

Vliv polyanilínové vrstvy na elektrické a dielektrické vlastnosti karbonylového železa

Bc. Gabriela Jandíková

Diplomová práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Gabriela JANDÍKOVÁ**
Osobní číslo: **T10355**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Vliv polyanilínové vrstvy na elektrické a dielektrické vlastnosti karbonylového železa**

Zásady pro vypracování:

Předmětem diplomové práce je studium vlivu modifikace karbonylového železa, a sice potažením vrstvou polyanilínu (PANI), na jeho elektrické a dielektrické vlastnosti. Vrstva PANI bude nanesena na povrch částic karbonylového železa jeho imerzí do suspenze PANI v chloroformu. Dielektrická relaxační spektroskopie zkoumaných systémů stejně jako jejich vodivostní měření budou provedena v závislosti na teplotě. Součástí práce bude studium vlivu PANI vrstvy na zvýšení odolnosti karbonylového železa vůči stárnutí.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Meissner, B., Zilvar, V. Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů. Praha: SNTL, 1987.

Holzmüller, W., Altenburg, K. Fyzika polymerů. Praha: SNTL, 1966.

Kremer, F., Schonhals, A. Broadband dielectric spectroscopy. Berlin: Springer, 2003.

Barsoukov, E., MacDonald, J.R. Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications. New Jersey: John Wiley & Sons, 2005.

Hedvig, P. Dielectric Spectroscopy of Polymers. Budapešť: Akadémiai Kiadó, 1977

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Robert Moučka, Ph.D.

Externí

Datum zadání diplomové práce:

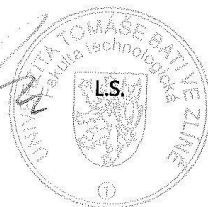
10. února 2012


Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2012

Ve Zlíně dne 10. února 2012


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: JANDÍKOVÁ GABRIELA

Obor: CH5-1P

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby ¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 ²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 ³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 21.5.2012

Jandíková

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) *Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.*

(3) *Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.*

²⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3) *Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní díla).*

³⁾ *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní díla:*

(1) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.*

(2) *Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.*

(3) *Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihledne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.*

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá měřením dielektrických vlastností čistého polyanilínu izolovaného z disperze chloroformu, polyanilínu syntetizovaného standardní cestou a karbonylového železa potaženého vrstvou polyanilínu. Dielektrická měření deprotonovaných vzorků byla provedena ve frekvenčním rozsahu od 0,1 Hz do 10 MHz při teplotách od $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Dále byla u vzorků stanovena jejich elektrická vodivost. Srovnání morfologie vzorků a zhodnocení potažení povrchu karbonylového železa vrstvou polyanilínu bylo provedeno na základě snímků ze skenovací elektronové mikroskopie. Dielektrická relaxační spektroskopie prokázala, že ve vzorcích v měřeném teplotním rozsahu jsou přítomny relaxační mechanismy β a γ odpovídající lokálním fluktuacím dipólového momentu zapříčiněné pohyby částí polymerního řetězce. Jelikož měření probíhalo pod T_g polyanilínu nebyla pozorována α relaxace. Výsledky teplotních měření ukázaly, že elektrická vodivost probíhá přeskokovým mechanismem (variable range hopping).

Klíčová slova: polyanilín, karbonylové železo, dielektrická relaxační spektroskopie, elektrická vodivost

ABSTRACT

This diploma work deals with dielectric properties of neat polyaniline isolated from its chloroform dispersion, polyaniline synthesized in a standard way and carbonyl iron coated by polyaniline. Dielectric spectroscopy was conducted on deprotonized samples in the frequency range from 0.1 Hz to 10 MHz and at temperatures from $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $80\text{ }^{\circ}\text{C}$. Also electric conductivity of prepared samples was determined. Comparison of samples morphology and assessment of polyaniline coating was done using scanning electron microscopy. Dielectric relaxation spectroscopy proved presence of β - a γ - processes originating from localized fluctuation of the dipole vector related to movement of localized parts of the main chain. As the dielectric measurement was carried out well below T_g of polyaniline α - relaxation was not observed. Temperature dependence of conductivity showed that charge transport takes place via variable range hopping mechanism.

Keywords: polyaniline, carbonyl iron, dielectric relaxation spectroscopy, electric conductivity

Děkuji svému vedoucímu diplomové práce Ing. Robertu Moučkovi, PhD. za odborné vedení v laboratořích, za užitečné rady při psaní práce a za projevenou trpělivost během celé naší spolupráce.

Dále bych chtěla poděkovat Ing. Markétě Ilčíkové a Ing. Miroslavu Mrlíkovi za odbornou pomoc při experimentu.

Velké dík patří také mé rodině a blízkým za podporu a pomoc během celého studia.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Ve Zlíně 21. 5. 2012

.....

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 CHOVÁNÍ LÁTEK V ELEKTRICKÉM POLI	12
1.1 ELEKTRICKÁ VODIVOST.....	13
1.1.1 Vliv teploty na elektrickou vodivost	16
1.2 POLARIZACE DIELEKTRIKA	18
1.2.1 Makroskopické hledisko	19
1.2.2 Mikroskopické hledisko	20
1.2.3 Dielektrikum v časově proměnném elektrickém poli	24
1.3 ANALOGIE MEZI MECHANICKÝMI A ELEKTRICKÝMI VELIČINAMI	30
1.3.1 Základní modely pro viskoelastický systém	31
1.4 DIELEKTRICKÁ RELAXAČNÍ SPEKTROSKOPIE	34
1.4.1 Relaxace	36
2 KARBONYLOVÉ ŽELEZO	38
3 VODIVÉ POLYMERY	40
3.1 POLYANILÍN	41
3.1.1 Syntéza PANI.....	42
3.1.2 Elektrická vodivost PANI	44
3.1.3 Aplikace PANI	45
II PRAKTICKÁ ČÁST	46
4 CÍLE PRÁCE	47
5 MATERIÁLY	48
KARBONYLOVÉ ŽELEZO	48
DISPERZE PANI	48
CHEMIKÁLIE	48
6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	49
6.1 PŘÍPRAVA VZORKŮ	49
6.1.1 Izolace PANI z disperze	49
6.1.2 Syntéza PANI.....	49
6.1.3 Potahování částic karbonylového železa PANI	49
6.1.4 Deprotonace vzorků	49
6.1.5 Charakteristika vzorků	50
6.1.6 Příprava vzorků na elektrická měření	50
6.2 STRUKTURNÍ ANALÝZA	50
6.2.1 FTIR spektroskopie	50
6.2.2 DSC	51
6.2.3 SEM.....	51
6.3 DRS	51
6.4 MAGNETICKÁ MĚŘENÍ	52
6.5 ELEKTRICKÁ VODIVOST.....	52
7 VÝSLEDKY A DISKUZE	53

7.1	STRUKTURNÍ ANALÝZA	53
7.2	DRS	57
7.3	MAGNETICKÁ MĚŘENÍ	64
7.4	ELEKTRICKÁ VODIVOST.....	65
ZÁVĚR		69
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		70
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		74
SEZNAM OBRÁZKŮ		78
SEZNAM TABULEK.....		80
SEZNAM PŘÍLOH.....		81

ÚVOD

Běžné polymery, jako např. polyetylen, polypropylen či polyvinylchlorid, jsou nevodivé a používají se jako elektrické izolanty. Elektrická vodivost lze u takovýchto polymerů vyvolat rozptýlením vodivé složky (uhlík, grafit, uhlíková vlákna) v nevodivé matici. Existuje však skupina polymerů, která vykazuje elektrickou vodivost i bez vodivého aditiva.

Vodivé polymery byly poprvé vyrobeny v polovině 70. let 20. století jako nová generace organických materiálů, které mají jak elektrické a optické vlastnosti srovnatelné s kovy a anorganickými polovodiči, tak i atraktivní vlastnosti spojené s konvenčními polymery, jako je snadná syntéza a flexibilita při zpracování. Tyto polymery jsou tvořeny systémem konjugovaných vazeb. Dalším předpokladem vodivosti je přítomnost nositele náboje, který zprostředkovává jeho transport polymerem. Vodivé polymery mají řadu různých aplikací např. v zobrazovací technice, jako antikorozi povlaky, dobíjecí baterie a senzory. Jako první vodivý polymer byl objeven polyacetylen.

V dnešní době je však díky svým elektrickým, elektrochemickým a optickým vlastnostem nejvíce zkoumán polyanilín (PANI). Přípravuje se oxidací anilínu a vyskytuje se v různých formách s odlišnými chemickými i fyzikálními vlastnostmi. Základní formou je vodivá zelená protonovaná emeraldová sůl, jejíž deprotonací je možné získat modrou nevodivou emeraldovou bázi. Vodivost PANI (10^{-8} až 1 S cm^{-1}) je podmíněna dopováním. Přenos náboje nejčastěji probíhá přeskokovým mechanismem (VRH). PANI nachází využití jako antikorozi povlak, v oblasti spotřební mikroelektroniky, je součástí různých senzorů a elektrod.

V této práci jsem zkoumala dielektrické a elektrické vlastnosti PANI a jeho vliv na vlastnosti karbonylového železa jím potaženého.

I. TEORETICKÁ ČÁST

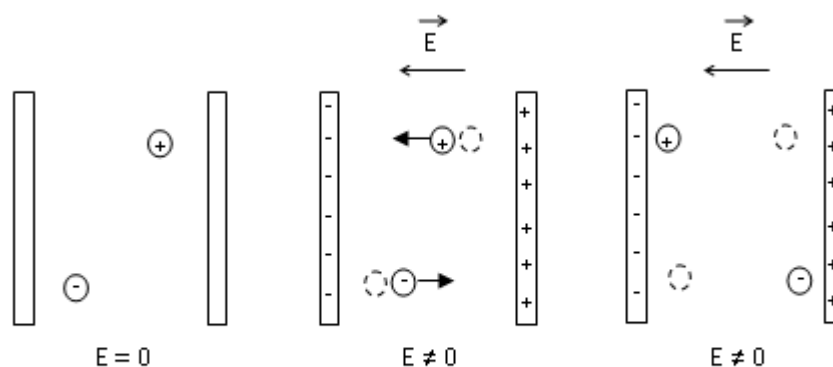
1 CHOVÁNÍ LÁTEK V ELEKTRICKÉM POLI

Chování látek v elektrickém poli můžeme charakterizovat dvěma mezními případy. Buď se látky chovají jako vodivé pro elektrický proud nebo jako nevodivé. Pevná hranice mezi vodiči a nevodiči není. Přejít mezi nimi je pozvolný. Existují však ještě látky, které se mohou chovat, v závislosti na podmínkách, jako vodič i nevodič. Tyto látky se nazývají polovodiče. Hodnota konduktivity jednotlivých látek je uvedena v *tabulce 1* [1, 2].

Tabulka 1: Hodnoty konduktivity vodičů, polovodičů a izolantů [3].

	Konduktivita σ [S/cm]
Vodič	$\sigma > 10^3$
Polovodič	$10^{-2} < \sigma < 10^3$
Izolant (dielektrika)	$\sigma < 10^{-2}$

Jako vodič je označována látka obsahující volné částice představující nosiče elektrického náboje (ionty, elektrony). Po vložení vodiče do elektrického pole dojde k časově závislému transportu volných částic k příslušnému náboji (kladnému či zápornému, viz *obr. 1*). Takovýto děj je nevratný a umožňuje vznik elektrického proudu danou látkou [1, 2].



Obrázek 1: Schematické znázornění chování vodiče v elektrickém poli E [2].

Nevodič respektive dielektrikum je látka, která je v elektrickém poli převážně polarizována a její vodivost je velmi malá. Jako dielektrika se chovají běžné polymery. Jejich vodivost však není úplně nulová. Může být způsobena obsahem nízkomolekulární iontové složky (katalyzátory, zbytky monomerů, nízkomolekulární reakční produkty). Absolutním nevodičem je pouze vakuum [1, 2].

Jak už bylo řečeno, polovodič se může chovat jako nevodič ale i jako vodič. Vše závisí na vnějších (např. dodání tepelné, světelné, elektrické energie) či vnitřních podmínkách (např. vodivé plnivo v polymerech), ve kterých se daná látka nachází. Jsou dva typy polovodičů: vlastní (nedopované) a nevlastní (dopované) [3].

1.1 Elektrická vodivost

Elektrická vodivost neboli konduktance G [siemens, S] je vyjádřena jako poměr proudu I [A] a napětí U [V]. Chování látek se obvykle řídí Ohmovým zákonem:

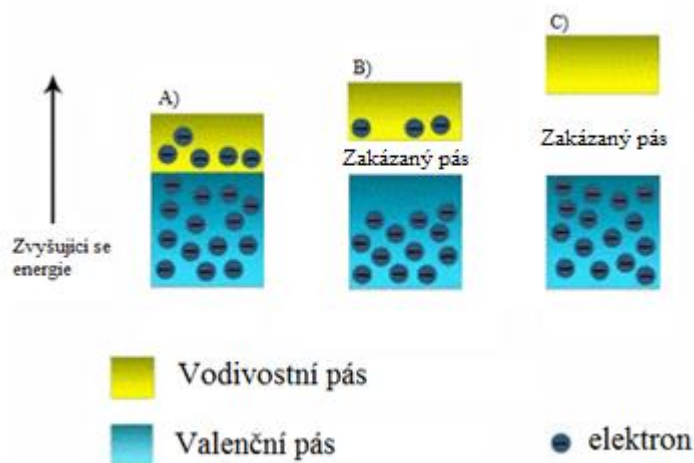
$$I \equiv \frac{dQ}{dt} = GU, \quad (1)$$

kde Q [C] je náboj a t [s] je čas.

Další používanou veličinou v oblasti elektrické vodivosti je měrná elektrická vodivost neboli konduktivita σ [Sm^{-1}] a je opět konstantou úměrnosti mezi plošnou hustotou proudu \mathbf{j} [Am^{-2}] a intenzitou elektrického pole \mathbf{E} [Vm^{-1}] v diferenciálním tvaru Ohmova zákona [2].

$$\mathbf{j} = \sigma \cdot \mathbf{E} = \frac{\mathbf{E}}{\rho}, \quad (2)$$

Elektrická vodivost funguje na principu pohybu volných nosičů náboje, nejčastěji elektronů, objemem látky. V pevné látce (krystalické) jsou atomy ve velké koncentraci složeny do pravidelného tvaru a tudíž nelze přesně určit, ke kterému konkrétnímu atomu patří jeden určitý elektron. Elektrony jsou zde již silně 'delokalizované', vzájemně interagují a vytvářejí celý pás povolených energií. Proto se k popisu vodivosti v pevných látkách (kovy, polovodiče, nevodíče) používá *pásová teorie pevných látek* (obr. 2).



Obrázek 2: Pásová teorie pevných látek: A) kov, B) polovodič, C) nevodíč.

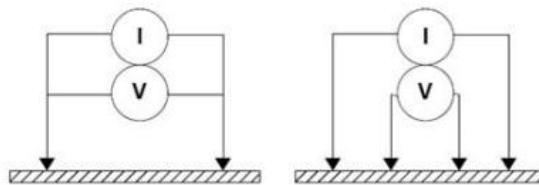
Aby se látka stala vodivou, musí se některé její elektrony dostat z *valenčního* (posledního obsazeného) pásu do pásu *vodivostního*. Obecně mohou být pásy od sebe odděleny *zakázaným* pásem. U kovů se mezi vodivostním a valenčním pásem zakázaný pás nevyskytuje, tudíž mohou elektrony volně přecházet do vodivostního pásu. V případě nevodíčů je mezi valenčním a vodivostním pásem příliš velká vzdálenost (zakázaný pás), a proto nejsou elektrony schopny přechodu mezi těmito pásy. U polovodičů se sice zakázaný pás vyskytuje, ale jeho šířka není natolik velká, aby tepelně excitované elektrony nemohly přejít do vodivostního [4].

Vzhledem k tomu, že vodivost látek nabývá hodnot v rozsahu 30 řádů (*tab. 2*) neexistuje pouze jedna metoda jejího měření, nýbrž způsob měření závisí na hodnotě měřené vodivosti.

Tabulka 2: Měrná vodivost vybraných látek [1, 5].

Látka	σ [S/cm]
Stříbro	$6,30 \cdot 10^5$
Měď	$5,96 \cdot 10^5$
Uhlík ¹	$2,5 \cdot 10^5$ $3,3 \cdot 10^2$
Dest.voda	$5,5 \cdot 10^{-4}$
Sklo	$10^{-13} - 10^{-17}$
PET	10^{-23}
Polytetrafluoretylén (Teflon)	$10^{-27} - 10^{-25}$

Měrný odpor (neboli rezistivita) se většinou měří buďto *dvoubodově* nebo *čtyřbodově*. Dvoubodová metoda se používá zejména pro aplikace, ve kterých stanovujeme velké odpory ve srovnání s přechodovými odpory a odpory přírodních kontaktů. Jedná se o jednoduchou metodu, kdy je vnější zdroj proudu připojen do obvodu a odečítá se napětí na vzorku, pro který chceme zjistit odporovou charakteristiku (*obr. 3*) [6].



Obrázek 3: Zapojení pro dvoubodovou a čtyřbodovou metodu měření [6].

¹ Podle bazální roviny.

Dvoubodová metoda však není vhodná pro vodivé materiály (např. mikro- a nanostruktury), kdy přechodové odpory vzniklé umístěním vzorku mezi elektrody bývají zdrojem chyb měření. Čtyřbodová metoda toto odbourává oddělením proudových a napěťových kontaktů. Měření je prováděno pomocí čtyř kontaktů, které často bývají uspořádány v jedné přímce, přičemž dva vnější hroty jsou proudové a dva vnitřní hroty jsou napěťové [7].

1.1.1 Vliv teploty na elektrickou vodivost

Zásadní vliv na elektrickou vodivost materiálů má teplota. V úzkém teplotním intervalu se vodivost resp. odpor s teplotou mění lineárně.

$$\rho(T) = \rho_0 [1 + \alpha(T - T_0)], \quad (3)$$

α je teplotní koeficient resistivity (u vodičů $\alpha > 0$, u polovodičů $\alpha < 0$), T_0 referenční teplota (obvykle laboratorní teplota) a ρ_0 vyjadřuje hodnotu rezistivity při referenční teplotě.

U kovů s rostoucí teplotou vodivost klesá, což je způsobeno tepelným rozkmitem mřížky, jež má za následek horší tok volných elektronů objemem materiálů (interakce elektron-fonon). Při vysokých teplotách je tento pokles u kovů lineární [4].

Naopak je tomu u polovodičů (dielektrik), kdy s rostoucí teplotou elektrická vodivost vzrůstá. S vyšší tepelnou energií jsou elektrony vystřelovány z valenčního pásu do pásu vodivostního, kde se mohou volně pohybovat. Po opuštění valenčního pásu po sobě zanechávají díry, které se také mohou volně pohybovat. Elektrická vodivost typického vlastního (nedopovaného) polovodiče s teplotou exponenciálně vzrůstá.

Nevlastní (dopované) polovodiče mají daleko komplikovanější teplotní profil. Jak teplota stoupá od absolutní nuly, vodivost nejdříve prudce stoupá v důsledku toho, že nosiče náboje opouštějí at' už donory či akceptory. Jakmile většina donorů či akceptorů ztratí své nosiče náboje, vodivost začne mírně klesat v důsledku snížení pohyblivosti nosičů (podobně jako u kovů). Při ještě vyšších teplotách se chování přiblíží vlastnímu polovodiči, jelikož příspěvek k vodivosti od nosičů (donorových či akceptorových) je zanedbatelný v porovnání s tepelně produkovanými nosiči [8].

Přenos náboje ve vodivých polymerech (nevlastních dopovaných polovodičích) lze popsat několika mechanismy. Navzdory silnému dopování polymerů se zdá, že nosiče náboje jsou

lokalizovány. Proto pro překonání potenciálových bariér přichází v úvahu buď její *přeskok* či *tunelování* nosiče skrz bariéru.

