

بررسی و بهبود رسانایی پلی (۳، ۴- اتیلن دی اکسی تیوفن): پلی (استایرن سولفونیک اسید) (PEDOT:PSS) با افزودن نانوذرات نقره و مایع یونی ۲-متیل ایمیدازولیوم

فریبرز اتابکی*

اصفهان، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده شیمی کاربردی

محمدحسن یوسفی

اصفهان، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، گروه نانوفیزیک

ایمان آل کرم

اصفهان، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، دانشکده شیمی کاربردی

چکیده: در این پژوهش، اهمیت افزایش رسانایی پلی (۳، ۴- اتیلن دی اکسی تیوفن): پلی (استایرن سولفونیک اسید) با افزودنی نانوذره و مایع یونی به محلول‌های آبی PEDOT:PSS تهیه شده در آزمایشگاه مورد بررسی قرار گرفته است. پلیمر PEDOT:PSS تهیه شده، دارای رسانایی و شفافیت مناسبی می‌باشد. برای دستیابی به این هدف، نانوذرات نقره به عنوان دوپه‌کننده افزوده شد و آزمون‌های رسانایی پلیمر دارای این نانوذرات بررسی شد. در این مطالعه به‌طور همزمان از مایع یونی ۲-متیل ایمیدازولیوم به عنوان دوپه‌کننده ثانویه استفاده شد. مکانیسم افزایش رسانایی با بررسی تغییرهای نوری و الکتریکی پلیمر نهایی مورد مطالعه قرار گرفت. کم‌ترین مقاومت (488Ω) و بیش‌ترین رسانایی با افزایش ۵ درصد وزنی ۲-متیل ایمیدازولیوم کلرید به محلول PEDOT:PSS تهیه شده به دست آمد. به نظر می‌رسد افزایش رسانایی دیده شده در محلول‌های دوپه شده به طور عمده به خاطر تأثیرهای مایع یونی و نانوذرات بر تغییر کنفورماسیونی زنجیره‌های PEDOT می‌باشد، که این پدیده ضمن تأثیر بر برهم‌کنش بین زنجیره‌های کاتیونی PEDOT و زنجیره‌های آنیونی PSS بر فرایند انتقال بین زنجیره‌ای از نوع هویینگ نیز مؤثر است. این موضوع موجب ایجاد یک گذرگاه رسانایی در PEDOT:PSS شده و باعث افزایش در رسانایی می‌شود. این تغییرهای الکتریکی می‌تواند پلیمر را در کاربردهایی مانند دیوهای نورافشان آلی و سلول‌های خورشیدی مورد توجه قرار دهد.

واژه‌های کلیدی: رسانایی؛ پلی (۳، ۴- اتیلن دی اکسی تیوفن): پلی (استایرن سولفونیک اسید)؛ مایع یونی؛ نانوذرات نقره.

KEYWORDS: Conductivity; PEDOT:PSS; Ionic Solution; Silver nanoparticles.

+E-mail: f.atabaki@gmail.com

*عده دار مکاتبات

مقدمه

اغلب پلیمرها از نظر الکتریکی عایق هستند، اما پلیمرهایی نیز تهیه شده‌اند که تا حدودی قابلیت رسانایی الکتریکی دارند. عایق بودن پلیمرها با پیوندهای کووالانسی بین اتم‌ها در زنجیرهای مولکولی ارتباط دارد. پژوهش‌های انجام شده در سال‌های اخیر نشان می‌دهد، امکان ایجاد خاصیت رسانایی در امتداد محور مولکول‌ها وجود دارد. این نوع پلیمرها از پلی استیلین تشکیل شده‌اند [۱-۳].

وارد کردن عناصری مانند فلزهای قلیایی یا هالوژن‌ها (فرایند دوپه کردن) به زنجیرهای مولکولی پلی استیلین به ترتیب نیم رساناهای پلیمری از نوع منفی و مثبت به دست می‌دهند. افزودن عناصر و دوپه کننده‌ها باعث می‌شود که الکترون‌ها بتوانند در امتداد اتم‌های کربن در زنجیر حرکت کنند [۴، ۵].

در طول دو دهه اخیر، پلیمرهای مزدوجی که از پلیمرشدن شیمیایی یا الکتروشیمیایی تهیه می‌شوند، مورد توجه پژوهشگران زیادی قرار گرفته است [۶-۱۰]. پایداری محیطی و گرمایی آن‌ها باعث شده که بتوانند به‌عنوان الکترودهای الکتریکی، ابزارهای نوری غیرخطی، دیودهای نشر نور، حسگرها، باتری‌ها و میدل‌های آلی به کار روند. از میان این پلیمرها PEDOT:PSS به دلیل حالیت و ویژگی‌های فیزیکی دلخواه، بسیار مورد توجه قرار گرفته است [۱۱-۱۶].

مطالعه‌های بسیاری برای بهبود رسانایی پلیمر PEDOT:PSS انجام شده است تا فیلم‌های نازک این پلیمر بدون از دست رفتن مقدار چشمگیری از شفافیت، توانایی اجرای عملکرد دلخواه را دارا باشند. روش‌های سنتی برای افزایش رسانایی PEDOT گذشته از افزودن دی‌متیل سولفوکساید (DMSO)^(۱)، N,N-دی‌متیل‌فرمامید (DMF)^(۲) یا دی‌متیل سولفات (DMS)^(۳) به پلیمر [۱۷-۲۱]، شامل افزودن یک ترکیب با دو یا تعداد بیش‌تر از گروه‌های قطبی مانند گلیکول‌ها، مزو اریترول، متیل سولفوکساید، ۱-متیل-۲-پیرولیدینون، ۲-نیترو اتانول [۲۲-۲۴] یا سورفکتانت‌های آبیونی [۲۵] می‌باشد. اینگناس^(۴) و همکارانش افزایش رسانایی در اثر افزایش سوربیتول جامد به محلول PEDOT:PSS را دیدند اما این امر تنها پس از گرما دادن فیلم در دمای بالا دیده شد.

