

مجتمع علوم  
دانشکده فیزیک  
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد  
فیزیک اتمی و مولکولی

## مطالعه خواص الکتروشیمی مکانیکی ماهیچه مصنوعی تهییه شده از پلی پیرون

استاد راهنما:  
دکتر محمود برهانی زرندی  
دکتر غضنفر میرجلیلی

استاد مشاور:  
دکتر محمد رضا ناطقی

پژوهش و نگارش:  
آسیه فتحی

۱۳۸۸ شهریور ماه

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## فهرست مطالب

### چکیده

#### فصل اول: مقدمه ..... ۱

۱-۱ تاریخچه پلیمرهای رسانا ..... ۳

۲-۱ کاربرد پلیمرهای رسانا ..... ۴

۲-۲-۱ پلیمرهای فتوولتایی ..... ۴

۲-۲-۲ باطریهای پرشدنی ..... ۵

۳-۲-۱ مواد الکتروکروم (رنگزای الکترونی) ..... ۶

۴-۲-۱ ذخیره‌سازی اطلاعات ..... ۷

#### فصل دوم: پلیمرها ..... ۹

۱-۲ رسانایی در پلیمرهای مزدوج ..... ۱۰

۱-۱-۱ مفهوم رسانایی ..... ۱۲

۱-۱-۲ عوامل مؤثر بر روی رسانایی پلیمرها ..... ۱۴

۱-۲ سولیتون ..... ۱۵

۱-۲-۱ سولیتون خنثی ..... ۱۵

۱-۲-۲ سولیتون باردار مثبت ..... ۱۵

۱-۲-۳ سولیتون باردار منفی ..... ۱۶

۳-۲ پلارون و بی‌پلارون ..... ۱۷

۴-۲ خواص مکانیکی پلیمرها ..... ۱۹

۵-۲ کامپوزیت پلیمرهای رسانا- پلیمرهای عایق ..... ۲۰

#### فصل سوم: ماهیچه‌های مصنوعی ..... ۲۲

۱-۳ انواع ماهیچه‌های مصنوعی پلیمری ..... ۲۳

۱-۱-۱ پلیمرهای الکتروواکتیو (EAPs) الکتریکی ..... ۲۴

۱-۱-۱-۳ الاستومرها دی الکتریک ..... ۲۵

۲۶	۲-۱-۱-۳ پلیمرهای فروالکتریک
۲۷	۳-۱-۱-۳ الاستومرهاي پیوندی
۲۸	۴-۱-۱-۳ الاستومرهاي کريستال مایع
۲۹	۲-۱-۳ پلیمرهای الکترواکتیو (EAPs) یونی
۳۰	۱-۲-۱-۳ کربونانوتیوب‌ها (CNTs)
۳۲	۲-۲-۱-۳ پلیمرهای رسانا (CP)
۳۲	۳-۲-۱-۳ کامپوزیت‌های پلیمر یونی-فلز (IPMCs)
۳۴	۴-۲-۱-۳ ژلهای پلیمری
۳۴	۲-۳ ماهیچه طبیعی
۳۶	۳-۳ ماهیچه‌های مصنوعی تهیه شده از پلیمرهای رسانا
۳۶	۱-۳-۳ دستگاه‌های الکتروشیمی مکانیکی
۳۷	۲-۳-۳ مقایسه ماهیچه طبیعی و مصنوعی
۳۸	۳-۳-۳ ویژگی‌های الکتروشیمیایی ماهیچه‌های مصنوعی ساخته شده از پلیمرهای رسانا
۳۸	۱-۳-۳-۳ ویژگی‌های الکتروشیمی مکانیکی (تغییر حجم)
۳۹	۲-۳-۳-۳ ویژگی‌های الکتروکروم (رنگزای الکترونی)
۳۹	۳-۳-۳-۳ انباشت‌ن باز
۳۹	۴-۳-۳-۳ تخلخل (پرمنفذی)
۴۰	۴-۳-۳ ویژگی‌های الکتروشیمیایی الهام گرفته از ارگانهای بیولوژیکی
۴۱	۴-۳ موتورهای مولکولی الکتروشیمیایی
۴۲	<b>فصل چهارم: پیشینه تحقیقات</b>
۵۰	<b>فصل پنجم: وسایل و روش انجام آزمایش</b>
۵۱	۱-۵ دستگاه‌ها
۵۱	۱-۱-۵ دستگاه آنالیز الکتروشیمیایی
۵۲	۲-۱-۵ دستگاه میکروسکپ نوری
۵۲	۳-۱-۵ دستگاه میکروسکوپ الکترون پویشی
۵۲	۴-۱-۵ دستگاه همزن مغناطیسی
۵۲	۵-۱-۵ دستگاه ترازوی تجزیه‌ای
۵۳	۶-۱-۵ دستگاه اهم‌متر

