نانو تکنولوژی

تهیه نانوالیاف هادی PEDOT به روش الکتروریسی

تهیه و تنظیم: نسیم زرین[۱] | حسین توانایی [۲] | امیر عبدالملکی [۳] | مهدی بازرگانی پور [۴]

چکیده

در این پژوهش به بررسی امکان الکتروریسی نانوالیاف ۳ و ٤ پلی‌اتیلن‌دی‌اکسی تیوفن (PEDOT) از مونومر آن پرداخته شده است. به این منظور راهکارهای متفاوتی برای امکان‌پذیرکردن الکتروریسی آن انجام شد. ابتدا امکان تولید نانوالیاف PEDOT به صورت خالص بررسی شد. با توجه به ناموفق بودن الکتروریسی از پلی‌آکریلیک اسید (PAA) به عنوان پلیمرکمکی استفاده گردید.

پس از انجام آزمایشات به صورت سعی و خطا، کسب شرایط مناسب الکتروریسی دو محلول EDOT/PAA با نسبت ۵۰:۵۰ و ٦٧:٣٣ نانوالیاف امکان‌پذیر گردید. سپس اکسید کردن وب نانوالیاف یاد شده از طریق دو روش مستقیم (جمع‌آوری نانوالیاف در حمام پلیمریزاسیون حاوی اکسیدان) و روش غیرمستقیم (قرار دادن وب نانوالیاف در محلول اکسیدان) مورد بررسی قرار گرفت. براساس نتایج حاصله نانوالیاف ٦٧:٣٣ PEDOT/PAA دارای کمترین قطر ۲۹۸,٦ نانومتر می باشد. همچنین از میان نمونه‌های تولید شده وب ۵۰:۵۰ PEDOT/PAA اکسید شده با فریک کلراید ٦ آبه ۲ مولار دارای بالاترین رسانایی ۰/١٦ S/cm می‌باشد. رسانایی الکتریکی لایه نانوالیاف PEDOT به دست آمده با الکترولیت پلی‌آکریلیک اسید به عنوان پلیمر کمکی در مقایسه با الکترولیت پلی‌استایرن سولفونات که در تحقیقات مشابه به عنوان پلیمر کمکی به‌کار گرفته شده است (بدون استفاده از دوپنت) به صورت چشمگیری بالاتر می‌باشد.

مقدمه

پلیمرهای رسانا که از اوایل قرن بیست و یکم به صورت چشمگیر مورد توجه محققان قرار گرفته‌اند، زیرمجموعه‌ای از پلیمرهای آلی هستند که خواص نیمه هادی یا هادی از خود نشان می‌دهند، طبق تعریف اتحادیه بین‌المللی شیمی محض و کاربردی IUPAC، ابر مولکول زنجیره‌ای متشکل از چند (پلی) واحد تکراری می‌باشد.

برای مدت طولانی، پلیمرها به عنوان مواد عایق الکتریکی در نظر گرفته می‌شدند با این حال تحقیقات نشان داد برخی از پلیمرها خواص نیمه هادی از خود نشان می‌دهند. پلیمرهای رسانا دارای طیف گسترده‌ای از هدایت الکتریکی می‌باشند. رسانایی الکتریکی به مفهوم قابلیت هدایت جریان الکتریکی در یک ماده می‌باشد و واحد آن در سیستم استاندارد بین‌المللی واحدها، زیمنس بر متر (S/m) است.

رسانایی الکتریکی فلزات به تعداد الکترون‌های آزاد و حرکت آنها بستگی دارد. در فلزات تمام الکترون‌های اوربیتال آخر برای حمل بار الکتریکی آزاد هستند. در مقابل عایق‌ها الکترون آزاد ندارند و به این ترتیب تقریباً هیچ جریان الکتریکی در آنها شکل نمی‌گیرد.

پلیمرها نیز جهت داشتن خاصیت رسانایی الکتریکی باید به تقلید از یک فلز دارای الکترون‌های آزاد باشند و به این منظور لازم است که پلیمر از پیوندهای σ و π به صورت متناوب تشکیل شده باشد که به آن باند مزدوج هم گفته می‌شود. برای افزایش رسانایی پلیمرهای رسانا، لازم است حامل های بار وارد سیستم مزدوج شوند. این امر که از طریق واکنش‌های اکسید/احیا و الحاق یون‌های مقابل انجام می‌شود، دوپینگ یا دوپ کردن نام دارد.

مطالعات کتابخانه‌ای نشان داد تحقیقات انجام شده بیشتر روی پلیمرهای رسانای نوع اول مثل پلی‌پیرول، پلی‌آنیلین متمرکز بوده است و مطالعات کمتری روی پلیمرهای هادی نوع دوم مثل پلی‌پیرول، پلی آنیلین متمرکز بوده است و مطالعات کمتری روی پلیمرهای هادی نوع دوم مثل PEDOT شکل ۱ انجام شده است.در میان پلیمرهای رسانایی که در طول ۳ دهه اخیر گزارش شده‌اند؛ PEDOT به عنوان یکی از پلیمرهایی که دارای پتانسیل‌های فن‌آوری و تجاری می‌باشد در نظر گرفته شده است.