آن‌ها معتقد بودند که سوربیتول می‌تواند به‌عنوان یک عامل انعطاف‌پذیر عمل کند تا در دمای بالا به جهت یابی زنجیره‌های PEDOT کمک کند و ارتباط بهتری بین زنجیرهای رسانای PEDOT ایجاد شود [۲۶-۲۸]. کیم^(۵) و همکاران افزایش رسانایی را در اثر افزایش دی‌متیل سولفوکساید، N,N-دی‌متیل فرمامید یا تتراهیدروفوران^(۶) دیدند. آن‌ها بیان کردند که حلال‌های قطبی با ثابت دی‌الکتریک بالا، اثرهای القایی قوی بین بارهای مثبت PEDOT و بارهای منفی PSS تقویت‌شده ایجاد می‌کنند تا برهم‌کنش کولمبی بین یون‌های همراه و بار حامل کاهش یابد [۲۶، ۱۸]. ژو^(۷) و همکاران در پژوهش‌هایی که به تازگی انجام شده بهبود رسانایی پلیمر PEDOT:PSS را با روش دوپینگ ثانویه دوتایی انجام دادند بدین صورت که برای افزایش رسانایی پلیمر از دی‌متیل سولفوکساید (DMSO) در ترکیب با نمک لیتیم (لیتیم پرکلرات (LiClO₄)) استفاده کردند که هر دو دوپه کننده موجب بهبود رسانایی پلیمر می‌شوند [۲۹].

در مطالعه‌های پیرامون افزایش رسانایی به وسیله افزودن نانو ذرات از مواد گوناگونی برای تولید نانو کامپوزیت‌ها استفاده شده است. افزودن عناصر و ترکیب‌های نانوذره به پلیمرهای آلی باعث بهبود ویژگی‌های الکتریکی و فیزیکی و مکانیکی مانند حالیت و رسانایی می‌شود. برای مثال فیلم PEDOT:PSS حاوی نانوذره‌های SnO₂ با اندازه ۴-۵/۳ nm توسط جو وانگ^(۸) و هو پارک^(۹) مورد مطالعه قرار گرفت [۳۰]. SnO₂ که یک نیم‌رسانای نوع n است، به طور ذاتی رسانا بوده و تأثیر مثبتی بر رسانایی می‌گذارد. در پژوهش صورت گرفته دیده شد که با افزودن این نانوذره‌ها (افزایش غلظت و تراکم) مقاومت فیلم کاهش و زبری فیلم افزایش می‌یابد. با افزودن مقدارهای ۲۵٪ و ۵۰٪ وزنی از این نانو ذرات مقاومت فیلم به ترتیب تا ۴/۶ و ۱/۸ کیلو اهم تغییر نموده است. نانوذرات SnO₂ برهم‌کنش بین زنجیر PEDOT و PSS را تضعیف کرده و در نتیجه رسانایی افزایش می‌یابد، پس افزایش رسانایی را می‌توان یک اثر تغییر ساختاری در نظر گرفت [۳۰].

همچنین به تازگی پژوهش‌هایی صورت گرفته که به بررسی نقش 6CNBP-N^(۱۰) در بهبود رسانایی پلیمر PEDOT:PSS و بررسی اثر آن در کاربرد سلول‌های خورشیدی می‌پردازد [۳۱].

(۱) Dimethyl sulfoxide (DMSO)

(۲) Dimethylformamide (DMF)

(۳) Dimethyl Sulfate (DMS)

(۴) Inganas

(۵) Kim

(۶) Tetrahydrofuran (THF)

(۷) Zhu

(۸) Wang

(۹) Ho Park

(۱۰) 4'-(N,N,N-trimethyl ammonium bromide hexyloxy)-4-cyanobiphenyl

بخش تجربی**مواد شیمیایی مورد استفاده**

۴،۳-اتیلن دی اکسی تیوفن با جرم مولکولی $142/18 \text{ g/mol}$ تهیه شده از شرکت Heraeus، ۲-متیل ایمیدازول با جرم مولکولی $82/119 \text{ g/mol}$ ، پتاسیم پرسولفات با جرم مولکولی $270/32 \text{ g/mol}$ ، کلرید آهن (III) هگزاهیدرات با جرم مولکولی $270/2 \text{ g/mol}$ ، کلرید اسید با جرم مولکولی $36/46 \text{ g/mol}$ ، و سدیم هیدروکسید با جرم مولکولی $39/997 \text{ g/mol}$ تهیه شده از شرکت مرک، هیدرازین صنعتی با جرم مولکولی 32 g/mol ، نقره نیترات با جرم مولکولی $169/87 \text{ g/mol}$ تهیه شده از شرکت سیگما آلدریج و سیتریک اسید صنعتی با جرم مولکولی $192/12 \text{ g/mol}$ مورد استفاده قرار گرفتند.

دستگاهها

از دستگاههای پرتوسنجی FT-IR (مدل FTIR-Tensor 27) شرکت Bruker، پرتوسنجی جذبی UV-Vis (مدل UVLT70) شرکت PG Instruments، پرتوسنجی فوتولومینسانس (مدل PLS-LS55) شرکت Perkin Elmer، دستگاه لایه نشانی چرخشی (مدل AFB0812SH) ساخت دانشگاه صنعتی مالک اشتر با قابلیت چرخش حداکثر 12000 rpm ، میکروسکوپ تونل زنی روبشی (مدل STM-SS3) شرکت NAMASTM و میکروسکوپ نوری مورد استفاده قرار گرفت.