۵۳	۷-۱ سل الکتروشیمیایی	۵
۵۴	۸-۱ منبع ولتاژ DC	۵
۵۴	۲-۵ مواد	۵
۵۵	۳-۵ روش تهیه محلول‌ها	۵
۵۵	۱-۳-۵ تهیه محلول آبی / مولار مونومر پیروول در محلول آبی	۵
۵۵	۲-۳-۵ تهیه محلول‌های آبی آبی / مولار پیروول حاوی درصدهای متفاوت از پلی‌اتلن گلیکول	۵
۵۵	۳-۳-۵ تهیه محلول‌های آبی با غلظت‌های متفاوت از سدیم پرکلرات	۵
۵۶	۴-۵ روش تهیه لایه‌های دوگانه پلی‌پیروول/پلیمر نارسانا	۵
۵۸	۵-۵ روش انجام آزمایش	۵
۵۹	<b>فصل ششم: نتایج و بحث</b>	
۶۰	۱-۶ تبدیل حرکت مولکولی به حرکت ماکروسکوپی زاویه‌ای	۶
۶۲	۲-۶ تأثیر پتانسیل الکتریکی بر روی حرکات ماکروسکوپی زاویه‌ای	۶
۶۵	۳-۶ تأثیر غلظت الکترولیت بر روی حرکات ماکروسکوپی زاویه‌ای	۶
۶۷	۴-۶ بررسی نمودار بار الکتریکی مصرفی بر حسب پتانسیل الکتریکی	۶
۶۹	۵-۶ بررسی نمودار چگالی جریان بر حسب زمان	۶
۶۹	۱-۵-۶ مدل تئوری	۶
۷۳	۶-۶ بررسی اثر افزایش PEG	۶
۷۴	۱-۶-۶ بررسی نمودارهای پتانسیل-زمان	۶
۷۷	۲-۶-۶ بررسی نمودارهای پتانسیل-بار	۶
۷۸	۳-۶-۶ بررسی نمودارهای غلظت-زمان	۶
۸۰	۴-۶-۶ بررسی نمودارهای چگالی جریان-زمان	۶
۸۴	۷-۶-۶ بررسی اثر ضخامت	۶
۸۴	۱-۷-۶ بررسی نمودار پتانسیل-زمان	۶
۸۵	۲-۷-۶ بررسی نمودارهای چگالی جریان - زمان	۶
۸۸	۸-۶-۶ بررسی اثر دما	۶

۸۹	۹-۶ اندازه‌گیری ضخامت لایه‌های پلیمری
۹۲	۱۰-۶ شکل شناسی لایه‌های پلیمری
۹۵	۱۱-۶ نتیجه‌گیری

## چکیده انگلیسی

## مراجع

## چکیده

در این پژوهش پیروول به روش الکتروشیمیایی در حضور آنیون  $\text{ClO}_4^-$  و در دمای  $5^\circ\text{C}$ -بر روی الکترود استیل به پلیمر تبدیل شده و با استفاده از یک لایه چسب (پلیمر نارسانا) از سطح الکترود جدا می‌شود. به این ترتیب یک لایه دوگانه پلی پیروول/پلیمر نارسانا بdst می‌آید. مشاهده شد که حرکت مولکولی ایجاد شده در لایه‌های رسانا در طول فرآیند اکسایش و کاهش الکتروشیمیایی ناشی از ورود و خروج یونهای جبران کننده بار الکتریکی القایی در زنجیره پلیمری (متورم شدن و جمع شدن) به یک حرکت زاویه‌ای ماکروسکوپی تبدیل می‌شود. بررسی نمودارهای پتانسیل-زمان نشان داد که با افزایش پتانسیل‌های آندی یا کاتدی، سرعت حرکت زاویه‌ای ماکروسکوپی افزایش می‌یابد. همچنین مشاهده شد که با افزایش پتانسیل بیشتر از  $600 \text{ mV}$  بار الکتریکی افزایش می‌یابد. با بررسی نمودارهای غلظت-زمان مشخص شد که بیشترین سرعت زاویه‌ای در غلظت ۱ مولار  $\text{NaClO}_4$  حاصل می‌شود. نتایج به دست آمده نشان داد که فرآیند اکسایش بیشتر از فرآیند کاهش تحت تأثیر افزایش غلظت قرار می‌گیرد. با بررسی نمودارهای چگالی جریان-زمان مشاهده شد که نتایج به دست آمده با درصد خطای کم با مدل نظری ارائه شده توسط اُترو مطابقت می‌کند.