Přeskok (*variable range hopping – VRH*) je nejběžnějším mechanismem přenosu náboje, jež předpokládá, že nosiče jsou schopny tunelovat (*kvantové tunelování*) skrz bariéru oddělující jednotlivé lokalizované stavy díky tepelné energii fononů. Elektron setrvává v „pastech“ oddělených různě velkými bariérami. K přeskoku dochází až poté co elektron získá dostatečné množství energie potřebné pro překonání dané bariéry. V případě, že k přenosu náboje dochází v neuspořádaném systému jakým je např. polymerní řetězec (strukturou podobný amorfnímu polovodiči), kde si náboje mohou vybrat nejsnadnější přeskok v jakémkoli směru, mluvíme o 3D přeskoku. Pokud se náboj v polymerech pohybuje podél polymerního řetězce a pouze přenos náboje mezi jednotlivými řetězci je zprostředkován přeskokem, jedná se o tzv. kvazi-1D přeskok [9].

V některých případech polymerace může dojít ke vzniku malých vodivých oblastí, které jsou distribuovány v nevodivé matici. V tomto případě dochází k přechodu (tunelování) náboje z jedné vodivé oblasti do druhé skrz nevodivou matici. V anglické literatuře mechanismus bývá označován jako CELT (z angl. *charge-energy-limited tunneling*) nebo pouze jako TC (z angl. *tunneling conduction*) [10].

Teplotní závislost vodivosti u obou zmíněných modelů tj. přeskoku (VRH) a tunelování (TC) má exponenciální charakter:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma\right], \quad (4)$$

kde σ_0 je krajní hodnota vodivosti při nekonečně vysoké teplotě, T_0 souvisí s vzdáleností, na které je náboj ještě lokalizovaný [2, 11-13].

Exponent γ vyjadřuje počet dimenzí d , ve kterých transport náboje probíhá. Je vyjádřen vztahem $\gamma = (d + 1)^{-1}$. Pokud $d = 1$, transport probíhá jednorozměrně a model odpovídá TC. Jestliže d nabývá hodnot 2 nebo 3, tak rovnice 4 odpovídá mechanismu VRH [9, 13].

Kromě přeskoku a tunelování se v literatuře uvádí také mechanismus označovaný jako „grain-boundary“ (GB) popsany následující rovnicí [12]:

$$\sigma = T^{\frac{1}{2}} \exp\left(\frac{-E_a}{kT}\right) \quad (5)$$

Teplotní závislost vodivosti lze také s poměrně dobrou přesností popsat Arrheniovou rovnicí:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \frac{-E_a}{kT} \quad (6)$$

kde σ_0 je předexponenciální faktor vyjadřující konduktivitu při velmi vysoké teplotě, E_a je aktivační energie vodivostního mechanismu a k je Boltzmannova konstanta [2, 3, 12].

1.2 Polarizace dielektrika

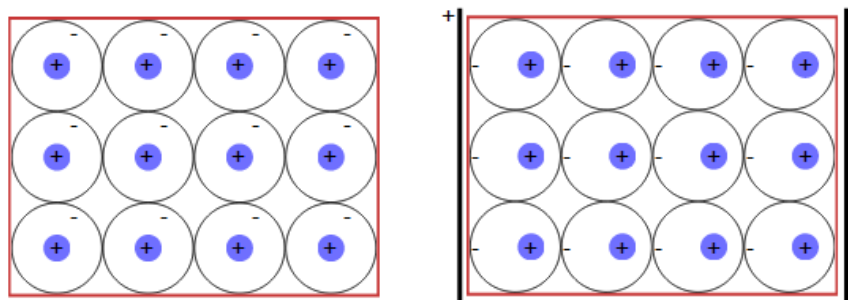
Dielektrikum je látka, jejíž název je odvozen od schopnosti tvorby a existence vlastního vnitřního elektrického pole po jeho vložení do elektrického pole. Předpona „di-“, značí směr dovnitř a dielektrikum potom chápeme jako „zelektřizované“ prostředí.

Při vložení (nepolárního) dielektrika do elektrického pole dochází k posunu (vázaných) nosičů náboje (*obr. 4*) tj. vzniku asymetrického rozložení kladného a záporného náboje, jež má za následek indukci dipólového momentu M .

$$\mathbf{M} = q \cdot \mathbf{d}, \quad (7)$$

kde q je velikost náboje [C], d je orientovaná vzdálenost posunutí nábojů [m].

Dipólový moment má jednotku C·m. Často však bývá udávána také jednotka Debye značená ($1 \text{ D} = 3,336 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$.) a to z toho důvodu, že v jednotkách C·m nabývá veličina velmi malých hodnot v rozpětí od $3 \cdot 10^{-30}$ do $20 \cdot 10^{-30}$ [3].

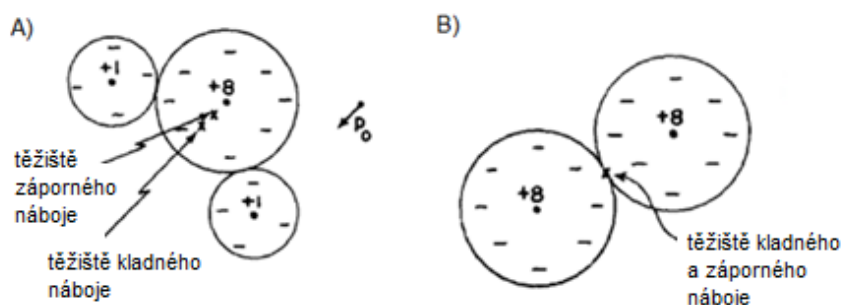


Obrázek 4: Schéma vzniku indukovaného dipólového momentu po vložení dielektrika do vnějšího elektrického pole.

Třetím způsobem dělení je dělení dielektrik z hlediska jejich vnitřní struktury, tedy rozdělení podle existence elementárního dipólového momentu, a to na *polární* a *nepolární*

látky (obr. 5). Jako polární látka se chová látka, např. voda H_2O , která obsahuje ve svém objemu permanentní elementární dipólové momenty, aniž by na ni působilo vnější elektrické pole. Existence těchto dipólových momentů je dána strukturou látky. Polymery vykazující polární charakter jsou např. polyvinylalkohol, polyvinylchlorid či polymethylmetakrylát.

Látkou s nepolárními molekulami je např. kyslík O_2 , který má dipólový moment nulový. Teprve po vložení do elektrického pole dojde ke vzniku indukovaného dipólového momentu. Mezi nepolární polymery patří např. polyetylen, teflon aj.



Obrázek 5: A) Polární molekula vody H_2O , B) nepolární molekula kyslíku O_2 .

Je-li látka polární či nepolární úzce souvisí s typem, prostorovým uspořádáním a složitostí vazby mezi atomy v molekule. Iontové a kovalentní vazby zpravidla vytvářejí polární molekuly. Nepolární molekuly mohou vznikat tehdy, když je prostorové uspořádání nábojů v molekule symetrické. Tedy těžiště kladného a záporného náboje splývají. S polárností látek úzce souvisí děje probíhající v látkách po vložení do elektrického pole – tedy s polarizacemi, které pro dané dielektrikum přicházejí v úvahu. S tím pak souvisí hodnota relativní permitivity daného materiálu i velikost dielektrických ztrát [3].

Polarizační jevy můžeme pozorovat z hlediska makroskopického nebo mikroskopického.

1.2.1 Makroskopické hledisko

Z makroskopického hlediska jsou zkoumány pouze vnější projevy polarizačních dějů, což představuje vznik vázaného elektrického náboje na povrchu zpolarizovaného dielektrika. Dielektrikum získá jako celek *dipólový moment* [3]. Sledovanou hodnotou

z makroskopického hlediska je polarizace P [$\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$], vyjadřující míru schopnosti dielektrika se polarizovat [1, 2]:

$$P = \frac{M}{V}, \quad (8)$$

kde V objem látky [m^3].

Polarizaci lze také vyjádřit pomocí elektrické indukce D [$\text{C}\cdot\text{m}^{-2}$] [2]:

$$P = D - \varepsilon_0 E, \quad (9)$$

kde $D = \varepsilon E$, z toho ε je permitivita dielektrika a je rovna $\varepsilon = \varepsilon_r \cdot \varepsilon_0$, kde ε_r je relativní permitivita a ε_0 je permitivita vakua $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$. E je intenzita elektrického pole působící na dielektrikum.

Relativní permitivita je jednou z nejdůležitějších veličin pro makroskopický pohled na chování látek a lze ji vyjádřit poměrem kapacity kondenzátoru s dielektrikem C a kapacitou kondenzátoru s vakuem C_0 mezi elektrodami [3]:

$$\varepsilon_r = \frac{C}{C_0} = 1 + \frac{P}{\varepsilon_0 E} \quad (10)$$

Veličiny ε , ε_r , P jsou mírou schopnosti dielektrika polarizovat se, zvyšovat kapacitu kondenzátoru a zeslabovat silové účinky elektrického pole [2].

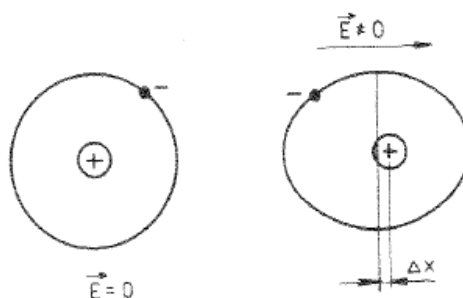
1.2.2 Mikroskopické hledisko

Při mikroskopickém pohledu na polarizaci dielektrika je polarizace chápána jako pružný pohyb více či méně vázaných nosičů elektrického náboje, které jsou úzce vázány se základními stavebními prvky dielektrika. U mikroskopického hlediska jde tedy o chování dielektrika na úrovni jeho struktury.

Veličinou charakterizující mikroskopické hledisko polarizačních jevů je *polarizovatelnost*, α [F m^2] vyjadřující míru změny systému dielektrika (M) ve vnějším elektrickém poli (E) při polarizování, tedy míru elektrizování.

$$M = \alpha E_L, \quad (11)$$

Polarizace se skládá z několika složek, které neprobíhají okamžitě, ale obecně jsou funkcí času. *Elektronová polarizace* spočívá v posunutí vnějších elektronů (obr. 6). Dipóly takto indukované vznikají v časech (10^{-15} s). Podobně probíhá i *atomová polarizace* (posun atomových jader) jen o něco pomaleji (10^{-13} s). Obě tyto polarizace se souhrnně označují jako *deformační* polarizace a vyskytují se u všech látek, všech skupenství.



Obrázek 6: Schéma elektronové polarizace.

U pevných látek obsahujících pružné, avšak silné vazby mezi molekulami, díky kterým dochází pouze k jejich malému posunu, mluvíme o tzv. *polarizaci pružně vázaných dipólových momentů*, která se také řadí pod deformační polarizace [1, 3].

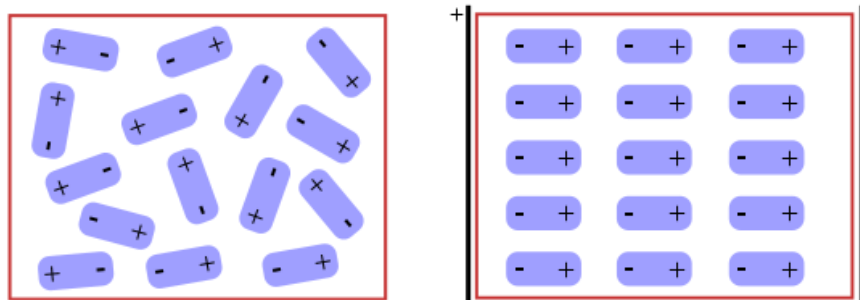
Relaxační polarizace se značně liší od deformační polarizace formou a dobou průběhu, která je výrazně delší. Forma relaxační polarizace je charakteristická relaxačními pochody. Na mechanismu polarizace se podílejí slabě vázané částice, které se v pevných látkách vyskytují nejčastěji v blízkosti defektů krystalické struktury. Důležitým faktem je, že, na rozdíl od mechanismu deformační polarizace, v tomto mechanismu hraje rozhodující roli teplota. Dochází zde k tepelnému pohybu nosičů elektrického náboje, díky kterému mohou slabě vázané částice relativně snadno překonávat potenciálové bariéry mezi jednotlivými možnými polohami. Po vložení látky do elektrického pole dojde ke změně výšky potenciálových bariér, nosič se dostane do nové, energeticky výhodnější, polohy. Tím vznikne nerovnoměrné rozložení nosičů a jednotka dielektrika získá dipólový moment. Dojde k relaxační polarizaci. Dalším rozdílem mezi deformační a relaxační polarizací je ten, že k relaxační polarizaci nedochází ihned po přiložení elektrického pole, ale až po uplynutí relaxační doby (časová konstanta). Relaxační doba představuje čas, který potřebují nosiče elektrického náboje k dosažení nové, energeticky výhodnější polohy. Po skončení působení elektrického pole se nosiče vrací do své původní polohy vlivem jejich

tepelného pohybu. Čas ustálení i vzdálenost, o kterou se nosiče posunou, nabývají ve srovnání s deformační polarizací mnohem vyšších hodnot. Hlavní rozdíl je však v tom, že u relaxační polarizace dochází ke ztrátám.

Existují dva druhy relaxační polarizace, a to iontová a dipólová relaxační polarizace.

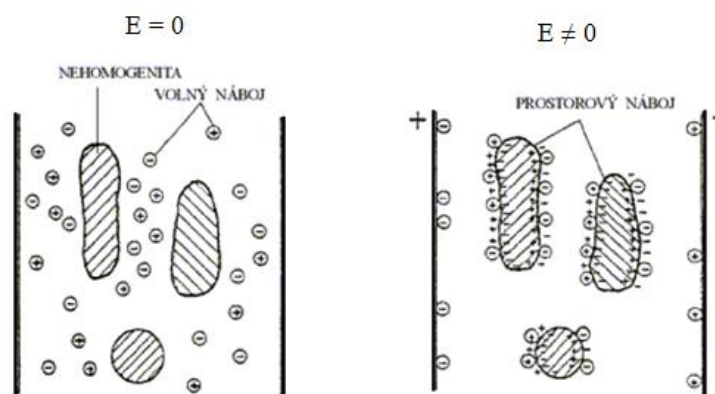
Iontová relaxační polarizace se projevuje v iontových sloučeninách nebo v látkách obsahujících skupiny molekul nebo atomů, které jsou slabě vázány k sousedním stavebním částicím látky. Pro popis mechanismu se používá tzv. model dvojité potenciálové jámy. Pokud na dielektrikum nepůsobí elektrické pole, tak jsou všechny přechody nosičů stejně pravděpodobné. Nosiče musejí překonat stejně velkou bariéru v obou směrech. Pokud je však přiloženo elektrické pole, dojde k posunutí energetických úrovní výchozích poloh nosiče. Nosič překonává menší bariéru z výchozí polohy do konečné polohy, avšak v opačném směru musí nosič překonat bariéru vyšší. Proto bude pravděpodobný počet nosičů větší v poloze konečné než v poloze původní a dojde k nerovnoměrnému rozložení nosiče náboje a tedy ke vzniku dipólového momentu v jednotce objemu dielektrika. Iontová relaxační polarizace je vzhledem k dlouhým relaxačním dobám frekvenčně závislá. Protože tepelný pohyb silně ovlivňuje polarizační účinek, tak je tato polarizace silně závislá také na teplotě, a to tak, že s rostoucí teplotou polarizovatelnou a polarizace klesají.

U látek polárních s elementárními dipólovými momenty probíhá *dipólová relaxační polarizace (orientační)*. Pokud jsou dipólové momenty vázány slabě nebo jsou zcela volné, dokážou se vlivem elektrického pole natáčet do směru odpovídajícího směru působícího pole. Tomuto natáčení pochopitelně brání tepelný pohyb částic, z čehož vyplývá, že dipólová relaxační teorie je stejně jako předchozí polarizace silně závislá na teplotě. Nepůsobí-li na dielektrikum elektrické pole, je orientace částic nahodilá a látka se chová elektricky neutrálně. Pokud ovšem přiložíme elektrické pole, dojde k přechodu částic do energeticky výhodné polohy – dipólový moment má orientaci shodnou s orientací lokálního pole. V ustáleném stavu dojde k nerovnoměrnému rozložení dipólových momentů a tím získá objem látky makroskopický dipólový moment – dojde k polarizaci látky.



Obrázek 7: Schematické znázornění orientační polarizace u dielektrika s permanentním dipólovým momentem po vložení do vnějšího elektrického pole.

V případě, že se polarizačních jevů v dielektrikách účastní volní nositelé náboje (heterogenní dielektrika s oblastmi o rozdílné permitivitě popř. vodivosti), jedná se o *Maxwell-Wagner-Sillarsovu (MWS) polarizaci*, označovanou též jako migrační nebo mezifázová. Pokud se v materiálu vyskytují nehomogenity (nečistoty, bubliny, praskliny atd.), mohou vznikat i tzv. prostorové náboje. Nehomogenitu chápeme jako místo s odlišnými vlastnostmi od dielektrika (relativní permitivita, konduktivita). Nehomogenitu může představovat i rozhraní dvou prostředí, v nichž mají nosiče různou pohyblivost. Volné náboje se pak na těchto nehomogenitách zachytávají a způsobují jinou prostorovou hustotu elektrického náboje (obr. 8). Ta se pak navenek projeví jako polarizace dielektrika. Migrační polarizace je ze všech předešlých polarizací nejpomalejší a je stejně jako polarizace relaxační spojena se ztrátou energie.

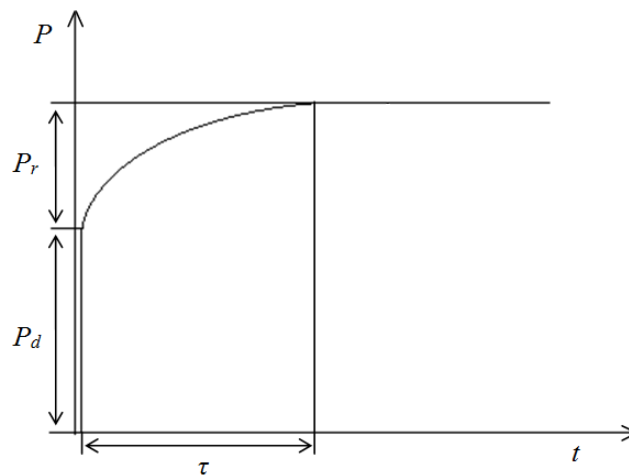


Obrázek 8: Schéma vzniku prostorového náboje v nehomogenním dielektriku.

Jak již bylo řečeno, polarizace dielektrika je jev časově závislý. Časový průběh polarizace dielektrika obsahujícího deformační a relaxační složku lze zapsat jako:

$$P(t) = P_d + P_r \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right), \quad (12)$$

kde P_d vyjadřuje polarizaci deformační, P_r polarizaci relaxační, t je čas a τ je relaxační čas [2]. Vztah 14 je graficky znázorněn na obr. 9. Nejprve, v podstatě okamžitě, nastupuje polarizace deformační a poté se začíná projevovat deformace relaxační. Maximální relaxované hodnoty polarizace je teoreticky dosaženo teprve v čase $t = \infty$.



Obrázek 9: Časový průběh polarizace u dielektrika vykazující okamžitou deformační a časově závislou (jedna relaxační doba) relaxační složku.

1.2.3 Dielektrikum v časově proměnném elektrickém poli

Dielektrikum vložené do časově proměnného pole se chová zcela jinak, než v elektrostatickém poli. Časově proměnné elektrické pole má většinou sinusový průběh, a proto se jeho průběh s výhodou vyjadřuje pomocí komplexních veličin, přičemž se vychází z Eulerova vztahu:

$$e^{i\omega t} = \cos \omega t + i \sin \omega t \quad (13)$$

$$\mathbf{E}^* = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t} = \mathbf{E}_0 \cos \omega t + i \mathbf{E}_0 \sin \omega t, \quad (14)$$

kde E_0 (resp. D_0) představují amplitudy, t čas, ω kruhovou frekvenci ($\omega = 2\pi f$, f je frekvence) a i komplexní jednotku. Imaginární část se neuvažuje. Této rovnosti se využívá pro vyjádření základních charakteristických veličin dielektrika v časově proměnném poli

pomocí exponentů, což je méně komplikované než při manipulaci s goniometrickými funkcemi.