تهیه پلیمر PEDOT:PSS

مقدار $0/14 \text{ g}$ پلی(استایرن سولفونیک اسید) (PSS) را درون یک بالن ریخته و به آن 10 mL آب دوبار تقطیر افزوده شد سپس به محلول مقدار $0/023 \text{ g}$ از ۴،۳-اتیلن دی اکسی تیوفن (EDOT) افزوده شد. بعد از گذشت ۹۰ دقیقه که ۴،۳-اتیلن دی اکسی تیوفن به طور کامل در محلول حل شد به آن مقدار $0/007 \text{ g}$ آهن کلرید ۶ آبه ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) به عنوان اکسیدان افزوده شد، رنگ محلول به طور کاملاً محسوسی از حالت شفاف و بی رنگ به رنگ زرد تغییر یافت. پس از گذشت 20 min به محلول مقدار $0/005 \text{ g}$ پتاسیم پرسولفات ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$) به عنوان آغازگر افزوده شد که با افزودن پتاسیم تیوسولفات پلیمر شدن آغاز شد و با گذشت زمان رنگ محلول به آبی تیره تغییر رنگ داد. واکنش در دمای محیط و بر روی همزن مغناطیسی انجام شد. پس از ۲۴ ساعت محلول نیلی رنگ شفاف تشکیل شد. pH محلول تهیه شده

برابر با ۳ بود [۳۲،۳۳]. در پایان محلول با روش طیفسنجی فوتولومینسانس، فرابنفش، عبور و فروسرخ شناسایی شد.

ویژگی های طیفی:

Absorbance (nm): ۲۰۶, ۲۲۵, ۲۵۵

Transmittance (nm): ۲۰۰, ۲۲۵, ۲۵۹

تهیه نانوذرات نقره

در ابتدا سیتریک اسید و سدیم هیدروکسید با نسبت مولی ۱ به ۳ باهم ترکیب شده و نمک سدیم تری سیترات برای استفاده در آزمایش به دست آمد. سپس نقره نیترات با غلظت 12 mM به عنوان نمک فلزی درون ارلن ریخته شد و در گام بعدی مقدارهای استوکیومتری اضافی از هیدرازین 6 mM و تری سدیم سیترات با غلظت 2 mM به عنوان کاهش دهنده و پایدارکننده محلول درون ارلن افزوده شد. واکنش در دمای محیط و با استفاده از همزن مغناطیسی انجام شد. رنگ محلول پایانی خاکستری - زرد نشان دهنده تشکیل نانوذرات نقره است. خلص سازی نانوذرات توسط سانتریفیوژ انجام شد. محلول به دست آمده برای حذف یون ها و کلوئیدهای نقره اضافی حداقل سه بار توسط آب یون زدایی شده شسته شد. پس از تهیه نانوذرات نقره با قطر میانگین 40 تا 50 نانومتر به دست آمده شد.

ویژگی های طیفی:

Absorbance (nm): ۴۲۰

وجود پیک بیشینه در 420 nm تشکیل نانوذرات نقره را تأیید می نماید. شکل ۱ طیف جذب مربوط به نانوذرات نقره تهیه شده را نشان می دهد.

روش تهیه نمک ایمیدازولیم کلرید

مقدار 5 g از ۲-متیل ایمیدازول با نسبت مولی ۱:۱ به 5 mL کلرید اسید 37% اضافه شد تا نمک ایمیدازولیم کلرید تشکیل شود. واکنش در دمای صفر درجه سلسیوس انجام می شود، علت این کار گرمازا بودن بالای واکنش می باشد.

نتیجه ها و بحث ها**فرموله کردن محلول PEDOT:PSS جهت بررسی ویژگی های نوری و اپتیکی**

برای انجام آزمایش های رسانایی نانوذرات نقره برای بهبود خاصیت رسانندگی و انجام آزمون های ویژه رسانایی مورد استفاده قرار گرفت. با توجه به اهمیت افزایش رسانایی و ویژگی سطحی ماده،

لایه‌نشانی قطره‌ای بر روی مدار مسی

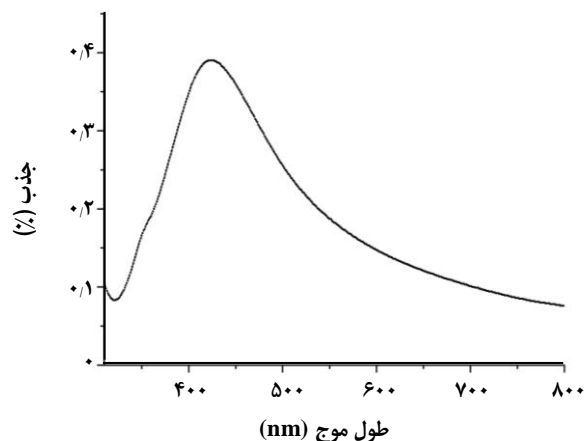
نمونه‌های پلیمر PEDOT:PSS تهیه شده موجود بر روی مدارهای مسی به صورت قطره‌ای لایه‌نشانی شدند و مقاومت آن‌ها مورد سنجش قرار گرفت. در این روش، پس از نشان دادن قطره‌ها یا به عبارت بهتر لایه‌های پلیمری بر روی گاف‌های مدار مسی، همزمان عمل خشک کردن لایه‌های پلیمری به وسیله نور لامپ در دمای 100°C و در معرض هوای خشک انجام شد، سپس مقاومت این لایه‌ها بر روی مدار مسی توسط دستگاه اندازه‌گیری شد.

بررسی عملکرد نمونه‌ها روی گاف انرژی استاندارد (مدار مسی)

لایه نشانی به روش قطره‌ای بر روی فاصله بین تیغه‌های مسی با دقت بسیار بالا صورت گرفت. فاصله بین این دو قطبی همان گونه که گفته شد بین $0/5$ تا 2 میلی‌متر متغیر و برای تمامی نمونه‌ها از یک استاندارد ثابت استفاده شد و اندازه گیری مقاومت پس از ثابت شدن جریان صورت گرفت. نمودار تغییر مقاومت نمونه‌های A تا D برحسب تعداد لایه، در شکل‌های ۳ تا ۶ و نمودار کلی مقاومت لایه‌ها در شکل ۷ نشان داده شده است.