با تشکیل لایه دوگانه پلی پیروول/پلیمر نارسانا در حضور پلی اتلین گلیکول (PEG) اثر افزایش PEG مورد بررسی قرار گرفت. نتایج به دست آمده نشان داد که با افزایش PEG تا  $7\%$  سرعت حرکت زاویه‌ای ماکروسکوپی افزایش می‌یابد، اما افزایش بیشتر میزان PEG موجب کند شدن حرکت زاویه‌ای خواهد شد. همچنین لایه‌های مختلف با درصد یکسان  $7\%$  در زمان‌های متفاوت تهیه شدند. بررسی‌ها بر روی آنها نشان داد که بیشترین سرعت مربوط به لایه تهیه شده در مدت زمان ۳ ساعت می‌باشد. از دستگاه میکروسکوپ الکترون پویشی جهت شکل شناسی فیلم‌های پلیمری استفاده شد. تصاویر به دست آمده نشان دادند که لایه دوگانه بدون PEG ساختار دانه‌ای شکل دارد، اما با افزایش درصد PEG لایه‌ها به تدریج ساختار دانه‌ای شکل خود را از دست داده و یک ساختار یکنواخت و همگن به دست می‌آورند.

فصل اول

مقدمه

## مقدمه

کشف پلیمرهای رسانا و تنوع کاربردهای آن انگیزه مناسبی است که پژوهشگران در زمینه تهیه این پلیمرها، پیدا کردن کاربردهای جدید، گسترش و بهبود کاربردهای کنونی، قدمهای مؤثر و لازمی بردارند. امروزه می‌توان ماده‌ای در اختیار داشت که هم ویژگی‌های عمومی پلیمرها را داشته باشد، و هم جریان الکتریسیته را از خود عبور دهد. علاوه بر آن در مواردی به عنوان رسانا و یا نیمه رسانا و در مواردی دیگر، به عنوان عایق رفتار کند. چنین پلیمرهای سبکی می‌توانند جایگزین فلزات در سیستم‌های ارتباطی و توسعه ابزارهای الکترونیکی مانند دیودها، کلیدها و... شوند.

تنوع ویژگی‌ها و همچنین قابلیت‌های منحصر به فرد پلیمرها نظیر دوام، پایداری شیمیایی و سبکی، مهم‌ترین دلیل اهمیت یافتن آنها در نیمه دوم قرن بیستم است. یکی از ویژگی‌های اساسی مواد پلیمری، نارسانایی الکتریکی است. از اینرو، معمولی‌ترین نقش آن‌ها در توسعه سیستم‌های ارتباطی جدید، ایجاد حفاظ الکتریکی برای کابل‌های انتقال اطلاعات می‌باشد. اما این نارسانایی همیشه به عنوان یک مزیت به شمار نمی‌رود؛ به همین دلیل تلاش‌های زیادی برای رساناسازی پلیمرها انجام گرفته است. یکی از روش‌های رسانا ساختن پلیمرها امتزاج آنها با مواد رسانای الکتریسیته است، که این روش دارای معاویتی از جمله تغییر خواص فیزیکی و مکانیکی پلیمر اولیه می‌باشد. روش دیگر استفاده از پلیمرهای مزدوج است. هرگاه از یک زنجیره پلیمری شامل سیستم  $\pi$  مزدوج که لایه‌های والانس آن تکمیل شده است، یک الکترون برداشته شود (اکسایش) و یا یک الکترون به آن اضافه شود (کاہش)، در آن صورت با ایجاد یک آرایش مناسب شبیه به فلزات می‌توان خاصیت رسانش الکتریکی را در آن ایجاد کرد. از اینرو، پلیمرهایی که به این ترتیب رسانا می‌شوند را فلزات آلی می‌نامند. بعد از بررسی‌های زیاد بر روی خواص فیزیکی و شیمیایی این‌گونه

پلیمرها مشخص شد که عمل دوپه کردن<sup>۱</sup>، باعث ایجاد سولیتون<sup>۲</sup>، پلارون<sup>۳</sup> و یا بی‌پلارون<sup>۴</sup> بر روی زنجیرهای پلیمری شده که در پی آن رسانایی الکتریکی آنها افزایش می‌یابد [۱]. در این پایان‌نامه ابتدا در مورد تاریخچه پلیمرهای رسانا و ماهیچه‌های مصنوعی و کاربرد پلیمرهای رسانا مطالبی را بیان کرده، و سپس ماهیچه‌های مصنوعی و ساختار پلیمرها را مورد مطالعه قرار می‌دهیم. در آخر به بررسی ماهیچه‌های مصنوعی تهیه شده از پلیمرهای رسانا و عوامل تأثیرگذار بر خواص الکتریکی و مکانیکی آن می‌پردازیم.