Elektrická indukce (D) se obecně zpožďuje za intenzitou (E) o ztrátový úhel δ (obr. 10).

$$D^* = D_0 e^{i(\omega t - \delta)}, \quad (15)$$

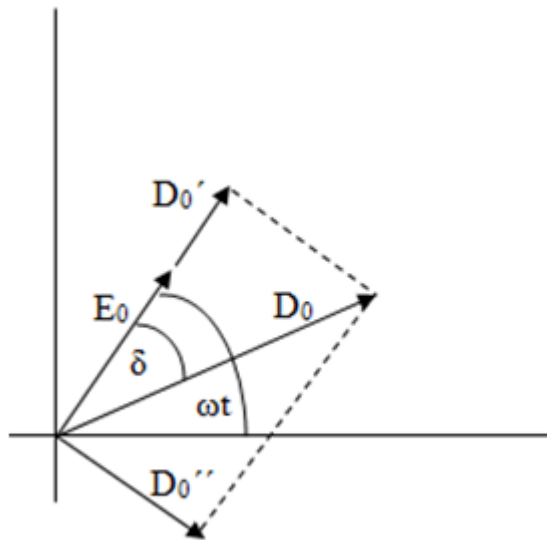
[1, 3].

Komplexní permitivita je pak definována poměrem komplexní indukce a intenzity:

$$\varepsilon^* = \frac{D^*}{E^*} = \frac{D_0}{E_0} (\cos \delta - i \sin \delta) = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad (16)$$

ε' je reálná složka komplexní permitivity udávající míru uložené energie a ε'' je imaginární složka komplexní permitivity (absorpční složka, dielektrický ztrátový faktor). Jejich podílem pak získáme ztrátovou tangentu (tangens ztrátového úhlu):

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (17)$$



Obrázek 10: Vektorový diagram odezvy dielektrika na sinusový podnět [2].

V časové doméně je dielektrikum s jednou relaxační dobou popsáno rovnicí identickou s rovnicí 12:

$$\varepsilon_{(t)} = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon(1 - \Phi(t)) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right) \quad (18)$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}, \quad (19)$$

kde $\Delta\varepsilon$ je síla relaxace, τ relaxační čas a $\Phi(t)$ je funkce poklesu elektrického pole [10].

Nicméně pro polymery a nejen pro ně je jeden relaxační čas přílišným zjednodušením, což je nedostačující pro popsání reálného systému. Proto se zavádí empirické funkce, které tento nedostatek z velké části kompenzují. Jednou takovou funkcí je Köhlerausch–Williams–Watts (KWW).

$$\Phi(t) = \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right] \quad (20)$$

Fourierovou transformací vztahu 20 se vypočte frekvenční závislost permitivity, která se označuje jako *Debyeův vztah*:

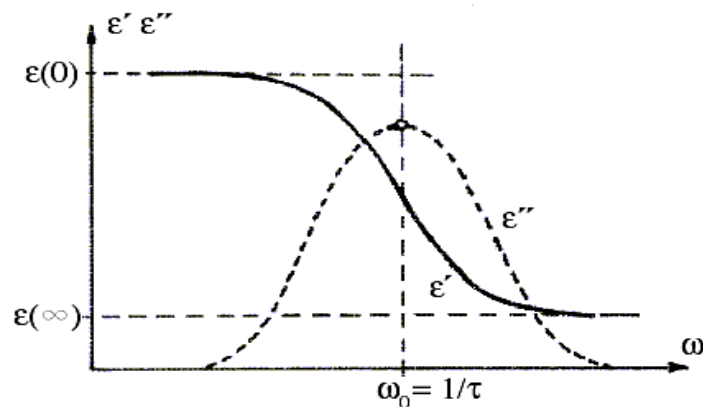
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau}. \quad (21)$$

Po rozepsání dostaneme vyjádření pro reálnou a imaginární složku komplexní permitivity:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2}, \quad (22)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (23)$$

Grafickým znázorněním předchozích dvou rovnic dostaneme *Debyeovy křivky* (obr. 11), které představují závislost ε' a ε'' na kruhové frekvenci ω [1-3].



Obrázek 11: Debyeovy křivky.

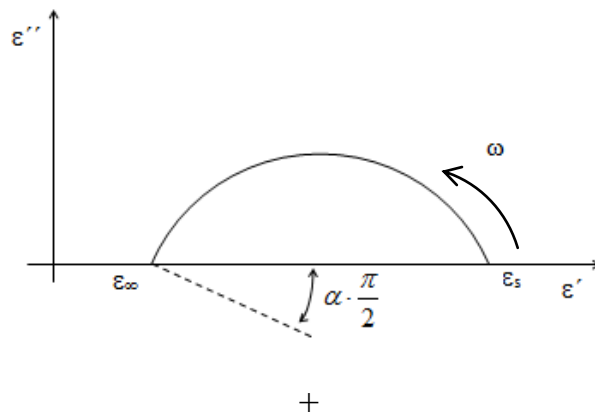
Debyeovo vyjádření je však platné pouze pro polární plyny a velmi zředěné roztoky polárních látek v nepolárních rozpouštědlech, kde se předpokládá existence jen jednoho typu molekulárního relaxačního mechanismu.

Proto byl zaveden *Cole-Cole model*, který charakterizuje distribuci relaxačních dob v koncentrovaných roztocích a polymerech, kde mají molekuly rozdílné relaxační doby. V tomto případě je průběh komplexní permitivity dán superpozicí jednotlivých Debyeových mechanismů s různými relaxačními dobami.

Vyjádření pro komplexní permitivitu podle Cole-Cole modelu je pak:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}, \quad (24)$$

kde τ_0 je střední relaxační doba, α distribuční parametr ($0 < \alpha < 1$). Čím větší je hodnota α , tím širší je distribuce a tím více se posouvá střed půlkružnice Cole-Cole diagramu pod osu ε' (obr. 12) [1-3].



Obrázek 12: Cole-Cole diagram [3].

Jako další významný dielektrický model se uvádí *Cole-Davidson model*. Představuje modifikaci Cole-Cole modelu a komplexní relativní permitivita je vyjádřena vztahem:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + i\omega\tau_0)^{\beta}}, \quad (25)$$

pro distribuční parametr β platí, že $0 < \beta < 1$ [3].

Konečně posledním způsobem vyjádření komplexní permitivity je model *Havriliak-Negami*. Tento vztah je vyhovující i pro látky se složitou strukturou, tedy také pro polymery.

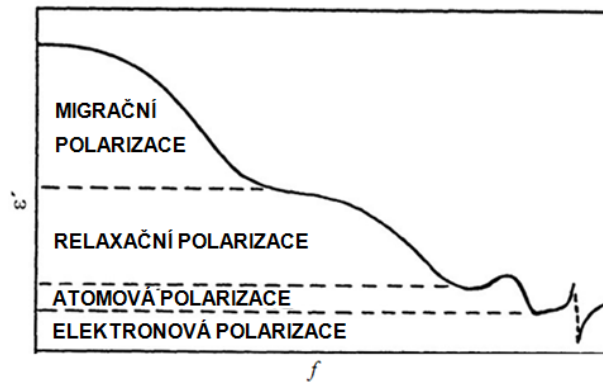
$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha})^{\beta}}, \quad (26)$$

kde α vyjadřuje parametr charakterizující šířku relaxačního spektra ($0 < \alpha < 1$),

β vyjadřuje parametr charakterizující asymetrii disperzní křivky ($0 < \beta < 1$).

Havriliak-Negami je zobecněná rovnice Cole-Cole a Cole-Davidson. Pokud platí, že $\alpha = 0$, pak jde o Cole-Davidson model a jestliže $\beta = 1$, pak jde o model Cole-Cole [3].

Ve střídavém elektrickém poli přispívají jednotlivé druhy polarizací k permitivitě dielektrik v celém rozsahu frekvencí různě velkou měrou. Závislost permitivity na frekvenci při konstantní teplotě je dána složením křivek odpovídajících jednotlivým mechanismům (*obr. 13*).



Obrázek 13: Výskyt typů polarizace v závislosti na frekvenci.

Z průběhu křivky reálné složky komplexní permitivity je vidět, že při nízkých frekvencích přispívají k permitivitě všechny mechanismy polarizací a permitivita nabývá největší hodnoty, částice mají dostatek času se orientovat ve směru elektrického pole. Postupně se zvyšující se frekvencí jednotlivé polarizace ustávají, schopnost částic sledovat změny elektrického pole klesá [3].

1.3 Analogie mezi mechanickými a elektrickými veličinami

Pro přiblížení elektrických (dielektrických) vlastností látek se s výhodou využívá jejich úzké formální analogie s vlastnostmi mechanickými (*tabulka 3*).

Tabulka 3: Srovnání mechanických a elektrických veličin [2].

Mechanické veličiny		Elektrické veličiny	
smykové posunutí	u [m]	náboj	Q [C]
poměrné posunutí	γ	elektrická indukce	D [Cm ⁻²]
	du/dt [m.s ⁻¹]	proud	$dQ/dt = I$ [Cs ⁻¹ = A]
smyková rychlost	$d\gamma/dt$ [s ⁻¹]	hustota proudu	$dD/dt = J$ [Am ⁻²]
síla	F [N]	napětí	U [V]
napětí	σ [N.m ⁻²]	intenzita el.pole	E [Vm ⁻¹]
pružina	$\gamma = J\sigma$	kondenzátor	$D = \varepsilon E$
poddajnost	J [m ² N ⁻¹]	permitivita	ε [Fm ⁻¹]
píst	$\sigma = \eta d\gamma/dt$	rezistor	$E = \rho J$
viskozita	η [Nm ⁻² s ⁻¹]	rezistivita	ρ [Ωm]
fluidita	$1/\eta$ [m ² sN ⁻¹]	konduktivita	σ [Sm ⁻¹]

Matematický popis viskoelastického chování např. polymerů je velmi složitý, a proto se používají viskoelastické modely, které jsou snadno řešitelné. Analogicky se dá podle těchto modelů odvodit také dielektrické chování [14].

1.3.1 Základní modely pro viskoelastický systém

Elementární mechanické modely

Ideálně elastický materiál vykazující lineární elastické chování lze popsat pomocí *Hookova zákona* [14]:

$$\sigma = G\gamma \quad (27)$$

Nebo

$$\gamma = J\sigma, \quad (28)$$

kde σ je napětí, γ deformace, G je modul pružnosti a J poddajnost ($J = \frac{1}{G}$).

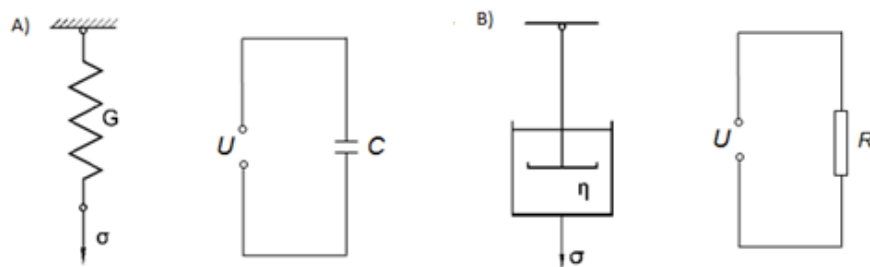
V případě Hookova zákona se materiál chová jako ideální pružina. Pokud na těleso působí elektrické pole či vnější síla, dochází ke zcela vratné deformaci. Hookův model znázorňující ideální pružina je na *obr. 14A*.

Analogicky se dá vyjádřit vztah pro dielektrické chování:

$$D = \varepsilon E, \quad (29)$$

kde D je elektrická indukce, ε permitivita dielektrika a E vyjadřuje intenzitu elektrického pole. Kondenzátor se tedy chová jako pružina, umožňuje vratné uložení energie, a dochází k okamžité vratné polarizaci [1, 2, 14].

Druhým modelem je *Newtonův model* pro dokonale viskózní kapalinu, který je představován pístem umístěným ve válci s kapalinou (*obr. 14B*) [1].



Obrázek 14: A) Hookův model – ideální pružina / kondenzátor, B) Newtonův model – pístový tlumič / rezistor.

Napětí σ je vyjádřeno Newtonovým zákonem:

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt}, \quad (30)$$

η je viskozita, $\frac{d\gamma}{dt}$ smyková rychlost.

Použitím analogie dostaneme vztah pro intenzitu el. pole E :

$$E = \rho J, \quad (31)$$

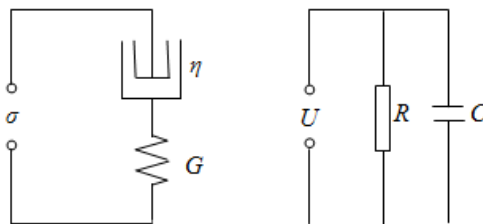
ρ je rezistivita a J hustota proudu ($J = \frac{dD}{dt}$) [2].

V tomto případě se rezistor chová jako píst, dochází k nevratnému toku náboje.

Dvouparametrové modely

Materiál obecně obsahuje složky obě, které se dají dle potřeby různě kombinovat v modely. Nejjednoduššími jsou dvouparametrové modely. V úvahu přicházejí v podstatě dvě možnosti, sériové a paralelní zapojení.

Pokud jsou tyto části, píst a pružina, zapojeny sériově, jde o mechanický *Maxwellův model*, popisující tok komplikovaný elasticitou. V případě elektrického modelu je rezistor a kondenzátor zapojen paralelně. Schéma zapojení je uvedeno na *obr. 15*.

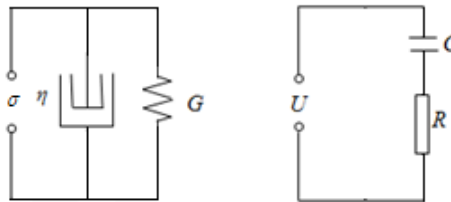


Obrázek 15: Mechanický a elektrický Maxwellův model.

Pro Maxwellův model platí:

Mechanický Maxwellův model	Elektrický Maxwellův model
$\sigma_{pružina} = \sigma_{píst} = \sigma$	$U_C = U_R = U$
$\frac{d\gamma_{pružina}}{dt} + \frac{d\gamma_{píst}}{dt} = \frac{d\gamma}{dt}$	$\frac{dD_C}{dt} + \frac{dD_R}{dt} = \frac{dD}{dt}$

Druhým modelem je Kelvinův model, nazývaný také Voigtův model. Mechanický model je složen z paralelně zapojené pružiny a pístu a vyjadřuje vratnou deformaci s časově závislou elasticitou (tzv. zpožděná elasticita). Elektrický model se naopak skládá ze sériově zapojeného rezistoru a kondenzátoru (*obr. 16*).



Obrázek 16: Mechanický a elektrický Kelvinův model.

Pro Maxwellův model platí:

Mechanický Kelvinův model	Elektrický Kelvinův model
$\gamma_{pružina} = \gamma_{píst} = \gamma$	$D_C = D_R = D$
$\sigma_{pružina} + \sigma_{píst} = \sigma$	$U_C + U_R = U$

1.4 Dielektrická relaxační spektroskopie

Dielektrická relaxační spektroskopie (DRS) je technika pro měření dielektrických vlastností a je stále více považována za velmi šetrný nástroj pro charakterizaci materiálů. Během měření nedochází k mechanické deformaci vzorku. Metoda je založena na principu interakce elektromagnetického vlnění s elektrickým dipólovým momentem zkoumaného materiálu. Rozsah frekvence při dielektrické spektroskopii se pohybuje mezi 10^{-6} Hz až 10^{10} Hz (pro pevné polymerní systémy se rozsah frekvence pohybuje mezi 10^{-2} Hz až 10^7 Hz). Absorpce a vyzařování vlnění probíhá v důsledku změn indukovaných dipólových momentů. Tyto změny jsou závislé na polarizovatelnosti atomů nebo molekul. Při nízkých frekvencích je příspěvek indukovaných dipólových momentů v porovnání s permanentními dipólovými momenty systému malý. Dielektrická spektroskopie je tedy vhodná pro zkoumání polárních molekul v plynné či kapalné fázi, kde dochází k absorpci vlnění zejména změnou orientace permanentních dipólů. Tato metoda, zavedená Debyem v roce 1931, byla od té doby používána k popsání molekulárních dipólových momentů a ke zkoumání kapalných a pevných struktur.

V kondenzovaném stavu je situace poněkud složitější. Dielektrické chování pevných látek může být přesně popsáno pouze z hlediska excitovaného stavu a důsledkem toho mohou indukované dipólové momenty výrazně přispět k absorpci vlnění i při nízkých frekvencích. Navíc jsou dipólové momenty molekul silně ovlivněny intermolekulárními interakcemi, které mohou být popsány také jen v excitovaném stavu.

V tuhých polymerech a viskoelastických látkách není příspěvek excitovaných stavů k permanentním dipólovým momentům příliš velký. Polymer v základním stavu, který obsahuje polární skupiny v první aproximaci, může být považován za systém nepřilíš silných interakcí elektrických dipólů. Tento způsob dielektrické spektroskopie, používaný původně pro plyny a kapaliny, může být více méně přesně použit také pro tuhé polymerní systémy. Teprve nedávno byla pozornost věnována efektu indukované dipólové polarizaci v polymerech, která je přímo spojena s excitovaným stavem a tudíž také s fyzikální strukturou pevné látky.

Odezva látky na vnější elektrické pole je v podstatě statistický efekt. Není možné sledovat orientaci individuálních momentů, měřena může být pouze celková polarizace. To znamená, že je dielektrická spektroskopie založena na statistickém termodynamickém kritériu (dipólový moment) [14, 15].

Pomocí DRS se měří komplexní relativní permitivita ε^* v širokém frekvenčním rozsahu.

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (32)$$

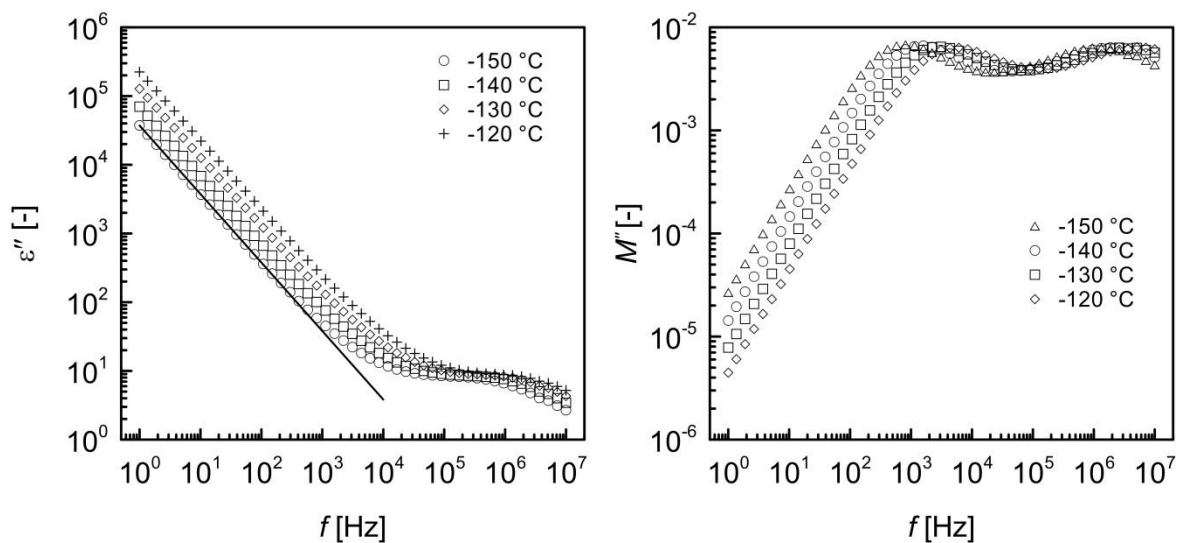
Dalšími měřenými veličinami v závislosti na frekvenci jsou komplexní veličiny intenzivní ($M^*(\omega)$, $\sigma^*(\omega)$) a extenzivní ($Z^*(\omega)$, $Y^*(\omega)$).

Komplexní elektrická vodivost:

$$\sigma^* = \sigma' + i\sigma'' \quad (33)$$

Často se z praktických důvodů zavádí tzv. komplexní elektrický modul M^* , který se získává ekvivalentní metodou – elektrickou relaxační spektroskopií a je definovaný následovně:

$$M^* = \frac{1}{\varepsilon^*} = \frac{1}{\varepsilon' - i\varepsilon''} = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} + i \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} = M' + iM'' \quad (34)$$



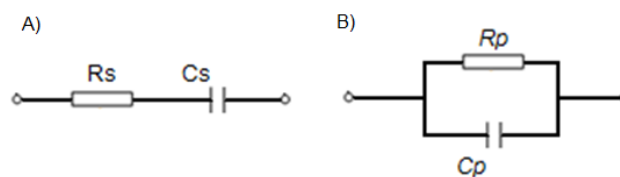
Obrázek 17: Transformace ztrátové složky permitivity na elektrický modul. Ilustrováno na vzorku modifikovaného karbonylového železa (vzorek ZA).