همان‌گونه که در نمودارهای مقاومت نمونه‌ها دیده می‌شود با افزودن دوپه‌کننده‌ها به پلیمر PEDOT:PSS در تمام نمونه‌ها نسبت به نمونه بدون دوپه‌کننده مقاومت کاهش پیدا کرد؛ یعنی افزودن دوپه‌کننده‌ها باعث بهبود در رسانایی پلیمر شده است. دیده می‌شود که پلیمر B کاهش مقاومت خوبی از خود نشان می‌دهد و در نمونه‌های C و D لایه‌نشانی شده بر روی مدار مسی مقاومت کاهش بیش‌تری داشته و رسانایی به‌طور چشمگیری بهبود یافته است. مقاومت پلیمر دوپه شده با نانوذرات نقره و نمک ۲-متیل ایمیدازولیوم کلرید (نمونه D) نسبت به مقاومت ثبت شده برای نمونه دوپه شده با نانوذرات نقره (نمونه B) به مقدار چشمگیری کاهش یافته و قابل مقایسه با نمونه C می‌باشد. کم‌ترین مقاومت (488Ω) برای نمونه C به دست آمد. همان‌گونه که دیده می‌شود مقاومت نمونه‌های A و B پس از لایه‌نشانی به صورت متناوب کاهش می‌یابد و در لایه آخر افزایش مقاومت، به خاطر شکست موضعی لایه پلیمری بر روی مدار مسی اتفاق می‌افتد.

به نظر می‌رسد افزایش رسانایی دیده شده در این مطالعه به‌طور عمده به خاطر هدایت بالای نانوذرات نقره و همچنین تأثیر مایع یونی و نانو ذرات بر تغییر کنفورماسیونی زنجیره‌های PEDOT می‌باشد،



شکل ۱- طیف جذب فرابنفش مربوط به نانوذرات نقره.

از مایع‌های یونی نیز جهت انجام تست‌ها و مطالعه ویژگی مورد نظر استفاده شد. ماده‌ای که بدین منظور انتخاب شد ۲-متیل ایمیدازولیوم کلرید می‌باشد.

چهار نمونه پلیمر PEDOT:PSS با ویژگی‌های زیر تهیه شد. نمونه A: پلیمر PEDOT:PSS سنتز شده در آزمایشگاه تحقیقاتی که در آن از عامل‌های افزایش رسانایی استفاده نشده است و در اصطلاح بدون دوپه کننده می‌باشد. نسبت وزنی PSS به PEDOT در محلول ۶ می‌باشد و با نسبت ۱۰ به ۴۰ (پلیمر به آب) رقیق شده است.

نمونه B: پلیمر PEDOT:PSS دوپه شده با ۲۰ درصد وزنی نانوذرات نقره، که با نسبت ۱۰ به ۴۰ (پلیمر به آب) رقیق شده است.

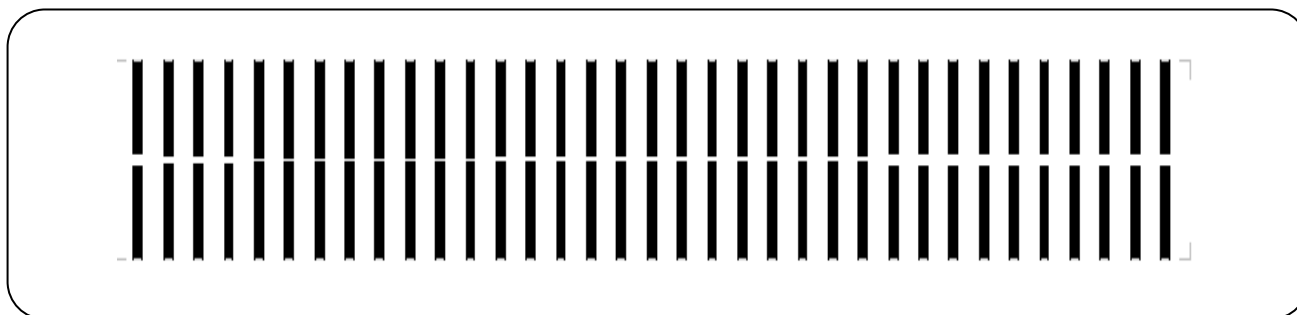
نمونه C: پلیمر PEDOT:PSS دوپه شده با ۵ درصد وزنی ۲-متیل ایمیدازولیوم کلرید، که با نسبت ۱۰ به ۴۰ (پلیمر به آب) رقیق شده است.

نمونه D: پلیمر PEDOT:PSS دوپه شده با ۲۰ درصد وزنی نانوذرات نقره و ۵ درصد وزنی ۲-متیل ایمیدازولیوم کلرید، که با نسبت ۱۰ به ۴۰ (پلیمر به آب) رقیق شده است.

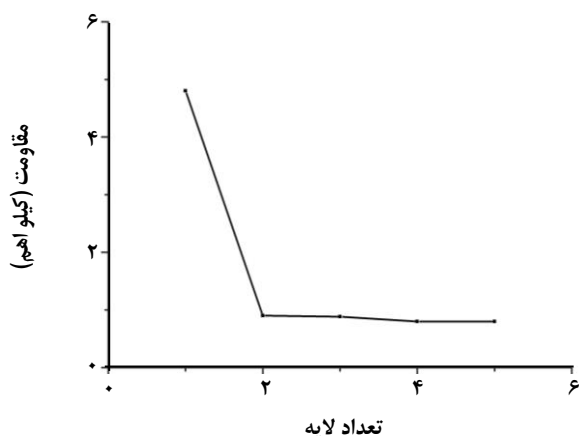
طراحی مدار مسی برای اندازه‌گیری مقاومت لایه

برای حل مشکلاتی از قبیل تخریب لایه در اثر تماس با سوزن مقاومت‌سنج و همچنین جلوگیری از خطای ناشی از اندازه‌گیری در نقاط گوناگون مدار مسی زیر طراحی و تهیه شد (شکل ۲) و لایه نشانی به روش قطره‌ای^(۱) بر روی فاصله بین تیغه‌های مسی با دقت بسیار بالا صورت گرفت. فاصله بین تیغه‌ها بین $0/5$ mm تا 2 mm می‌باشد.