## ۱-۱ تاریخچه پلیمرهای رسانا

در اواخر سال ۱۹۵۰ در آزمایشگاه ناتا برای اولین بار پلی‌استیلن<sup>۵</sup> به طور مستقیم از پلیمر شدن استیلن به دست آمد. اما به علت حساسیت پودر حاصل در مقابل اکسایش و نبود تکنولوژی مناسب جهت استفاده بهینه از آن مورد توجه واقع نشد. پس از آن، در سال ۱۹۷۰ در اثر یک اتفاق ساده، یکی از دانشجویانی که در آزمایشگاه شیراکاوا<sup>۶</sup> در ژاپن مشغول به کار بود و تلاش می‌کرد تا استیلن معمولی که عایق الکتریکی است را بسازد، به جای استفاده از مقدار متداول کاتالیزور به اشتباه هزار برابر بیشتر کاتالیزور به راکتور اضافه کرد. در نتیجه این عمل یک فیلم نازک قهوه‌ای رنگ حاصل شد. سپس شیراکاوا، مک‌دیارمید<sup>۷</sup> و هیگر<sup>۸</sup> پژوهش‌های خود را بر روی فیلم به دست آمده ادامه دادند و دریافتند که با اضافه کردن برم به پلی‌استیلن می‌توان هدایت

<sup>۱</sup> Doping

<sup>۲</sup> Soliton

<sup>۳</sup> Polaron

<sup>۴</sup> Bipolaron

<sup>۵</sup> Polyacetylene

<sup>۶</sup> Shirakawa

<sup>۷</sup> MacDiarmid

<sup>۸</sup> Heeger

الکتریکی آن را تا حدود ۱۰ میلیون برابر افزایش داد. نتیجه این کار مشترک اختصاص جایزه نوبل در سال ۲۰۰۰ به این سه دانشمند آمریکایی و ژاپنی بود [۲].

بعد از کشف اثر دوپه کردن در پلیاستیلن از سال ۱۹۹۷ به بعد توجه مؤسسات تحقیقاتی و مراکز علمی بسیاری به این نوع پلیمرها معطوف گردید و در این زمینه پیشرفت‌های گسترده‌ای صورت گرفت، به گونه‌ای که تعداد زیادی از پلیمرهای حاوی پیوندهای مزدوج کشف گردید.

## ۱-۲ کاربرد پلیمرهای رسانا

دو ویژگی مهم پلیمرهای رسانا یعنی رسانایی و فعالیت الکتریکی<sup>۱</sup> آنها منشاء کاربردهای فراوان برای پلیمرهای رسانا شده است که برخی از کاربردها در ذیل مورد بررسی قرار می‌گیرد.

## ۱-۲-۱ پلیمرهای فتوولتای

اگر یک لایه حساس به نور مانند پلی فنیلن وینیلن<sup>۲</sup> بین دو الکترود قرار بگیرد که یکی از آنها از جنس شیشه پوشیده شده با اکسید ایریدیم قلع و دیگری از جنس آلومینیوم یا کلسیم باشد، به هنگام تابش نور مولکول‌های پلیمر بر انگیخته شده و انتقال الکترون به اوربیتال‌های خالی باعث ایجاد جریان الکتریکی بین دو الکترود می‌شود. فرآیند به کار رفته در تجهیزات فتوولتای می‌تواند در جهت عکس برای تولید نور نیز استفاده شود، یعنی تحت یک میدان الکتریکی، در اثر انتقال الکترون‌ها بین لایه ظرفیت و اوربیتال‌های خالی فوتون یا نور ساطع می‌گردد. تحقیقات در این زمینه سبب ساختن پلیمرهایی شده است که می‌توانند نورهایی به رنگ قرمز، آبی و سبز

<sup>۱</sup>Electroactivity

<sup>۲</sup>Polyphenylenevinylene

تولید نمایند. به چنین دستگاههای تشکیل شده از یک فیلم پلیمری حساس به نور که بین دو الکترود (یکی از الکترودها نیمه شفاف و دیگری بازتابنده است) ساندویچ شده است، دستگاههای آلی گسیل کننده نور (OLEDs)<sup>۱</sup> گفته می‌شود. پلیمر OLEDs برای اولین بار توسط بوروگس<sup>۲</sup> گزارش شد [۳] و بعد از آن توسط چندین گروه دیگر نیز مورد بررسی قرار گرفت [۴].