Ekvivalentní metodou k dielektrické relaxační spektroskopii je také impedanční spektroskopie, pomocí které se měří komplexní impedance Z^* , která je vyjádřena vztahem:

$$Z^* = R + iX, \quad (35)$$

kde R je odpor a X reaktance.

Permitivita, elektrická vodivost a elektrický modul jsou vzájemně provázané veličiny (např. $M^* = \frac{1}{\varepsilon^*}$). Ve skutečnosti se měří frekvenční závislost impedance Z , která je následně pomocí nejvhodnějšího ekvivalentního obvodu charakterizujícího daný materiál přepočítána na tyto veličiny. Ztrátové dielektrikum je nejčastěji modelováno paralelním zapojením rezistoru s kondenzátorem (*obr. 18B*). Parametry prvků náhradního obvodu musí být takové, aby ztráty a fázový posuv ωt mezi proudem a napětím byly shodné se ztrátami a fázovým posuvem ωt v reálném dielektriku zkoumaného kondenzátoru.



Obrázek 18: Sériový (A) a paralelní (B) náhradní obvod.

Sériový náhradní obvod (*obr. 18A*) se používá v případě, že v kondenzátoru vznikají ztráty především odporem přívodů a elektrod a dielektrikum je takřka bezztrátové. Naproti tomu paralelní náhradní obvod je vhodným modelem pro ztrátový materiál vykazující elektrickou vodivost v širokém frekvenčním pásmu [3].

1.4.1 Relaxace

Přeuspořádání dipólových vektorů v amorfním systému obsahujícím polymerní řetězce vede k dielektrickým relaxacím. Obecně se vyskytují tyto relaxace.

V polymerech dochází k mnoha přechodům spojených s rotací vedlejších skupin nebo s lokálními pohyby hlavního řetězce, jež bývají označovány jako β relaxace (popř. β procesy). Závislost relaxačního času těchto procesů na teplotě vykazuje arrheniovské chování [14]:

$$\tau = \tau_0 \exp \frac{E_a}{kT} \quad (36)$$

Kromě β relaxace je možno se setkat i s procesy označovanými jako γ . Tyto lze pozorovat při nízkých teplotách a souvisí podobně jako beta relaxace s rotací substituentů na páteřním polymerním řetězci.

α relaxace je relaxace spojená s brownovým pohybem části řetězce, které způsobují skelný přechod. Její funkční průběh lze dobře popsat KWW funkcí. Arrheniův vztah pro tento proces neplatí. Závislost relaxačního času na teplotě pro α proces vyjadřuje *Williams-Landel-Ferry (WLF) rovnice*:

$$\ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = -\frac{A(T - T_0)}{B + (T - T_0)}, \quad (37)$$

kde T_0 je teplota přechodu, A a B jsou konstanty.

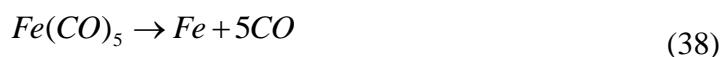
WLF rovnice se tedy uplatní pouze při vysokých teplotách, kdy dochází ke skelnému přechodu. Při nízkých teplotách jsou sledovány velké odchylky [14].

Při vysokých teplotách dochází k prolínání α a β relaxací, které je teoreticky popsáno s následujícími závěry:

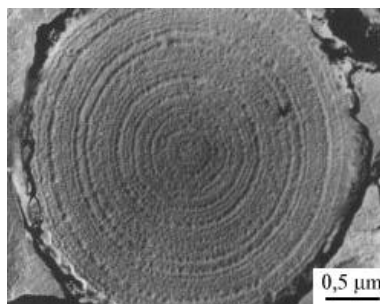
- α a β procesy koexistují v určitém teplotním rozsahu nad T_g , což dokazuje, že β proces se výlučně nevyskytuje pouze ve skelném stavu.
- Pro teploty pod T_g je α proces natolik pomalý, že v dostupném frekvenčním rozsahu lze pozorovat pouze β proces [16].

2 KARBONYLOVÉ ŽELEZO

Karbonylové železo (*carbonyl iron* – CI) je forma elementárního železa, vyznačující se malou velikostí částic (1–100 μm). Získává se tepelným rozkladem pentakarbonyl železa při teplotách v rozmezí 250–280 °C, při kterých dochází ke štěpení vazeb mezi atomy. Rozklad probíhá podle následující rovnice [17, 18]:



Primární struktura CI je tvořena vrstvami, kde α-železné vrstvy jsou od sebe odděleny izolační vrstvou tvořenou cementitem a je přirovnávána k „cibulovité“ struktuře (*obr. 19*). Díky této struktuře je primární CI odolné vůči oxidaci při vysokých teplotách více než CI chemicky nebo mechanicky upravené, kde dochází k narušení „cibulové“ struktury [19].



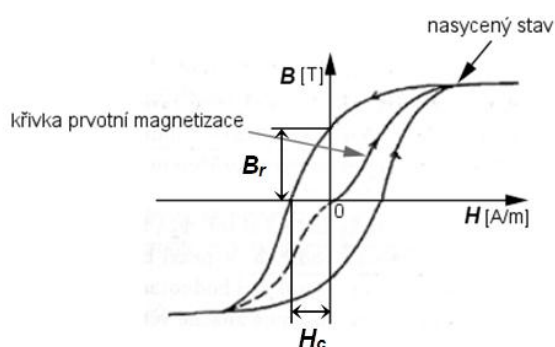
Obrázek 19: Struktura primárního karbonylového železa [20].

Aby bylo CI odolné vůči oxidaci, prochází různými povrchovými úpravami. Často se CI modifikuje pomocí hydrogen sulfidu, kovových silikátů nebo směsí kyseliny chromové a fosforečné. Touto modifikací dojde ke vzniku tenké vrstvy o tloušťce 0,01 μm na povrchu částice CI. Pokud nejsou částice povrchově upraveny je nutné je chránit proti korozi, a to například potahováním vodivými polymery, které díky svým redoxním vlastnostem zajišťují stabilní pasivaci povrchu železa či oceli [19].

Železo se obecně chová jako feromagnetická látka (silně zesiluje magnetické pole). Obsahuje tzv. domény, což jsou mikrooblasti, které se vyznačují spontánní magnetizací. V těchto doménách jsou směry magnetických momentů různé a tedy jejich součet je nulový a feromagnetická látka se chová navenek jako nemagnetická. Po vložení železa do magnetického pole dojde k postupnému natáčení magnetických momentů ve směru

magnetického pole. Pokud jsou všechny vektory vnitřní magnetizace natočeny do směru vnějšího pole, nastává tzv. stav nasycení (saturace).

Vložením feromagnetické látky do vnějšího magnetického pole a postupným zvyšování intenzity magnetického pole získáme křivku prvotní magnetizace, která vyjadřuje závislost magnetické indukce B na intenzitě magnetického pole² H . Při postupném snižování intenzity magnetického pole se vrací křivka do původní polohy, avšak její průběh je odlišný od křivky prvotní. Vznikne tzv. hysterezní smyčka feromagnetika (*obr. 20*).



Obrázek 20: Hysterezní křivka.

Zavádí se dva pojmy: remanence B_r představuje míru magnetizace, která po odstranění magnetického pole zůstane v částici. Koercivita H_c , vyjadřuje intenzitu magnetického pole potřebnou k vyrušení remanence. Podle tvaru hysterezní smyčky se feromagnetické látky rozdělují na magneticky měkké látky (velmi úzká hysterezní smyčka), které se snadno zmagnetují, ale po odstranění magnetického pole přestávají být magnetické, a magneticky tvrdé (široká hysterezní smyčka), které zůstávají magnetické i po odstranění z pole, chovají se jako trvalé magnety.

Karboonylové železo se používá jako materiál používaný v elektronických zařízeních (např. jádro cívky), absorbér elektromagnetických vln. Dále se používá na výrobu různých komponent pro rádiová zařízení, jako prášek pro technologii PIM a je významnou složkou magnetoreologických tekutin [19-22].

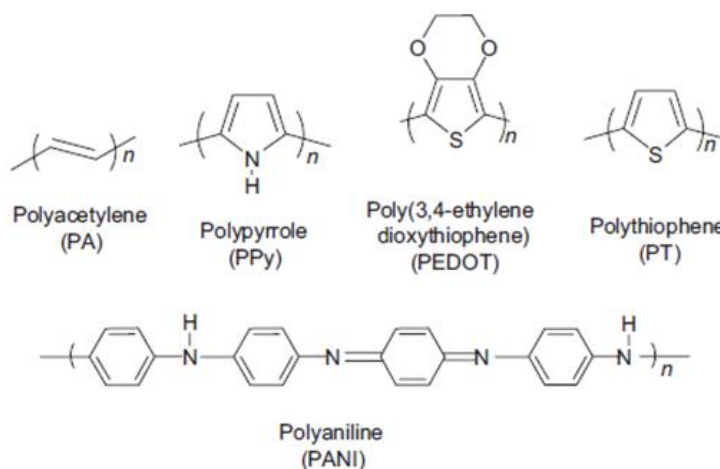
² Vztah mezi magnetickou indukcí B a intenzitou magnetického pole H je vyjádřen veličinou zvanou permeabilita μ ($\mu = \frac{B}{H}$).

3 VODIVÉ POLYMERY

Vodivé polymery jsou tvořeny systémem konjugovaných dvojných vazeb, tj. v jejich struktuře se pravidelně střídají jednoduché a dvojně vazby. Kromě konjugace je dalším nezbytným předpokladem elektrické vodivosti přítomnost nositelů náboje, které zprostředkovávají jeho transport po řetězci. Ty vznikají procesem, který je v analogii s klasickými polovodiči nazýván dopováním. Je však podstatný rozdíl mezi dopováním anorganických a organických polovodičů. U anorganických polovodičů již stopové koncentrace dopující látky výrazně ovlivňují elektrické vlastnosti, kdežto u polymerů je potřeba koncentrací řádově vyšších [23].

Jedním z prvních objevených vodivých polymerů byl polyacetylen modifikovaný parami jódu. I přes jeho nedostatky, jako jsou obtížné zpracování a velmi malá stabilita na vzduchu, je stále jedním z nejvíce zkoumaných vodivých polymerů. Další významnou skupinou vodivých polymerů jsou polymery obsahující aromatickou skupinu. Právě díky obsahu aromatické části jsou tyto polymery stabilní, vodivé a snadno se syntetizují. Do skupiny aromatických vodivých polymerů patří např. polypyrol (PPy), polyanilín (PANI), polythiofen (PT) a poly(3,4-etylendioxythiofen) (PEDOT). Strukturní vzorce těchto polymerů jsou na *obr. 21* [24].

Díky unikátní kombinaci vlastností vodivých polymerů mohou být použity například jako kondenzátory, senzory a anody pro palivové články nebo jako ochrana proti korozi, fotodegradaci polovodičové elektrody v galvanických článcích. Nejnověji se využívají i pro biologické aplikace [24, 25].

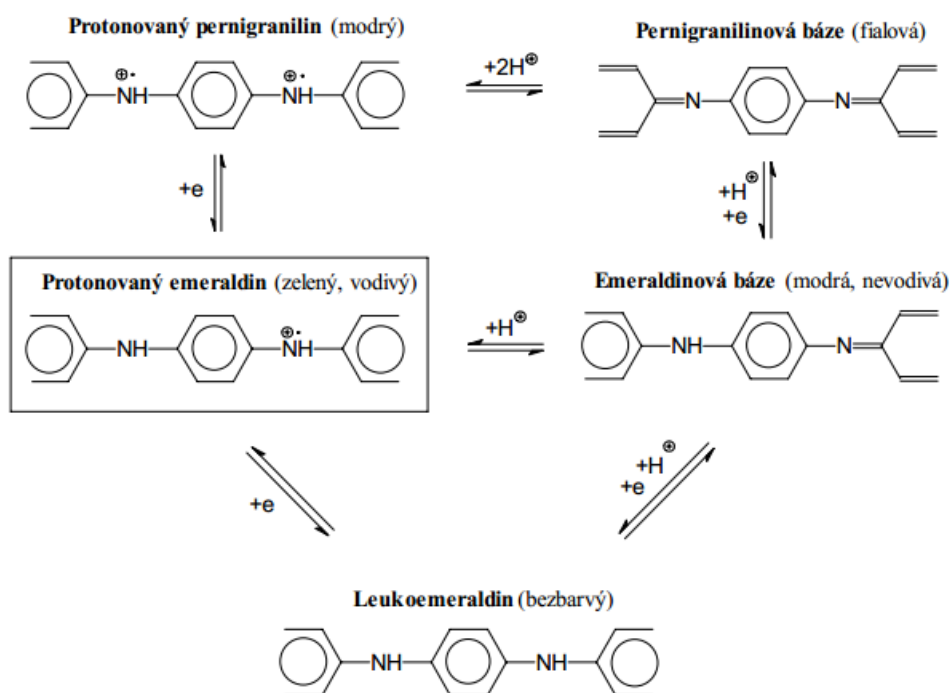


Obrázek 21: Chemické vzorce vodivých polymerů.

3.1 Polyanilín

Polyanilín (PANI) je jedním z nejvíce zkoumaných vodivých polymerů díky jeho vysokým hodnotám elektrické vodivosti, dobrým elektrochemickým a optickým vlastnostem, snadné přípravě, dostupnosti a dobré enviromentální a tepelné stabilitě. Je také první polymer, jehož elektrické vlastnosti mohou být zpětně kontrolovány pomocí protonace [11, 13, 26].

PANI se vyskytuje v různých formách s odlišnými chemickými i fyzikálními vlastnostmi (obr. 22). Nejběžnější a základní formou je zelená protonovaná emeraldová sůl s elektrickou vodivostí v jednotkách S/cm. Tato sůl se může deprotonovat pomocí hydroxidu amonného za vzniku nevodivé modré emeraldové báze PANI s elektrickou vodivostí v řádech 10^{-8} S/cm. Oxidací či redukcí emeraldinu mohou vznikat další formy PANI. Oxidovanou formou emeraldinu je pernigranilin, který se také může vyskytovat ve formě soli či báze. Protonovaný pernigranilin je důležitým meziproduktem polymerizace PANI. Redukovanou nevodivou formu emeraldinu představuje leukoemeraldin [26, 27].

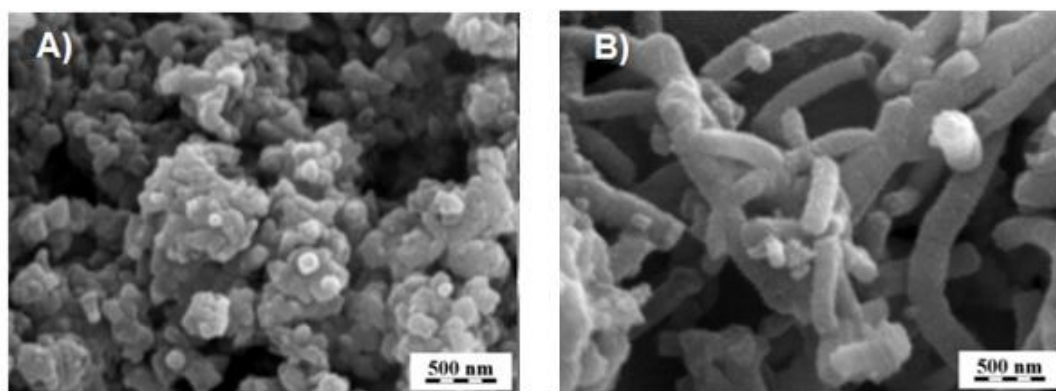


Obrázek 22: Jednotlivé formy polyanilinu [26].

3.1.1 Syntéza PANI

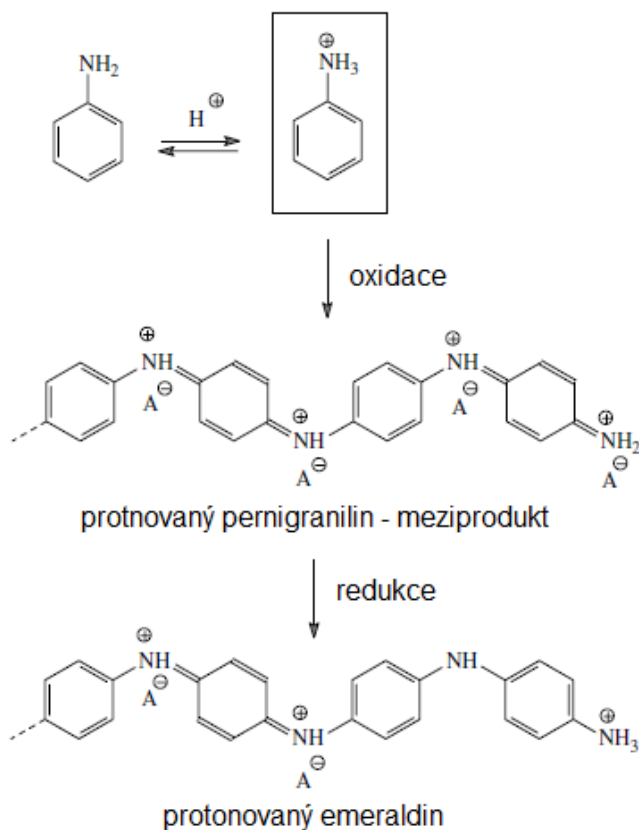
Obecně probíhá syntéza PANI přímou oxidací anilínu s použitím vhodného oxidačního činidla nebo elektrochemickou oxidací na elektrodách z různých materiálů.

Molekulární procesy oxidace určují molekulovou strukturu vzniklého produktu, která má vliv na jeho fyzikální a chemické vlastnosti stejně jako charakter nadmolekulární struktury. Oxidaci anilínu silně ovlivňuje pH reakční směsi. Vodivý polymer ($> 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$) vzniká pouze v silně kyselém prostředí ($\text{pH} < 2,5$). Takto vzniklý polymer má morfologii globulární (*obr. 23A*). Pokud oxidace probíhá v mírně kyselém, neutrálním nebo dokonce zásaditém prostředí vznikají nevodivé oligomery ve formě nanotrubeček (*obr. 25B*). Dalším faktorem ovlivňujícím oxidaci je množství přidaného oxidačního činidla a teplota [28-30].



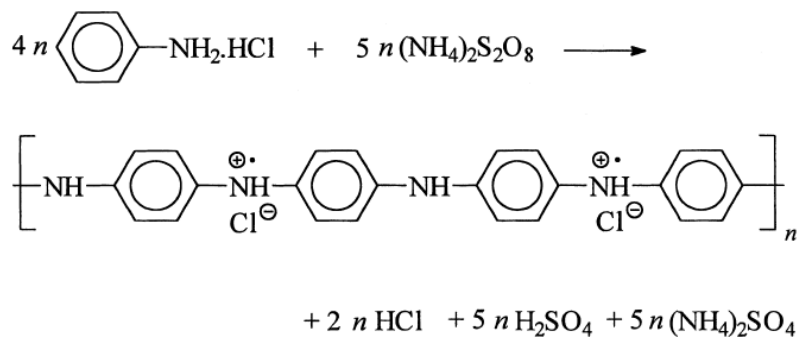
Obrázek 23: A) PANI v granulární podobě, B) PANI ve formě nanotrubeček [26].

Oxidace PANI je exotermická řetězová reakce a probíhá ve dvou stupních. Nejprve běží oxidace v *pomalém tepelném iniciačním stupni*, kde je oxidace závislá na pH, teplotě a koncentraci reaktantů. Růst řetězců probíhá adicí monomeru anilínu na aktivní konce řetězců. Tento stupeň se také nazývá *indukční perioda*. Následuje *rychlý exotermický růst* závislý na teplotě a koncentraci oxidantu probíhající v oxidačním stavu v podobě protonovaného pernigranilinu [23, 31-33].



Obrázek 24: Polymerizace anilínu.

