν του πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου), ενώ του δεύτερου με αυτήν του πολυφαινυλενίου, κάτι το οποίο επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης (δηλαδή το πρώτο περιέχει περισσότερες δομικές μονάδες 3-μεθυλ-θειοφαινίου, ενώ το δεύτερο περισσότερες δομικές μονάδες διφαινυλίου).

Στον παρακάτω Πίνακα Π8-3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης EDAX για τις περιπτώσεις των συμπολυμερών υμενίων διφαινυλίου–3-μεθυλ-θειοφαινίου που παρασκευάστηκαν με ηλεκτροπολυμερισμό.

Πίνακας Π8-3. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης EDAX των συμπολυμερών υμενίων από σύστημα μονομερών διφαινυλίου–3-μεθυλ-θειοφαινίου που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό ή με ηλεκτροπολυμερισμό με κυκλική βολταμμετρία

Συμπολυμερή από σύστημα μονομερών διφαινυλίου-3-μεθυλ-θειοφαινίου	**Στοιχειακή ανάλυση (% w/w)**				**Αναλογία δομικών μονάδων Biph/3MTh**
	C	**O**	**F ***	**S**	
παραγόμενα από ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό					
(PP-3MPTh)$_{1.55/30}$	72.62	3.71	7.60	16.07	1/1.50
(PP-3MPTh)$_{1.55/5}$	72.19	11.80	8.75	7.26	1/0.53
(PP-3MPTh)$_{1.55/2}$	73.00	10.60	10.20	6.20	1/0.44
(PP-3MPTh)$_{1.57/2}$	73.00	7.00	10.50	9.50	1/0.73
παραγόμενα από ηλεκτροπολυμερισμό με κυκλική βολταμμετρία					
(PP-3MPTh)$_{0,2,0,80}$	67.71	10.44	4.17	17.68	1/2.30
(PP-3MPTh)$_{0,2,0,5}$	64.50	9.02	9.80	16.68	1/2.26
(PP-3MPTh)$_{1,2,1,80}$	67.08	6.90	9.90	16.12	1/1.97
(PP-3MPTh)$_{1,2,1,5}$	64.66	3.7	17.52	14.12	1/1.66

* Το φθόριο (F) προέρχεται από το αντίθετο ιόν, BF_4^-, του ηλεκτρολύτη $TBABF_4$, ο οποίος δρα και ως μέσο ντοπαρίσματος

Από τον παραπάνω πίνακα διαπιστώνεται η παρουσία οξυγόνου στα πολυμερή, κάτι που είχε διαπιστωθεί και από τα φάσματα FTIR. Συγκρίνοντας την ποσότητα του φθορίου (F) των υμενίων του ποτενσιοστατικού ηλεκτροπολυμερισμού διαπιστώνεται ότι αυτή λαμβάνει μεγαλύτερη τιμή για το υμένιο που έχει παρασκευαστεί στο δυναμικό των 1.57 V, πράγμα που σημαίνει ότι αυτό είναι περισσότερο ντοπαρισμένο, σε σχέση με τα υπόλοιπα υμένια των άλλων δυναμικών.

Σχετικά με τα υμένια που παρασκευάστηκαν με κυκλική βολταμμετρία, την υψηλότερη ποσότητα φθορίου έχει αυτό που παρασκευάστηκε με 5 σαρώσεις του δυναμικού στην περιοχή από +1 V έως + 2 V vs SCE, δηλαδή το $(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,5c}$ που είναι ντοπαρισμένο, σε σχέση με τα υπόλοιπα που είναι μερικώς αποντοπαρισμένα.

Από την εκάστοτε εκατοστιαία στοιχειακή ανάλυση αφαιρούμε το οξυγόνο και το φθόριο και ανάγουμε την ποσότητα του άνθρακα (με ατομικό βάρος 12 g/mol) και του θείου (με ατομικό βάρος 32 g/mol) επί τοις 100, στη συνέχεια μετατρέπονται αυτές οι αναλογίες (w/w) σε μοριακές αναλογίες (mol/mol) και ακολούθως υπολογίζονται οι δομικές μονάδες του 3-μεθυλ-θειοφαινίου και του διφαινυλίου που συμμετέχουν στο συμπολυμερές. Συγκεκριμένα, για την περίπτωση του $(PP\text{-}PTh)_{1.80}$: στα 100 g (C + O + F + S) αντιστοιχούν 72.62 g άνθρακα και 16.07 g θείου, οπότε στα 72.62 + 16.07 = 88.69 g άνθρακα και θείου, θα αντιστοιχούν 81.88g άνθρακα και 18.12 g θείου ή 81.88 / 12 = 6.82 mol άνθρακα και 18.12 / 32 = 0.57 mol θείου. Δηλαδή, 6.82 mol άνθρακα / 0.57 mol θείου = 12.05 mol άνθρακα / mol θείου. Το 1 mol της δομικής μονάδας του θείου περιέχει 5 mol άνθρακα, οπότε περισσεύουν 12.05 - 5 = 7.05 mol για τις δομικές μονάδες του διφαινυλίου. Το 1 mol δομικής μονάδας του διφαινυλίου περιέχει 12 mol άνθρακα, οπότε τα 7.05 mol άνθρακα θα αντιστοιχούν σε (1 mol δομικής μονάδας * 7.05 mol άνθρακα) / 12 mol άνθρακα= 1/ 0.59 mol δομικής μονάδας του διφαινυλίου. Άρα, όταν έχουμε 1 δομική μονάδα διφαινυλίου μπαίνουν και 1.7 μονάδες 3-μεθυλ-θειοφαινίου. Κατ' αναλογία υπολογίστηκαν οι αναλογίες των δομικών μονάδων και για τα υπόλοιπα συμπολυμερή.

8.3. Συμπεράσματα

8.4. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 8

1. H. C. Ohanian, **"Modern Physics"**, Prentice Hall International Edition, London, 1987, pp. 182-184.
2. A. West, **"Grundlagen der Festkoerperchemie"**, VCH, Weinheim, 1992, pp. 314,315.
3. Α. Σταμπουλή, «**Σύστημα ημιαγώγιμων πολυφαινυλενίων – ινών άνθρακα (Παραγωγή – Δομή – Ιδιότητες – Κατευθύνσεις εφαρμογών)**», Διδακτορική Διατριβή, Αθήνα 1997.
4. D. Fichou, B. Hu, G. Horovitz, F. Garnier, **Generation of stabilized polarons and bipolarons on extended model thiophene oligomers**, Synth. Met., 41-43 (1991), 463- 469.
5. D. F. Shriver, P. W. Atkins, C. H. Langford, **"Anorganische Chemie"**, VCH Weinheim, 1992, p. 279.
6. S. Aeiyach, P. C. Lacaze, **Electropolymerization of benzene and biphenyl in organic media: Influence of different parameters (solvent, water, acidity, salt) on the formation of polyparaphenylene films (PPP)**, J. Polym. Sci. Part A : Polym. Chem., 27 (1989), 515-526.
7. F. Yilmaz, L. Cianga, Y. Guner, L. Toppare, Y. Yagci, **Synthesis and characterization of alternating copolymers of thiophene-containing N-phenyl maleimide and styrene by photoinduced radical polymerization and their use in eletcropolymerization**, Polymer, 45 (2004), 5765-5774.
8. R. Singh, J. Kumar, R. K. Singh, A. Kaur, K. N. Sood, R. C. Rastogi, **Effect of thermal annealing on surface morphology and physical properties of poly(3-octylthiophene) films**, Polymer, 46 (2005), 9126-9132.
9. G. Schopf, G. Kosmehl, *Polythiophenes - Electrically Conductive Polymers*, in **"Advances in Polymer Science"**, Springer, Berlin, 1997, pp.48-50.
10. M.A. Sato, S. Tanaka, K. Kaeriyama, **Electrochemical preparation of conducting poly(3-methylthiophene): Comparison with polythiophene and poly(3-ethylthiophene)**, Synth. Met., 14, (1986), 279-288.
11. S. K. Cha, **Electropolymerization rates of polythiophene / polypyrrole composite polymer with some dopant ions**, J. Polym. Sci. Part B : Polym. Phys., 35 (1997), 165-172.
12. A. F. Diaz, J. I. Castillo, J. A. Logan, W. Y. Lee, **Electrochemistry of conducting polypyrrole films**, J. Electroanal. Chem., 129 (1981), 115-132.
13. X. S. Wang, J. K. Xu, G. Q. Shi, X. Lu, **Microstructure – mechanical properties relationship in conducting polypyrrole films**, J. Mater. Sci., 37 (2002), 5171-5176.
14. G. Heo, D. H. Lee, K. H. Kim, **Electropolymerization and physicochemical properties of polypyrrole p-toluenesulfonate**, J. Appl. Polym. Sci., 54 (1994), 849-857.
15. D. J. Walton, J. Phillip Lorimer, "**Polymers"**, Oxford University Press, 2000, p. 135
16. F. Vatansever, J. Hacaloglu, U. Akbulut, L. Toppare, **A conducting composite of polythiophene : Synthesis and characterization**, Polym. Intern., 41 (1996), 237-244.

9. ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΑΓΩΓΙΜΟΤΗΤΑ ΚΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΟ ΧΑΣΜΑ ΗΜΙΑΓΩΓΙΜΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ

9.1. Ηλεκτρική αγωγιμότητα

9.1.1. Μέθοδος μέτρησης

Η ύλη συμπεριφέρεται διαφορετικά σε ένα ηλεκτρικό πεδίο, δηλαδή εφαρμόζοντας μια ηλεκτρική τάση V (σε Volts, V) μερικά υλικά άγουν το ηλεκτρικό ρεύμα I (σε Ampere,A), ενώ άλλα αντιστέκονται σε αυτή τη ροή. Η ηλεκτρική αντίσταση R δίνεται από τον νόμο του Ohm **[1-3]**:

$$R= V/I \text{ (R σε Ohm, } 1\Omega = V*A^{-1}) \qquad (9\text{-}1)$$

ενώ η ηλεκτρική αγωγιμότητα G, ορίζεται ως το αντίστροφο της ηλεκτρικής αντίστασης και δίνεται από την εξίσωση :

$$G= 1/R \text{ (G σε Siemens, } S = 1/\Omega = A/V) \qquad (9\text{-}2)$$

Επειδή όπως προαναφέρθηκε η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι το αντίστροφο της αντίστασης συχνά αυτή δίνεται και σε μονάδες ohm^{-1} **[1-3]**.

Η ειδική (ογκική) (ηλεκτρική) αντίσταση ρ ορίζεται ως η ηλεκτρική αντίσταση R μεταξύ δύο αντίθετων πλευρών ενός κύβου του υλικού με μήκος L κάθε πλευράς και είναι ανάλογος της διατομής $A=L^2$ του υλικού και αντιστρόφως ανάλογος του μήκους L. Συνεπώς, ισχύει :

$$\rho = R * \frac{L^2}{L} \quad (\rho \text{ σε } \Omega*cm) \qquad (9\text{-}3)$$

ή γενικά για δοκίμια υλικών με επιφάνεια A και πάχος d **[2]**:

$$\rho = R * \frac{A}{d} \quad (\rho \text{ σε } \Omega*cm) \qquad (9\text{-}4)$$

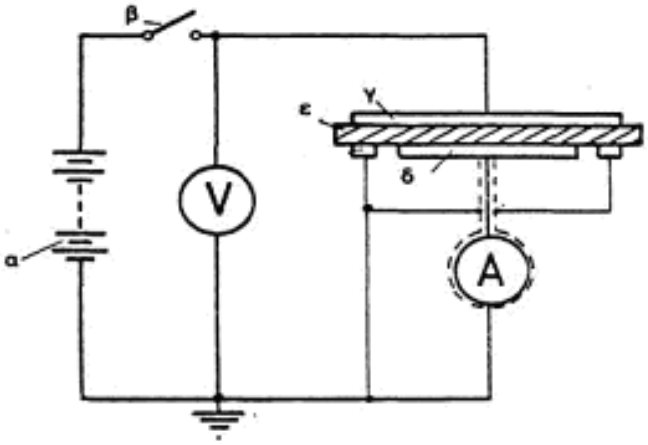
Ως ειδική (ηλεκτρική) αγωγιμότητα σ ορίζεται το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης ρ (η σ μετράται σε $\Omega^{-1}*cm^{-1}$ ή S/cm), και δίνεται από την παρακάτω εξίσωση **[2]**:

$$\sigma = \frac{1}{R} * \frac{d}{A} \qquad (9\text{-}5)$$

Η ηλεκτρική αντίσταση R ενός υλικού εξαρτάται από την απόσταση μεταξύ των ηλεκτροδίων. Κατά συνέπεια, η R είναι μια αντίσταση του μετρούμενου συστήματος και όχι αυτού καθεαυτού του υλικού (δηλαδή της φύσεως του υλικού), γι' αυτό όταν μετράται η

ηλεκτρική επιφανειακή αντίσταση ή ειδική επιφανειακή αντίσταση ενός υλικού, αυτή δεν μπορεί να μετατραπεί στην ειδική ογκική αντίσταση ρ του υλικού **[3]**.

Από την εξίσωση *(9-5)*, έχοντας μετρήσει το πάχος και το εμβαδόν της επιφάνειας του δοκιμίου που μελετάται, καθώς και την ηλεκτρική αντίσταση διέλευσης R υπολογίζεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα σ (S/cm) του υλικού, Σχήμα Σ9-1 **[1,2]**.



Σχήμα Σ9-1. Αρχή μέτρησης της αντίστασης διέλευσης και ηλεκτρικής αγωγιμότητας

Όπου : α. Πηγή τάσης
β. Διακόπτης
γ, δ. Μεταλλικά ηλεκτρόδια
ε. Δοκίμιο

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα με συνεχές ρεύμα των πολυμερών μετρήθηκε με τη μέθοδο των δύο σημείων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με τα πολυμερή να είναι στη μορφή που παρασκευάστηκαν, δηλαδή στη μορφή των υμενίων. Συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό της ηλεκτρικής αγωγιμότητας των υμενίων, η αντίσταση τους μετρήθηκε με ειδικό μιλιωμόμετρο (milliohm meter, 0205-MO-2002).

9.1.2. Αποτελέσματα και σχόλια

<u>Πολυμερή μορφής υμενίων παραγόμενα από ηλεκτροπολυμερισμό</u>

Στον παρακάτω Πίνακα Π9-1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με συνεχές ρεύμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος των υμενίων που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό ή με ηλεκτροπολυμερισμό με κυκλική βολταμμετρία. Τα αποτελέσματα για την κάθε κατηγορία πολυμερών αναλύονται παρακάτω.

Πίνακας Π9-1. Τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, σ (S/cm), με συνεχές ρεύμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος των πολυμερών υμενίων που παρασκευάστηκαν με ηλεκτροπολυμερισμό

Υμένια παραγόμενα από ποτενσιοστατικό πολυμερισμό		Υμένια παραγόμενα με κυκλική βολταμμετρία	
Πολυμερή	**σ (S/cm)**	**Πολυμερή**	**σ (S/cm)**
$PP_{1.80/30}$	2.4×10^{-2}	**$PP_{0,2,0,80c}$**	1.3×10^{-2}
$PP_{1.80/5}$	9.5×10^{-3}	**$PP_{1,2,1,80c}$**	6.9×10^{-2}
$PP_{1.82/30}$	1.3×10^{-2}		
$3MPTh_{1.55/30}$	5.00	**$3MPTh_{0,2,0,80c}$**	8.0×10^{-3}
$3MPTh_{1.55/5}$	7.3×10^{-1}	**$3MPTh_{1,2,1,80c}$**	3.0×10^{-1}
$3MPTh_{1.57/30}$	9.5×10^{-3}		
$(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/30}$	9.5×10^{-1}	**$(PP\text{-}3MPTh)_{0,2,0,5c}$**	3.0×10^{-2}
$(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/5}$	5.0×10^{-2}	**$(PP\text{-}3MPTh)_{0,2,0,80c}$**	5.5×10^{-3}
$(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/2}$	1.5×10^{-2}	**$(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,5c}$**	4.2×10^{-2}
$(PP\text{-}3MPTh)_{1.57/2}$	8.7×10^{-3}	**$(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,80c}$**	2.5×10^{-3}

Πολυφαινυλένια

Από τα υμένια που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό την υψηλότερη αγωγιμότητα εμφανίζει το $PP_{1.80/30}$, ενώ από αυτά που παράχθηκαν με κυκλική βολταμμετρία την υψηλότερη αγωγιμότητα εμφανίζει το $PP_{1,2,1,80c}$. Διαπιστώνεται ότι τα υμένια που παρασκευάστηκαν στα προτεινόμενα δυναμικά εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές αγωγιμότητας.

Πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια)

Από τα παραγόμενα με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό υμένια υψηλότερη αγωγιμότητα εμφανίζει το $3MPTh_{1.55/30}$ και από τα παραγόμενα με κυκλική βολταμμετρία την υψηλότερη αγωγιμότητα έχει το $3MPTh_{1,2,1,80c}$.

Συμπολυμερή από σύστημα μονομερών διφαινυλίου – 3-μεθυλ-θειοφαινίου

Από τα συμπολυμερή υμένια που παράχθηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό την υψηλότερη αγωγιμότητα εμφανίζει το $(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/30}$. Από τα υμένια που παράχθηκαν με κυκλική βολταμμετρία, την υψηλότερη αγωγιμότητα εμφανίζει το $(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,5c}$.

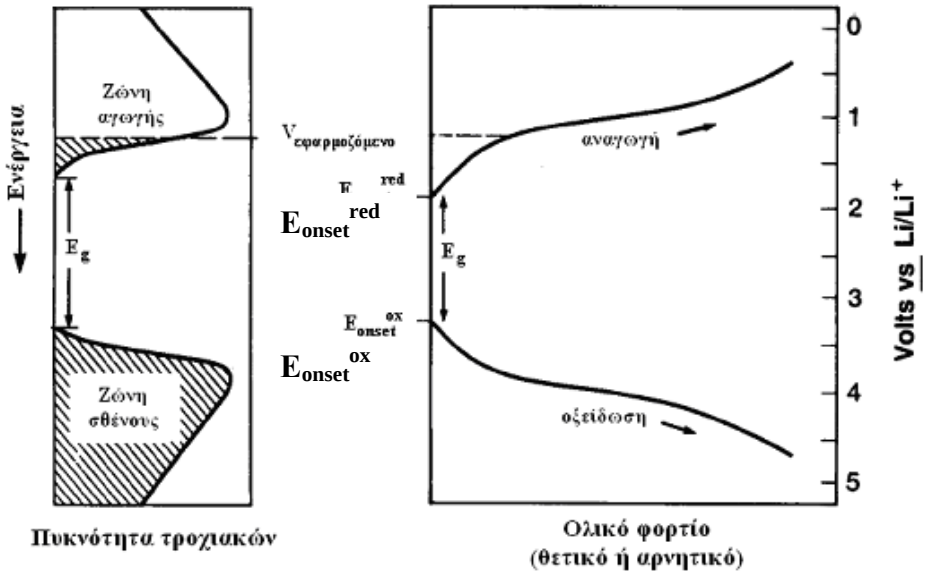
9.2. Προσδιορισμός ενεργειακού χάσματος πολυμερών μέσω κυκλικής βολταμμετρίας

9.2.1. Μέθοδος μέτρησης

Η γνώση της τιμής του ενεργειακού χάσματος, E_g, καθώς και των ενεργειακών επιπέδων του υψηλότατου καταλαμβανόμενου μοριακού τροχιακού, E_{HOMO}, δηλαδή της ζώνης σθένους (Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) και του χαμηλότατου μη καταλαμβανόμενου μοριακού τροχιακού, E_{LUMO}, δηλαδή της ζώνης αγωγής (Lowest Unoccupied Molecular Orbital,

LUMO) ενός ημιαγώγιμου πολυμερούς είναι ιδιαίτερης σημασίας, για εφαρμογές όπως είναι οι φωτοδίοδοι (LEDs). Οι φωτοδίοδοι πολυμερών (LEDs) έχουν συγκεντρώσει μεγάλο ενδιαφέρον, από το 1990 που ανακαλύφθηκαν. Οι LEDs κατασκευάζονται όταν ένα υμένιο πολυμερούς που εκπέμπει φως, τοποθετηθεί μεταξύ μιας υψηλής λειτουργίας ανόδου και μιας χαμηλής λειτουργίας καθόδου. Όταν εφαρμοστεί δυναμικό μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων, ηλεκτρόνια από την κάθοδο μεταβαίνουν στους π*- δεσμούς (LUMO) του πολυμερούς και οπές μεταβαίνουν από την άνοδο στους π-δεσμούς του πολυμερούς (HOMO). Τα ηλεκτρόνια και οι οπές αλληλεπιδρούν μέσα στο πολυμερές, με αποτέλεσμα αυτό να εκπέμπει φως. Για να επιτευχθεί χαμηλό δυναμικό λειτουργίας και υψηλή απόδοση ακτινοβόλησης φωτός σε μια φωτοδίοδο, είναι σημαντικό να λειτουργεί σωστά ο συνδυασμός καθόδου και π*- δεσμών του πολυμερούς, καθώς και αυτός της ανόδου με τους π-δεσμούς του πολυμερούς. Συνεπώς, ο προσδιορισμός των ενεργειακών επιπέδων HOMO και LUMO είναι πολύ σημαντικός, αφού με βάση αυτές τις τιμές θα επιλεγεί το υλικό της ανόδου και της καθόδου. Ο παραπάνω προσδιορισμός συνήθως πραγματοποιείται μέσω ηλεκτροχημικής επεξεργασίας του πολυμερούς με κυκλική βολταμμετρία **[5]**.

Η σχέση μεταξύ των οπτικών και των ηλεκτροχημικών παραμέτρων φαίνεται σχηματικά στο Σχήμα Σ9.2. Στην αριστερή πλευρά, έχει σχεδιαστεί η πυκνότητα των τροχιακών της ζώνης σθένους και αγωγής. Το οπτικό ενεργειακό χάσμα, E_g, είναι η ενεργειακή διαφορά ανάμεσα στην κορυφή της ζώνης σθένους και τον πυθμένα της ζώνης αγωγής. Στην δεξιά πλευρά, φαίνονται τα δυναμικά του p- και του n-ντοπαρίσματος ως συνάρτηση του ολικού φορτίου. Στη διάρκεια του p-ντοπαρίσματος δεν μετακινούνται φορτία από το πολυμερές, μέχρι το εφαρμοζόμενο δυναμικό να φτάσει σε μία τιμή, E_{onset}^{ox}, η οποία αντιστοιχεί στο E_{HOMO}. Η περαιτέρω αύξηση του δυναμικού έχει ως αποτέλεσμα να αδειάζουν όλο και περισσότερα τροχιακά της ζώνης σθένους. Το ανάποδο συμβαίνει μέσω του n-ντοπαρίσματος. Το δυναμικό ενάρξεως του n-ντοπαρίσματος, E_{onset}^{red}, αντιστοιχεί στο E_{LUMO} Με μείωση του δυναμικού όλο και περισσότερα τροχιακά της ζώνης αγωγής γεμίζουν **[6]**. Εάν μπορεί να πραγματοποιηθεί το p- και το n-ντοπάρισμα του πολυμερούς χρησιμοποιώντας το ίδιο ηλεκτρολυτικό διάλυμα, η διαφορά μεταξύ των δυναμικών E_{onset}^{ox} και E_{onset}^{red} θα βρίσκεται πολύ κοντά στη τιμή του ενεργειακού χάσματος και θα μπορεί να συγκριθεί απευθείας με το οπτικό ενεργειακό χάσμα **[5,6]**.



Σχήμα Σ9-2. Δυναμικά ενάρξεως του p- και του n-ντοπαρίσματος, E_{onset}^{ox} και E_{onset}^{red}, αντίστοιχα και ενεργειακό χάσμα, E_g **[6]**

Προκειμένου για τα ενεργειακά επίπεδα E_{HOMO} και του E_{LUMO}, καθώς και για το ενεργειακό χάσμα, E_g, των ημιαγώγιμων πολυμερών, ισχύουν οι παρακάτω εξισώσεις του de Leeuw et al. **[7]**, οι οποίες εφαρμόζονται ευρύτερα **[5,8-10]** :

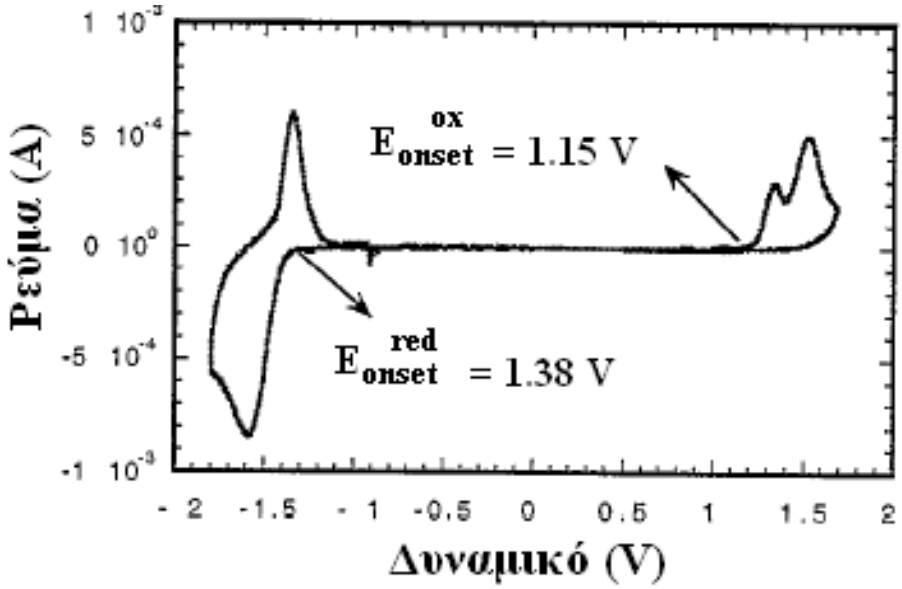
$$E_{HOMO}= -e(E_{onset}^{ox} + 4.4) \qquad (9\text{-}6)$$

$$E_{LUMO}= -e(E_{onset}^{red} + 4.4) \qquad (9\text{-}7)$$

$$E_g= e(E_{onset}^{ox} - E_{onset}^{red}) \qquad (9\text{-}8)$$

όπου E_{onset}^{ox} και E_{onset}^{red}, είναι τα δυναμικά ενάρξεως του p- και του n- ντοπαρίσματος, αντίστοιχα, vs SCE **[5,8-10]**.

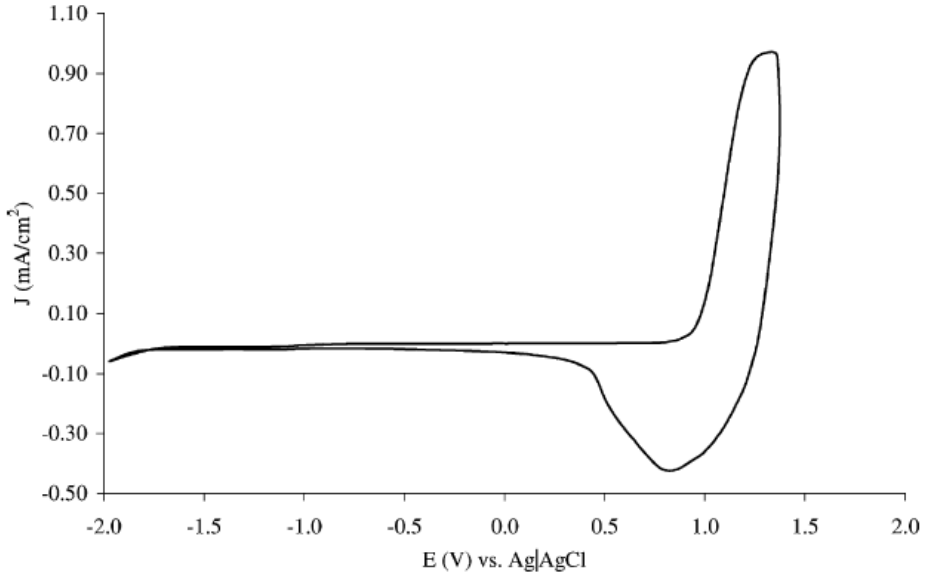
Ο προσδιορισμός των E_{onset}^{ox} και E_{onset}^{red} για υμένια που έχουν ήδη αποτεθεί σε επιφάνεια ηλεκτροδίου, γίνεται μέσω επεξεργασίας με κυκλική βολταμμετρία, σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα ηλεκτρολύτη - διαλύτη, σαρώνοντας σε περιοχή θετικών και αρνητικών δυναμικών, συγκεκριμένα από 0 V έως +2 V, vs SCE, και από 0 V έως -2 V, vs SCE **[8,10,11]**.Ο υπολογισμός των E_{onset}^{ox} και E_{onset}^{red} γίνεται γραφικά, όπως φαίνεται και στο Σχήμα Σ9-3 **[5,10,11]**.



Σχήμα 9-3. Υπολογισμός των δυναμικών ενάρξεως του p- και του n-ντοπαρίσματος, E_{onset}^{ox} και E_{onset}^{red}, αντίστοιχα **[10]**

Σε κάποιες περιπτώσεις, Σχήμα Σ9-4, ενώ μπορεί να υπολογιστεί το E_{onset}^{ox}, δεν παρατηρείται κορυφή n-ντοπαρίσματος στα αρνητικά δυναμικά και συνεπώς δεν μπορεί να υπολογιστεί το E_{onset}^{red}. Αυτό υποδηλώνει ότι τα ιοντικά είδη που σχηματίζονται κατά το p-ντοπάρισμα είναι πολύ σταθερά ή ότι αυτά μετασχηματίζονται σε μη ηλεκτροενεργά είδη. Ενδεχομένως, οι ρίζες-κατιόντα που παράγονται μετά το p-ντοπάρισμα πρωτονιώνονται στο διάλυμα, το οποίο μπορεί να περιέχει μικρές ποσότητες νερού **[11,12]**. Συνεπώς, η ηλεκτροχημική συμπεριφορά δεν είναι

αντιστρεπτή **[12]**. Επίσης, η απουσία της κορυφής του n-ντοπαρίσματος στα πλαίσια των ορίων της σάρωσης, μπορεί να σημαίνει ότι αυτή βρίσκεται σε πολύ αρνητικότερα δυναμικά, δηλαδή έξω από το «παράθυρο» λειτουργίας του διαλύτη **[12]** και δεν επιτρέπει τον προσδιορισμό του E_{onset}^{red}.



Σχήμα 9-4. Κυκλικό βολταμμογράφημα υμενίου πολυ(3-ενδεκύλ-2,2΄-διθειοφαίνιο) πάνω σε ηλεκτρόδιο πλατίνας, E_{onset}^{ox} =0.8 V, vs Ag/AgCl **[11]**

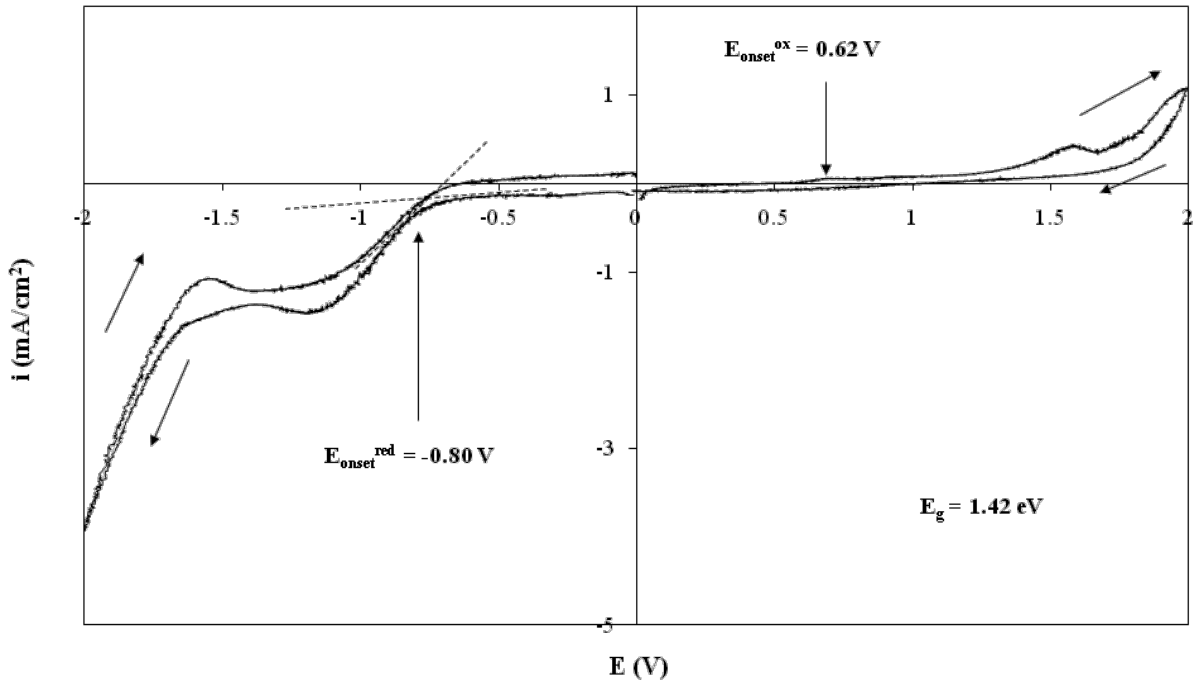
Τα ενεργειακά επίπεδα E_{HOMO} και E_{LUMO}, καθώς και το ηλεκτροχημικό ενεργειακό χάσμα, E_g, των υμενίων που παρασκευάστηκαν μέσω ποτενσιοστατικού ηλεκτροπολυμερισμού ή μέσω ηλεκτροπολυμερισμού με κυκλική βολταμμετρία, γίνεται μέσω κυκλικής βολταμμετρίας με την ακόλουθη διαδικασία. Ως διάλυμα επεξεργασίας χρησιμοποιείται 0.1 M $TBABF_4$ σε ακετονιτρίλιο (χωρίς προσθήκη μονομερούς), διάλυμα δηλαδή ίδιας συγκέντρωσης σε ηλεκτρολύτη με αυτό που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή τους, ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο και ηλεκτρόδιο αναφοράς χρησιμοποιείται φύλλο επιπλατινωμένης πλατίνας και ηλεκτρόδιο καλομέλανα, αντίστοιχα. Τα υμένια, χωρίς να απομακρυνθούν από το ηλεκτρόδιο εργασίας, υφίστανται επεξεργασία στο παραπάνω ηλεκτρολυτικό διάλυμα στην περιοχή δυναμικού αρχικά από 0 V έως +2 V και κατόπιν από 0 V έως -2 V vs SCE, με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s. Επειδή για την εφαρμογή των αγώγιμων πολυμερών σε φωτοδιόδους σημαντική είναι και η σταθερότητα του πολυμερούς στη p- και στη n-ντοπαρισμένη κατάσταση **[5,7,13]**, η παραπάνω διαδικασία σάρωσης πραγματοποιήθηκε δύο έως τρεις φορές, προκειμένου να διαπιστωθεί εάν εξακολουθούν να υπάρχουν οι αντίστοιχες κορυφές. Επίσης, μετά το τέλος της κάθε σάρωσης (θετικής ή αρνητικής), το πολυμερές εξεταζόταν μακροσκοπικά για να διαπιστωθεί εάν είχε υποστεί μερική ή ολική διάλυση, η οποία υποδηλώνει μη σταθερή κατάσταση **[5,7,13]**.