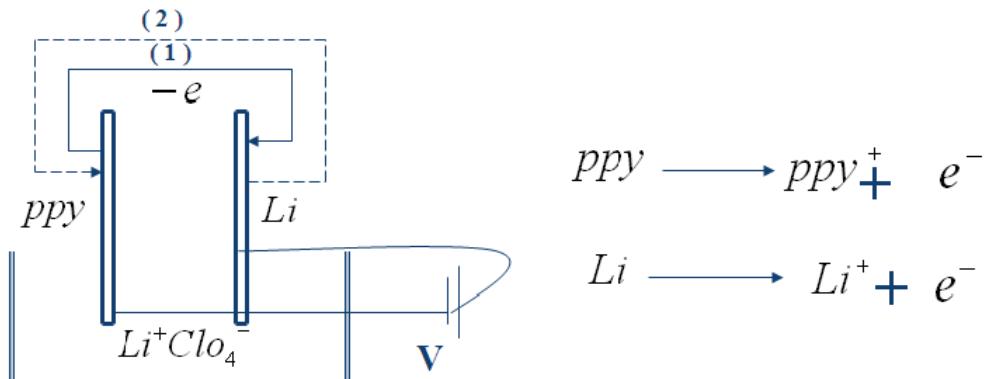
## ۲-۲-۱ باطری‌های پرشدنی

پلیمرهای به کار رفته در ساخت باطری‌های پرشدنی که یکی از الکترودها و یا هر دو از جنس پلیمرهای رسانا هستند، باید رسانایی الکتریکی بالایی را در واکنش‌های اکسایش و کاهش الکتروشیمیایی برگشت‌پذیر ارائه دهند. برای اولین بار مک‌دایارمید و همکارانش از پلیمرهای رسانا به ویژه پلی‌استیلن در ساخت باطری‌های پرشدنی استفاده کردند [۵]. واکنش‌های انجام گرفته در نمونه‌ای از این باطری‌ها با حضور پلی‌پیروول در شکل ۱-۱ نشان داده شده است. پلی‌پیروول در میدان الکتریکی اعمال شده اکسید می‌شود و به ازای هر الکترونی که از پلی‌پیروول گرفته می‌شود یون  $\text{ClO}_4^-$  موجود در الکترولیت به درون پلیمر انتشار می‌یابد و  $\text{Li}^+$  به صورت اتم فلزی خنثی بر روی سطح الکترود می‌نشیند. میزان اکسایش پلیمر حاصل از پتانسیل اعمال شده به وسیله پایداری حلال محدود می‌شود. خالی شدن باطری انجام واکنش‌های معکوس را موجب می‌شود و پلی‌پیروول اکسید شده به پلیمر خنثی کاهش می‌یابد. آنیون  $\text{ClO}_4^-$  به درون الکترولیت برمی‌گردد و با  $\text{Li}^+$  یک مولکول خنثی را به وجود می‌آورد. بهترین باطری‌های ساخته شده از این نوع ولتاژی معادل ۳ ولت تولید می‌کنند و تا ۳۰۰ بار، بدون افت ولتاژ، قابل پر و خالی شدن است. به دلیل

<sup>1</sup>'Organic Light Emitting Devices

<sup>2</sup>Burroughes

پایداری و رسانایی الکتریکی مناسب پلیپیرول نسبت به انواع پلیمرهای دیگر، فعالیت گستردگی برای ساخت باتری‌هایی با الکترود پلیپیرول انجام گرفته است.



شکل ۱-۱: نمونه‌ای از باتری‌های پرشدنی با حضور پلیپیرول [۶].

### ۳-۲-۱ مواد الکتروکروم<sup>۱</sup> (رنگزای الکترونی)

یکی از کاربردهای جالب پلیمرهای رسانا استفاده در ساخت تجهیزات الکتروکروم می‌باشد، مانند پلیتیوفن<sup>۲</sup> که می‌تواند در حالت‌های مختلف رنگ‌های مختلفی داشته باشد. یعنی در حالت اکسید به رنگ قرمز و در حالت احیا به رنگ آبی و یا پلی آنیلین که قابلیت تولید طیف وسیعی از رنگها را دارد. در یکی از پژوهش‌های صورت گرفته بر روی پلیتیوفن، گارنیر<sup>۳</sup> و همکارانش رفتار الکتروکرومی انواع فیلم‌های نازک پلیتیوفن را که در سطح پلاتین تهیه شده‌اند مورد بررسی قرار دادند. رنگ‌های به دست آمده به ساختار پلیمر و آنیون موجود در فیلم و همچنین زمان‌های پاسخ که در محدوده  $10^{-3}$  تا  $10^{-3} \times 10^{-3}$  است، به ضخامت فیلم بستگی دارد و مشخص شد که