V této práci byl PANI získán reakcí anilín hydrochloridu (monomer) s peroxidisíranem amonným (oxidační činidlo) ve vodném prostředí (obr. 25). Touto reakcí vzniká standardní polyanilín [27].



Obrázek 25: Oxidace anilín hydrochloridu s peroxidisulfátem amonným poskytující polyanilín hydrochlorid [27].

K reakci lze použít i čistý anilín, který se oxiduje např. pomocí perdisulfátu draselného (PDS) [12]. Oxidací vzniká uspořádaná struktura molekul PANI. Více než 95 % konstitučních jednotek anilínu je řazeno v uspořádání hlava-pata v para pozici. Jen malý podíl molekul je v poloze ortho [34, 35].

Dalšími metodami přípravy PANI jsou například kondenzace poly-*p*-fenylen aminu nebo elektrochemická metoda, kterou vzniká čistý polyanilín prostřednictvím anodické oxidace (oxidace probíhá na elektrodách z inertního materiálu, např. platiny). Zajímavou metodou je také syntéza pomocí plazmy, kdy vzniká velmi čistý PANI v důsledku absence oxidačního činidla a rozpouštědla. Tato metoda je však energeticky značně náročná [34, 36-39].

3.1.2 Elektrická vodivost PANI

Vodivé polymery vykazují nízkou pohyblivost nositelů náboje. Velkým přínosem v tomto ohledu byl objev dopování polymerů. Dopováním je možné přeměnit nevodivé polymery na polymery s vodivostí blízkou kovům, a to díky zvýšení koncentrace nositelů náboje. Toho je dosaženo oxidací či redukcí polymeru elektronovými akceptory resp. donory, což vede ke vzniku pozitivního resp. negativního náboje. K dopování dochází, například pokud je polymer oxidován akceptorem (dopant, který odebírá polymeru elektron tj. sám sebe redukuje), jenž produkuje v polymerním řetězci kationtový radikál (neboli „díru“). Vlivem tepelné energie nebo vysoké koncentrace dopantu je „díra“ schopná překonat coulombickou vazebnou energii a může se pak pohybovat polymerem a tím se podílet na jeho vodivosti. Dopování se dělí na *p*-typ, kdy polymer produkuje kladný náboj a *n*-typ, kdy v polymeru vzniká náboj záporný [13, 23].

Dopant vytváří místa v zakázaném pásu, které leží v blízkosti vodivého či valenčního pásu. Vodivost je pak dána většinovým nositelem, buďto elektrony, které tvoří vodiče typu *n* nebo děrami, které tvoří vodiče typu *p*. U polymerů tolik nezávisí na druhu dopovacího činidla, jako na jeho dostatečné schopnosti ionizovat (oxidovat, redukovat) polymer.

Dopování je v podstatě kvantitativní metoda a koncentrace nosičů náboje je přímo úměrná koncentraci dopantů. Vodivost polymerních polovodičů závisí na mnoha faktorech: původu, homogenitě a koncentraci dopantů, pohyblivosti nositelů, krystalinitě a morfologii polymerů. Dopování vodivých polymerů vyžaduje náhodnou dispergaci či agregaci dopantů v neuspořádaných strukturách zapletených řetězců a fibril.

Pokud jsou dopanty silnými oxidačními či redukčními činidly, dochází v polyanilínu k pozitivnímu či negativnímu dopování. Během dopování nedochází pouze k oxidaci nebo redukci, dochází také k přeskupení polymerního řetězce a vzniku nové struktury [23]. Jako oxidační činidla se mohou používat například peroxydisulfát nebo persulfát amonný, peroxid vodíku. Díky dopování vzrůstá vodivost PANI z 10^{-10} S cm⁻¹ na 10 S cm⁻¹. V polyanilínu dochází nejčastěji k přenosu náboje přeskokovým mechanismem (VRH viz. kap. 1.1.1).

3.1.3 Aplikace PANI

Vlivem vnějších podnětů se mění fyzikálně-chemické vlastnosti PANI, čehož se využívá v různých aplikacích (organické elektrody, senzory a pohony). Další využití, založené na kombinaci elektrických vlastností typických pro polovodiče a materiálových parametrech plastů, nalézá PANI v oblasti spotřební mikroelektroniky. Vodivé polymery obecně mohou nahradit vodivá plniva v polymerních kompozitech (saze, uhlíková vlákna, grafit). Takto vzniklé kompozity se mohou využít pro odporové topné elementy, antistatické podlahové krytiny nebo obaly. [23, 26]

Díky svým optickým vlastnostem způsobených konjugovanými vazbami se PANI využívá např. jako příměs do recyklovaných plastů, kde sjednocuje zbarvení materiálu. Pomalu se také začínají vodivé polymery prosazovat v medicíně [24]. Díky svým elektrickým a optickým vlastnostem je tento typ polymerů předurčen pro interdisciplinární výzkum.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍLE PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo:

- Připravit vzorky izolací PANI z disperze, syntézou PANI standardní cestou a modifikací povrchu karbonylového železa PANI z disperze.
- Zhodnotit vliv potažení karbonylového železa vrstvou PANI na elektrickou vodivost karbonylového železa.
- Porovnat dielektrické vlastnosti modifikovaného (potaženého) karbonylového železa ve vztahu k dielektrickým vlastnostem samotného PANI použitého pro modifikaci karbonylového železa (PANI z disperze). Dále porovnat dielektrické vlastnosti PANI izolovaného z disperze v chloroformu a standardního syntetizovaného PANI.
- Identifikovat vodivostní mechanismus a relaxační procesy připravených vzorků na základě jejich teplotních závislostí.

5 MATERIÁLY

Karbonylové železo

Karbonylové železo typu HS od firmy BASF je řazeno mezi tvrdé typy železa, které vykazují nižší hustotu. Železo HS je vhodné pro vysokofrekvenční aplikace až nad 10 MHz, vykazuje nejmenší distribuci velikosti částic a při velmi vysokých frekvencích vykazují nejnižší měrné ztráty.

Disperze PANI

Vlastní disperze nebyla připravována, byla použita disperze PANI v chloroformu od I. Sapurina. Byly použity dvě šarže: 308 Fe_{1/2}S vyrobena v září 2008, 308 Fe_{1/2}S vyrobena v únoru 2009.

Chemikálie

0,2 M anilínhydrochlorid

0,25 M peroxodisíran amonný APS

1 M hydroxyd amonný NH₄OH

0,2 M HCl

Ethanol

Aceton

Destilovaná voda

6 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6.1 Příprava vzorků

6.1.1 Izolace PANI z disperze

Odpařením rozpouštědla (chloroformu) z disperze PANI byly získány vzorky (A a B). Doba odpařování byla 4 dny.

6.1.2 Syntéza PANI

Syntéza PANI byla provedena dle [27] oxidací 0,2 M anilínhydrochloridu s 0,25 M peroxodisíran amonný (APS). Anilínhydrochlorid (2,59 g) byl smíchán v kádince s 50 ml destilované vody, totéž bylo provedeno s 5,71 g APS. Takto vzniklé roztoky byly nechány v klidu 1 hodinu při laboratorní teplotě. Poté byly roztoky smíchány v kádince a krátce promíchány. Polymerace probíhala v klidu při laboratorní teplotě po dobu 0,5; 3 a 28 hodin. Po uplynutí této doby byl roztok přefiltrován přes Büchnerovu nálevku. Vzniklý PANI byl třikrát promyt 100 ml 0,2 M HCl a 100 ml acetonu. Následně byl sušen v sušárně při 60 °C do dalšího dne. Vysušený PANI byl rozmělněn pomocí třecí misky s tloučkem na jemný prášek. Syntézu PANI v přítomnosti železa nelze provést vzhledem k silné oxidaci železa během reakce.

6.1.3 Potahování částic karbonylového železa PANI

Potahování CI bylo provedeno podle [19]. Bylo naváženo 20 g karbonylového železa a následně smícháno v tříhrdlé baňce se 100 ml disperze PANI. Vzniklá směs byla míchána při laboratorní teplotě pomocí rotačního míchadla (nelze použít magnetické míchadlo, z důvodu magnetických vlastností železa) po dobu 3 hodin rychlostí 250 ot/min. Po uplynutí této doby byla směs filtrována přes Büchnerovu nálevku a dána sušit do sušárny při 60 °C do druhého dne. Vysušené potažené CI bylo opět rozmělněno jako předchozí vzorky.

6.1.4 Deprotonace vzorků

Vzniklý PANI, jak z disperze, tak i syntetizovaný, byl protonovaný a tudíž vodivý. Aby bylo možné naměřit dielektrické vlastnosti, bylo nutné vzorky nejdříve deprotonovat.

Vzorky ve formě prášku byly zamíchány ve 100ml kádince s cca 50 ml 1M roztoku NH₄OH na magnetickém míchadle po dobu 3 hodin při laboratorní teplotě. Po uplynutí

dané doby byly vzorky zfiltrány a opět smíchány se stejným množstvím 1M roztoku NH_4OH . Směs se opět míchala po dobu 3 hodin. Po skončení míchání byly vzorky přefiltrovány přes Büchnerovu nálevku a sušeny na Petriho miskách v sušárně do dalšího dne, kdy byly vzorky rozmělněny ve třecí misce na jemný prášek a uloženy pro další použití. U vzorku obsahující karbonylové železo byl postup shodný jen místo magnetického míchadla bylo použito míchadlo mechanické.

6.1.5 Charakteristika vzorků

Tabulka 4: Charakteristika protonovaných vzorků.

Název vzorku	Popis vzorku
A	PANI z disperze odpařením chloroformu (4 dny)
B	PANI z disperze odpařením chloroformu (4 dny)
C	Syntetizovaný PANI (3 hod)
D	Syntetizovaný PANI (28 hod)
E	Syntetizovaný PANI (0,5 hod)
ZA	Karbonylové železo potažené PANI

Deprotonované vzorky jsou značeny indexem D.

6.1.6 Příprava vzorků na elektrická měření

Na elektrická měření byly použity vzorky ve formě tablet o průměru 13 mm a tloušťce v rozmezí zhruba od 1 do 2 mm. Tablety byly lisovány tlakem 450 MPa po dobu 5 minut při laboratorní teplotě.

6.2 Strukturní analýza

6.2.1 FTIR spektroskopie

Chemická struktura PANI izolovaného z disperze a PANI syntetizovaného v práškové formě byla měřena pomocí FTIR (Fourier transform infrared spectroscopy) spektroskopie (Thermo Scientific Nicolet iS5).

6.2.2 DSC

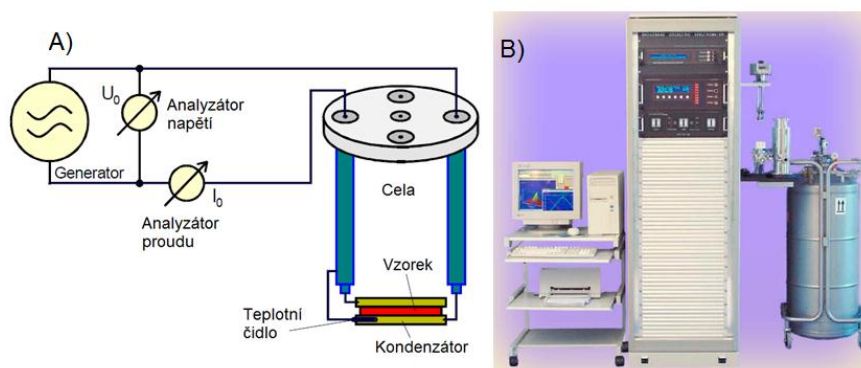
Diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) byla provedena na přístroji METTLER TOLEDO u práškových vzorků, PANI syntetizovaného a PANI izolovaného z disperze, v inertní atmosféře dusíku a teplotním rozsahu od -40 do 300 °C. Rychlost ohřevu byla 10 °C/min. dopsat

6.2.3 SEM

Morfologie vzorků (karbonylového železa modifikovaného PANI, čistého karbonylového železa a PANI získaného z disperze a syntézou) v prášku byla zkoumána pomocí skenovací elektronové mikroskopie (SEM) na přístroji TESCAN VEGA/LMU. Mikroskopie probíhala pod vysokým vakuem s akceleračním napětím 30 kV. SEM byla provedena metodou SEI (obraz tvořen pomocí sekundárních elektronů) a BSE (obraz tvořen odraženými elektrony).

6.3 DRS

Dielektrická relaxační spektroskopie byla měřena na spektrometru Broadband Dielectric/Impedance Spektrometer typu Alpha A High Performance Frequency Analyzer od firmy Novocontrol Technologies. Měření probíhalo ve frekvenčním rozsahu $0,05$ Hz– 10 MHz při teplotách od -150 °C do 80 °C. Teplota byla řízena pomocí kapalného dusíku (Quatro Cryosystem). Vzorky ve formě tablet s průměrem 13 mm a tloušťkou $1-2$ mm byly umístěny mezi dvě pozlacené paralelní elektrody cely typu Novocontrol sample cell BDS 1100. Měřicí napětí činilo $1,0$ V. Výstupem měření frekvenční závislost komplexní permitivity a vodivosti.



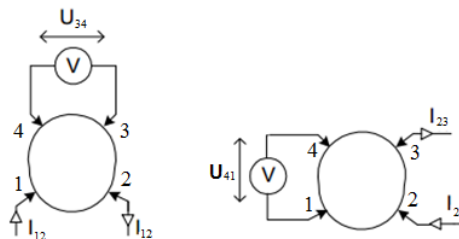
Obrázek 26: A) Schéma zapojení spektrometru včetně cely, B) kompletní sestava pro dielektrické měření včetně chlazení.

6.4 Magnetická měření

Magnetické měření na vzorcích v práškové formě bylo provedeno pomocí vibračního magnetometru (VSM Lake Shore 7404) v magnetickém poli ± 10 kG při laboratorní teplotě.

6.5 Elektrická vodivost

Elektrická vodivost byla měřena čtyřbodovou metodou dle Van der Pauwa při laboratorní teplotě. Byly použity stejné vzorky jako pro DRS. Při této metodě jsou elektrody umístěny podél obvodu vzorku a tvoří čtvercové uspořádání, což umožňuje potlačení chyb měření, které jsou způsobeny velikostí elektrod. Vlastní měření se skládá ze dvou kroků, kdy se v prvním kroku získá odpor R_1 vypočítaný z měření proudu mezi 1. a 2. elektrodou a z napětí změřeného na 3. a 4. elektrodě podle Ohmova vztahu. V druhém kroku se funkce elektrod změní a změří se proud procházející mezi 2. a 3. elektrodou a napětí na 1. a 4. elektrodě a získáme druhou hodnotu odporu R_2 . Tento postup je schematicky znázorněn na obr. 27 [40, 41].



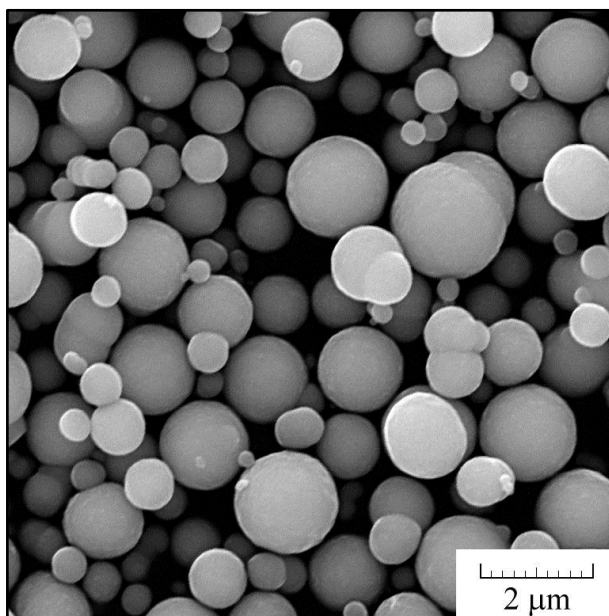
Obrázek 27: Schéma zapojení metody Van der Pauw.

7 VÝSLEDKY A DISKUZE

7.1 Strukturní analýza

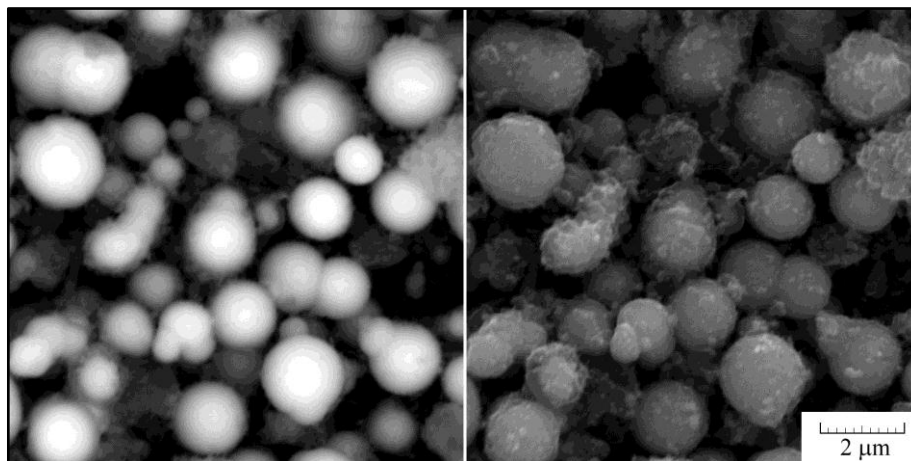
Struktura jednotlivých vzorků³ tj. karbonylové železo (CI), polyanilín získaný odpařením rozpouštědla z disperze (A), polyanilín syntetizovaný (E_D) a karbonylové železo potažené polyanilínem (Z_{A_D}) byla zachycena pomocí skenovací elektronové mikroskopie (*obr. 28–31*). Mikroskopie byla použita jak pro vizuální kontrolu potažení železa, tak pro srovnání morfologie jednotlivých typů PANI.

V porovnání s čistým karbonylovým železem (*obr. 28*) je patrné, že povrch částic CI (průměrná velikost okolo 2 μm) byl potažen vrstvou PANI (*obr. 29*). Na základě pořízených fotografií lze konstatovat, že přestože PANI film na povrchu částic železa nemusí být ve všech případech uniformní, takřka všechny částice byly alespoň zčásti PANI pokryty. Toto lze vidět na *obr. 29*, kde je pro větší názornost kontrastní BSE snímek, na kterém jsou částice železa výrazně světlejší.



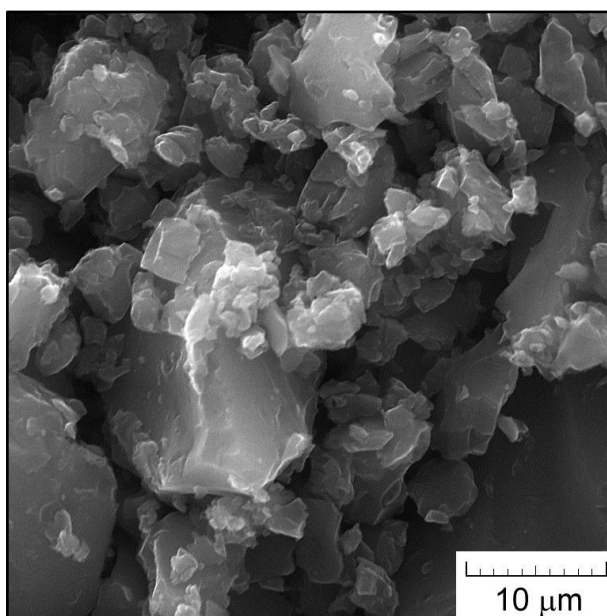
Obrázek 28: SEM snímek čistého karbonylového železa typu HS.

³ dále v textu při odkazování na jednotlivé vzorky je použito pouze zkratk; podrobný popis vzorků v *tab. 4*.

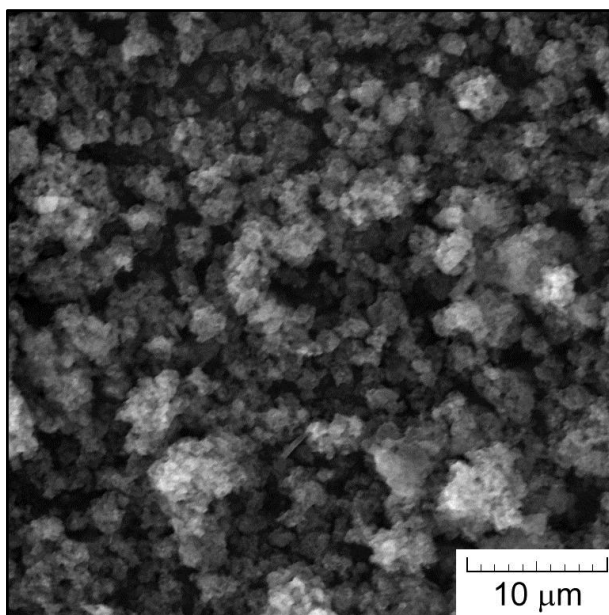


Obrázek 29: SEM snímek vzorku ZA_D, (vlevo) identický snímek v módu BSE.