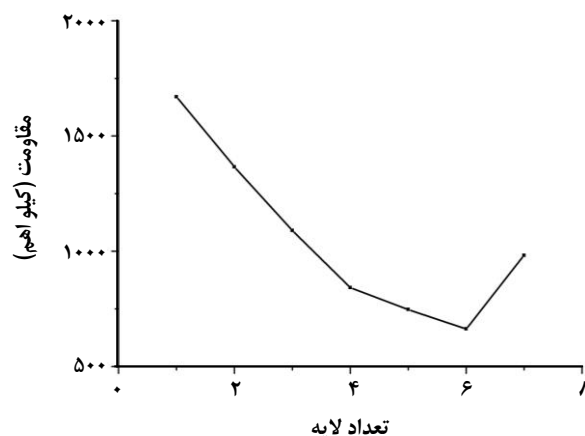
(۱) Drop coating



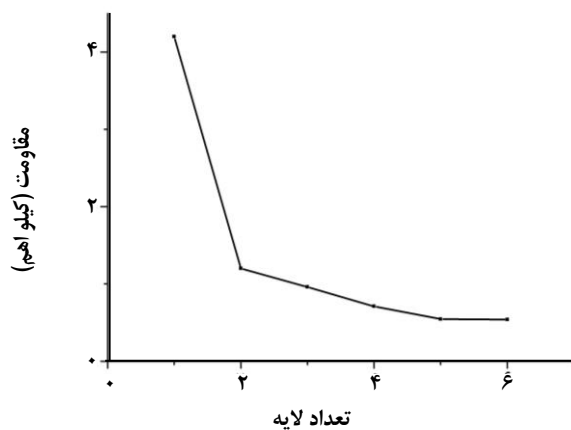
شکل ۲- طراحی مدار مسی جهت اندازه گیری مقاومت لایه های پلیمری.



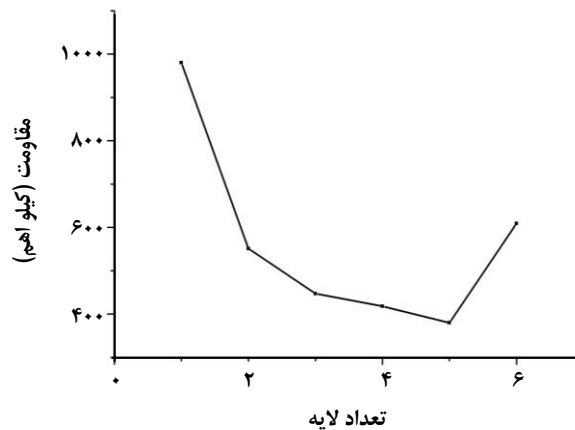
شکل ۵ - تغییر مقاومت نمونه C بر روی مدار مسی.



شکل ۳- تغییر مقاومت نمونه A بر روی مدار مسی.



شکل ۶ - تغییر مقاومت نمونه D بر روی مدار مسی.

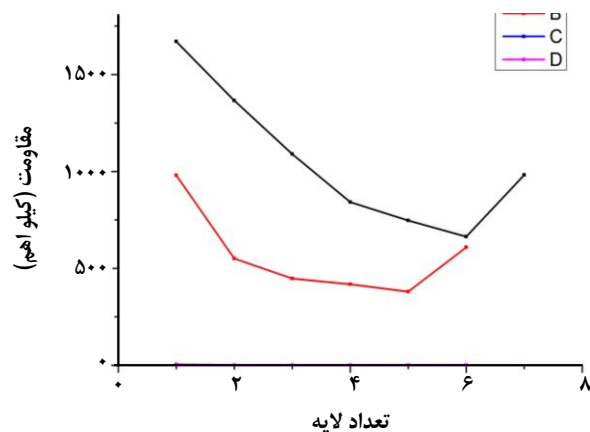


شکل ۴- تغییر مقاومت نمونه B بر روی مدار مسی.

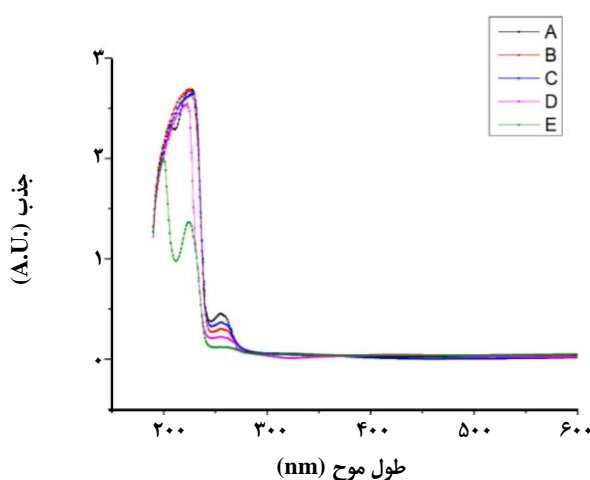
بررسی ویژگی های نوری و الکتریکی پلیمر PEDOT:PSS به وسیله طیف های جذب و عبور

همان گونه که گفته شد مکانیسم افزایش رسانایی PEDOT:PSS با افزایش دوپه کننده ها به وسیله چندین روش مورد مطالعه قرار گرفته است. طیف کلی UV-Vis محلول های آبی PEDOT:PSS

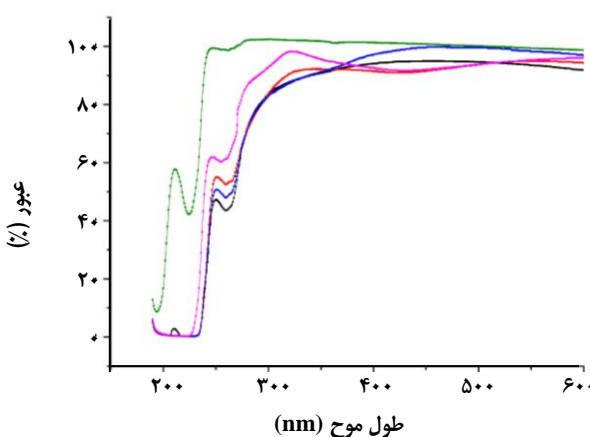
که این پدیده ضمن تأثیر بر برهم کنش بین زنجیره های کاتیونی PEDOT و زنجیره های آنیونی PSS به دست می آید و بر فرایند انتقال بین زنجیره های از نوع هویپینگ نیز موثر است. این موضوع موجب ایجاد یک گذرگاه رسانایی بهتر بین ذرات PEDOT:PSS شده و باعث بهبود در رسانایی می شود.