این امر به علت سنتز آسان، هدایت بالا، فعالیت الکتروکرومیک، زیست سازگاری و ثبات بلندمدت آن در هوا است.۴و۳ پلی‌اتیلن دی‌اکسی تیوفن PEDOT یکی از پلیمرهای ذاتاً رسانایی است که ممکن است به آن PEDT هم گفته شود. پایه این پلیمر رسانا ۳و ۴ اتیلن‌دی‌اکسی تیوفن EDOT می‌باشد.

سنتز PEDOT را می‌توان به دو روش پلیمریزاسیون شیمیایی EDOT و الکتروشیمیایی EDOT تقسیم بندی کرد.

از ویژگی‌های PEDOT می‌توان به هدایت الکتریکی بالا و پایداری عالی اشاره کرد. انواع کاربردهای مختلف PEDOT سنسور، سلول سوختی الکترود، اثر میدانی ترانزیستور، لایه هادی سلول خورشیدی و دیود ساطع کننده نور می‌باشد. انحلال پذیری ضعیف PEDOT در حلال‌های متداول، فرآیندپذیری آن را با مشکل مواجه کرده است. تولید PEDOT به شکل نانوالیاف، افزایش سطح ویژه را به صورت قابل ملاحظه در پی دارد. هدف از انجام این تحقیق بررسی امکان الکتروریسی نانوالیاف PEDOT از مونومر آن EDOT و همچنین تولید PEDOT پس از اکسیداسیون نانوالیاف و در نهایت بررسی خصوصیات ساختاری و الکتریکی نانوالیاف نهایی می باشد.

تجربیات/تئوری

مونومر EDOT، نمک سدیم آنتراکینون-۲-سولفونیک اسید، چیپس پلی (اتیلن گلیکول) با متوسط وزن مولکولی ۴۰۰۰۰۰، پودر پلیمر پلی آکریلیک اسید با متوسط وزن مولکولی ۴۵۰۰۰۰ گرم بر مول از شرکت Sigma-Aldrich آمریکا خریداری شدند.

در این پژوهش ابتدا مونومر EDOT با استفاده از فریک کلراید ۶ آبه به پلیمر PEDOT سنتز گردید؛ سپس جهت بررسی امکان الکتروریسی PEDOT روش‌های متفاوتی امتحان گردید از جمله:

– الکتروریسی PEDOT بدون دوپنت در اتیلن‌گلایکول و دی‌متیل‌سولفوکساید به صورت جداگانه

– الکتروریسی محلول PEDOT در دی‌متیل‌سولفوکساید در حضور دوپنت آنتراکینون سولفونیک اسید

– الکتروریسی محلول مخلوط PEDOT و پلی‌اتیلن گلایکول در حلال دی‌متیل سولفوکساید بدون دوپنت

– الکتروریسی محلول مونومر EDOT و پلیمر پلی‌آکریلیک اسید در حلال دی‌متیل فرمامید

غلظت‌های مختلف PEDOT و ۱۰ و ۲۰ و ۳۰ و ۴۰ و ۵۰ درصد وزنی حجمی جهت الکتروریسی تهیه گردید. پس از اضافه کردن PEDOT به حلال، محلول پس از ۱۲ ساعت همزدن با مگنت در دمای محیط تهیه شد.

همچنین محلول EDOT/PAA در حلال دی‌متیل‌فرمامید به مدت ۷۲ ساعت در دمای محیط تهیه شد. از محلول به دست آمده که بی‌رنگ، شفاف و همگن می‌باشد به عنوان محلول الکتروریسی استفاده شد. لازم به ذکر است که الکتروریسی مذکور در ۴ سطح EDOT/PAA (۲ درصد وزنی حجمی ۵۰:۵۰ EDOT/PAA و ۲۰ درصد وزنی حجمی۶۷:۳۳، ۵۰:۵۰ و۸۳:۱۷ EDOT/PAA در دی‌متیل‌فرمامید و شرایط مختلف الکتروریسی انجام شد.

در این حالت اکسیداسیون پس از الکتروریسی محلول حاوی EDOT انجام گرفت تا مونومر EDOT پلیمریزه شود و پلیمر PEDOT به دست آید.

از میکروسکوپ الکترونی روبشی SEM، مدل Philips XL 30 ساخت شرکت Philips کشور هلند جهت بررسی مورفولوژی نانوالیاف تولیدی استفاده گردید. هدایت الکتریکی به روش پروب چهار نقطه‌ای اندازه‌گیری شد که دستگاه اندازه‌گیری جریان با دقت ۱ پیکو آمپر، مدل keithely 2400 sourcemeter، ساخت شرکت Tektronix کشور آمریکا می‌باشد.