9.2.2. Αποτελέσματα και σχόλια

Στο Σχήμα Σ9-5 παρουσιάζεται ενδεικτικά το κυκλικό βολταμμογράφημα του υμενίου συμπολυμερούς $(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,5c}$ (παρασκευασμένο με 5 κυκλικές σαρώσεις του δυναμικού στην περιοχή από +1 V έως + 2 V) σε διάλυμα 0.1 M $TBABF_4$ με ακετονιτρίλιο, στην περιοχή

δυναμικού από -2 V έως +2 V. Στο σχήμα έχουν σημειωθεί και τα δυναμικά E_{onset}^{ox} και E_{onset}^{red}. Τα βολταμμογραφήματα των υπολοίπων πολυμερών δίνονται στο Παράρτημα, Σχήματα Σ9-8 (Π) έως Σ9-62 (Π). Στους Πίνακες Π9-2 και Π9-3 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι τιμές του E_{onset}^{ox}, E_{onset}^{red}, E_{HOMO}, E_{LUMO} και E_g των πολυμερών που παρασκευάστηκαν μέσω ποτενσιοστατικού πολυμερισμού και μέσω κυκλικής βολταμμετρίας, αντίστοιχα.

Από τον Πίνακα Π9-2 παρατηρείται ότι οι τιμές του ηλεκτροχημικού ενεργειακού χάσματος, E_g, των πολυμερών που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό κυμαίνονται από 1.20 έως 1.70 eV, ενώ οι αντίστοιχες τιμές των πολυμερών που παρασκευάστηκαν μέσω κυκλικής βολταμμετρίας, Πίνακας Π9-3, κυμαίνονται από 1.30 έως 1.55 eV. Οι παραπάνω τιμές αντιστοιχούν σε ημιαγωγούς **[15]**. Σημειώνεται ότι όλα τα πολυφαινυλένια δεν είναι σταθερά στην n-ντοπαρισμένη κατάσταση και ως αποτέλεσμα υφίστανται μερική διάλυση κατά την σάρωση από 0 έως -2 V vs SCE. Όλα τα υπόλοιπα υμένια διατηρούν τη μορφή τους κατά τη διάρκεια της σάρωσης.



Σχήμα Σ9-5. Κυκλικό βολταμμογράφημα του υμενίου συμπολυμερούς $(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,5c}$ με διάλυμα 0.1 M $TBABF_4$ σε ακετονιτρίλιο, ταχύτητα σάρωσης=100 mV/s, στην περιοχή δυναμικού (vs SCE) από 0 έως +2 V ($1^{η}$ σάρωση) και από 0 έως -2 V ($2^{η}$ σάρωση)

Πίνακας Π9-2. Τιμές του E_{onset}^{ox}, E_{onset}^{red}, E_{HOMO}, E_{LUMO} και E_g των υμενίων που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό

Πολυμερή	E_{onset}^{ox} (V)	E_{HOMO} (eV)	E_{onset}^{red} (V)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)
$PP_{1.80/30}$	+0.55	-4.95	-0.98	-3.42	**1.53**
$PP_{1.80/5}$	+0.62	-5.02	-1.10	-3.30	**1.62**
$PP_{1.82/30}$	+0.58	-4.98	-0.97	-3.43	**1.55**
$3MPTh_{1.55/30}$	+0.30	-4.70	-0.90	-3.50	**1.20**
$3MPTh_{1.55/5}$	+0.32	-4.72	-0.90	-3.50	**1.22**
$3MPTh_{1.57/30}$	+0.30	-4.70	-0.95	-3.45	**1.25**
$(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/30}$	+0.40	-4.80	-0.80	-3.60	**1.20**
$(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/5}$	+0.32	-4.72	-0.95	-3.45	**1.27**
$(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/2}$	+0.40	-4.80	-1.00	-3.40	**1.40**
$(PP\text{-}3MPTh)_{1.57/2}$	+0.65	-5.05	-1.05	-3.35	**1.70**

Όπου, E_{onset}^{ox} : δυναμικό έναρξης του p-ντοπαρίσματος, vs SCE
E_{onset}^{red} : δυναμικό έναρξης του n- ντοπαρίσματος, vs SCE
E_{HOMO} : ενεργειακό επίπεδο του υψηλότατου καταλαμβανόμενου μοριακού τροχιακού, δηλαδή της ζώνης σθένους
E_{LUMO} : ενεργειακό επίπεδο του χαμηλότατου μη καταλαμβανόμενου μοριακού τροχιακού, δηλαδή της ζώνης αγωγής
E_g : ηλεκτροχημικό ενεργειακό χάσμα

Πίνακας Π9-3. Τιμές του E_{onset}^{ox}, E_{onset}^{red}, E_{HOMO}, E_{LUMO} και E_g των υμενίων που παρασκευάστηκαν με κυκλική βολταμμετρία

Πολυμερή	E_{onset}^{ox} (V)	E_{HOMO} (eV)	E_{onset}^{red} (V)	E_{LUMO} (eV)	E_g (eV)
$PP_{0,2,0,80c}$	+0.61	-5.01	-0.94	-3.46	**1.55**
$PP_{1,2,1,80c}$	+0.60	-5.00	-0.88	-3.52	**1.48**
$3MPTh_{0,2,0,80c}$	+0.50	-4.90	-1.00	-3.40	**1.50**
$3MPTh_{1,2,1,80c}$	+0.50	-4.90	-0.80	-3.60	**1.30**
$(PP\text{-}3MPTh)_{0,2,0,5c}$	+0.71	-5.11	-0.71	-3.69	**1.42**
$(PP\text{-}3MPTh)_{0,2,0,80c}$	+0.50	-4.90	-1.00	-3.40	**1.50**
$(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,5c}$	+0.62	-5.02	-0.80	-3.60	**1.42**
$(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,80c}$	+0.50	-4.90	-1.02	-3.38	**1.52**

Όπου, E_{onset}^{ox} : δυναμικό έναρξης του p-ντοπαρίσματος, vs SCE
E_{onset}^{red} : δυναμικό έναρξης του n- ντοπαρίσματος, vs SCE
E_{HOMO} : ενεργειακό επίπεδο του υψηλότατου καταλαμβανόμενου μοριακού τροχιακού, δηλαδή της ζώνης σθένους
E_{LUMO} : ενεργειακό επίπεδο του χαμηλότατου μη καταλαμβανόμενου μοριακού τροχιακού, δηλαδή της ζώνης αγωγής
E_g : ηλεκτροχημικό ενεργειακό χάσμα

9.3. Συμπεράσματα

9.4. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 9

1. T. A. Oswald, G. Menges, **Materials Science of Polymers for Engineers**, Hanser, 1995, pp. 394-398.
2. A. R Blythe, **Electrical Properties of Polymers**, Cambridge University Press, Cambridge, 197 9, pp. 132-138.
3. Ι. Χρ. Σιμιτζής, **«Τεχνολογία Προηγμένων Πολυμερών και Συνθέτων Υλικών»**, Σημειώσεις Δ.Π.Μ.Σ. «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα 2002, σελ. 28-30.
4. J. Simitzis, D. Triantou, S. Soulis, **Synthesis and characterization of electrically conducting copolymers based on benzene and biphenyl**, J. Appl. Polym. Sci., (2008), in press.
5. Y. Li, Y. Cao, J. Gao, D. Wang, G. Yu, A.J. Heeger, **Electrochemical properties of luminescent and polymer light-emmiting electrochemical cells**, Synth. Met., 99 (1999), 243-248.
6. H. Eckhardt, L.W. Shacklette, K.Y. Jen, R.L. Elsenbaumer, **The electronic and electrochemical properties of poly(phenylene vinylenes) and poly(thienylene vinylenes) : An experimental and theoretical study**, J. Chem. Phys., 91 (1989), 1303-1315.
7. D.M. Leeuw, M.M.J. Simenon, A.R. Brown, R.E.F. Einerhand, **Stability of n-type doped conducting polymers and consequences for polymeric microelectronic devices**, Synth. Met., 87 (1997), 53-59.
8. D. Udayakumar, A. Vasudene Adhikari, **Synthesis and characterization of new light-emmiting copolymers containing 3,4-dialkoxythiophenes**, Synth. Met., 156 (2006), 1168-1173.
9. M. Burghard, C.M. Fischer, S. Roth, U. Schlick, M. Hanack, **Charge transport in ultrathin Langmuir-Blodgett film devices : HOMO-mediated tunneling?**, Synth. Met., 76 (1996), 241-244.
10. R. Cervini, X.C. Li, G.W. Spencer, A.B. Holmes, S.C. Moratti, R.H. Friend, **Electrochemical and optical studies of PPV derivatives and poly(aromatic oxadiazoles),** Synth. Met., 84 (1997), 359-360.
11. C. D. Grant, A.M. Schwartzberg, G.P. Smestad, J. Kowalik, L.M. Tolbert, J.Z. Zhang, **Optical and electrochemical characterization of poly(3-undecyl-2-2´-bithiophene) in thin film solid state TiO_2 photovoltaic solar cells**, Synth. Met., 132 (2003), 197-204.
12. W. L. Pan, J.G. Song, Y. Chen, Y.Q. Wan, H.C. Song, **Optical behaviors of conjugated-chain compounds containing benzene and furan units**, Sprectochim. Acta, Part A, 66 (2006), 1300-1306.
13. H. Inomata, K. Goushi, T. Masuko, T. Konno, T. Imai, H. Sasabe, J. J. Brown, C. Adachi, **High-efficiency oganic electrophosphorescent diodes using 1,3,5-triazine electron transport materials**, Chem. Mater., 16 (2004), 1285-1291.
14. J. Wagner, J. Pielichowski, A. Hinsch, K. Pielichowski, D. Bogdał, M. Pajda, S. S. Kurek,

A. Burczyk, **New carbazole-based polymers for dye solar cells with hole-conducting polymer**, Synth. Met., 146 (2004), 159-165.

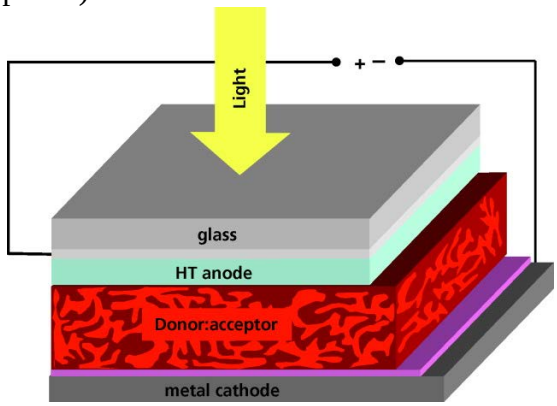
15. Κ. Δέρβος, **«Εισαγωγή στα ημιαγώγιμα υλικά και βασικές διατάξεις»**, Αθήνα 2000, σελ. 3.
16. E. Lahiff, R. Leahy, J. N. Coleman, W. J. Blau, **Physical properties of novel free-standing polymer-nanotube thin films,** Carbon 44 (2006), 1525-1529
17. J. Nelson, **Organic photovoltaic films**, Current Opinion in Solid State and Materials Science, 6 (2002), 87-95.
18. S. P. Huang, G. S. Huang, S. A. Chen, **Deep blue electroluminescent phenylene-based polymers**, Synth. Met., 157 (2007), 863-871.

10. ΚΑΤΑΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΦΩΤΟΒΟΛΤΑΪΚΩΝ ΚΕΛΙΩΝ (OPV)

10.1. Κατασκευή φωτοβολταϊκών κελίων με πολυμερή εργαστηριακής συνθέσεως

10.1.1. Χρήση του πολυμερούς ως στρώμα μεταφοράς οπών (hole transport layer, HTL)

Στο Σχήμα Σ10-1 παρουσιάζεται ένα τυπικό φωτοβολταϊκό κελίο. Συνήθως στα κελία χρησιμοποιείται ως στρώμα μεταφοράς οπών το πολυ(3,4-αιθυλεν-διοξυ-θειοφαίνιο), PEDOT, poly(3,4-ethylenedioxythiophene).



Σχήμα Σ10.1. Σχηματική απεικόνιση τυπικού οργανικού φωτοβολταϊκού κελίου

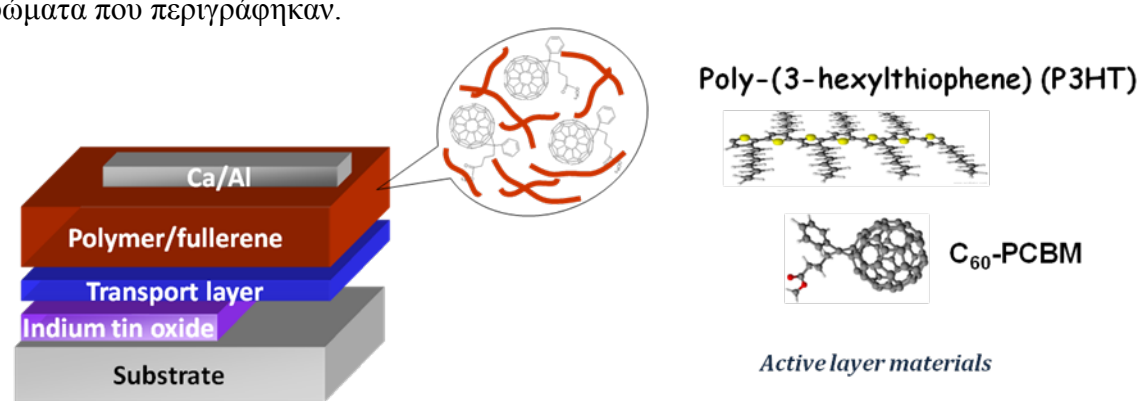
Στα πλαίσια αυτής της εργασίας κατασκευάσθηκαν οργανικά φωτοβολταϊκά κελία με εργαστηριακής συνθέσεως πολυμερή ως στρώμα μεταφοράς οπών (HTL).