Morfologie PANI odpařeného z disperze (*obr. 30*) je odlišná od PANI syntetizovaného standardní cestou (*obr. 31*). Zatímco syntetizovaný PANI má globulární strukturu s velmi malými částicemi (cca desetiny až jednotky mikrometrů), PANI izolovaný z disperze v chloroformu vytváří násobně větší útvary (až desítky mikrometrů) ne nepodobné krystalům. To může svědčit o tom, že odpařený vzorek se skládá z oligomerů anilínu, které se organizují do pravidelných útvarů, na rozdíl od makromolekul syntetizovaného PANI.

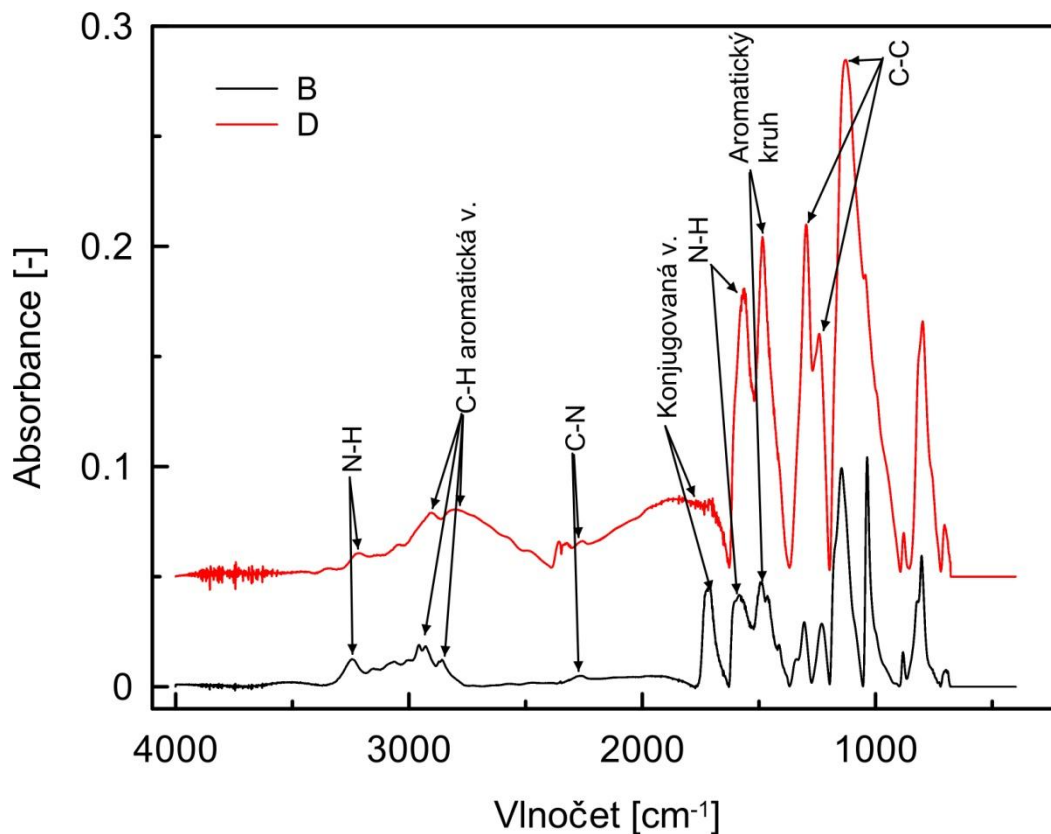


Obrázek 30: SEM snímek PANI odpařeného z disperze PANI v chloroformu.



Obrázek 31: SEM snímek syntetizovaného PANI (vzorek A).

Vzorky PANI byly charakterizovány a srovnávány také pomocí FTIR spektroskopie (*obr. 32*). Cílem bylo zjistit odlišnosti ve složení obou vzorků. Po odečtení a vyhodnocení hodnot vlnočtů v místě, kde peaky dosahují maxima, je patrné, že se vzorky nijak zásadně neliší a u obou vzorků se vyskytují vazby N-H (vlnočet ≈ 3250 a 1560 cm^{-1}), C-H tvořící aromatické kruhy (vlnočet $\approx 2950\text{--}2800\text{ cm}^{-1}$), dále vazby C-N (vlnočet $\approx 2250\text{ cm}^{-1}$), při vlnočtu okolo 1500 cm^{-1} se vyskytují aromatické kruhy a při rozsahu vlnočtu $1300\text{--}1040\text{ cm}^{-1}$ se vyskytují vazby C-C, které jsou součástí aromatických kruhů. Všechny tyto uvedené vazby jsou pro polyanilín charakteristické. Jistá odlišnost mezi oběma vzorky PANI je však patrná okolo vlnočtu 1700 cm^{-1} , kde se vyskytují vazby odpovídající konjugovaným alkenům s volným elektronovým párem. U vzorku A se při tomto vlnočtu vyskytuje peak s výrazně ostřejším průběhem oproti peaku vzorku D. To souvisí s mírou konjugace vzniklých alkenů, tzn. vzorek PANI syntetizovaný obsahuje více konjugovaných vazeb na řetězec než PANI izolovaný z disperze.

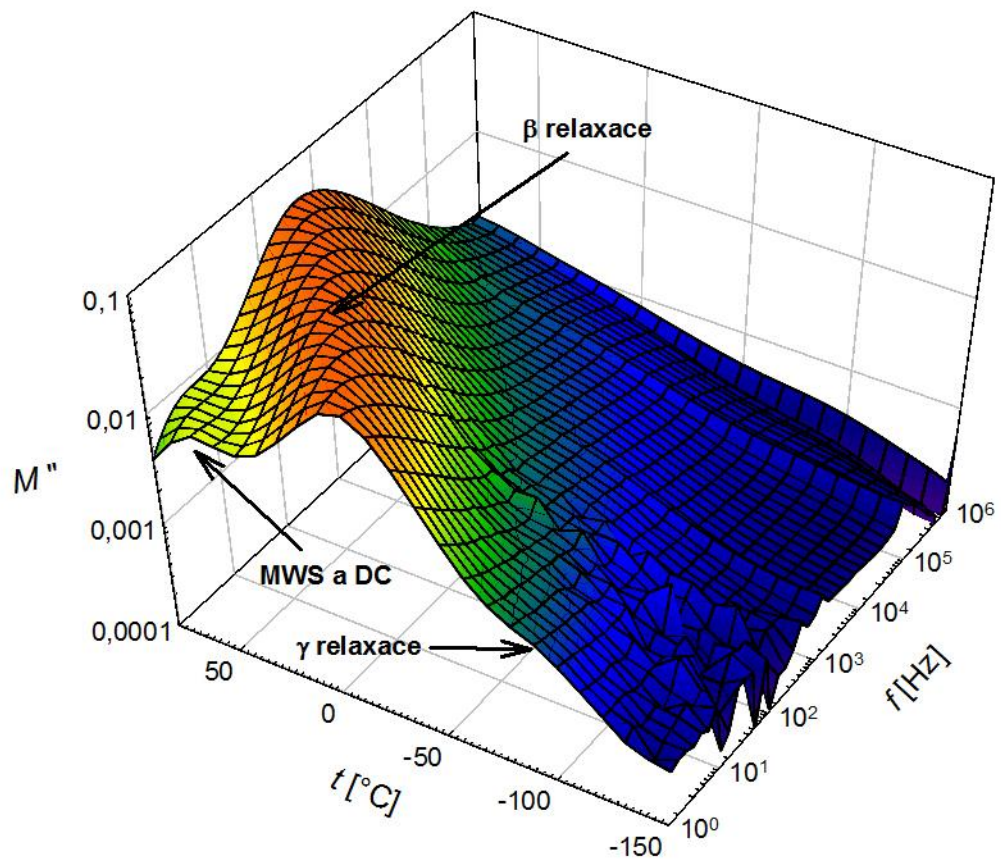


Obrázek 32: Záznam FTIR spektroskopie vzorků PANI (A a D).

Poslední metoda, použitá pro vyhodnocení strukturních charakteristik, byla diferenciální snímací kalorimetrie, pomocí které byla zjišťována teplota skelného přechodu (T_g) vzorků B_D a D_D pro účely identifikace relaxačních mechanismů u DRS. Teplota skelného přechodu je vyjádřena poklesem na křivce (příloha P I), která vyjadřuje teplotní závislost energie nutné pro udržení nulového teplotního rozdílu mezi měřeným a referenčním vzorkem, v případě teploty skelného přechodu jde o exotermický děj. Pro vzorek B_D byla odečtena hodnota $T_g = 132,39$ °C, vzorek D_D vykazoval hodnotu o něco nižší ($T_g = 127,44$ °C). Při teplotách vyšších 150 °C již docházelo k degradaci materiálu.

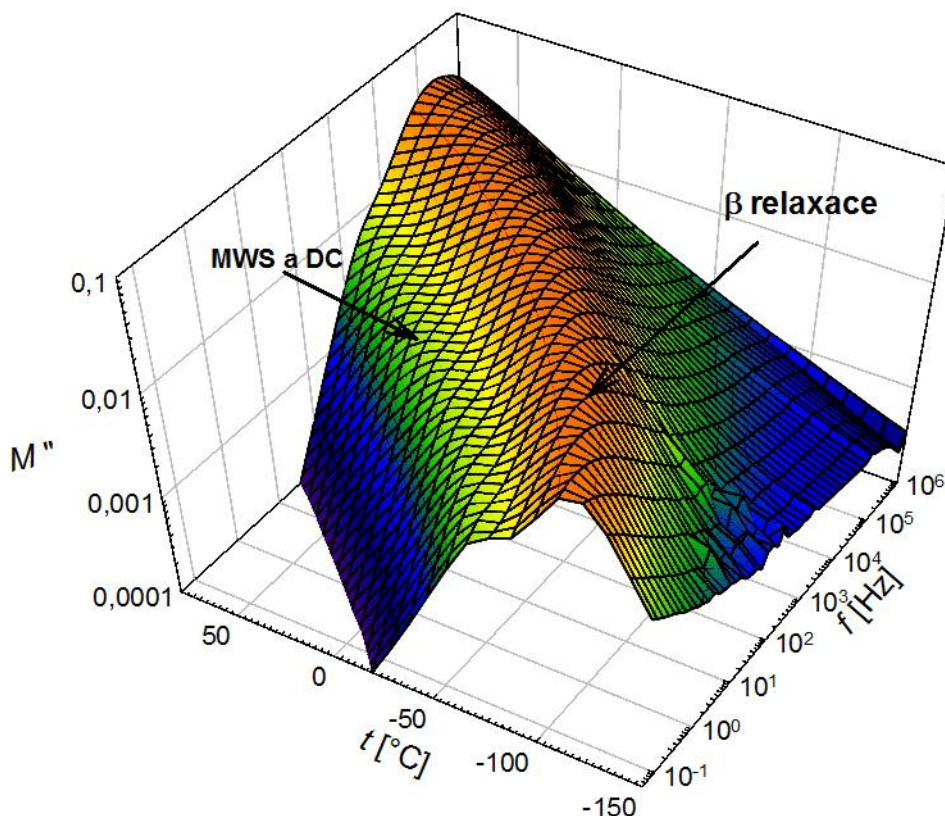
7.2 DRS

Pro prezentaci výsledků dielektrických měření byl zvolen formalismus elektrického modulu, jelikož většina vzorků i po deprotonaci vykazovala přítomnost stejnosměrné elektrické vodivosti, která do značné míry zastiňovala přítomné relaxační mechanismy. Přítomnost elektrické vodivosti se na frekvenční závislosti ztrátové složky permitivity projevuje přímkou se směrnici rovnou -1 (viz kap. 1.4, *obr. 17*).



Obrázek 33: Závislost ztrátové složky elektrického modulu na teplotě a frekvenci vzorku D_D .

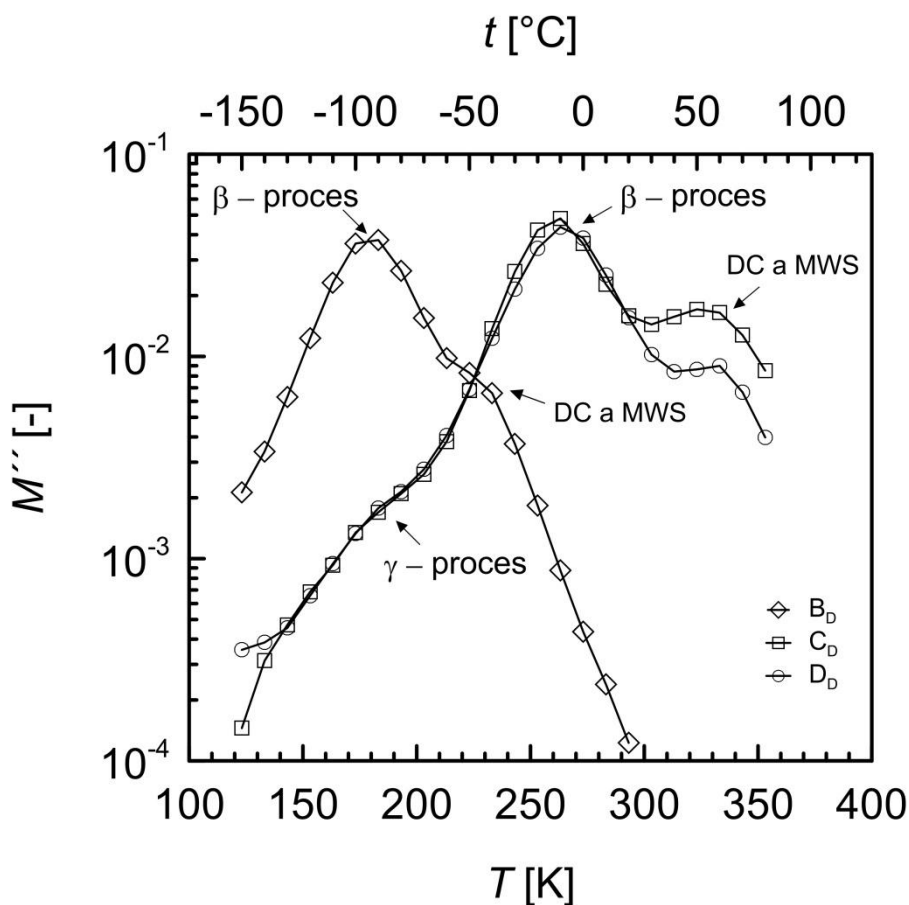
Pro identifikaci jednotlivých relaxačních mechanismů je nejvhodnější vynést závislost sledované dielektrické veličiny (v našem případě M'') na obou nezávislých proměnných tj. jak na frekvenci tak na teplotě. V tomto trojrozměrném výnosu se jednotlivé relaxace projeví jako zvlnění plochy (např. obr. 33). Je patrné, že peak se s rostoucí teplotou posouvá k vyšším frekvencím. To je dáno vyšší mobilitou všech složek systému, kam mohou patřit celé polymerní řetězce (pozorovatelné pouze při teplotách nad T_g), jejich části, boční skupiny i volní nositelé náboje (relaxační procesy α , β , γ , MWS, vodivostní). Podobně s rostoucí frekvencí se peak M'' posouvá k vyšším teplotám. Díky tomu jsou procesy s dlouhými relaxačními časy pozorovatelné při nízkých frekvencích potažmo vysokých teplotách.



Obrázek 34: Závislost ztrátové složky elektrického modulu na teplotě a frekvenci vzorku B_D .

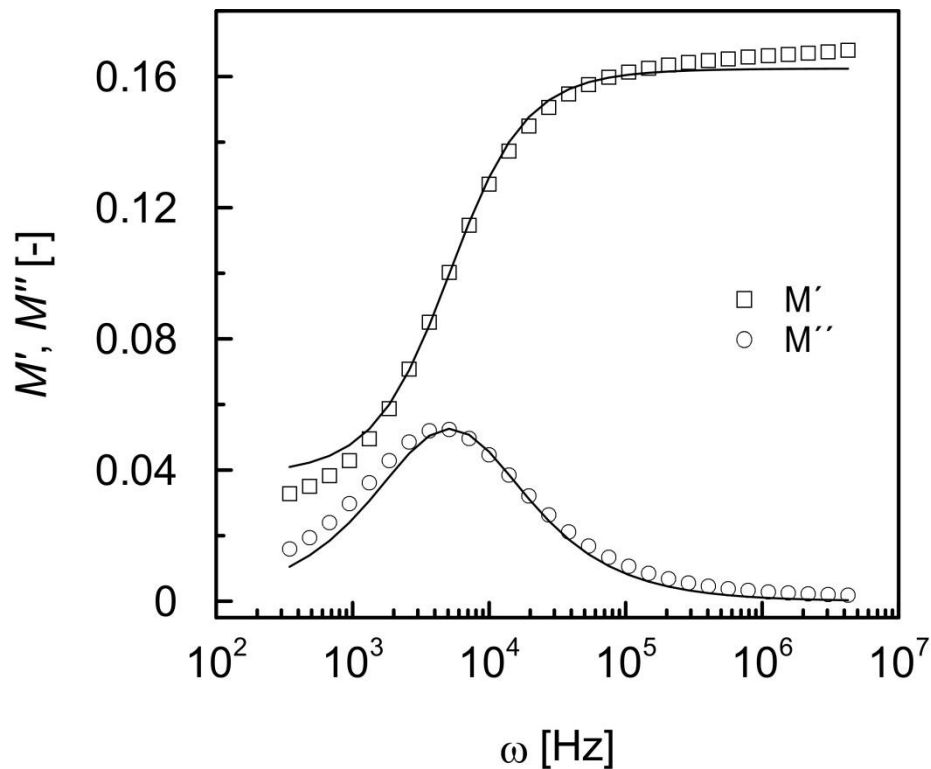
Syntetizované vzorky PANI tj. D_D a C_D mají značně podobný průběh křivek, což je evidentní z obr. 35. Vykazují shodné hodnoty jak aktivační energie (tabulka 5) tak i

elektrické vodivosti (*tabulka 6*). Proto je tedy závislost ztrátové složky elektrického modulu na frekvenci při různých teplotách vynesena pouze pro vzorek D_D . Oba typy polyanilínu, z disperze (*obr. 34*) i připravený (*obr. 33*), vykazují dva jasně zřetelné relaxační procesy. U syntetizovaného lze navíc na teplotní závislosti ztrátové složky elektrického modulu (*obr. 35*) pozorovat i proces γ nacházející se kolem teploty -92°C . Ostatní dva přechody vzorků C_D , D_D jsou patrné při teplotách vyšších, a to β proces při -10°C a relaxace spojená s migrací náboje (v grafu označená jako „MWS a DC“, jelikož k ní přispívají oba mechanismy) při $50\text{--}60^\circ\text{C}$. Polyanilín izolovaný z disperze (B_D) vykazuje obdobný průběh, jen s tím rozdílem, že relaxace jsou posunuty k nižším teplotám o cca 80°C . Díky tomu pro vzorek B_D nebyl v daném teplotním rozsahu pozorován přechod γ . Posun relaxačních peaků u vzorku B_D k nižším teplotám značí vyšší mobilitu částí tohoto systému ve srovnání se vzorkem D_D , což může poukazovat na nižší molární hmotnost (přítomnost oligomerů) v případě PANI izolovaného z disperze.



Obrázek 35: Teplotní závislost ztrátové složky elektrického modulu při frekvenci 1 Hz.

Aproximací frekvenční závislosti obou složek komplexního elektrického modulu vzorku C_D Cole-Cole modelem (obr. 36) byla nalezena hodnota parametru $\alpha = 0,1$ z rovnice 25. To svědčí o distribuci relaxačních časů tohoto β procesu, nicméně ne příliš široké (pro $\alpha = 0$ by distribuce přešla na jediný relaxační čas).