شکل ۷- تغییرهای کلی مقاومت پلیمرها بر روی مدار مسی.



شکل ۸ - طیف UV-Vis پلیمرهای PEDOT:PSS مشخص شده با کدهای A تا E.



شکل ۹- طیف عبور پلیمرهای PEDOT:PSS مشخص شده با کدهای A تا E.

دوپه شده و بدون دوپه کننده در شکل ۸ نشان داده شده است. تغییر جذب در طیف UV-Vis در بازه ۱۹۲nm تا ۲۵۶ nm می باشد. طیف E در شکل، مربوط به نمونه مرجع PEDOT:PSS (Ossilla 4083) با نسبت PEDOT به PSS، ۱ به ۶ و با نسبت رقیق شده ۱ به ۲۵ (پلیمر به آب) می باشد. تغییر محل دو باند جذبی و همچنین شدت آنها، پس از افزایش دوپه کننده ها محسوس است. در نمونه هایی که بدون دوپه کننده می باشند افزودن دوپه کننده ها به محلول پلیمر سبب افزایش در جذب و تا حدی جابجایی به سمت ناحیه قرمز می شود؛ زیرا این دوپه کننده ها خود باعث جذب تابش فرابنفش نمی شوند ولی بر روی شدت و جابه جایی تأثیر می گذارند که اکسوکروم خوانده می شود و در اثر افزایش، شدت جذب پیکها همپوشانی کرده و باعث می شود در یک طول موج بیشینه جذب ظاهر شود که در این صورت ویژگی های نوری و الکتریکی آن بهینه می شود. با مقایسه نمونه های B و C و D با نمونه ای A می توان به تأثیرهای دوپه کننده ها و اهمیت حضور آنها به طور کامل پی برد.

به طور کلی تغییرها در پیک جذبی نشان دهنده این است که پس از افزایش دوپه کننده ها، جذب از ناحیه UV به سمت ناحیه مرئی و نانومترهای بالاتر تغییر پیدا کرده است. در نمونه تهیه شده داخلی پیک جدیدی در ناحیه ۲۶۰ نانومتر دیده می شود که نشان دهنده افزایش رسانایی بیشتر نمونه داخلی نسبت به نمونه خارجی است و مربوط به ناحیه مرئی است. به این ترتیب می توان با توجه به این تغییرهای الکتریکی پلیمر را کاندیدای مناسبی برای استفاده در OLED ها و سلول های خورشیدی در نظر گرفت. از طرف دیگر چون در این ابزارها جذب نور خورشید بیش تر در ناحیه مرئی صورت می گیرد، در نتیجه جابه جایی جذب به سمت طول موج بیش تر خبر خوبی در جهت افزایش کارایی این سامانه می باشد. پس از دوپه شدن فرایند روزناس بهتر و با انرژی کمتر صورت می گیرد و انرژی کمتر یعنی به سمت طول موج بیشتر جابه جا می شود.

شکل ۹ به تشریح طیف کلی عبور محلول های PEDOT:PSS بدون دوپه کننده و دوپه شده با نانو ذرات نقره و ۲-متیل ایمیدازولیوم کلرید می پردازد. طیف عبور نیز تایید کننده میزان جذب به واسطه سامانه UV-Vis می باشد، بدین صورت که در تمامی نقاطی که جذب کمینه بوده، عبور بیش تر می باشد.

نتیجه گیری

در این پژوهش، افزایش رسانایی پلی (۳،۴-تیلن دی اکسی-تیوفن)؛ پلی (استایرن سولفونیک اسید) با افزایش دوپه کننده های

تأثیر مایع یونی و نانو ذرات بر تغییر کنفورماسیونی زنجیره‌های PEDOT می‌باشد، که این پدیده همراه با برهم‌کنش بین زنجیره‌های کاتیونی PEDOT و زنجیره‌های آنیونی PSS به دست می‌آید و بر فرایند انتقال بین زنجیره‌ای از نوع هوپینگ نیز مؤثر است. این موضوع موجب ایجاد یک گذرگاه رسانایی بهتر بین ذرات PEDOT:PSS شده و باعث بهبود در رسانایی می‌شود. می‌توان گفت مایع‌های یونی به خاطر وجود کاتیون و آنیون می‌توانند یک پوسته الکتروستاتیک در اطراف نانو ذرات تشکیل دهند که باعث جلوگیری از انباشتگی آنها می‌شود، همچنین نانو ذرات با پیوند کئوردینانسی از طریق کاتیون یا آنیون (پیوند یونی یا کووالانسی) پایدار می‌شوند. پراکندگی نیروی کشش سطحی اجزاء موجب افزایش تفاوت‌هایی بین انرژی سطحی در جهت‌های گوناگون بلور می‌شود. در نتیجه مایع‌های یونی افزون بر نقش کمکی که در بهبود رسانایی ترکیب پلیمری دارد باعث بهبود چسبندگی و پایداری بهتر ترکیب می‌شوند. با توجه به نتیجه به دست آمده، این پلیمر به عنوان کاندیدای مناسبی برای استفاده در کاربردهای الکترونیکی چون OLEDها، سل‌های خورشیدی و همچنین الکترودهای شفاف معرفی می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۱۲/۴ ؛ تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۶/۱