<sup>1</sup>Electrocorom

<sup>2</sup>Polythiophene

<sup>3</sup>Garnier

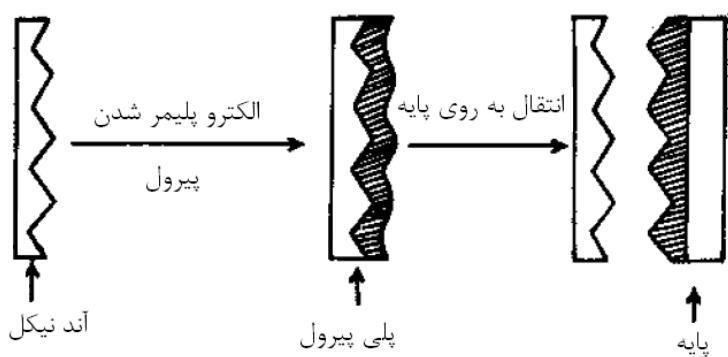
حداقل ضخامت لازم برای تمایز بین رنگ‌ها در سطح الکترود پلاتین  $\mu\text{m}/10$  است [۷]. در مورد فیلمی از پلی‌پیروول به ضخامت  $\mu\text{m}/20$  در حالت خنثی نورهایی با طول موج‌های مربوط به ناحیه مرئی از آن عبور می‌کند به طوری که رنگ سبز مایل به زرد مشاهده می‌شود و در حالت اکسید به دلیل تغییر رنگ به قهوه‌ای تیره، نور کمتری عبور می‌کند. اکسایش بیشتر، عبور دهی نور را به سوی طول موج‌های کوتاه‌تر سوق می‌دهد و رنگ فیلم به آبی تبدیل می‌شود. از این دسته از مواد در سیستم‌های هشدار دهنده مشاهده‌ای رنگی و پنجره‌های هوشمند استفاده می‌شود [۸].

#### ۴-۲-۱ ذخیره‌سازی اطلاعات

یکی از کاربردهای قابل توجه پلیمرهای رسانا استفاده از آنها برای ذخیره‌سازی اطلاعات است. در یکی از بررسی‌های انجام شده در این زمینه میر<sup>۱</sup> و همکاران از رسانایی الکتریکی بالای پلی‌پیروول برای ساختن مخزن اطلاعات با حجم زیاد استفاده کردند [۹]. همانطور که در شکل ۲-۱ که توسط میر ارائه شده است، مشاهده می‌شود که در ابتدا پلی‌پیروول را با الگوی مشابه سطح<sup>۲</sup> در سطح آند کشت می‌دهند، سپس آن را از سطح جدا کرده و به پایه اولیه جامد دیگری می‌چسبانند که در این حالت تصویر الگوی سطح آند روی سطح خارجی پلی‌پیروول باقی می‌ماند. رسانایی الکتریکی بالای پلی‌پیروول را می‌توان برای ذخیره‌سازی اطلاعات تا هنگامی که اطلاعات در الگوی ناشی از سطح آند روی سطح لایه نازک پلیمر انبار می‌شود، مورد استفاده قرار داد. با توجه به اینکه کاهش رسانایی پلی‌پیروول طی زمانی بسیار طولانی پیش می‌آید، میر پیش‌بینی کرد که مساله مهمی در خواندن اطلاعات حتی بعد از سال‌های متواتی ذخیره‌سازی، پیش نیاید.

<sup>۱</sup>Meyer

<sup>۲</sup>Surface Relief Pattern



شکل ۱-۲: انتقال پلیپیروول با الگوی مشابه سطح از روی آند به روی پایه [۹].

فصل دوم

پلیمرها

## مقدمه

از آنجا که یکی از ویژگی‌های اساسی پلیمرها نارسانایی الکتریکی و عایق بودن آنهاست، اندیشه وجود پلیمرهای رسانا به دشواری مورد قبول واقع شد، زیرا عدم حضور الکترون آزاد در آنها مانع از هدایت الکتریسیته در پلیمرها می‌شود. برای مثال در پلیمرهای کووالانسی، هر چهار الکترون والانس کربن در پیوندهای کووالانسی درگیر است و هیچ الکترون آزادی در لایه ظرفیت کربن وجود ندارد. اما این مطلب در مورد پلیمرهای مزدوج یعنی پلیمرهایی که در آنها پیوندهای دوگانه به صورت یک در میان از هم قرار گرفته‌اند (مثل پلی‌استیلن و پلی‌تیوفن) صادق نیست. پلیمرهای مزدوج به طور ذاتی نیم رسانا بوده و رسانای خوب جریان الکتریسیته نیستند اما رسانندگی این پلیمرها را می‌توان با دوپه کردن افزایش داد.

## ۱-۲ رسانایی در پلیمرهای مزدوج

در شبکه پلیمر، پیوندهای درون زنجیری قوی و برهم‌کنش‌های بین زنجیری ضعیف است. به عبارت دیگر، الکترون‌های  $\pi$  تنها در طول زنجیر پلیمر نامستقر بوده و از این‌رو است که از نظر الکترونی شبه تک‌بعدی<sup>۱</sup> هستند.