Η πειραματική διαδικασία είχε ως εξής :

1. Απόθεση του πολυμερούς πάνω σε ηλεκτρόδιο οξειδίου ινδίου-κασσσιτέρου (ITO) μέσω αντίδρασης ηλεκτροπολυμερισμού. Η επιφάνεια του ηλεκτροδίου ήταν διαστάσεων 2.5 x 2.5 cm. Το ηλεκτρόδιο αυτό χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Το ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιήθηκε για της αποθέσεις ήταν το ίδιο με αυτό που περιγράφηκε στο Κεφ. 6, και περιελάμβανε ηλεκτρόδιο επιπλατινωμένης πλατίνας ως αντίθετο ηλεκτρόδιο και καλομέλανα ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα περιελάμβανε τα μονομερή, $TBABF_4$ ως ηλεκτρολύτη (0.1 M) και αλετονιτρίλιο (ACN) ως διαλύτη. Μετά την απόθεση ακολουθούσε ξήρανση του συστήματος ITO/πολυμερές στους 30 ^{o}C σε φούρνο κενού στους 10 min για απομάκρυνση του διαλύτη ηλεκτροπολυμερισμού.
   (Σημειώνεται ότι τα βήματα που ακολουθούν πραγματοποιήθηκαν στο Πανεπιστήμιο του Oldenburg)

2. Απόθεση των ημιαγωγών p- και n- τύπου πάνω στο HTL. Ως p-ημιαγωγός χρησιμοποιήθηκε το εμπορικό προϊόν πολυ(3-εξυλ-θειοφαίνιο) και ως n-ημιαγωγός το εμπορικό προϊόν παράγωγο φουλλερενίου C60-PCBM, [6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester. Οι δύο ημιαγωγοί διαλύθηκαν σε 1,2-διχλωροβενζόλιο (o-DCB), μη διαλύτης όλων των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν ως HTL. Στη συνέχεια ακολούθησε η απόθεση του ενεργού στρώματος (active layer), δηλαδή ο p- και ο n-ημιαγωγός πάνω στο HTL με την τεχνική απόθεσης με περιστροφή (spin coating).
3. Τέλος, έγινε η απόθεση της καθόδου, Ca/Al με ιοντοβολή (sputtering).

Στο Σχήμα Σ10-2 παρουσιάζεται φωτοβολταϊκό κελίο που κατασκευάσθηκε με τα επιμέρους στρώματα που περιγράφηκαν.



Σχήμα Σ10-2. Σχηματική απεικόνιση φωτοβολταϊκού κελίου που κατασκευάσθηκε χρησιμοποιώντας ως στρώμα μεταφοράς οπών πολυμερή εργαστηριακής συνθέσεως.
Όπου, substrate : υπόστρωμα, indium tin oxide : οξείδιο ινδίου-κασσιτέρου, transport layer (hole transport layer) : στρώμα μεταφοράς οπών, Polymer/fullerene : Πολυμερές/φουλλερένιο, Ca/Al : χαλκός/αλουμίνιο

Οι περιπτώσεις των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν ως HTL παρουσιάζονται στον Πίνακα Π10-1 και Π10-2.

Πίνακας Π10-1. Περιγραφή των αποθέσεων πάνω σε ITO (1η ομάδα)

Κωδικός			Ηλεκτρόδιο εργασίας	Τεχνική πολυμερισμού	Πρώτες ύλες	Ντοπάρισμα	Διαλύτες	Σχόλια
B1	$PP_{1.80/3}$	Ομοπολυμερές	ITO A7	Ποτενσιοστατικός ηλεκτροπολυμερισμός 1.80 V (vs SCE) για 3 min	Biph, $TBABF_4$, ACN	Ναι	N-μεθυλοπυρολιδόνη (NMP)	Ομοιογενές υμένιο
B2	$PP_{1.80/5}$	Ομοπολυμερές	ITO A2	Ποτενσιοστατικός ηλεκτροπολυμερισμός 1.80 V (vs SCE) για 5 min	Biph, $TBABF_4$, ACN	Ναι	NMP	Ομοιογενές υμένιο
B3	$PP_{1.80/10}$	Ομοπολυμερές	ITO A6	Ποτενσιοστατικός ηλεκτροπολυμερισμός 1.80 V (vs SCE) για 10 min	Biph, $TBABF_4$, ACN	Ναι	NMP	Όχι ομοιογενές υμένιο
B4	$PP_{0,2,0,\ 10c}$	Ομοπολυμερές	ITO A10	Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική βολταμμετρία 0 έως +2 V, 100 mV/s, 10 σαρώσεις	Biph, $TBABF_4$, ACN	Ναι	NMP	Ομοιογενές υμένιο
B5	$PP_{1,2,1,\ 20c}$	Ομοπολυμερές	ITO A1	Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική βολταμμετρία +1 έως +2 V, 100 mV/s, 20 σαρώσεις	Biph, $TBABF_4$, ACN	Ναι	NMP	Ομοιογενές υμένιο
B6	$3MPTh_{\ 1.55/3}$	Ομοπολυμερές	ITO A11	Ποτενσιοστατικός ηλεκτροπολυμερισμός 1.55 V (vs SCE) για 3 min	3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	Χλωροφόρμιο	Ομοιογενές υμένιο, με μερικές περιοχές μεγαλύτερου πάχους
B7	$3MPTh_{\ 1.55/5}$	Ομοπολυμερές	ITO A8	Ποτενσιοστατικός ηλεκτροπολυμερισμός 1.55 V (vs SCE) για 5 min	3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	Χλωροφόρμιο	Ομοιογενές υμένιο με μερικές κηλίδες

B8	$3MPTh_{0,2,0,\ 5c}$	Ομοπο-λυμερές	ITO A3	Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική βολταμμετρία 0 έως +2 V, 100 mV/s, 5 σαρώσεις	3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	Χλωροφόρμιο	Όχι ομοιογενές υμένιο
B9	$3MPTh_{1,2,1,\ 5c}$	Ομοπο-λυμερές	ITO A12	Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική βολταμμετρία +1 έως +2 V, 100 mV/s, 5 σαρώσεις	3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	Χλωροφόρμιο	Ομοιογενές υμένιο με πολλές κηλίδες
B10	$(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/5}$	Συμπο-λυμερές	ITO A9	Ποτενσιοστατικός ηλεκτροπολυμερισμός 1.55 V (vs SCE) για 5 min	Biph, 3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF)	Ομοιογενές υμένιιο
B11	$(PP\text{-}3MPTh)_{0,2,0,5c}$	Συμπο-λυμερές	ITO A4	Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική βολταμμετρία 0 έως +2 V, 100 mV/s, 5 σαρώσεις	Biph, 3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	DMF	Ομοιογενές υμένιιο
B12	$(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,10c}$	Συμπο-λυμερές	ITO A5	Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική βολταμμετρία +1 έως +2 V, 100 mV/s, 10 σαρώσεις	Biph, 3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	DMF	Ομοιογενές υμένιο, με μερικές περιοχές μεγαλύτερου πάχους

- Πολυμερή B1 έως B5 είναι αδιάλυτα στο χλωροφόρμιο, αιθανόλη, μεθανόλη, ακετόνη, τετραϋδροφουράνιο, διμεθυλοφορμαμίδιο, διμεθυλοσουλφοξείδιο
- Πολυμερή B6 έως B9 είναι αδιάλυτα στο χλωροβενζόλιο, αιθανόλη, μεθανόλη, ακετόνη, τετραϋδροφουράνιο, διμεθυλοφορμαμίδιο, διμεθυλοσουλφοξείδιο
- Πολυμερή B10 έως B12 είναι αδιάλυτα στο χλωροβενζόλιο, τολουόλιο, N-μεθυλοπυρολιδόνη, αιθανόλη, μεθανόλη, ακετόνη, τετραϋδροφουράνιο, διμεθυλοφορμαμίδιο, διμεθυλοσουλφοξείδιο
- Όλα τα πολυμερή είναι ντοπαρισμένα με BF_4^-

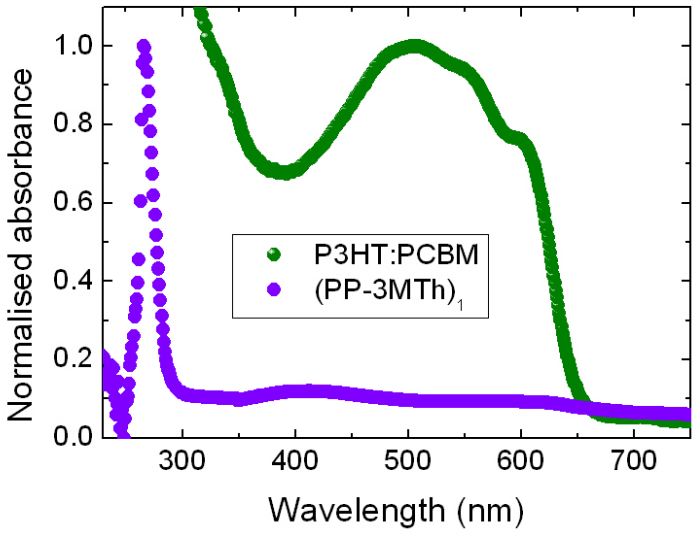
Πίνακας Π10-2. Περιγραφή των αποθέσεων πάνω σε ITO (2η ομάδα)

Κωδικός			**Ηλεκτρόδιο εργασίας**	**Τεχνική πολυμερισμού**	**Πρώτες ύλες**	**Ντοπάρισμα**	**Διαλύτες**	**Σχόλια**
C1	$(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,20c}$	Συμπο-λυμερές	ITO A2	Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική βολταμμετρία +1 έως +2 V, 100 mV/s, 20 σαρώσεις	Biph, 3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	DMF	Ομοιογενές υμένιο, κόκκινο-ροζ
C2	$(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,20c}$	Συμπο-λυμερές	ITO A8	Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική βολταμμετρία +1 έως +2 V, 100 mV/s, 20 σαρώσεις	Biph, 3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	DMF	Ομοιογενές υμένιο, κόκκινο-ροζ **Επανάληψη του C1**
C3	$(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,30c}$	Συμπο-λυμερές	ITO A6	Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική βολταμμετρία +1 έως +2 V, 100 mV/s, 30 σαρώσεις	Biph, 3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	DMF	Ομοιογενές υμένιο, μπλε με μαύρες κηλίδες
C4	$(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,40c}$	Συμπο-λυμερές	ITO A4	Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική βολταμμετρία +1 έως +2 V, 100 mV/s, 40 σαρώσεις	Biph, 3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	DMF	Ομοιογενές υμένιο, μπλε με μαύρες κηλίδες
Ξεκινώντας από το C1, C2 και πηγαίνοντας στο C3 και στο C4, αυξάνεται ο αριθμός των σαρώσεων, δηλαδή ο χρόνος ηλεκτροπολυμερισμού								
C5	$(PP\text{-}3MPTh)_{0,2,0,10c}$	Συμπο-λυμερές	ITO A13	Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική βολταμμετρία 0 έως +2 V, 100 mV/s, 10 σαρώσεις	Biph, 3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	DMF	Ομοιογενές υμένιο, κόκκινο

C6	$(PP\text{-}3MPTh)_{0,2,0,15c}$	Συμπο-λυμερές	ITO A15	Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική βολταμμετρία 0 έως +2 V, 100 mV/s, 15 σαρώσεις	Biph, 3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	DMF	Όχι ομοιογενές υμένιο
C7	$(PP\text{-}3MPTh)_{0,2,0,20c}$	Συμπο-λυμερές	ITO A9	Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική βολταμμετρία 0 έως +2 V, 100 mV/s, 20 σαρώσεις	Biph, 3MTh, , $TBABF_4$, ACN	Ναι	DMF	Ομοιογενές υμένιο, κόκκινο-ροζ
Ξεκινώντας από το C5 και πηγαίνοντας στο C6 και στο C7, αυξάνεται ο αριθμός των σαρώσεων, δηλαδή ο χρόνος ηλεκτροπολυμερισμού								

- Όλα τα συμπολυμερή είναι αδιάλυτα στο χλωροβενζόλιο, τολουόλιο, N-μεθυλοπυρολιδόνη, αιθανόλη, μεθανόλη, ακετόνη, τετραϋδροφουράνιο, διμεθυλοφορμαμίδιο, διμεθυλοσουλφοξείδιο
- Όλα τα πολυμερή είναι ντοπαρισμένα με BF_4^-

Στο Σχήμα Σ10-3 παρουσιάζεται ένα συγκριτικό διάγραμμα UV-Vis διαλύματος του ενεργού στρώματος, P3HT:PCBM, και του συμπολυμερούς $(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,10c}$. Η απουσία κύριας κορυφής απορρόφησης στην περιοχή 500 έως 600 nm, περιοχή που εμφανίζεται η κύρια κορυφής του μίγματος, επιβεβαιώνει την δυνατότητα λειτουργίας του συμπολυμερούς ως HTL.

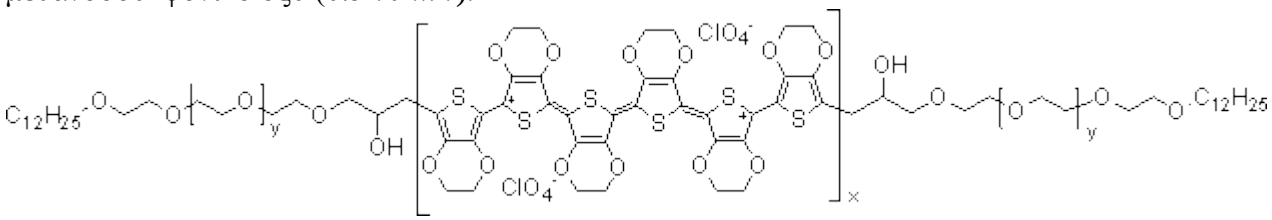


Σχήμα Σ10-3. Φάσμα UV-Vis διαλύματος του μίγματος P3HT:PCBM (σε oDCB) και του συμπολυμερούς $(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,10c}$. (σε DMF)
Όπου normalized absorption : κανονικοποιημένη απορρόφηση, Wavenumber : κυματαριθμό)

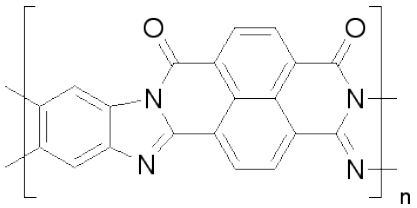
10.1.2. Χρήση του πολυμερούς ως ημιαγωγός p-τύπου (p-type semiconductor)

Στα πλαίσια αυτής της εργασίας κατασκευάσθηκαν οργανικά φωτοβολταϊκά κελία με εργαστηριακής συνθέσεως πολυμερή ως ημιαγωγός p- τύπου. Τα υπόλοιπα στρώματα, HTL και αυτό του ημιαγωγού n-τύπου ήταν εμπορικά προϊόντα, Σχήματα Σ10-4 και Σ10-5. Συγκεκριμένα,

- ✓ ως στρώμα μεταφοράς οπών χρησιμοποιήθηκε το πολυ(3,4-αιθυλεν-διοξυ-θειοφαίνιο), δις-πολυ(αιθυλενογλυκολη), PEDOT-block-PEG (Sigma 649805). Το πολυμερές αυτό ήταν σε διασπορά σε νιτρομεθάνιο. Με βάση το φύλλο ταυτότητας του προϊόντος η αγωγιμότητά του είναι 0.1 έως 2 S/cm.
- ✓ ως ημιαγωγός p-τυπου χρησιμοποιήθηκε το πολυ(βενζιμιδαζοβενζοφαινανθαλίνη) / Poly(benzimidazobenzophenanthroline), BBL (Sigma 667846). Το πολυμερές αυτό ήταν σε στερεή μορφή. Για την κατασκευή των κελιών, κατασκευάσθηκε διάλυμα του BBL σε μεθανοσουλφονικό οξύ (0.5 % w/v).