گوناگون به محلول‌های آبی PEDOT:PSS تهیه شده در آزمایشگاه موردبررسی قرار گرفته است. در ابتدا پلیمر PEDOT:PSS در مقیاس آزمایشگاهی تهیه و توسط آزمون‌های شناسایی مورد تأیید قرار گرفت. نانو ذرات نقره نیز توسط روش کاهش شیمیایی مورد تهیه قرار گرفت و شناسایی شد. برای بررسی رسانایی پلیمر، اثر افزوده شدن نانو ذرات نقره به عنوان دوپه‌کننده مورد مطالعه قرار گرفت و در آزمون‌های رسانایی از این نانوذره‌ها استفاده شد. همچنین از مایع‌های یونی نیز برای بررسی ویژگی‌های الکتریکی و نوری استفاده شد. مایع یونی مورد استفاده در پژوهش ۲-متیل ایمیدازولیوم کلرید است. پس از فرموله کردن محلول‌های PEDOT:PSS آزمون‌های رسانایی و مکانیسم افزایش رسانایی از لحاظ نوری و الکتریکی به واسطه چندین مشخصه شیمیایی و فیزیکی مورد مطالعه قرار گرفت. بر اساس یافته‌های به دست آمده از بین چهار محلول پلیمری مورد آزمون، در سه نمونه‌ای که دوپه‌کننده استفاده شد کاهش مقاومت و به عبارتی بهبود در رسانایی دیده شد. مقاومت (488Ω) و بیشینه رسانایی با افزایش ۵ درصد وزنی ۲-متیل ایمیدازولیوم کلرید به محلول PEDOT:PSS تهیه شده در آزمایشگاه تحقیقاتی، بر روی مدار مسی به دست آمد. به نظر می‌رسد افزایش رسانایی دیده شده در این مطالعه به طور عمده به خاطر هدایت بالای نانوذرات نقره و همچنین

مراجع

- [1] Kaiser A.B., Rogers S.A., Park Y.W., [Charge Transport in Conducting Polymers: Polyacetylene Nanofires](#), *Molecul. Crystal Liquid Crystal.*, **415**: 115-124 (2004).
- [2] Gusakov P.E., Andrianov A.V., Aleshin A.N., Matsushita S., Akagi K., [Electrical and Optical Properties of Doped Helical Polyacetylene Graphite Films in Terahertz Frequency Range](#), *Synth. Met.*, **162**:1846-1851 (2012).
- [3] Baeriswyl D., Campbell D.K., Clark G.C., Harbecke G., Kahol P.K., Kiess H., Mazumdar S., Mehring M., Rehwald W., ["Conjugated Conducting Polymers"](#), Editor: Kiess H., Springer Science & Business Media (2012).
- [4] Bakhshi A.K., Bhalla G., [Electrically Conducting Polymers: Materials of the Twentyfirst Century](#), *J. Sci. Ind. Res.*, **63**:715-728 (2004).
- [5] Salzner U., [Theoretical Investigation of Excited States of Large Polyene Cations as Model Systems for Lightly Doped Polyacetylene](#), *J. Chem. Theor. Comput.*, **3**: 219-231 (2007).
- [6] Njuguna J., Pielichowski K., [Recent Developments in Polyurethane-based Conducting Composites](#), *J. Mater. Sci.*, **39**: 4081-4094 (2004).

- [۷] معصومی، بخشعلی؛ بدل خانی، ام البنین؛ تهیه و شناسایی پلیمرهای لاتکس رسانا با پلیمرشدن آنیلین یا آنیزیدین در مجاورت لاتکس: بررسی الکتروفعالیت و خواص ضدخوردگی آنها، مجله علوم و تکنولوژی پلیمر، ۳۲(۴): ۳۱۷ تا ۳۲۵ (۱۳۹۲)
- [8] Massoumi B., Omid H., Vessaly E., Entezami A.A., [Nanostructure Nanostructured Poly\(2,2'-bithiophene\)-co \(3-dodecylthiophene\): Preparation, Investigation of the Electroactivity, Conductivity, and Morphology](#), *Int. J. Polym. Mater. Polym. Biomater.*, **63**: 323-329 (2013).
- [9] Massoumi B., Lesani H., Saraei M., Entezami A.A., [Copolymerization of Pyrrole with N-Pentyl and N-Dodecylpyrrole: The Electroactivity, Conductivity and Morphology of Nanocopolymers in Relation to Monomeric Comosition](#), *Iran. Polym. J.*, **20**: 747-756 (2011).
- [10] Shen J., Tsuchiya K., Ogino K., [Synthesis and Characterization of Highly Fluorescent Derivatives Containing Polystyrene Sidearms](#), *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **46**: 1003-1013 (2008).
- [11] Cheylan S., Fraleoni-Morgera A., Puigdollers J., Voz C., Setti L., Alcubilla R., Badenes G., [Study on a Thiophene-based Polymer for Optoelectronic Applications](#), *Thin Solid Film.*, **497**: 16-19 (2006).
- [12] Cheylan S., Bolink H.J., Fraleoni-Morgera A., Puigdollers J., Voz C., Mencarelli I., Setti L., Alcubilla R., Badenes G., [Improving the Efficiency of Light-Emitting Diode Based on a Thiophene Polymer Containing a Cyano Group](#), *Org. Electron.*, **8**: 641-647 (2007).
- [13] Zou Y., Sang G., Wu W., Liu Y., Li Y.A., [Polythiophene Derivative with Octyloxyl Triphenylamine-Vinylene Conjugated Side Chain: Synthesis and Its Applications in Field Effect Transistors and Polymer Solar Cell](#), *Synth. Met.*, **159**: 182-187 (2009).
- [14] Niu L., Luo Y., Li Zh., [A Highly Selective Chemical Gas Sensor Based on Functionalization of Multi-walled carbon Nanotubes with Poly\(ethylene glycol\)](#), *Sensor Actuator. B*, **126**: 361-367 (2007).
- [15] Shadi L., Karimi M., Entezami A.A., safapindar K., [A Facile Synthesis of Polyaniline/Polyethylene Glycol/Polyaniline Terpolymers: Preparation of Electrospun Conducting Nanofibers by Blending of the Terpolymers with Polycaprolactone](#), *Polym. Bull.*, 1-17 (2014).
- [16] Zhang, W., Zhao, B., He, Z., Zhao, X., Wang, H., Yang, S., Cao, Y. [High-Efficiency ITO-Free Polymer Solar Cells Using Highly Conductive PEDOT: PSS/Surfactant Bilayer Transparent Anodes](#), *Energy Environ Sci*, **6**: 1956-1964 (2013).
- [17] S.-I. Na, S.-S. Kim, D.-Y. Kim, [Efficient and Flexible Ito-Free Organic Solar Cells Using Highly Conductive Polymer Anodes](#), *Adv. Mater.*, **20**: 4061-4067 (2008).
- [18] J.Y. Kim, J.H. Jung, D.E. Lee, J. Joo, [Enhancement of Electrical Conductivity of Poly \(3, 4-Ethylenedioxythiophene\)/Poly \(4-Styrenesulfonate\) by a Change of Solvents](#), *Synth. Met.*, **126**: 311-316 (2002).