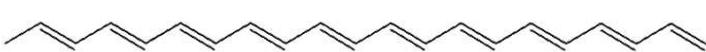
اگر در ساختار زنجیرهای پلیمر مزدوج، الکترون‌های  $\pi$  می‌توانستند آزادانه در تمام طول زنجیره پلیمری حرکت کنند (همانند الکترون‌های آزاد در فلزات)، به گونه‌ای که تمام پیوندها طول یکسانی داشتنند (کوتاه‌تر از پیوند ساده و بلندتر از پیوند دوگانه)، آنگاه پلیمر می‌توانست همانند یک فلز رسانایی الکتریکی بالایی داشته باشد، اما وضعیت الکترون‌های  $\pi$  و طول پیوندها به این صورت نیست.

---

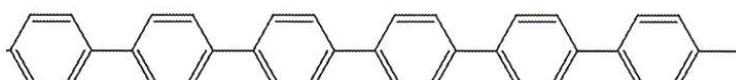
<sup>1</sup>Quazi-one dimenstional

پیرلز<sup>۱</sup> در سال ۱۹۵۵ مطرح کرد که در چنین ساختارهای شبه تکبعدي معمولاً یک واپیچیدگی ساختاری از اتمهای زنجیر به چشم می‌خورد [۱۰] که در نتیجه این واپیچیدگی هر اتم کربن به اتم کربن همسایه نزدیک شده و همزمان از دیگر دور می‌شود. هنگامی که اتم کربن به اتم کربن همسایه نزدیک می‌شود، طول پیوند کوتاهتر و انرژی بستگی دو اتم به هم بیشتر شده و پیوند  $\pi$  را تشکیل می‌دهد و زمانی که اتم کربن از اتم کربن مجاورش دور می‌شود، طول پیوند بلندتر و پیوند  $\sigma$  را به وجود می‌آورد. از این‌رو یکسانی طول پیوندها از بین رفته و پیوندهای کوتاه و بلند به صورت یک در میان به وجود می‌آید.

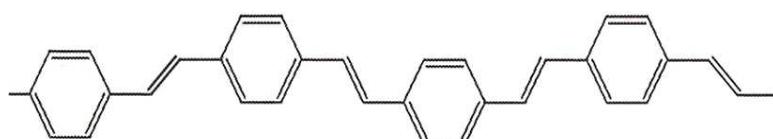
با مستقر شدن الکترونهاي  $\pi$  و به وجود آمدن پیوندهای کوتاه و بلند، اختلاف در سطح انرژی این دو پیوند باعث می‌شود که یک شکاف انرژی بین نوار رسانش و نوار ظرفیت به وجود آید. در اثر ایجاد این شکاف انرژی پلیمر مزدوج یک نیمرسانا می‌شود و دیگر نمی‌تواند همانند یک فلز رفتار کند [۱۱]. نام و شکل ساختمانی برخی از پلیمرهای مزدوج در شکل ۱-۲ نشان داده شده است.



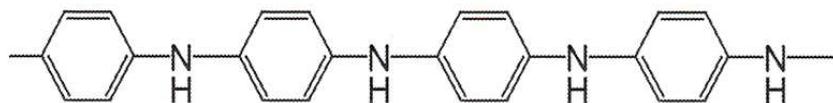
polyacetylene



polyphenylene

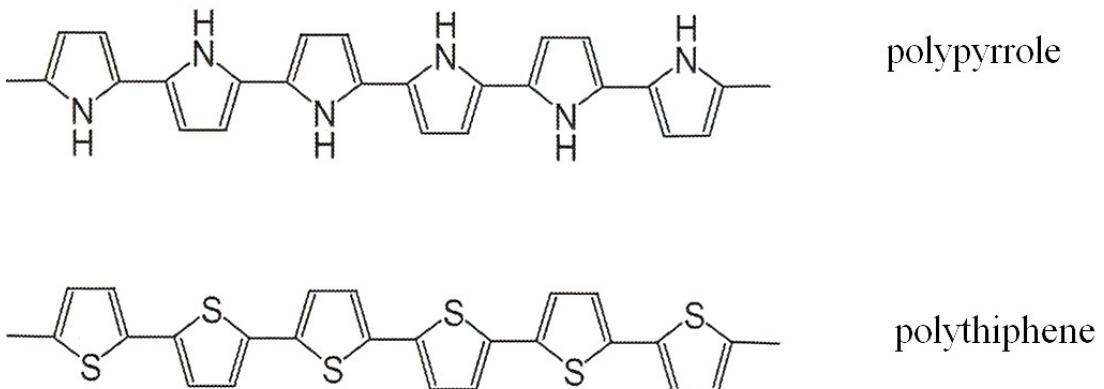


polyphenylenevinylene



polyaniline

<sup>۱</sup>Peierls



شکل ۱-۲: نام و ساختار ساختمانی برخی از پلیمرهای رسانا [۱۲].