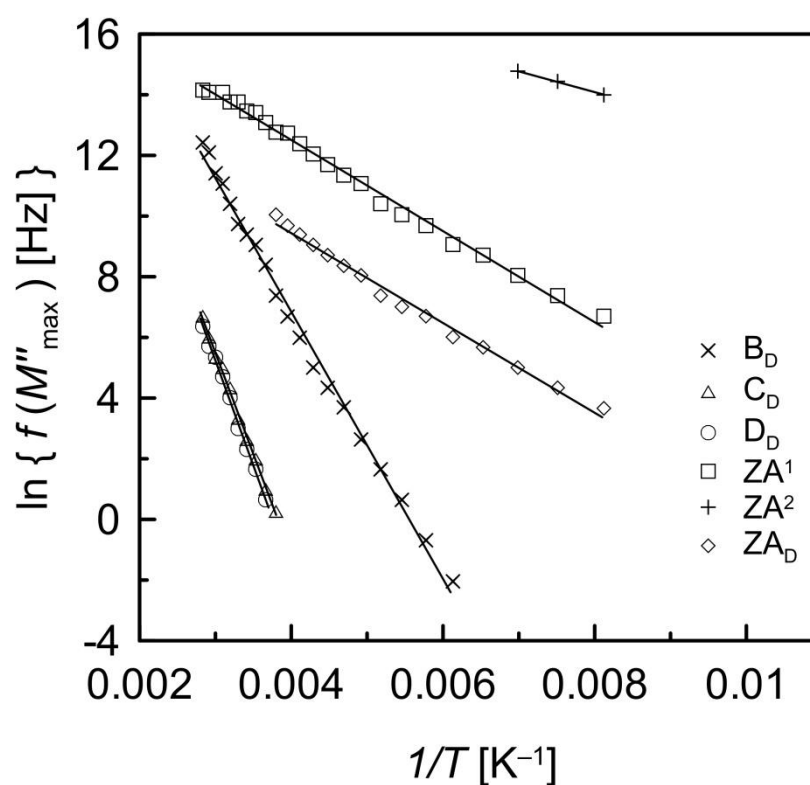


Obrázek 36: Aproximace experimentálních dat (body) pro vzorek C_D měřen při teplotě $80\text{ }^\circ\text{C}$ modelem Cole-Cole (spojitá čára).

Teplotní závislost pozorovaných přechodů popisuje uspokojivě Arrheniova rovnice (obr. 37), která je platná pouze pro sekundární přechody (β proces). Vzhledem k lineárnímu průběhu výnosu na obr. 37 a faktu, že měření probíhalo při teplotách pod T_g ($T_g \approx 130\text{ }^\circ\text{C}$) lze usoudit, že pozorované relaxace nesouvisí s pohybem celého polymerního řetězce (přechod α).

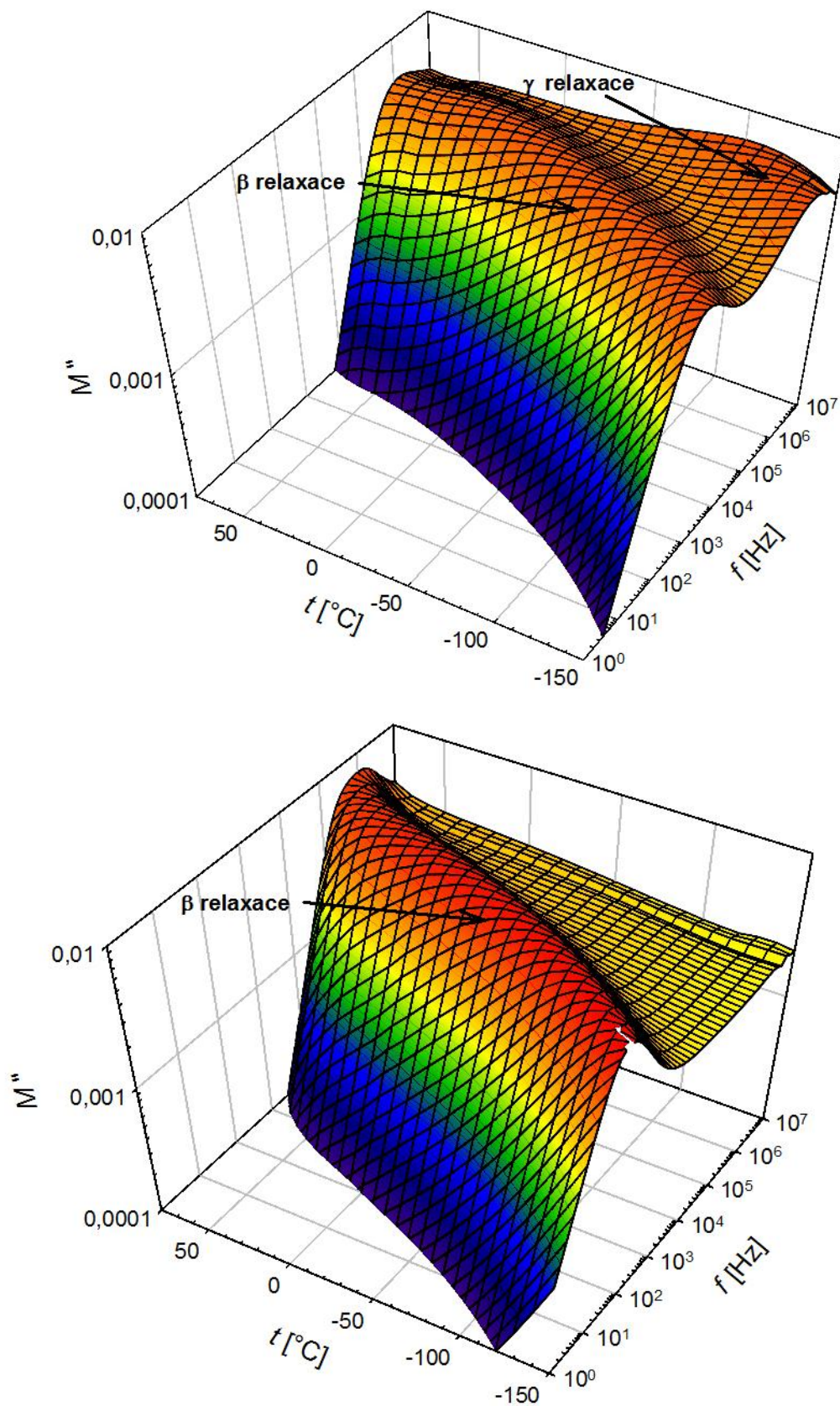
Tabulka 5: Hodnoty aktivační energie získané z aproximace teplotní závislosti relaxačních frekvencí Arrheniovou rovnicí.

	B_D	C_D	D_D	ZA proces β	ZA proces γ	ZA_D
E_a [eV]	0,38	0,58	0,60	0,13	0,06	0,13
E_a [kJ/mol]	36,60	55,52	57,56	12,49	5,67	12,31



Obrázek 37: Závislost logaritmu frekvence maxim M'' na reciproké teplotě.

Linearizací Arrheniova vztahu (rov. 36) byla určena aktivační energie nejvýraznějších procesů (přechody β) pro jednotlivé vzorky (tab. 5). Hodnoty aktivační energie obou syntetizovaných PANI jsou téměř totožné a sice činí cca 55 kJ/mol. Nižší hodnota ($E_a = 37$ kJ/mol) byla zjištěna u PANI izolovaného z disperze. Obě hodnoty řádově odpovídají hodnotám aktivačních energií u přechodu β , které se uvádí v rozmezí 20–50 kJ/mol [16].



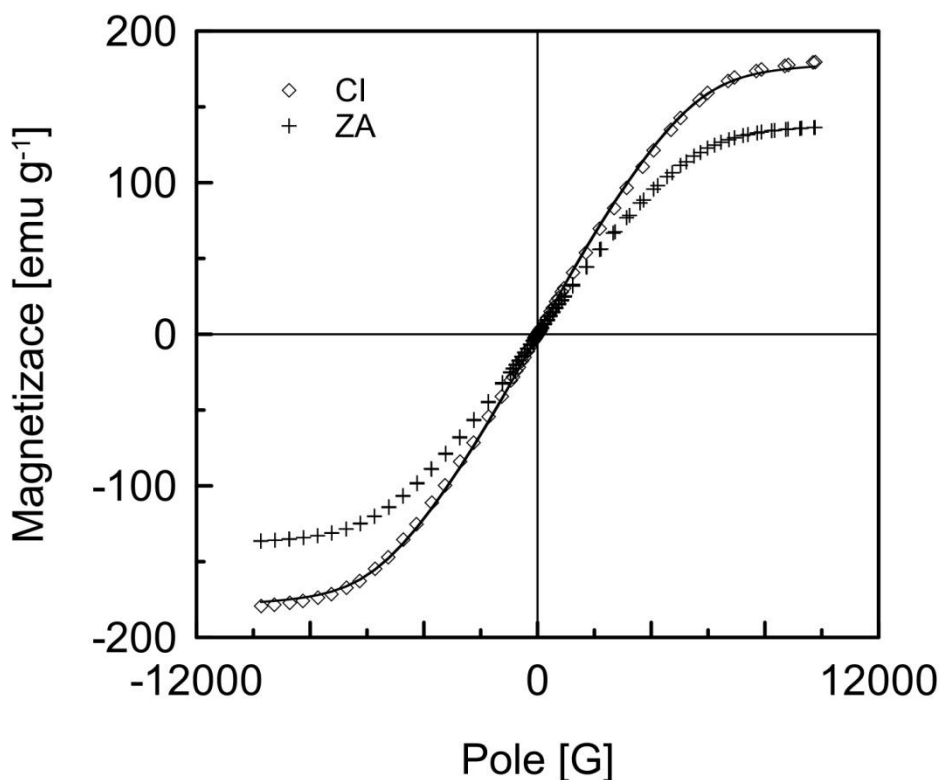
Obrázek 38: Frekvenční a teplotní závislost elektrického modulu karbonylového železa potaženého PANI (nahore); tentýž vzorek po deprotonaci (dole).

Ze závislosti ztrátové složky elektrického modulu na obou proměnných (frekvence, teplota) pro vzorky karbonylového železa modifikovaného vrstvou PANI protonovaného (*obr. 38 nahoře*) a karbonylového železa modifikovaného PANI deprotonovaného (*obr. 38 dole*), je patrné, že oba vzorky vykazují v podstatě totožný hlavní peak. Teplotní závislost procesu (Arrhenius viz *obr. 37*) spolu s hodnotami aktivačních energií (ZA 12,49 kJ/mol, ZA_D 12,31 kJ/mol) odpovídají β relaxaci. Nižší aktivační energie oproti PANI může souviset s volnějším pohybem strukturních částí polymeru a tedy snazší polarizací.

V případě vzorku ZA se projevuje další relaxační proces hodnotou aktivační energie ($E_a = 5,67$ kJ/mol) odpovídající γ relaxaci. Patrně se nejedná o vodivostní proces, jelikož ten by se vyskytoval při nižších frekvencích a vyšších teplotách, ale může se jednat o pohyb iontů částečně vázaných na řetězec. Po deprotonaci se γ relaxace již neprojevuje, což je pravděpodobně způsobeno vymytím složek způsobujících tento proces. V porovnání s předchozími vzorky (B_D, C_D) jsou relaxační pochody u obou vzorků karbonylového železa celkově posunuty k nižším teplotám a relaxace spojená s migrací náboje se nevyskytuje.

7.3 Magnetická měření

Vliv PANI na magnetické vlastnosti karbonylového železa byl sledován na základě měření magnetizační křivky obou vzorků (CI a ZA). Získané výsledky (obr. 39) nevykazují ani v jednom případě významnou hysterezi, tj jedná se o magneticky měkký materiál, tvar křivek je podobný. Rozdílná saturace vzorků je dána nepřesným stanovením obsahu železa v případě modifikovaného vzorku (ZA). Za předpokladu 100% přechodu PANI z disperze na povrch železa při potahování by obsah železa činil 87,7 hm. %. Po vztažení magnetizace na nižší hodnotu (77,3 hm. %) se křivky obou vzorků překryjí (obr. 39 plná čára). To znamená, že vrstva PANI nemá vliv na (statické) magnetické chování karbonylového železa.



Obrázek 39: Hysterezní křivka.

7.4 Elektrická vodivost

Z měření stejnosměrné vodivosti metodou van der Pauw byly získány hodnoty rezistivity respektive elektrické vodivosti (konduktivity) pro vzorky protonované i deprotonované (tabulka 6). Podle očekávání je konduktivita deprotonovaných vzorků o několik řádů nižší (cca $10^8 \Omega \text{ cm}$) ve srovnání s protonovanými vzorky. U vzorků karbonylového železa však nehraje deprotonace významnou roli, hodnoty konduktivity obou vzorků jsou téměř shodné ($\sigma \approx 2 \text{ S/cm}$). Pokud jsou srovnávány vzorky PANI získané odpařením z disperze a syntetizované, lze říci, že první typ PANI vykazuje vyšší hodnoty rezistivity až o tři řády, což je pravděpodobně způsobeno vyšším obsahem nositelů náboje.

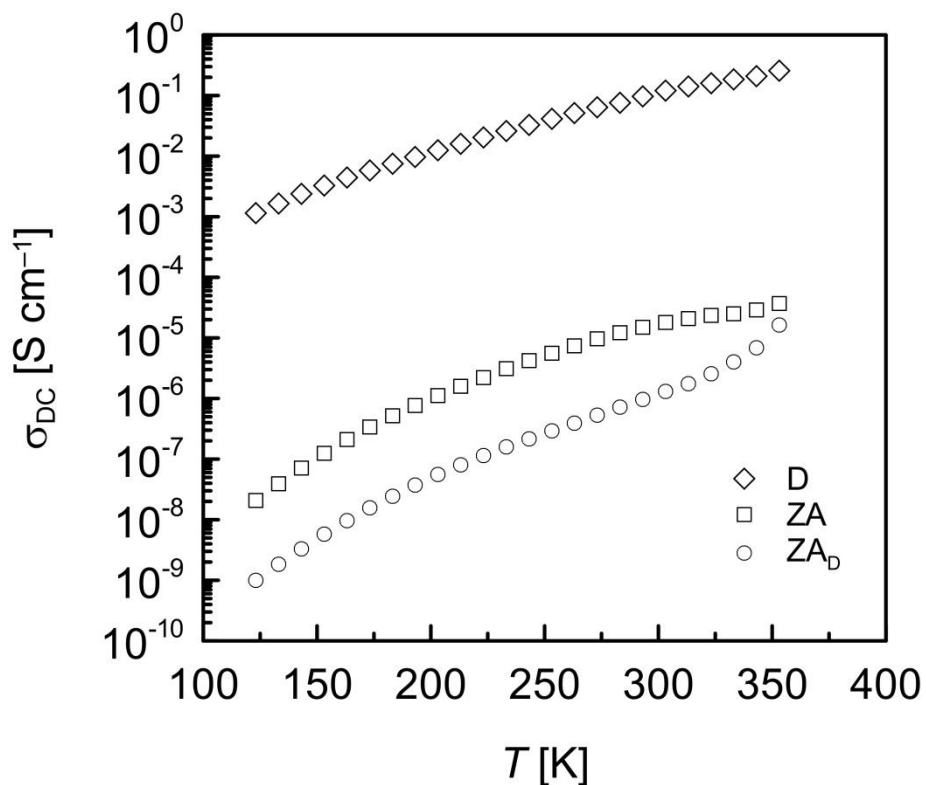
Tabulka 6: Naměřené hodnoty rezistivity respektive konduktivity.

Vzorek	Nedeprotonované		Deprotonované	
	Rezistivita [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Konduktivita [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]	Rezistivita [$\Omega \cdot \text{cm}$]	Konduktivita [$\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$]
A	$5,12 \cdot 10^2$	$1,95 \cdot 10^{-3}$	$3,20 \cdot 10^6 \pm 5 \cdot 10^5$	$3,13 \cdot 10^{-7} \pm 5 \cdot 10^{-8}$
B	$6,08 \cdot 10^2$	$1,64 \cdot 10^{-3}$	$1,40 \cdot 10^8 \pm 6 \cdot 10^7$	$(7,14 \pm 3) \cdot 10^{-9}$
C	$6,30 \cdot 10^1$	$1,59 \cdot 10^0$	$1,00 \cdot 10^8 \pm 5 \cdot 10^7$	$(9,71 \pm 4) \cdot 10^{-9}$
D	$3,50 \cdot 10^1 \pm 5 \cdot 10^{-2}$	$2,86 \pm 0,4$	$1,30 \cdot 10^8 \pm 6 \cdot 10^7$	$7,69 \cdot 10^{-9} \pm 4 \cdot 10^{-9}$
E	$3,20 \cdot 10^{-1} \pm 3 \cdot 10^{-2}$	$3,13 \pm 0,3$	$7,20 \cdot 10^7 \pm 3 \cdot 10^7$	$1,39 \cdot 10^{-8} \pm 6 \cdot 10^{-9}$
ZA	450 ± 40	$(22,2 \pm 1,7) \cdot 10^{-4}$	$5,40 \cdot 10^2 \pm 6 \cdot 10^{-1}$	$1,85 \cdot 10^{-3} \pm 2 \cdot 10^{-6}$

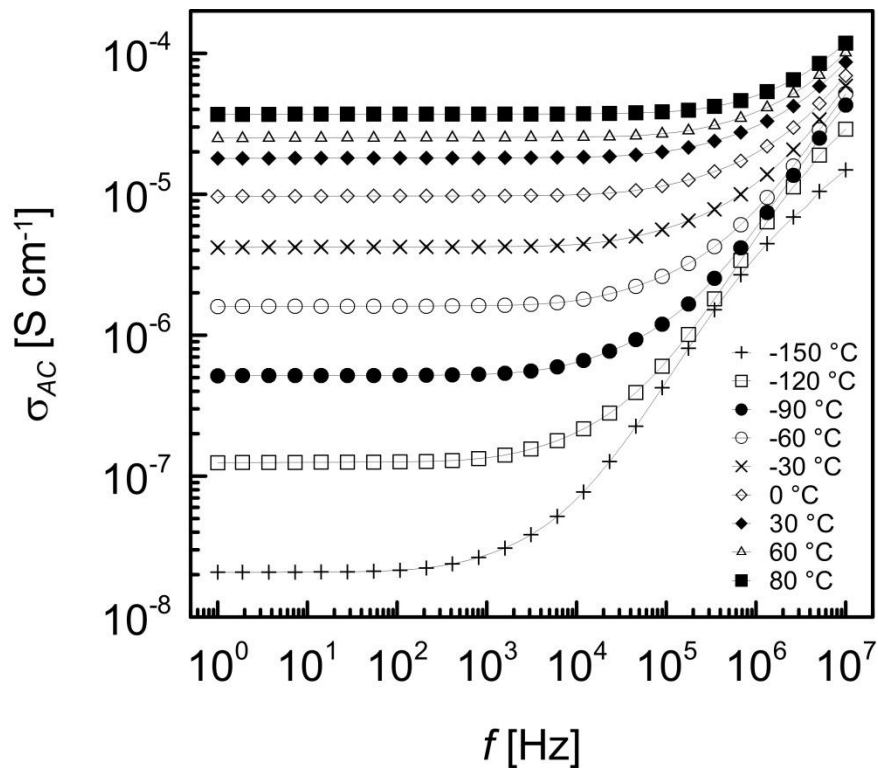
Z hodnot konduktivity pro deprotonované vzorky lze také posoudit míra potažení povrchu karbonylového železa PANI. Pokud by byl povrch stejnoměrně potažen, vykazovalo by modifikované karbonylové železo shodnou konduktivitu s PANI (ZA_D), kterým je potaženo (vzorek A_D). V tomto případě hodnoty shodné nejsou. Pravděpodobně z důvodu neúplného potažení povrchu částic. Dále nelze srovnat ani konduktivitu vzorků ZA

($\sigma = 2,22 \cdot 10^{-3}$ S/cm) a ZA_D ($\sigma = 1,85 \cdot 10^{-3}$ S/cm) s konduktivitou samotného železa ($\sigma = 10^5$ S/cm). Hodnota modifikovaných vzorků je několika řádově nižší, což značí patrně výskyt zoxidované vrstvy na povrchu karbonylového železa.