Σχήμα Σ10-4. Χημικός τύπος του στρώματος μεταφοράς οπών, PEDOT-block-PEG

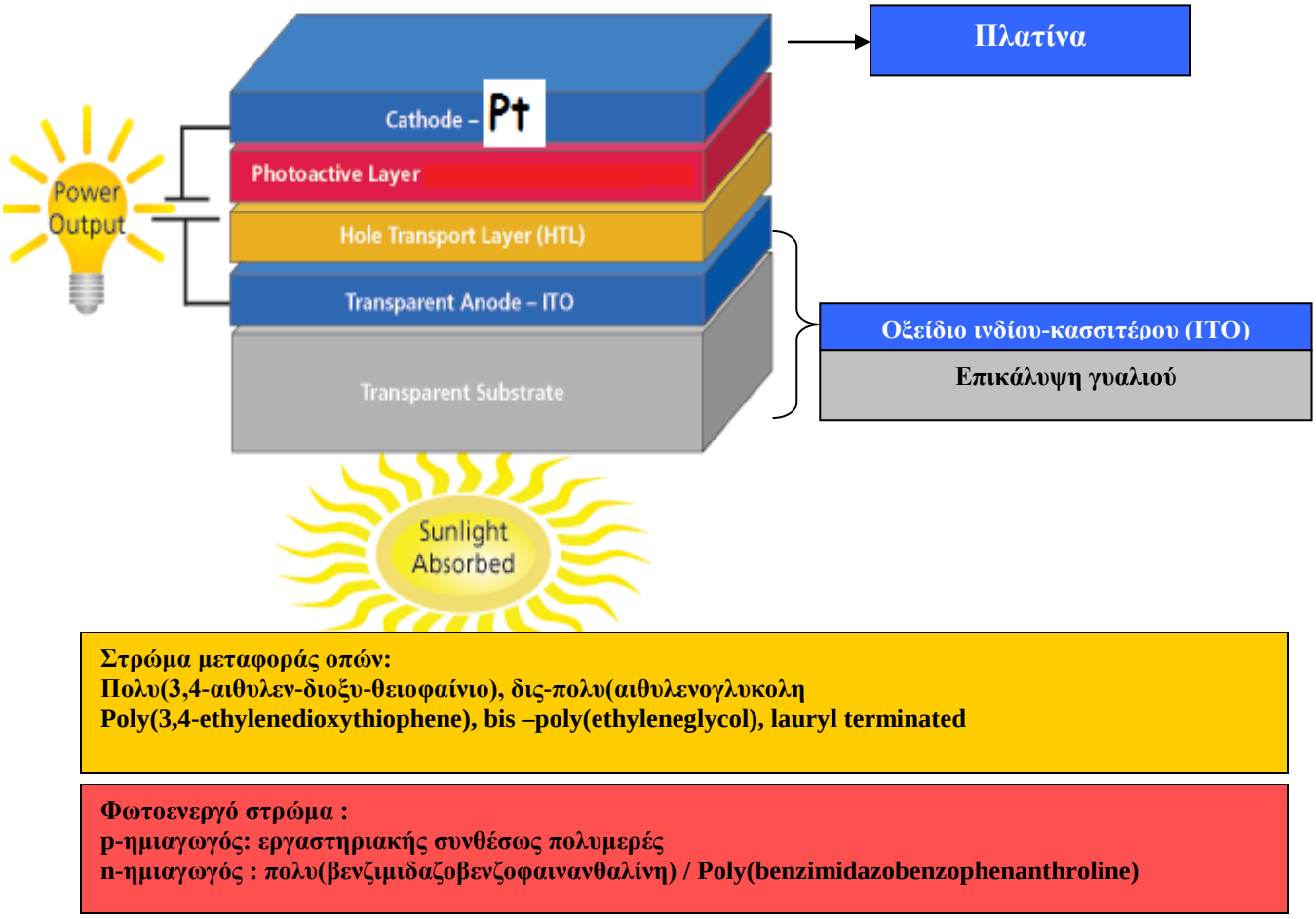


Σχήμα Σ10-5. Χημικός τύπος του ημιαγωγού n-τύπου, BBL

Η πειραματική διαδικασία είχε ως εξής :

1. Απόθεση του HTL πάνω σε ITO (Sigma 578274) με τεχνική spin coating. Οι συνθήκες απόθεσης ήταν 4000 rpm για 60 sec. Ακολουθούσε ανόπτηση του πολυμερούς τους 150 ^{o}C για 30 min.
2. Για την απόθεση του ημιαγωγού p-τύπου χρησιμοποιήθηκαν δύο τρόποι:
   2α. In situ απόθεση ταυτόχρονα με τον ηλεκτροπολυμερισμό. Δηλαδή του ITO/HTL χρησιμοποιήθηκε ως ηλεκτρόδιο εργασίας. Το ηλεκτρολυτικό κελί που χρησιμοποιήθηκε για της αποθέσεις ήταν το ίδιο με αυτό που περιγράφηκε στο Κεφ. 6, και περιελάμβανε ηλεκτρόδιο επιπλατινωμένης πλατίνας ως αντίθετο ηλεκτρόδιο και καλομέλανα ως ηλεκτρόδιο αναφοράς. Το ηλεκτρολυτικό διάλυμα περιελάμβανε τα μονομερή, $TBABF_4$ ως ηλεκτρολύτη (0.1 M) και αλετονιτρίλιο (ACN) ως διαλύτη. Μετά την απόθεση ακολουθούσε ξήρανση του συστήματος ITO/πολυμερές στους 30 ^{o}C σε φούρνο κενού στους 10 min για απομάκρυνση του διαλύτη ηλεκτροπολυμερισμού.
   2β. Απόθεση από διάλυμα με την τεχνική spin coating. Το πολυμερές αφού παρασκευαζόταν μέσω ηλεκτροπολυμερισμού, δηλαδή πάνω σε ηλεκτρόδιο πλατίνας, όπως περιγράφηκε αναλυτικά στο Κεφ. 6, διαλυόταν στον διαλύτη του (π.χ. τα συμπολυμερή σε διμεθυλοφορμαμίδιο, DMF) . Στη συνέχεια, με την τεχνική spin coating γινόταν η απόθεση του πολυμερούς από το διάλυμα του (0.3 έως 0.5 % w/v) πάνω στο ITO/HTL. Οι συνθήκες απόθεσης ήταν 500 rpm για 10 sec. Ακολουθούσε ανόπτηση του πολυμερούς τους 150 ^{o}C για 30 min.
3. Η απόθεση του ημιαγωγού n-τύπου, πάνω στο ITO/HTL/p-ημιαγωγός γινόταν από διάλυμα του σε μεθανοσουλφονκό οξύ με την τεχνική spin coating. Οι συνθήκες απόθεσης ήταν 4000 rpm για 60 sec. Στη συνέχεια του σύστημα ITO/HTL/p-ημιαγωγός/n-ημιαγωγός εμβαπτιζόταν σε απιονισμένο νερό για 24 h, για την απομάκρυνση υπολειμμάτων του μεθανοσουλφονικού οξέος. Τυχόν υπολείμματά του θα μπορούσαν να καταστρέψουν τα προηγούμενα στρώματα. Ακολουθούσε ανόπτηση του n-ημιαγωγού στους 150 ^{o}C για 30 min.
4. Τέλος, έγινε η απόθεση της καθόδου, πλατίνα με ιοντοβολή (sputtering).

Στο Σχήμα Σ10-6 παρουσιάζεται φωτοβολταϊκό κελίο που κατασκευάσθηκε με τα επιμέρους στρώματα που περιγράφηκαν.



Σχήμα Σ10-6. Σχηματική απεικόνιση φωτοβολταϊκού κελίου που κατασκευάσθηκε χρησιμοποιώντας ως ημιαγωγό p-τύπου πολυμερή εργαστηριακής συνθέσεως. *Όπου, transparent substrate : διαφανές υπόστρωμα, transparent Anode-ITO: Διαφανής άνοδος-ITO, hole transport layer (HTL) : στρώμα μεταφοράς οπών, Photoactive Layer: Φωτοενεργό στρώμα (p- και n-ημιαγωγός), Cathode : κάθοδος από πλατίνα*

Οι περιπτώσεις των πολυμερών που χρησιμοποιήθηκαν ως ημιαγωγός p-τύπου παρουσιάζονται στον Πίνακα Π10-3 και Π10-4.

Πίνακας Π10-3. Περιγραφή των αποθέσεων πάνω σε ITO

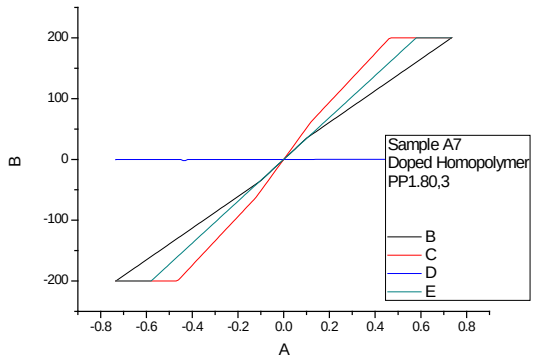
Κωδικός			Ηλεκτρόδιο εργασίας	Τεχνική πολυμερισμού	Πρώτες ύλες	Ντοπάρισμα	Διαλύτες	Σχόλια
D1	$PP_{1.80/10}$	Ομοπολυμερές	ITO (1)	Ποτενσιοστατικός ηλεκτροπολυμερισμός 1.80 V (vs SCE) για 10 min	Biph, $TBABF_4$, ACN	Ναι	N-μεθυλοπυρολιδόνη (NMP)	Ομοιογενές υμένιο
D2	$PP_{1.80/30}$	Ομοπολυμερές	ITO (2)	Spin coating	Biph, $TBABF_4$, ACN	Ναι	NMP	
D3	$(PP\text{-}3MPTh)_{1.57/2}$	Συμπολυμερές	ITO (3)	Ποτενσιοστατικός ηλεκτροπολυμερισμός 1.57 V (vs SCE) για 2 min	Biph, 3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	Διμεθυλοφορμαμίδιο (DMF)	Ομοιογενές υμένιο
D4	$(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/30}$	Συμπολυμερές	ITO (4)	Spin coating	Biph, 3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	DMF	
D5	$(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/5}$	Συμπολυμερές	ITO (5)	Ποτενσιοστατικός ηλεκτροπολυμερισμός 1.55 V (vs SCE) για 5 min	Biph, 3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	DMF	
D6	$(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,5c}$	Συμπολυμερές	ITO (6)	Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική βολταμμετρία +1 έως +2 V, 100 mV/s, 5 σαρώσεις	Biph, 3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	DMF	
D7	$(PP\text{-}3MPTh)_{0,2,0,40c}$	Συμπολυμερές	ITO (7)	Spin coating	Biph, 3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	DMF	
D8	$(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,40c}$	Συμπολυμερές	ITO (8)	Spin coating	Biph, 3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	DMF	

B9	$(PP\text{-}3MPTh)_{0,2,0,5c}$	Συμπο-λυμερές	ITO (9)	Ηλεκτροπολυμερισμός με κυκλική βολταμμετρία 0 έως +2 V, 100 mV/s, 5 σαρώσεις	Biph, 3MTh, $TBABF_4$, ACN	Ναι	DMF	

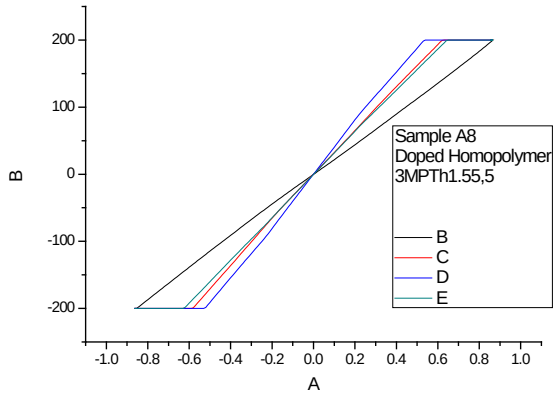
10.2 Χαρακτηρισμός φωτοβολταϊκών κελλίων

10.2.1. Με πολυμερές ως στρώμα μεταφοράς οπών (hole transport layer, HTL)

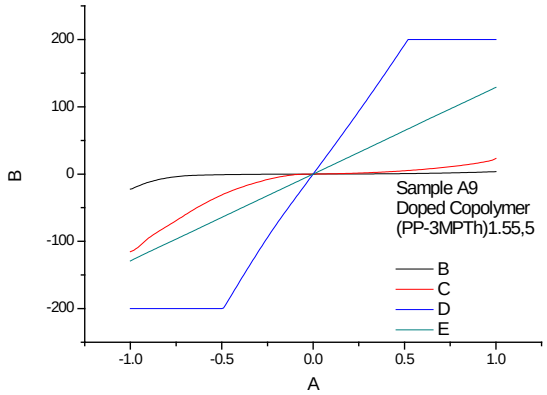
Στα Σχήματα Σ10-7 έως Σ10-11 παρουσιάζονται οι καμπύλες ρεύματος-τάσης (I-V) επιλεγμένων κελίων, όπου A: Δυναμικό (Volts) και B : Ρεύμα (mA). Οι πολλαπλές καμπύλες υποδηλώνουν διαφορετικές μετρήσεις.



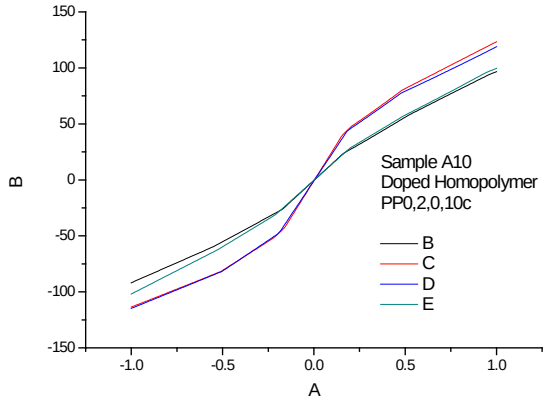
Σχήμα Σ10-7. Καμπύλη ρεύματος-τάσης (I-V) του κελιού ITO/B1, πολυμερές $PP_{1.80/3}$



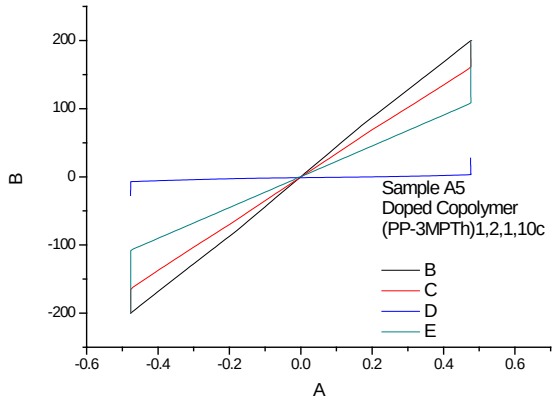
Σχήμα Σ10-8. Καμπύλη ρεύματος-τάσης (I-V) του κελιού ITO/B7, πολυμερές $3MPTh_{1.55/5}$



Σχήμα Σ10-9. Καμπύλη ρεύματος-τάσης (I-V) του κελιού ITO/B10, πολυμερές $(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/5}$

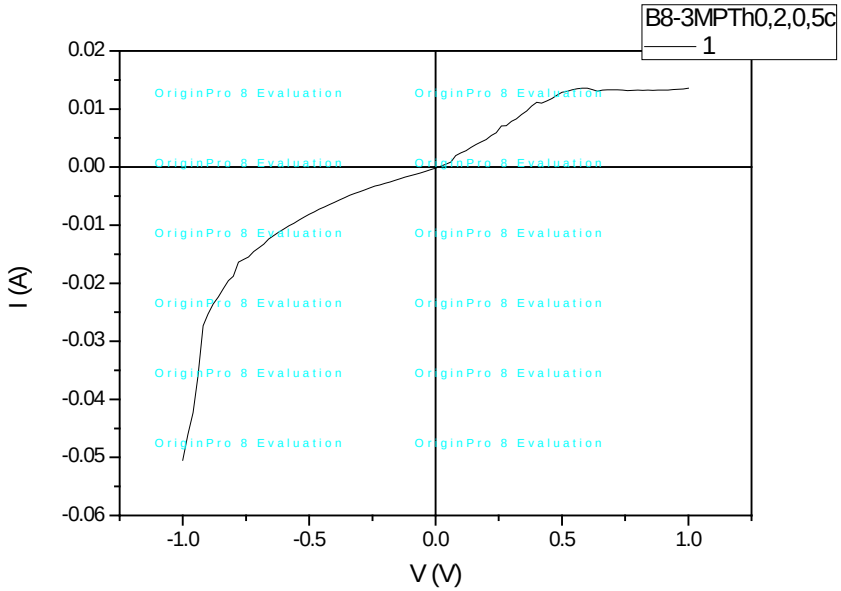


Σχήμα Σ10-10. Καμπύλη ρεύματος-τάσης (I-V) του κελιού ITO/B4, πολυμερές $(PP\text{-}3MPTh)_{0,2,0,10c}$

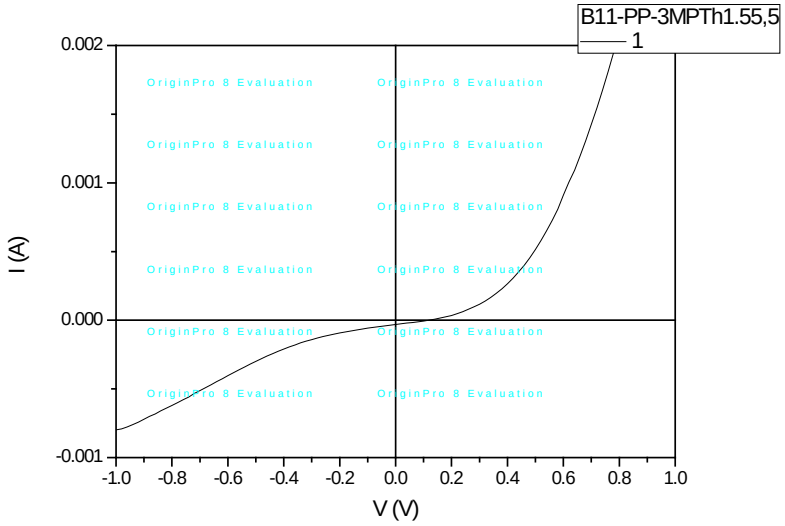


Σχήμα Σ10-11. Καμπύλη ρεύματος-τάσης (I-V) του κελιού ITO/B12, πολυμερές $(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,10c}$

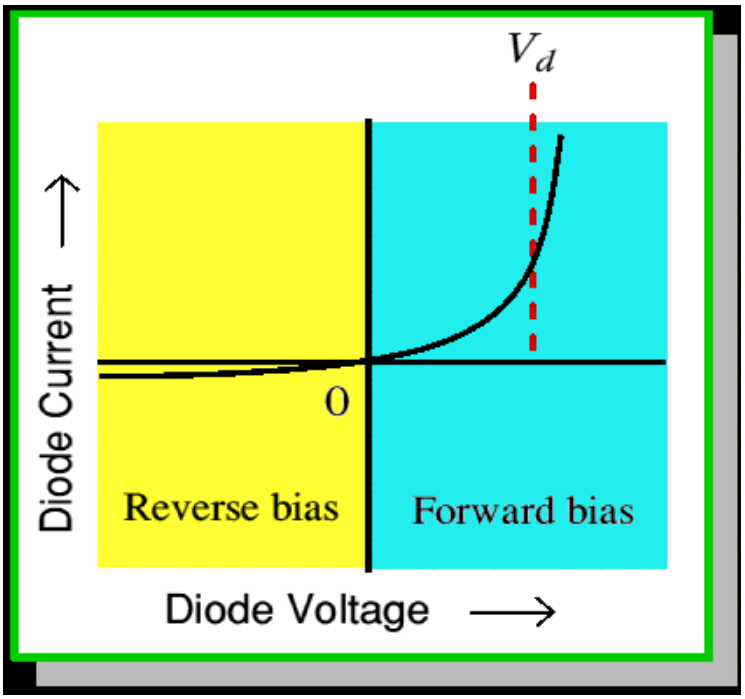
Από τα παραπάνω σχήματα διαπιστώνεται η ύπαρξη παρεμβολών τύπου short circuited. Σε δύο περιπτώσεις παρατηρήθηκε καλύτερη συμπεριφορά, Σχήματα Σ10-12 και Σ10-13. Η συμπεριφορά αυτή είναι τυπική για δίοδο (βλ. Σχήμα Σ10-14), δηλαδή το σύστημα δουλεύει ως δίοδο και όχι ως κελίο. Από τα δύο πολυμερή, καλύτερη απόκριση παρουσιάζει το συμπολυμερές.