بحث و نتایج

با توجه به آزمایش‌های انجام گرفته به طور کل نتیجه‌گیری شد که الکتروریسی پلیمر PEDOT سنتز شده امکان‌پذیر نمی‌باشد و و حتی به کارگیری مواد کمکی هم به بهبود نتایج الکتروریسی منجر نمی‌شود. شکل ۲ تصاویر SEM به دست آمده از این مرحله می باشد.

تمرکز تحقیق متوجه الکتروریسی مونومر EDOT، گردید به همین علت از پلیمر کمکی پلی‌آکریلیک اسید با مونومر EDOT استفاده شد.

از آن جایی که پلیمر پلی‌آکریلیک اسید با درصدهای بسیار کم به تنهایی الکتروریسی می‌شود، محلول ۲ درصد وزنی حجمی ۵۰:۵۰ EDOT/PAA در حلال دی‌متیل فرم آمید تهیه گردید و سپس امکان الکتروریسی آن بررسی شد.

تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۳) نشان داد که با این غلظت، الکتروریسی امکان‌پذیر نبوده و حاصل الکترواسپری می باشد که به تولید نانوذرات می انجامد. با توجه به موفق نبودن الکتروریسی محلول ۲ درصد وزنی حجمی، غلظت محلول افزایش داده نهایتاً در ۲۰ درصد ۵۰:۵۰ EDOT/PAA در نانوالیاف الکتروریسی شده سهم EDOT به ۶۷ درصد افزایش داده شد و شد و محلول ۲۰ درصد وزنی حجمی ۶۷:۳۳ EDOT/ PAA تهیه گردید و نانوالیاف بدون دانه و نسبتاً یکنواخت به دست آمد. (شکل ۴– ب) در راستای افزایش سهم EDOT در نانوالیاف نهایی در این مرحله سهم EDOT به ۸۳ درصد افزایش داده و الکتروریسی محلول با غلظت ۲۰ درصد در دی متیل فرمامید انجام شد. از تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مشاهده می‌شود الکتروریسی با سهم ۸۳ درصد برای EDOT ناموفق بوده و بیشتر ذراتی که با الیاف هم مربوط می گردند؛ شکل گرفته است. (شکل۵)

اکسیداسیون نانوالیاف EDOT/PAA به روش غیرمستقیم و مستقیم انجام گردید. منظور از اکسیداسیون غیرمستقیم، قرار دادن لام پوشش داده شده با نانوالیاف الکتروریسی شده در محلول اکسیدان می‌باشد. براساس نتایج به دست آمده این روش برای اکسیداسیون وب نانوالیاف EDOT/PAA مناسب نمی‌باشد؛ همچنین اکسیداسیون نانوالیاف EDOT/PAA به روش مستقیم انجام شد. منظور از اکسیداسیون مستقیم، قرار دادن محلول اکسیدان فریک کلراید ۶ آبه زیر منطقه الکتروریسی می‌باشد و نانوالیاف روی صفحه جمع‌کننده وارد حمام اکسیداسیون می‌شوند.

لازم به ذکر است برخلاف روش غیرمستقیم، تغییر رنگ نانوالیاف از سفید به سیاه بر اثر پلیمریزاسیون EDOT به PEDOT در حمام اکسیداسیون در فاصله زمانی کوتاهی شکل می‌گرفت (شکل ۴– ج و ۴–د)

نتیجه‌گیری

نانوالیاف PEDOT/PAA با دو نسبت ۵۰:۵۰ و ۶۷:۳۳ به روش الکتروریسی محلول مونومر EDOT و پلیمر کمکی PAA در محلول اکسیدان بدون دانه و نسبتاً یکنواخت الکتروریسی شد.

کمترین میانگین قطر نانوالیاف PEDOT/PAA ۲۹۸٫۶ نانومتر به دست آمد. بیشترین هدایت الکتریکی مربوط به نانوالیاف PEDOT/PAA 50:50 S/cm ۰/۱۶ اندازه‌گیری شد که در مقایسه با پژوهش‌های انجام شده مشابه (جدول ۱) به صورت چشمگیری بالاتر می‌باشد.

پی‌نوشت

۱– کارشناسی ارشد گرایش الیاف پلیمری، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۲– عضو هیئت علمی، دانشکده مهندسی نساجی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۳– عضو هیئت علمی، دانشکده شیمی، دانشگاه صنعتی اصفهان

۴– پژوهشکده نانوتکنولوژی و مواد پیشرفته، دانشگاه صنعتی اصفهان

منبع:

یازدهمین کنفرانس ملی مهندسی نساجی ایران (دانشگاه گیلان)