### ۱-۱-۲ مفهوم رسانایی

رسانایی با استفاده از قانون اهم تعریف می‌شود:

$$V = RI$$

به طوریکه  $R$  مقاومت،  $I$  جریان و  $V$  ولتاژ اعمال شده به ماده است. معکوس مقاومت ویژه را رسانایی می‌نامند و واحد آن زیمنس بر متر است.

$$\sigma = \rho^{-1}$$

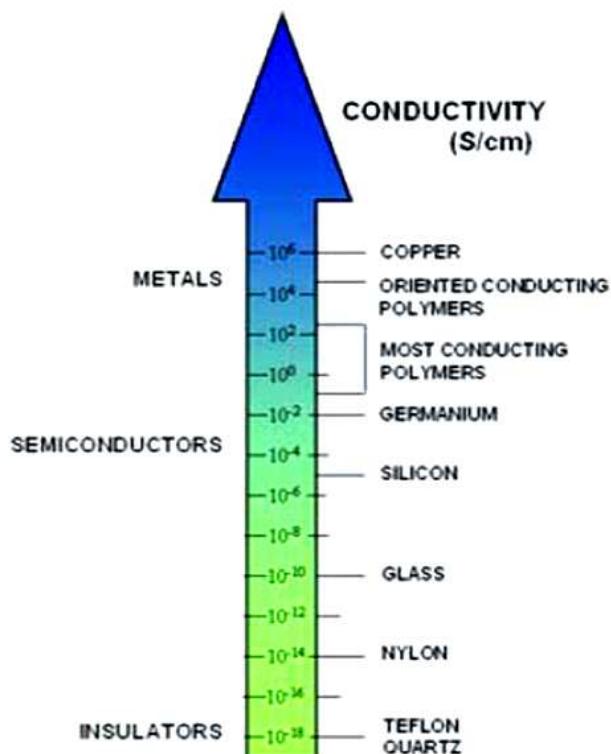
رسانایی مواد مختلف از جمله پلیمرهای رسانا از طریق رابطه زیر تعیین می‌شود:

$$\sigma = n \mu q$$

که در این رابطه  $q$  مقدار بار الکتریکی الکترون،  $n$  چگالی حامل‌های بار و  $\mu$  تحرک (پویایی) حامل‌های بار است.

در ساختار نواری مواد مختلف هرگاه نوارهای انرژی مجاز کاملاً پر یا خالی باشند ماده همانند یک عایق رفتار می‌کند، زیرا در این صورت هیچ الکترونی نمی‌تواند در میدان الکتریکی حرکت کند. اگر کسری مثلاً ۹۰ درصد از نوار پر باشند، ماده مانند فلز رفتار می‌کند و اگر نوار بخشی پر وجود نداشته باشد ولی گاف انرژی به وجود آمده بین آخرین نوار کاملاً پر و اولین

نوار کاملاً خالی کوچک باشد (در حدود ۱ الکترون‌ولت در حالیکه مواد عایق گاف انرژی در حدود ۵ الکترون‌ولت است) ماده نیمه رسانا خواهد بود. با توجه به کوچک بودن گاف انرژی در مواد نیم رسانا تعدادی از الکترون‌های نوار ظرفیت توسط برانگیختگی گرمایی (حتی در دمای اتاق) انرژی لازم برای گذار به نوار رسانش را به دست می‌آورند. با توجه به گاف انرژی به وجود آمده در پلیمرهای رسانا همانند پلیاستیلن (که در حالت ذاتی جزء مواد نیمه رسانا هستند)، ناشی از اختلاف در سطح انرژی دو پیوند  $\pi$  و  $\sigma$ ، همه حالت‌های زیر گاف (لایه ظرفیت) پر و همه حالت‌های بالای آن (لایه رسانش) خالی است. گاف انرژی تخمین زده شده برای پلیاستیلن در حدود ۱/۷ الکترون‌ولت است و به نظر می‌رسد با گرما دادن بتوان الکترون‌ها را برانگیخت تا وارد نوار رسانش شوند. اما مقدار گرمایی که نیاز است تا بر این گاف غلبه شود، سبب تجزیه و تخریب پلیمر می‌شود. یکی از روش‌های غلبه کردن بر این گاف دوپه کردن است. در شکل ۲-۲ میزان رسانایی پلیمرهای رسانا با مواد مختلف مقایسه شده است.



شکل ۲-۲: مقایسه رسانایی پلیمرها با مواد مختلف [۱۲].