Σχήμα Σ10-12. Καμπύλη ρεύματος-τάσης (I-V) του κελιού ITO/B8, πολυμερές $3MPTh_{0,2,0,10c}$



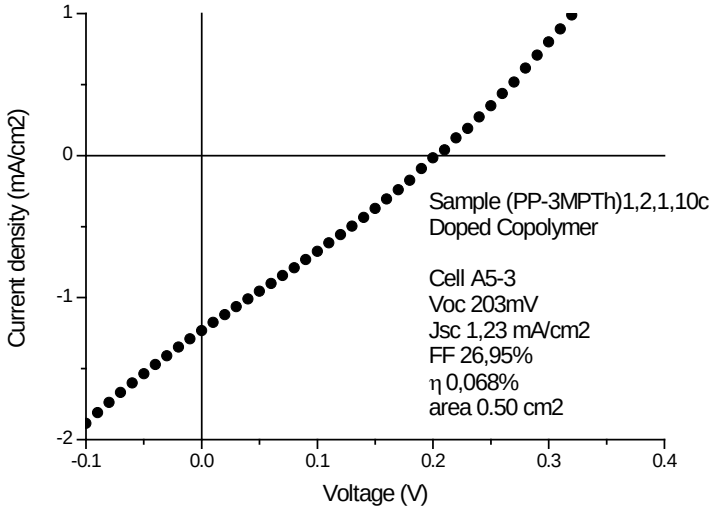
Σχήμα Σ10-13. Καμπύλη ρεύματος-τάσης (I-V) του κελιού ITO/B11, πολυμερές $(PP\text{-}3MPTh)_{1.55/5}$



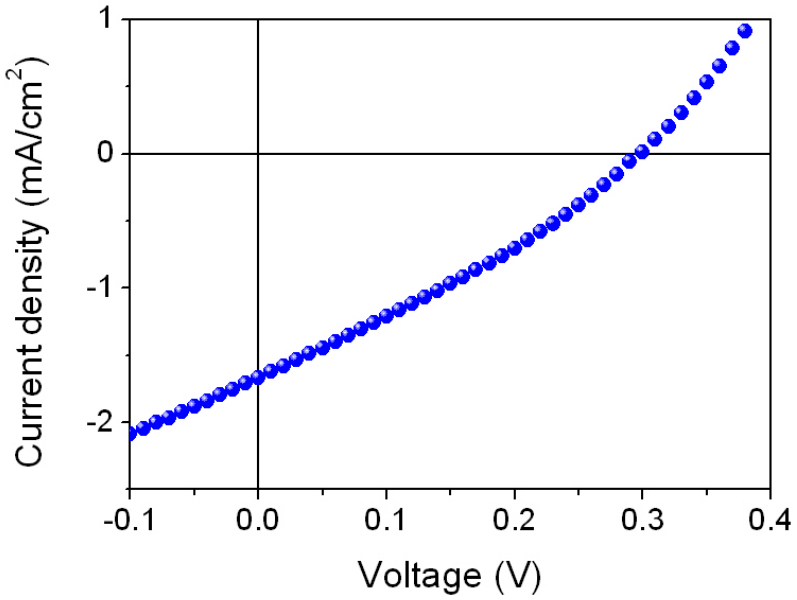
Σχήμα Σ10-14. Τυπική καμπύλη ρεύματος-τάσης (I-V) διόδου p-n **[**]**

Το συμπολυμερές $(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,10c}$ λειτούργησε ως κελίο, με χαμηλή απόδοση (η= 0.068 %), Σχήμα Σ10-15. Προκειμένου να αποφευχθούν οι παρεμβολές και να επιτευχθεί η λειτουργία φωτοβολταϊκού κελίου με μεγαλύτερη απόδοση, πραγματοποιήθηκαν οι αποθέσεις της $2^{ης}$ ομάδας, όπου τα πολυμερή έχουν μεγαλύτερο πάχος. Στο Σχήμα Σ10-16 παρουσιάζεται η καμπύλη IV του κελίου, όπου η απόθεση του συμπολυμερούς πραγματοποιήθηκε σε

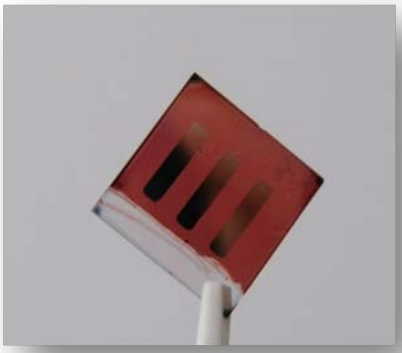
περισσότερες σαρώσεις, $(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,20c}$. Το κελίο αυτό (Σχήμα Σ10-17) εμφάνισε μεγαλύτερη απόδοση (0.15 %).



Σχήμα Σ10-15. Καμπύλη ρεύματος-τάσης (I-V) του κελιού ITO/B12, πολυμερές $(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,10}$

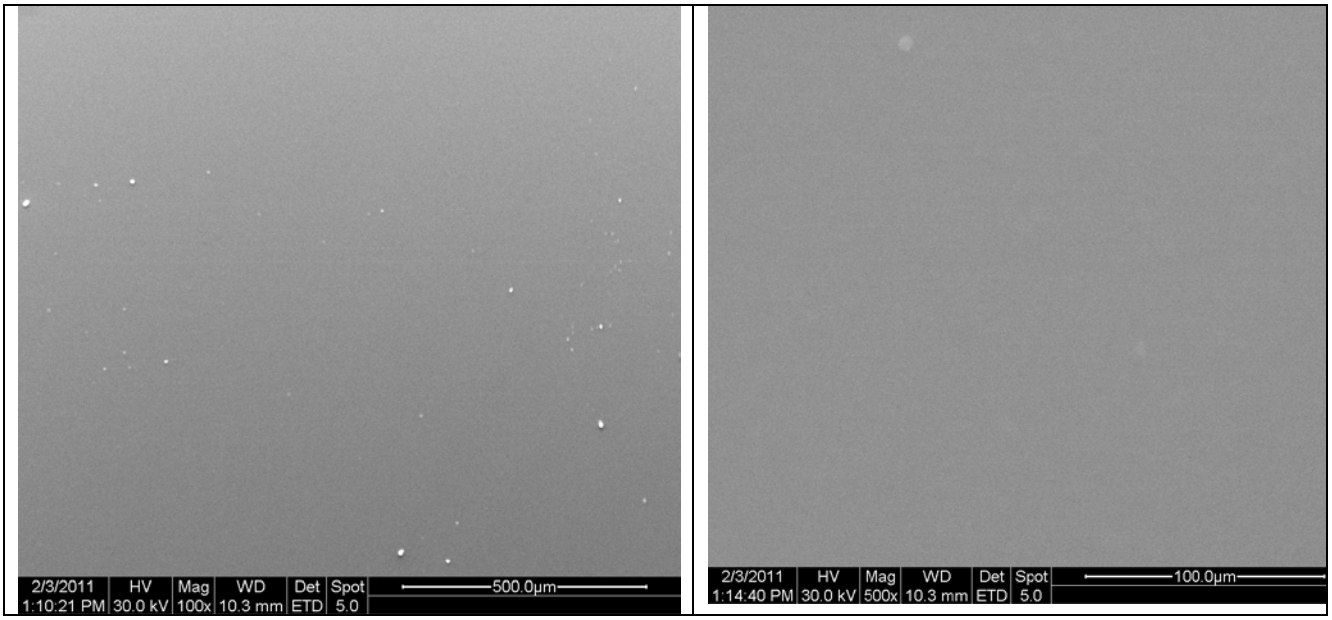


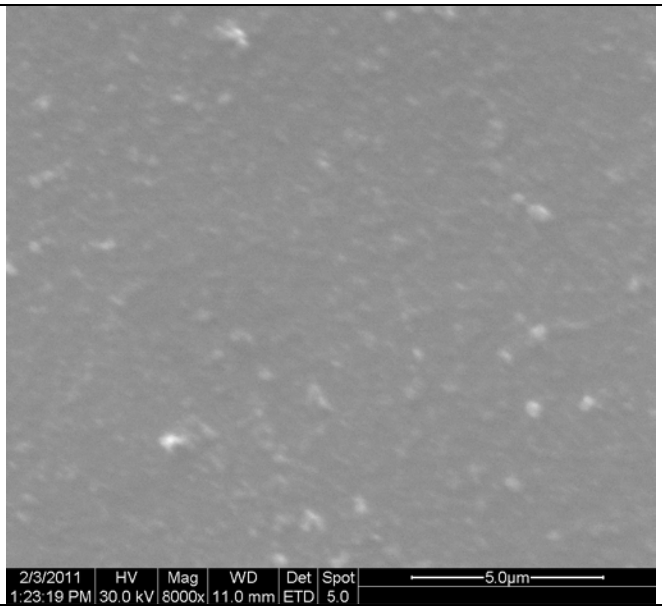
Σχήμα Σ10-16. Καμπύλη ρεύματος-τάσης (I-V) του κελιού ITO/C1, πολυμερές $(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,20}$



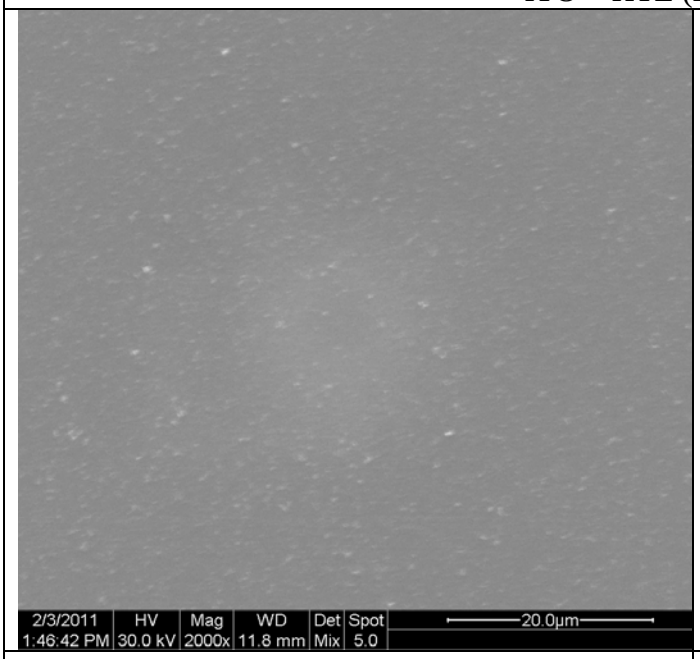
Σχήμα Σ10-17. Φωτοβολταϊκό κελίο ITO/C1, με στρώμα μεταφοράς οπών συμπολυμερές $(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,20}$

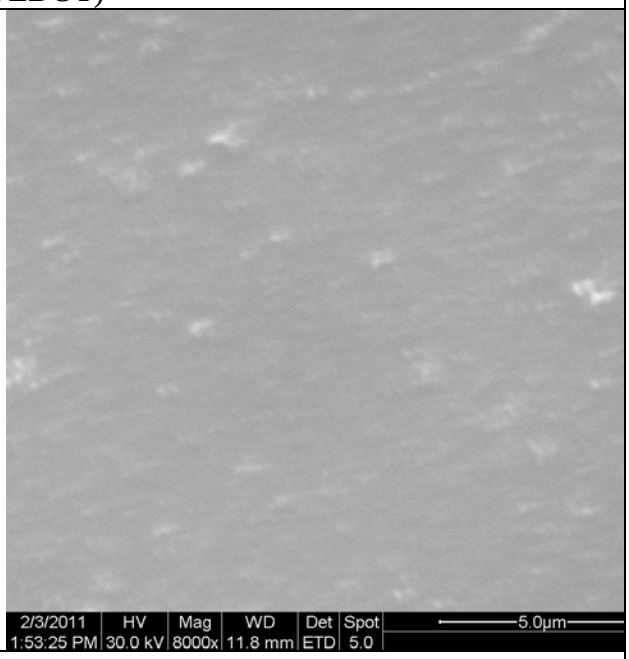
10.2.2. Με πολυμερές ως ημιαγωγό p-τύπου (p-type semiconductor)





ITO + HTL (PEDOT)



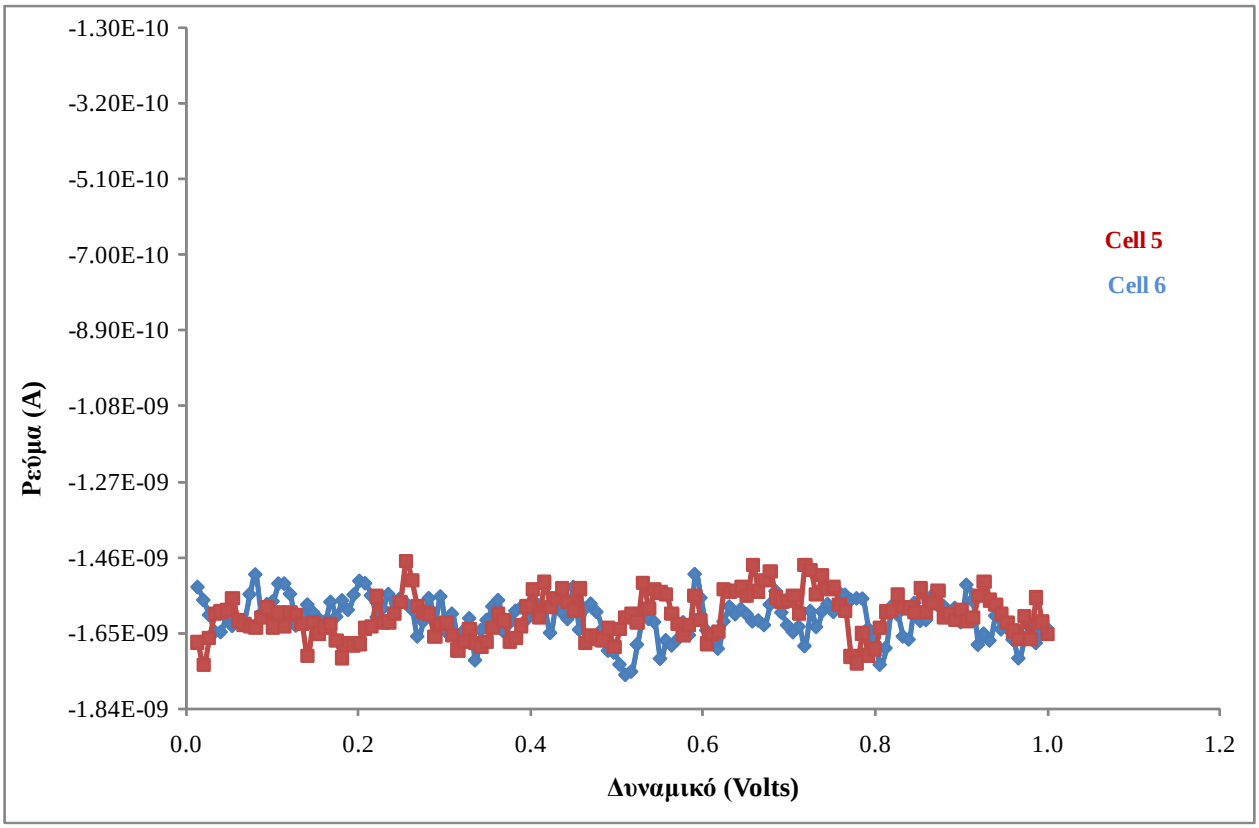


ITO + HTL (PEDOT) + p-type (PP από ποτενσιοστατικό)

Σχήμα Σ10-18. Φωτογραφίες SEM

Ηλεκτρική αντίσταση κελίων

Κωδικός κελίου	Αντίσταση R
D1	0.52 kΩ
D2	58.5Ω
D3	0.11kΩ
D4	97.95Ω
D5	105Ω
D6	63.6Ω
D7	0.175kΩ
D8	0.133kΩ
D9	0.11kΩ



Σχήμα Σ10-19. Χαρακτηριστικές I-V των φωτοβολταϊκών κελίων 5 και 6

10.3 Συμπεράσματα

10.4 Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 10

11. ΣΥΖΗΤΗΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

11.1. Συνοπτική παρουσίαση για την παρασκευή και τις μεθόδους χαρακτηρισμού

Μέσω ανοδικού ηλεκτροπολυμερισμού παρασκευάστηκαν ομοπολυμερή πολυφαινυλένια από μονομερές διφαινύλιο, πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια) από μονομερές 3-μεθυλ-θειοφαίνιο, καθώς επίσης και συμπολυμερή υμένια από συστήματα μονομερών διφαινυλίου και 3-μεθυλ-θειοφαινίου. Ακολουθήθηκαν δύο τεχνικές ηλεκτροπολυμερισμού : ποτενσιοστατικός ηλεκτροπολυμερισμός (δηλαδή με εφαρμογή εκάστοτε σταθερού δυναμικού) και πολυμερισμός μέσω κυκλικής βολταμμετρίας (δηλαδή με κυκλική σάρωση σε μια επιλεγμένη περιοχή δυναμικού).