- [19] Kim Y.H., Sachse C., Machala M.L., May, C., Müller-Meskamp L., Leo K., [Highly Conductive PEDOT: PSS Electrode with Optimized Solvent and thermal Post-Treatment for ITO-Free Organic Solar Cells](#), *Adv. Funct. Mater.*, **21**: 1076-1081 (2011).
- [20] Nardes A.M., Janssen R.A.J., Kemerink M., [A Morphological Model for the Solvent-Enhanced Conductivity of Pedot:pss Thin Films](#), *Adv. Funct. Mater.*, **18**: 865-873 (2008).
- [21] Reyes-Reyes M., Cruz-Cruz I., López-Sandoval R., [Enhancement of the Electrical Conductivity in PEDOT: PSS Films by the Addition of Dimethyl Sulfate](#), *J. Phys. Chem. C*, **114**: 20220-20224 (2010).
- [22] Ouyang J., Chu C.-W., Xu Q., Yang Y., [High-conductivity poly\(3,4-ethylenedioxythiophene\):poly\(Styrene Sulfonate\) Film and its Application in Polymer Optoelectronic Devices](#), *Adv. Funct. Mater.*, **15**: 203-208 (2005).
- [23] Wang T., Qi Y., Xu J., Hu X., Chen P., [Effects of Poly\(ethylene glycol\) on Electrical Conductivity of Poly\(3,4-ethylenedioxythiophene\)-poly\(styrenesulfonic Acid\) Film](#), *Appl. Surf. Sci.*, **250**: 188-194 (2005).
- [24] Crispin X., Marciniak S., Osikowicz W., Zotti G., Denier van der Gon A.W., Louwet F., Fahlman M., Groenendaal L., De Schryver F., Salaneck W.R., [Conductivity, Morphology, Interfacial Chemistry, and Stability of Poly\(3,4-Ethylene Dioxythiophene\)-Poly\(Syrene Sulfonate\): a Photoelectron Spectroscopy Study](#), *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **41**: 2561-2583 (2003).
- [25] Fan B., Mei X., Ouyang J., [Significant Conductivity Enhancement of Conductive Poly\(3,4-Ethylenedioxythiophene\):Poly\(Styrenesulfonate\) Films by Adding Anionic Surfactants Into Polymer Solution](#), *Macromolecules*, **41**: 5971-5973 (2008).
- [26] Ouyang J., Xu Q., Chu C.-W., Yang Y., Li G., Shinar J., [On the Mechanism of Conductivity Enhancement in Poly\(3,4-Ethylenedioxythiophene\):Poly\(Styrene Sulfonate\) Film Through Solvent Treatment](#), *Polymer*, **45**: 8443-8450 (2004).
- [27] Nardes A.M., Kemerink M., de Kok M.M., Vinken E., Maturova K., Janssen R.A., [Conductivity, work Function, and Environmental Stability of Pedot:pss Thin Films Treated with Sorbitol](#), *Organic Electronics*, **9**:727-734 (2008).
- [28] Martin B.D., Nikolov N., Pollack S.K., Saprigin A., Shashidhar R., Zhang F., Heiney P.A., [Hydroxylated Secondary Dopants for Surface Resistance Enhancement in Transparent Poly\(3,4-ethylenedioxythiophene\)-Poly\(styrenesulfonate\) Thin Films](#), *Synthetic Metals*, **142**: 187-193 (2004).
- [29] Zhu Z., Liu C., Xu J., Jiang Q., Shi H., Liu E., [Improving the Electrical Conductivity of PEDOT: PSS fFilms by Binary Secondary Doping](#), *Electron Mater Lett.*, **12**: 54-58 (2016).
- [30] Wang X., Hu S., Li Q., Li F., Yaob K., Shic M., [Study of PEDOT:PSS-SnO₂ Nanocomposite Film as an Anode for Polymer Electronics](#), *Journal of Electroceramics*, **18**: 161-165 (2007).
- [31] Wang S.J., Park H.H., [Inducting Effects of Ionic Liquid Crystal Modified-PEDOT:PSS on the Performance of Bulk Heterojunction Polymer Solar Cells](#), *RSC Advances*, **5**: 5 2874-52881 (2015).

- [32] Atabaki F., Abdolmaleki A., Babaei E., Kalvandi M., Yousefi M.H., Study of Absorption Wavelength of PEDOT:PSS Synthesis Specially for Conductive Layer Used in Solar Cell, "Iran Conf. Optics Laser Eng.", (2013).
- [33] Atabaki F., Yousefi M.H., Abdolmaleki A., Kalvandi M., [Poly\(3,4-ethylenedioxythiophene\): Poly\(styrenesulfonic Acid\) \(PEDOT:PSS\) Conductivity Enhancement through Addition of Imidazolium-Ionic Liquid Derivatives](#), *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, **54**: 1009–1016 (2015).