Ο κύριος στόχος της εργασίας είναι η παραγωγή ηλεκτρικά αγώγιμων, πράγμα που υποδηλώνει ότι τα πολυμερή αυτά θα αξιολογηθούν ως προς την ηλεκτρική αγωγιμότητά τους. Προκειμένου τα αποτελέσματα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας αυτών των πολυμερών να ερμηνευθούν, απαιτείται η κατά το δυνατόν πληρέστερη γνώση της δομής των υλικών αυτών. Έτσι, χρησιμοποιήθηκαν η Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR), η Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού (UV-Vis), η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM), η Μικροανάλυση Ακτίνων Χ (EDAX), καθώς επίσης προσδιορίστηκε και το ηλεκτροχημικό ενεργειακό χάσμα, Eg των υλικών.

Είναι γνωστό από την βιβλιογραφία, ότι υλικά με ηλεκτρική αγωγιμότητα της τάξεως 10^{-7} έως 10^{3} S/cm εφαρμόζονται σε ηλεκτρονικά στοιχεία (electronic components) και αισθητήρες (sensors) **[1]**. Συγκεκριμένα, υλικά με αγωγιμότητα της τάξεως από 10^{-7} έως 10^{-6} S/cm μπορούν να εφαρμοστούν για κατασκευές ηλεκτροστατικής εκφόρτισης (electrostatic discharge applications), με αγωγιμότητα της τάξεως 10^{-5} S/cm μπορούν να εφαρμοστούν για οθόνες αφής (touch screen displays), ενώ με αγωγιμότητα της τάξεως 10^{-4} S/cm μπορούν να εφαρμοστούν για ασπίδες ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών (electromagnetic interference shielding) **[2]**. Υψηλότερες αγωγιμότητες (πάνω από 10^{-3} S/cm) είναι απαραίτητες για εφαρμογές όπως σε μπαταρίες, αισθητήρες, φωτοδίοδοι, υπερπυκνωτές κλπ **[1,3,4]**.

Τα αποτελέσματα κάθε κεφαλαίου του Πειραματικού μέρους παρουσιάζονται στο τέλος του κεφαλαίου, όπου συγκεντρώνονται τα σπουδαιότερα αποτελέσματα και συμπεράσματα.

Πέραν από την συγκεντρωτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων, την ερμηνεία και την συζήτησή τους, ιδιαίτερα στο τέλος του κάθε κεφαλαίου του Πειραματικού μέρους, αποκτά βαρύνουσα σημασία το κείμενο που ακολουθεί και που αναφέρεται στη συσχέτιση όλων των αποτελεσμάτων με τις διάφορες μεθόδους (όλων των κεφαλαίων μεταξύ τους), στον σχολιασμό και στην συζήτησή τους με βάση τη βιβλιογραφία.

11.2. Πολυμερή μορφής υμενίων παραγομένων από ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό

Χαρακτηριστικά ποτενσιοστατικού ηλεκτροπολυμερισμού

Παρασκευάστηκαν ομοπολυμερή και συμπολυμερή υμένια εφαρμόζοντας σταθερό δυναμικό, εκάστοτε ίσο με αυτό της οξείδωσης του αντίστοιχου μονομερούς ή του αντίστοιχου συστήματος μονομερών, καθώς και υψηλότερα δυναμικά από αυτό. Τα δυναμικά οξείδωσης είχαν προηγουμένως προσδιοριστεί με προκαταρκτικά πειράματα με μιας κατεύθυνσης σάρωση του δυναμικού (vs SCE) από 0 έως +3 V. Τα χαρακτηριστικά των παραγόμενων υμενίων φαίνονταιν στους Πίνακες Π6-3 έως Π6-5.

Οι καμπύλες ρεύματος - χρόνου (i-t) από τους ποτενσιοστατικούς ηλεκτροπολυμερισμούς αναλύθηκαν σε επιμέρους περιοχές, από όπου προέκυψαν χρήσιμα δεδομένα που αξιοποιήθηκαν για την διατύπωση του μηχανισμού πυρήνωσης και ανάπτυξης του υμενίου και για την ποιότητά του (π.χ. ομοιογένεια). Τα αποτελέσματα της μελέτης του μηχανισμού για όλα τα πολυμερή υμένια συγκεντρώθηκαν :

- στον Πίνακα Π6-6, σχετικά με τα χρονικά όρια των επιμέρους περιοχών. Στο τέλος του Κεφ. 6.3.2 συγκεντρώνονται τα συμπεράσματα για όλα τα πολυμερή και ειδικότερα για αυτά που παρασκευάστηκαν στα προτεινόμενα δυναμικά. Η παρουσία της Περιοχής IV_{β} είναι ανεπιθύμητη, ειδικά όταν αυτή έχει μεγάλη χρονική διάρκεια, αφού κατά την διάρκειά της αναπτύσσεται ένα δεύτερο στρώμα πολυμερούς που έχει συνεχόμενες διακλαδώσεις, προκαλώντας ανομοιογένεια και το οποίο αποτίθεται πάνω στο ήδη υπάρχον υμένιο. Για να αποφευχθεί αυτό, υπάρχουν δύο δυνατότητες: (α) επιλογή του εφαρμοζόμενου δυναμικού για το οποίο δεν εμφανίζεται αυτή η περιοχή και (β) διεξαγωγή του ηλεκτροπολυμερισμού μέχρι το χρονικό διάστημα λίγο πριν εμφανιστεί αυτή η περιοχή. Η ύπαρξη ή μη της περιοχής IV_{β} μπορεί να αποτελέσει ένα αξιόπιστο κριτήριο για την ποιότητα των παραγομένων υμενίων.
- στον Πίνακα Π6-7 σχετικά με την κύρια περιοχή πυρήνωσης και ανάπτυξης (Περιοχή ΙΙ), όπου ακολούθως συγκεντρώνονται τα συμπεράσματα για όλα τα πολυμερή και ειδικότερα για αυτά που παρασκευάστηκαν στα προτεινόμενα δυναμικά. Σημαντική για την ποιότητα των υμενίων είναι η ανάπτυξη σε δύο διαστάσεις (2D), η οποία οδηγεί στο σχηματισμό περισσότερο συμπαγών υμενίων, σε αντίθεση με αυτή των τριών διαστάσεων (3D) που οδηγεί σε μη συμπαγή υμένια κοκκώδους μορφής. Η ανάλυση της Περιοχής ΙΙ μπορεί να αποτελέσει ένα αξιόπιστο κριτήριο για την ποιότητα των παραγομένων υμενίων.
- στο Σχήμα Σ6-17 παρουσιάζονται οι καμπύλες i-t αντιπροσωπευτικά για ομοπολυμερή και συμπολυμερή, με στόχο από την μορφή της συνολικής καμπύλης, «αποτύπωμα», να εξαχθούν χρήσιμα συμπεράσματα για τα πολυμερή. Η σύγκριση του «αποτυπώματος» της καμπύλης i-t του εκάστοτε συμπολυμερούς με τα «αποτυπώματα» των αντίστοιχων ομοπολυμερών, προσφέρει δεδομένα σχετικά με την ομοιότητα του συμπολυμερούς προς το ένα ή το άλλο ομοπολυμερές και έμμεσα υποδηλώνει μεγαλύτερη ενσωμάτωση στα μακρομόριά του της αντίστοιχης δομικής μονάδας του ομοπολυμερούς.

Το πάχος των παραγομένων υμενίων είναι ανάλογο του φορτίου οξείδωσης κατά τη διάρκεια του ηλεκτροπολυμερισμού. Στις περιπτώσεις των ποτενσιοστατικών ηλεκτροπολυμερισμών υπολογίστηκε το συνολικό φορτίο, για εκάστοτε σταθερό δυναμικό και στη συνέχεια το πάχος των υμενίων.

Πολυφαινυλένια

Από τα φάσματα FTIR διαπιστώθηκε ότι όλα τα υμένια πολυφαινυλενίου περιέχουν πάρα- και μέτα-συνδέσεις, αφού εμφανίζουν τις αντίστοιχες χαρακτηριστικές κορυφές των πάρα- (στα 806 cm^{-1}) και των μέτα- συνδέσεων (στα 765 και στα 695 cm^{-1}) μεταξύ των βενζολικών δακτυλίων.

Από τα φάσματα UV-Vis διαλυμάτων των υμενίων σε N-μεθυλοπυρρολιδόνη, διαπιστώθηκε ότι για χρόνο ηλεκτροπολυμερισμού πάνω από 25 min, σαφώς σχηματίζεται πολυμερές, όπου αυτός ο χρόνος μπορεί θεωρηθεί ως ο ελάχιστος απαιτούμενος για παραγωγή πολυμερούς στο εφαρμοζόμενο δυναμικό 1.80 V vs SCE.

Από τις φωτογραφίες SEM φάνηκε ότι τα υμένια έχουν μορφολογία συσσωματωμάτων χωρίς πόρους, ενώ από τα αποτελέσματα EDAX υπολογίστηκε η αναλογία δομικών μονάδων πολυμερούς ανά αντίθετο ιόν, ίση με 4.5 έως 5.6 δομικές μονάδες προερχόμενες από βενζόλιο ανά 1 μόριο BF_4^-.

Τα υμένια πολυφαινυλενίου έχουν τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας με συνεχές ρεύμα της τάξεως από 9.5 $x10^{-3}$ έως 2.4 $x10^{-2}$ S/cm. Τα ενεργειακά επίπεδα E_{HOMO} και E_{LUMO}, καθώς και το ηλεκτροχημικό ενεργειακό χάσμα, E_g, των υμενίων προσδιορίστηκαν μέσω κυκλικής βολταμμετρίας από τα δυναμικά ενάρξεως του p- και του n-ντοπαρίσματος. Οι τιμές του E_g κυμαίνονται από 1.53 έως 1.62 eV.

Πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια)

Από τα φάσματα FTIR διαπιστώνεται η παρουσία οξυγόνου στα πολυμερή. Από τις φωτογραφίες SEM διαπιστώθηκε πως αυξανόμενου του χρόνου πολυμερισμού, αυξάνονται τα συσσωματώματα υλικού. Επίσης, τα υμένια που παράχθηκαν σε δυναμικό1.57 V έχουν πιο καθαρή εικόνα, γεγονός που οδηγεί στο συμπέρασμα πως θα έχουν μεγαλύτερη αγωγιμότητα. Συγκρίνοντας την αναλογία F/S, του φθορίου (F) ως προς το θείο (S), των υμενίων του ποτενσιοστατικού ηλεκτροπολυμερισμού διαπιστώνεται ότι αυτή η αναλογία λαμβάνει μεγαλύτερη τιμή για το υμένιο που έχει παρασκευαστεί στο δυναμικό των 1.55 V, πράγμα που σημαίνει ότι αυτό είναι περισσότερο ντοπαρισμένο, σε σχέση με το υμένιο του υψηλότερου δυναμικού.

Τα υμένια πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) έχουν τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας με συνεχές ρεύμα της τάξεως από 9.5 $x10^{-3}$ έως 5.0 ($3MPTh_{1.55/30}$) S/cm. Τα E_{HOMO} και E_{LUMO}, καθώς και το E_g των υμενίων προσδιορίστηκαν μέσω κυκλικής βολταμμετρίας από τα δυναμικά ενάρξεως του p- και του n-ντοπαρίσματος. Οι τιμές του E_g κυμαίνονται από 1.20 έως 1.25 eV.

Η υψηλή αγωγιμότητα του υμενίου $3MPTh_{1.55/30}$, , οφείλεται στο ότι έχει μικρότερη τάξη ατελειών C=O και η αναλογία των δομικών μονάδων του ανά αντίθετο ιόν είναι η μικρότερη (δηλαδή έχει ντοπαριστεί περισσότερο από τα υπόλοιπα).

Συμπολυμερή από σύστημα μονομερών διφαινυλίου και 3-μεθυλ-θειοφαινίου

Από τα φάσματα απορρόφησης του FTIR, δεν μπορεί να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα για την ενσωμάτωση ή όχι και των δύο δομικών μονάδων, δηλαδή να διαπιστωθεί η δημιουργία συμπολυμερούς και όχι ομοπολυμερών. Αυτό συμβαίνει γιατί και τα δύο ομοπολυμερή εμφανίζουν τις χαρακτηριστικές κορυφές τους στην ίδια περιοχή κυματαριθμού και συνεπώς υπάρχει αλληλοεπικάλυψη. Υπάρχει μια διαφοροποίηση του πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου), λόγω του θείου που εμφανίζει την επιπλέον κορυφή στα 616 cm^{-1}, αλλά αυτή είναι σε πολύ χαμηλούς κυματαριθμούς και δεν μπορεί να αξιοποιηθεί ιδιαίτερα. Παρόλο που από τα φάσματα FTIR δεν είναι δυνατόν να επιβεβαιωθεί η δημιουργία συμπολυμερούς, μπορεί όμως αυτό να επιβεβαιωθεί με βάση άλλα χαρακτηριστικά τους. Έτσι, από την δοκιμασία (τεστ) διαλυτότητας των

πολυμερών σε κατάλληλους διαλύτες, διαπιστώθηκε ότι ομοπολυμερή PP είναι πλήρως διαλυτά στην N-μεθυλοπυρρολιδόνη και εντελώς αδιάλυτα στους άλλους διαλύτες, τα ομοπολυμερή 3MPTh είναι πλήρως διαλυτά στο χλωροφόρμιο και εντελώς αδιάλυτα στους άλλους διαλύτες. Από την άλλη πλευρά τα συμπολυμερή είναι πλήρως διαλυτά στο διμεθυλοφορμαμίδιο και εντελώς αδιάλυτα στους άλλους διαλύτες. Αυτή η διαφορετική συμπεριφορά στη διαλυτότητα των συμπολυμερών, υποδεικνύει την διαφορετική δομή από αυτήν των ομοπολυμερών.

Συμπεράνουμε την ενσωμάτωση στα συμπολυμερή δομικών μονάδων και από τα δύο αντίστοιχα μονομερή, όπου αυτό ενισχύεται και από τα αποτελέσματα SEM-EDAX. Πέραν αυτών, από τα φάσματα FTIR διαπιστώθηκε για τα συμπολυμερή υμένια, όπως και για τα ομοπολυμερή, ότι έχουν υποστεί κάποιο βαθμό προσβολής από το οξυγόνο.

Από τις φωτογραφίες SEM διαπιστώθηκε ότι τα συμπολυμερή υμένια είναι γενικά πορώδη με στρογγυλούς πόρους, ενώ η μορφολογία τους, σε μεγάλους χρόνους πολυμερισμού ομοιάζει περισσότερο με αυτήν του πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου), αν και τα συμπολυμερή δεν είναι τόσο πορώδη. Από τα αποτελέσματα EDAX υπολογίστηκε η αναλογία δομικών μονάδων που συμμετέχουν στα συμπολυμερή και η οποία κυμαίνεται από 0.5 έως 1.5 δομική μονάδα 3-μευθυλ-θειοφαινίου ανά 1 δομική μονάδα διφαινυλίου.

Τα συμπολυμερή υμένια έχουν τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας με συνεχές ρεύμα της τάξεως από 8.7 $x10^{-3}$ έως 9.5 $x10^{-1}$ S/cm. Τα E_{HOMO} και E_{LUMO}, καθώς και το E_g των υμενίων προσδιορίστηκαν μέσω κυκλικής βολταμμετρίας από τα δυναμικά ενάρξεως του p- και του n-ντοπαρίσματος. Οι τιμές του E_g κυμαίνονται από 1.20 έως 1.70 eV.

11.3. Πολυμερή μορφής υμενίων παραγομένων από ηλεκτροπολυμερισμό μέσω κυκλικής βολταμμετρίας

Χαρακτηριστικά κυκλικής βολταμμετρίας

Προκειμένου για τον ηλεκτροπολυμερισμό με κυκλική βολταμμετρία, παρασκευάστηκαν ομοπολυμερή με 80 σαρώσεις του δυναμικού (vs SCE) με ταχύτητα σάρωσης 100 mV/s στην περιοχή από 0 έως +2 V ($1^η$ περιοχή σάρωσης) και από +1 V έως +2 V ($2^η$ περιοχή σάρωσης) και συμπολυμερή υμένια με 5 ή 80 σαρώσεις στις ίδιες περιοχές . Προκειμένου για την επιλογή της κατάλληλης περιοχής σάρωσης και του κατάλληλου αριθμού σαρώσεων για το εκάστοτε πολυμερές διατυπώθηκαν τα παρακάτω τρία κριτήρια :

1. η τιμή του λόγου του φορτίου οξείδωσης προς το φορτίο αναγωγής, Q_{ox}/Q_{red} πρέπει να είναι μεγάλη και συγκεκριμένα μεγαλύτερη ή ίση του 10.
2. σταθερότητα (μη μεταβολή) του χρώματος του υμενίου κατά τη διάρκεια της σάρωσης.
3. καλή ποιότητα του υμενίου (π.χ. καλή πρόσφυση του υμενίου πάνω στο ηλεκτρόδιο εργασίας) που διαπιστώνεται μακροσκοπικά μετά το τέλος του ηλεκτροπολυμερισμού.

Πολυφαινυλένια

Από τα φάσματα FTIR διαπιστώθηκε, ότι όλα τα υμένια πολυφαινυλενίου περιέχουν πάρα- και μέτα-συνδέσεις, αφού εμφανίζουν τις αντίστοιχες χαρακτηριστικές κορυφές των πάρα- (στα 806 cm^{-1}) και των μέτα- συνδέσεων (στα 765 και στα 695 cm^{-1}) μεταξύ των βενζολικών δακτυλίων. Όπως αναφέρθηκε και για τα υμένια του ποτενσιοστατικού ηλεκτροπολυμερισμού, τα υμένια που παρασκευάστηκαν μέσω κυκλικής βολταμμετρίας έχουν υποστεί σε κάποιο βαθμό προσβολή από το οξυγόνο.

Από τα φάσματα UV-Vis διαλυμάτων των υμενίων σε N-μεθυλοπυρρολιδόνη διαπιστώθηκε, ότι αυξανομένου του αριθμού των σαρώσεων ή του εύρους της περιοχής σαρώσεως αυξάνεται ο σχηματισμός πολυμερούς.

Από τις φωτογραφίες SEM φάνηκε ότι τα υμένια έχουν μορφολογία συσσωματωμάτων χωρίς πόρους, ενώ από τα αποτελέσματα EDAX υπολογίστηκε η αναλογία δομικών μονάδων πολυμερούς ανά αντίθετο ιόν, ίση με 4.6 έως 4.9 δομικές μονάδες προερχόμενες από βενζόλιο ανά 1 μόριο BF_4^-.

Τα υμένια πολυφαινυλενίου έχουν τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας με συνεχές ρεύμα της τάξεως από 1.3 $x10^{-2}$ έως 6.9 $x10^{-2}$ S/cm. Τα ενεργειακά επίπεδα E_{HOMO} και E_{LUMO}, καθώς και το ηλεκτροχημικό ενεργειακό χάσμα, E_g, των υμενίων προσδιορίστηκαν μέσω κυκλικής βολταμμετρίας από τα δυναμικά ενάρξεως του p- και του n-ντοπαρίσματος. Οι τιμές του E_g κυμαίνονται από 1.48 έως 1.55 eV.

<u>Πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια)</u>

Από τα φάσματα FTIR διαπιστώθηκε ότι τα πολυ(3-μεθυλ-θειοφαίνια) έχουν υποστεί μερική προσβολή από το οξυγόνο.

Από τις φωτογραφίες SEM διαπιστώθηκε ότι η μορφολογία των υμενίων που παράγονται με κυκλική βολταμμετρία στην στενή περιοχή σάρωσης διαφέρει από τα αντίστοιχα προηγούμενα της ευρείας περιοχής, όπου στην πρώτη περίπτωση το υμένιο έχει σπογγώδη μορφολογία, η οποία φαίνεται πιο συμπαγής από αυτή της ευρείας περιοχής. Επίσης, υπολογίστηκε η αναλογία δομικών μονάδων πολυμερούς ανά αντίθετο ιόν, ίση με 2.0 έως 2.1 δομικές μονάδες 3-μεθυλ-θειοφαινίου ανά 1 μόριο BF_4^-.

Τα υμένια πολυ(3-μεθυλ-θειοφαινίου) έχουν τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας με συνεχές ρεύμα της τάξεως από 8 $x10^{-3}$ έως 3 $x10^{-1}$ S/cm. Τα ενεργειακά επίπεδα E_{HOMO} και E_{LUMO}, καθώς και το ηλεκτροχημικό ενεργειακό χάσμα, E_g, των υμενίων προσδιορίστηκαν μέσω κυκλικής βολταμμετρίας από τα δυναμικά ενάρξεως του p- και του n-ντοπαρίσματος. Οι τιμές του E_g κυμαίνονται από 1.30 έως 1.50 eV.

<u>Συμπολυμερή από σύστημα μονομερών διφαινυλίου και 3-μεθυλ-θειοφαινίου</u>

Τα φάσματα FTIR είναι παρόμοια με αυτά των αντίστοιχων συμπολυμερών που παρασκευάστηκαν με ποτενσιοστατικό ηλεκτροπολυμερισμό και κατά συνέπεια εξάγονται αντίστοιχα συμπεράσματα.

Από τις φωτογραφίες SEM διαπιστώθηκε ότι τα συμπολυμερή υμένια εμφανίζουν κοκκώδη, σπογγώδη ή ινώδη μορφολογία, ανάλογα με τον αριθμό των σαρώσεων και την περιοχή σάρωσης. Ο αριθμός των δομικών μονάδων του διφαινυλενίου αυξάνεται με αύξηση του αριθμού σαρώσεων. Επίσης, από τα αποτελέσματα EDAX υπολογίστηκε η αναλογία δομικών μονάδων που συμμετέχουν σε αυτά, η οποία κυμαίνεται από 1.6 έως 2.3 δομικές μονάδες 3-μεθυλ-θειοφαινίου ανά 1 δομική μονάδα διφαινυλίου.

Τα συμπολυμερή υμένια έχουν τιμές ηλεκτρικής αγωγιμότητας με συνεχές ρεύμα της τάξεως από 2.5 $x10^{-3}$ έως 4.2 $x10^{-2}$ S/cm. Αυτό που έχει υψηλότερη αγωγιμότητα είναι το υμένιο που παρασκευάστηκε με 5 σαρώσεις του δυναμικού στην περιοχή σάρωσης (vs SCE) από +1 έως +2 V, το οποίο έχει αγωγιμότητα 4.2 $x10^{-2}$ S/cm. Τα E_{HOMO} και E_{LUMO}, καθώς και το E_g των υμενίων προσδιορίστηκαν μέσω κυκλικής βολταμμετρίας από τα δυναμικά ενάρξεως του p- και του n-ντοπαρίσματος. Οι τιμές του E_g κυμαίνονται από 1.20 έως 1.70 eV.

Η υψηλή αγωγιμότητα του υμενίου $(PP\text{-}3MPTh)_{1,2,1,5c}$ οφείλεται στο ότι αυτό δεν έχει υποστεί αναγωγή και έχει περισσότερο συμπαγή δομή.

11.4. Επιλογή ηλεκτρικά αγώγιμων πολυμερών

Τα πολυμερή που παρασκευάστηκαν σε αυτή την εργασία στην ντοπαρισμένη τους μορφή, καλύπτουν μια μεγάλη περιοχή αγωγιμότητας, ξεκινώντας από τα 10^{-3} και φτάνοντας στα 10^{1} S/cm. Επίσης, τα ίδια υλικά εμφανίζουν διαφορετικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες, που αποτελούν στοιχεία προδιαγραφών καθενός από αυτά για πιθανές εφαρμογές.

Δεδομένου ότι ο στόχος της εργασίας αφορά τα ηλεκτρικά αγώγιμα πολυμερή, το απαραίτητο κριτήριο επιλογής που πρέπει να τεθεί είναι η ηλεκτρική αγωγιμότητα των παραγομένων υλικών. Στην βιβλιογραφία αναφέρεται ότι υλικά με αγωγιμότητες της τάξης:

(α) 10^{-7} έως 10^{-6} S/cm, μπορούν να εφαρμοστούν για κατασκευές ηλεκτροστατικής εκφόρτισης (electrostatic discharge applications) **[2]**,

(β) 10^{-5} S/cm, μπορούν να εφαρμοστούν για οθόνες αφής (touch screen displays) **[2]**,

(γ) 10^{-4} S/cm, μπορούν να εφαρμοστούν για ασπίδες ηλεκτρομαγνητικών παρεμβολών (electromagnetic interference shielding) **[2]**.

(δ) πάνω από 10^{-3} S/cm, μπορούν να εφαρμοστούν σε μπαταρίες, αισθητήρες, φωτοδιόδους, υπερπυκνωτές κλπ **[3,4]**.

Με βάση την τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, σ, παρατηρούμε πως τα παραγόμενα πολυμερή φαίνονται κατάλληλα για τις εφαρμογές της τάξης (δ) και άρα μπορούν να χρησιμοποιηθούν και σε φωτοβολταϊκά στοιχεία, όπως επιχειρήσαμε.

Κατασκευάσθηκαν οργανικά φωτοβολταϊκά κελία με εργαστηριακής συνθέσεως πολυμερή ως στρώμα μεταφοράς οπών (HTL) και ως ημιαγωγό p-τύπου. Τα πολυμερή που χρησιμοποιήθηκαν ήταν στην πλειοψηφία τους συμπολυμερή, ενώ χρησιμοποιήθηκε και ομοπολυμερές πολυφαινυλένιο. Τα συμπολυμερή, ακόμη και αυτά με πολύ μικρό πάχος (αυτά που έχουν παρασκευασθεί σε σταθερό δυναμικό για μικρό χρόνο ή αυτά που έχουν παρασκευασθεί με κυκλική βολταμμετρία για 5 σαρώσεις), συνδυάζουν την υψηλή αγωγιμότητα, το μικρό ενεργειακό διάκενο, την διαλυτότητα, την απορρόφηση στο υπεριώδες και επομένως αποτελούν υποψήφια υλικά για πολλές ηλεκτροοπτικές εφαρμογές (π.χ. ως στρώμα μεταφοράς οπών, ως p-ημιαγωγός σε οργανικά φωτοβολταϊκά κελία).

Τα παραπάνω χαρακτηριστικά είναι αυτά που οδήγησαν στην χρησιμοποίηση αυτών των συμπολυμερών σε οργανικά φωτοβολταϊκά κελία, όπου τα προκαταρτικά αποτελέσματα από αυτά τα κελία είναι ενθαρρυντικά. Προτεινόμενες βελτιώσεις θα αποτελούσαν η σύνθεση των πολυμερών σε αδρανή ατμόσφαιρα, καθώς τα υλικά αυτά επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από το περιβάλλον, καθώς και μια βαθύτερη μελέτη ως προς την συνάφεια των επιμέρους στρωμάτων μεταξύ τους.

11.5. Βιβλιογραφία Κεφαλαίου 11

1. G. G. Wallace, G. M. Spinks, L. A. P. Kane-Maguire, P. R. Teasdale, **“Conductive electroactive polymers, Intelligent materials systems**”, Taylor & Francis, Boca Raton, 2003, pp.9-15
2, E. Lahiff, R. Leahy, J. N. Coleman, W. J. Blau, **Physical properties of novel free-standing polymer-nanotube thin films,** Carbon 44 (2006), 1525-1529
3. W. H. Smyrl, M. Lien, *Electrical and electrochemical properties of electronically conducting polymers*, in **“Applications of Electroactive Polymers”**, ed. E. B. Scrosati, Chapman and Hall, London, 1993, pp.31,32.

4. N. Furukawa, K. Nishio, *Lithium batteries with polymer electrodes"*, in **"Applications of Electroactive Polymers"**, ed. E. B. Scrosati, Chapman and Hall, London, 1993, pp.155,156.
5. B. Wunderlich, '**Thermal Analysis of Polymeric Materials",** Springer-Verlag, Berlin, 2005, pp. 512-516.
6. N. Grassie, G. Scott, **"Polymer Degradation and Stabilization"**, Cambridge University Press, Cambridge, 1988, p.18.
7. J. Simitzis, D. Triantou, S. Soulis, **Synthesis and characterization of electrically conducting copolymers based on benzene and biphenyl**, J. Appl. Polym. Sci., (2008), in press.
8. A. Kawaguchi, J. Petermann, **Paracrystalline nature of poly(p-phenylene)**, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 133 (1986), 189-206.
9. C. Ambrosch-Draxl, J. A. Majewski, P. Vogl, G. Leising, **First-principles studied of the structural and optical properties of crystalline poly(para-phenylene)**, Phys. Review B, 51 (1995), 9668-9676.
10. N. Kobayashi, S. Sasaki, M. Abe, S. Watanabe, H. Fukumoto, T. Yamamoto, **Chain distortion of m-linked aromatic polymers: poly(m-phenylene) and poly(m-pyridine)**, Macromolecules, 37 (2004), 7986-7991.
11. P.E. Liley, G. H. Thomson, D. G. Friend, T. E. Daubert, E. Buck, *Physical and chemical data*, in "**Perry's Chemical Engineers' Handbook"** (7th Edition), ed. R. H. Perry, D. W. Green, McGraw-Hill, New York, 1997, pp. 2-14.
12. G. Hooley, M. W.Bartlett, B. V. Liengme, J. R. Sams, **A Mossbauer study of graphite iron chloride compounds**, Carbon, 6 (1968), 681-685.
13. Furdin, D. Begin, J. F. Mareche, D. Petitjean, E. Alain, M. Lelaurain, **Some aspects of carbonization of mixtures containing coal tar pitch and graphite $FeCl_3$ compounds**, Carbon, 32 (1994), 599-604.
14. J. Jang, J. Kim, J. Y. Bae, **Effects of Lewis acid-type transition metal chloride additives on the thermal degradation of ABS**, Polym. Degrad. Stab., 88 (2005), 324-332.
15. D. Begin, E. Alain, G. Furdin, J. F. Mareche, **Pyrolysis of coal tar pitch and its mixtures with a graphite – $FeCl_3$ intercalated compound, Influence of heating rate and GIC concentration**, Fuel, 74 (1995), 139-146.
16. H. G. Elias, **Makromoleküle. Struktur- Eigenschaften- Synthesen, Stoffe- Technologi*e*,** Hüthig & Wepf Verlag, Basel,1981, p. 6.
17. X. Ma, G. Li, H. Xu, M. Wang, H. Chen, **Preparation of polythiophene composite film by in situ polymerization at room temperature and its gas response studies**, Thin Sold Films, 515 (2006), 2700-2704.
18. Y. Furukawa, M. Akimoto, I. Harada, **Vibrational key band and electrical conductivity of polythiophene**, Synth. Met., 18 (1987), 151-156.
19. M. K. Song, Y. T. Kim, B. S. Kim, J. Kim, K. Char, H. W. Rhee, **Synthesis and characterization of soluble polypyrrole doped with alkylbenzenesulfonic acids**, Synth. Met., 141 (2004), 315-319.