Teplotní závislost stejnosměrné vodivosti pro vzorky D, ZA a ZA_D je vynesena na *obr. 40*, kde je patrné, že s rostoucí teplotou roste také vodivost vzorků. Stejnosměrná vodivost lze také dobře odečítat ze závislosti střídavé vodivosti na frekvenci (*obr. 41*), kde představuje vodivostní plato, které se s rostoucí teplotou prodlužuje do vyšších frekvencí.

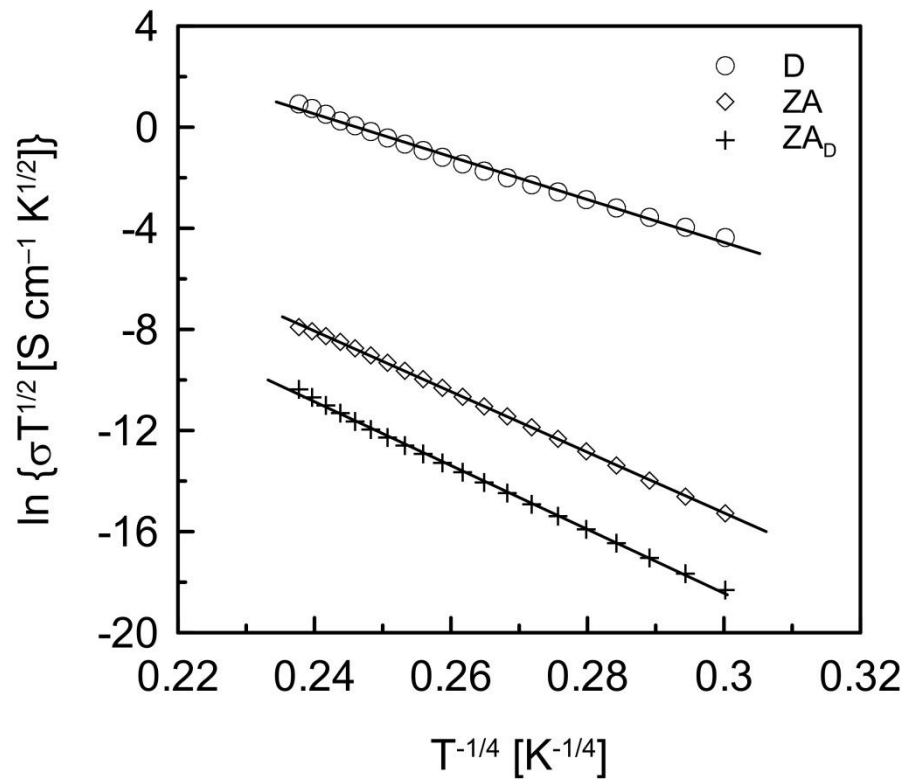


Obrázek 40: Teplotní závislost stejnosměrné vodivosti.



Obrázek 41: Frekvenční závislost střídavé vodivosti při proměnné teplotě.

Dále bylo provedeno fitování teplotní závislosti stejnosměrné vodivosti, což umožňuje určit, zdali se jedná o přeskový mechanismus (VRH) přenosu elektrického náboje, tunelový mechanismus (TC), GB či se jedná o Arrheniovské chování. Fitováním se ukázalo (viz hodnoty korelačního koeficientu v *tabulce 7*), že experimentální data nejlépe prokládá model VRH s hodnotou parametru $\gamma = 0,25$. Dochází tedy k přeskoku náboje v libovolném směru a jde o tzv. 3D přeskok. Na *obr. 42* je uvedena teplotní závislost stejnosměrné vodivosti jednotlivých vzorků aproximována právě přeskovým modelem VRH.



Obrázek 42: Linearizace modelu VRH pro vzorky čistého PANI (D) a modifikovaného karbonylového železa protonovaného (ZA) a deprotonovaného (ZA_D).

Tabulka 7: Korelační koeficient mechanismů přenosu náboje.

Mechanismus	Korelační koeficient		
	D	ZA	ZA_D
VRH	0,9945	0,9998	0,9990
TC	0,9880	0,9993	0,9961
GB	0,9688	0,9929	0,9845
Arrhenius	0,9705	0,9924	0,9845

ZÁVĚR

Teoretická část diplomové práce se věnuje chování látek v elektrickém poli ve vztahu k jejich struktuře s důrazem na makromolekulární látky. Součástí je též představení studovaných materiálů zejména v podobě polyanilínu.

V experimentální části bylo stanoveno dielektrické chování modifikovaného karbonylového železa ve vztahu k polyanilínu použitého pro jeho modifikaci. Dále byly porovnávány vlastnosti PANI izolovaného z disperze v chloroformu a standardního syntetizovaného PANI. V neposlední řadě byly stanoveny elektrické vlastnosti vzorku včetně jejich teplotního chování. Na závěr byl sledován vliv PANI filmu na magnetické vlastnosti karbonylového železa.

Rozdíly v morfologii vzorků byla popsána pomocí skenovací elektronové mikroskopie. Syntetizovaný PANI vykazoval globulární morfologii, kdežto izolovaný PANI tvořil mnohem větší útvary sestávající nejspíše z oligomerů. Tuto domněnku potvrdila i infračervená spektroskopie vzorku odpařeného PANI z disperze obsahující menší podíl konjugovaných vazeb, což poukazuje na nižší molární hmotnost (oligomery). Snímky ze SEM potvrdily částečné pokrytí železa PANI.

V rámci dielektrické relaxační spektroskopie byl u studovaných vzorků pozorován přechod svým teplotním chováním odpovídající Arrheniově rovnici. To spolu se skutečností, že měření probíhalo pod T_g (cca 130 °C) značí, že se jedná o β relaxaci související s uvolněním pohybů v postranních skupinách. Tomu odpovídají i spočtené hodnoty aktivační energie přechodů pohybující se v rozmezí 12 až 60 kJ/mol s nižšími hodnotami u modifikovaného železa. Kromě přechodů β byly sledovány i přechody spojené s migrací nositelů náboje (vzorky polyanilínu) a také nízkoenergetické γ přechody (syntetizovaný PANI a modifikované karbonylové železo). U procesu β (u vzorku C_D) bylo na základě parametru α získaného aproximací frekvenční závislosti Cole-Cole modelem usouzeno na nepříliš širokou distribuce relaxačních časů.

Z hodnoty elektrické vodivosti modifikovaného železa (deprotonovaný vzorek) řádově vyšší (10^{-3} S/cm) než deprotonovaného PANI filmu (10^{-7} S/cm) lze vyvodit, že vrstva PANI na povrchu karbonylového železa není uniformní. Elektrická vodivosti vzorků, jak karbonylového železa tak syntetizovaného PANI, svým teplotním průběhem potvrdila nejčastěji se vyskytující mechanismus elektrické vodivosti v neuspořádaném systému, jakým polymerní řetězec polyanilínu bezesporu je, a sice přeskok (VRH).

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. HOLZMULLER, W. a K. ALTENBURG. *Fyzika polymerů*. Praha: SNTL, 1966, s. 625.
2. MEISSNER, B. A V. ZILVAR. *Fyzika polymerů. Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*, Praha: SNTL, 1987, s. 308.
3. MENTLÍK, V. *Dielektrické prvky a systémy*. Praha: BEN - technická literatura, 2006, s. 235. ISBN 80-7300-189-6.
4. KITTEL, Ch. *Introduction to solid state physics*. New York: Chichester: Wiley, 1996, 7, s. 673.
5. GRIFFITHS, David. J. *Introduction to electrodynamics*. San Francisco ; London: Pearson, 2008, 3, s. 576. ISBN 0139199608.
6. OSTŘÍŽEK, P. *Elektrotransportní vlastnosti nanostruktur připravených metodou FIP*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství.
7. HAASZ, V. *Elektrická měření: přístroje a metody*. 2. Praha: Česká technika - ČVUT, 2003, s. 337. ISBN 8001027317.
8. SEYMOUR, J. *Physical electronics : an introduction to the physics of electron devices*. London: Pitman Publishing, 1972, s. 438. ISSN 0273411764.
9. STARYKOV, O., PROKEŠ, J., KŘIVKA, I. a J. STEJSKAL. AC conductivity in aniline-1,4-phenylenediamine copolymers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 385. Taylor & Francis, 2002, s. 153-162. ISSN1058-725X.
10. STARYKOV, O., PROKEŠ, J., KŘIVKA, I. a J. STEJSKAL. Charge transport in polyaniline doped with 3-nitro-1,2,4-triazol-5(4H)-one. *Macromolecular Symposia*. 212. IUPAC, 2004, s. 455-460. ISSN 1022-1360.
11. YUE, J., WANG, Z.H., CROMACK, K.R., EPSTEIN, A.J. a A.G., MACDIARMID. Effect of sulfonic-acid group on polyaniline backbone. *Journal of the American Chemical Society*. 113(7). Washington, DC: American Chemical Society, 1991, s. 2665-2671. ISSN 0002-7863.
12. MURUGESAN, R. a E. SUBRAMANIAN. Charge dynamics in conducting polyaniline-metal oxalate composites. *Bulletin of Materials Science*. 26(5). Bangalore: Indian Academy of Science, 2003, s. 529-535. ISSN 0250-4707.
13. KAPIL, A., TAUNK, K. and S. CHAND. Preparation and charge transport studies of chemically synthesized polyaniline. *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*. 21(4). Dordrecht: Springer, 2010, s. 399-404. ISSN 0957-4522.
14. HEDVIG, P. *Dielectric spectroscopy of polymers*. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1977, s. 431. ISBN 963-05-0481-2.

15. WILLIAMS, G. Dielectric-relaxation spectroscopy of polymers revealing dynamics in isotropic and anisotropic stationary systems and changes in molecular mobility in nonstationary systems. *Polymer*. 35(9). Oxford: Elsevier, 1994, s. 1915-1922. ISSN 0032-3861.
16. RUNT, J.P. a J.J. FITZGERALD, *Dielectric spectroscopy of polymeric materials : fundamentals and applications*. Washington, DC: American Chemical Society, 1997, s. 46. ISBN 0841233357.
17. ARIAS, J.L., GALLARDO, V., LINARES-MOLINERO, F. a A. DELGADO. Preparation and characterization of carbonyl iron/poly(butylcyanoacrylate) core/shell nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science*. 299(2). San Diego: Elsevier, 2006, s. 599-607. ISSN 0021-9797.
18. VYROUBAL, R. *Vliv sedimentace částic na účinnost MR tekutin*. Zlín, 2010. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická.
19. ABSHINOVA, M.A., KAZANTSEVA, N.E., SÁHA, P., SAPURINA, I., KOVÁŘOVÁ, J. a J. STEJSKAL. The enhancement of the oxidation resistance of carbonyl iron by polyaniline coating and consequent changes in electromagnetic properties. *Polymer Degradation and Stability*. 93(10). Oxford. Elsevier, 2008, s. 1826-1831. ISSN 0141-3910.
20. ABSHINOVA, M.A., LOPATIN, A.V., KAZANTSEVA, N.E., VILČÁKOVÁ, J. a P. SÁHA. Correlation between the microstructure and the electromagnetic properties of carbonyl iron filled polymer composites. *Composites Part a-Applied Science and Manufacturing*. 38(12). Oxford: Elsevier, 2007, s. 2471-2485. ISSN1359-835X.
21. KIM, M.S., LIU, Y.D., PARK, B.J., YOU, C.Y. a H.J. CHOI. Carbonyl iron particles dispersed in a polymer solution and their rheological characteristics under applied magnetic field. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 18(2). New York: Elsevier, 2012, s. 664-667. ISSN 1226-086X.
22. BASF. Carbonyl iron powder – made by its inventor. Basf.com [online]. ©2012 [cit. 2012-03-24]. Dostupné z: <http://www.inorganics.basf.com/ca/internet/en/content/Produkte/Metall-systeme/CIP/CIP>.
23. AMEEN, S., M.S. AKHTAR a M. HUSAIN. Polyaniline and Its Nanocomposites: Synthesis, Processing, Electrical Properties and Applications. *Science of Advanced Materials*. 2(4). Valencia: American scientific publisher, 2010, s. 441-462. ISSN 1947-2935.
24. GUIMARD, N.K., N. GOMEZ a C.E. SCHMIDT. Conducting polymers in biomedical engineering. *Progress in Polymer Science*. 32(8-9). Oxford: Pergamon-Elsevier, 2007, s. 876-921. ISSN 0079-6700.

25. BIALLOZOR, S. a A. KUPNIEWSKA. Conducting polymers electrodeposited on active metals. *Synthetic Metals*. 155(3). Laussane: Elsevier, 2005, s. 443-449. ISSN 0379-6779.
26. SAPURINA, I. a J. STEJSKAL. The mechanism of the oxidative polymerization of aniline and the formation of supramolecular polyaniline structures. *Polymer International*. 57(12). W SUSSEX: JOHN WILEY & SONS, 2008, s. 1295-1325. ISSN 0959-8103.
27. STEJSKAL, J. and R.G. GILBERT. Polyaniline. Preparation of a conducting polymer (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*. 74(5). NC: IUPAC, 2002, s. 857-867. ISSN 0033-4545.
28. DING, H.J., SHEN, J.Y., WAN, M.X. a Z.J. CHEN. Formation mechanism of polyaniline nanotubes by a simplified template-free method. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 209(8). Weinheim: Wiley, 2008, s. 864-871. ISSN 1022-1352..
29. NEOH, K.G., E.T. KANG a K.L. TAN. Evolution of polyaniline structure during synthesis. *Polymer*. 34(18). Oxford: Elsevier, 1993, s. 3921-3928. ISSN 0032-3861..
30. GOSPODINOVA, N., P. MOKREVA a L. TERLEMEZYAN. Chemical oxidative polymerization of aniline in aqueous-medium without added acids. *Polymer*. 34(11). Oxford: Elsevier, 1993, s. 2438-2439. ISSN 0032-3861.
31. STEJSKAL, J., P. KRATOCHVÍL a A.D. JENKINS. The formation of polyaniline and the nature of its structures. *Polymer*. 37(2). Oxford: Elsevier, 1996, s. 367-369. ISSN 0032-3861.
32. FU, Y.P. a R.L. ELSENBAUMER. Thermochemistry and kinetics of chemical polymerization of aniline determined by solution calorimetry. *Chemistry of Materials*. 6(5). Washington, DC: American Chemical Society, 1994, s. 671-677. ISSN 0897-4756.
33. BEADL, P.M., NICOLAU, Y.F., BANKA, E., P. RANNOU a D. DJURADO. Controlled polymerization of aniline at sub-zero temperatures. *Synthetic Metals*. 95(1). Laussane: Elsevier, 1998, s. 29-45. ISSN 0379-6779.
34. BACON, J. a R.N. ADAMS. Anodic oxidations of aromatic amines. 3. substituted anilines in aqueous media. *Journal of the American Chemical Society*. 90(24). Washington, DC: American Chemical Society, 1968, s. 6596-&. ISSN 0002-7863.
35. HAND, R.L. and R.F. NELSON. Anodic decomposition pathways of ortho-substituted and meta-substituted anilines. *Journal of the Electrochemical Society*. 125(7). Pennington: The Electrochemical Society, 1978, s. 1059-1069. ISSN 0013-4651.
36. VACHON, D., ANGUS, R.O., LU, F.L., NOWAK, M., LIU, Z.X., SCHAFFER, H., F. WUDL a A.J. HEEGER. Polyaniline is poly-para-

- phenyleneimine-imine-proof of structure by synthesis. *Synthetic Metals*. 18(1-3). Laussane: Elsevier, 1987, s. 297-302. ISSN 0379-6779.
37. DIAZ, A.F. a J.A. LOGAN, Electroactive polyaniline films. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 111(1). Laussane: Elsevier, 1980, s. 111-114. ISSN 0022-0728.
 38. NOUFI, R., NOZIK, A.J., J. WHITE a L.F. WARREN. Enhanced stability of photo-electrodes with electrogenerated polyaniline films. *Journal of the Electrochemical Society*. 129(10). Pennington: The Electrochemical Society, 1982, s. 2261-2265. ISSN 0013-4651.
 39. ZOTTI, G., S. CATTARIN a N. COMISSO. Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline - the role of anions in the polymerization mechanism. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 239(1-2). Lausanne: Elsevier, 1988, s. 387-396. ISSN 0022-0728.
 40. RAMADAN, A.A., R.D. GOULD a A. ASHOUR. On the VanderPauw method of resistivity measurements. *Thin Solid Films*. 239(2). Laussane: Elsevier, 1994, s. 272-275. ISSN 0040-6090.
 41. WEISS, J.D., Generalization of the van der Pauw relationship derived from electrostatics. *Solid-State Electronics*. 62(1). Oxford: Pergamon-Elsevier Science, 2011, s. 123-127. ISSN 0038-1101.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

<i>A</i>	Ampér
<i>A</i>	Konstanta
<i>APS</i>	Peroxodisíran amonný
<i>B</i>	Konstanta
<i>B</i>	Magnetická indukce
<i>cm</i>	Centimetr
<i>C</i>	Coulomb
<i>C</i>	Kapacita kondenzátoru s dielektrikem
<i>CO</i>	Oxid zhelnatý
<i>C₀</i>	Kapacita kondenzátoru s vakuem
<i>CI</i>	Carbonyl iron (karbonylové železo)
<i>cos</i>	Kosinus
<i>d</i>	Počet dimenzí
<i>d</i>	Vzdálenost posunutí náboje
<i>D</i>	Debye
<i>D</i>	Elektrická indukce
<i>DRS</i>	Dielektrická relaxační spektroskopie
<i>E</i>	Intenzita elektrického pole
<i>E_a</i>	Aktovační energie
<i>E_L</i>	Intenzita lokálního elektrického pole
<i>f</i>	Frekvence
<i>F</i>	Síla
<i>Fe</i>	Železo
<i>Fe(CO)₅</i>	Pentakarbonyl železa

<i>G</i>	Konduktance
<i>G</i>	Modul pružnosti
GB	Grain boundary barrier
H	Intenzita magnetického pole
Hz	Herz
<i>i</i>	Imaginární jednotka
<i>I</i>	Proud
<i>j</i>	Plošná hustota proudu
<i>J</i>	Poddajnost
<i>k</i>	Boltzmannova konstanta
K	Kelvin
KWW	Köhlrausch-Williams-Watts
<i>M</i>	Elektrický modul
<i>M</i>	Dipólový moment
<i>MWS</i>	Maxwell-Wagner-Sillarsonova polarizace
N	Newton
NH ₄ OH	Hydroxid amonný
<i>P</i>	Polarizace
<i>P_d</i>	Deformační polarizace
PANI	Polyanilin
PET	Polyethylentereftalát
PIM	Powder injection moulding
PPy	Polypyrol
<i>P_r</i>	Relaxační polarizace
PT	Polythiofen
<i>q</i>	Velikost náboje

Q	Náboj
R	Odpor
s	Sekunda
S	Siemens
\sin	Sinus
t	Čas
tg	Tangens
T	Absolutní teplota
TC	Tunneling conduction
T_g	Teplota skleného přechodu
T_0	Referenční teplota
u	Smykové posunutí
U	Napětí
V	Objem
V	Volt
VRH	Variable range hopping
WLF	William-Landel-Ferry
X	Reaktance
Z	Impedance
α	Distribuční parametr
α	Polarizovatelnost
α	Teplotní koeficient rezistivity
β	Distribuční parametr
γ	Exponent vyjadřující počet dimenzí
γ	Poměrné posunutí
δ	Ztrátový úhel

ε	Permitivita
ε_r	Relativní permitivita
ε_s	Statická permitivita
ε_0	Permitivita vakua
η	Viskozita
η^{-1}	Fluidita
σ	Konduktivita (elektrická vodivost)
σ	Napětí
σ_0	Hodnota konduktivity při nekonečně vysoké teplotě
ρ	Rezistivita
ρ_0	Rezistivita při referenční teplotě
τ	Relaxační čas
τ_0	Střední relaxační čas
ω	Kruhová frekvence
$d\gamma/dt$	Smyková rychlost

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1: Schematické znázornění chování vodiče v elektrickém poli E [2].	12
Obrázek 2: Pásová teorie pevných látek: A) kov, B) polovodič, C) nevodič.	14
Obrázek 3: Zapojení pro dvoubodovou a čtyřbodovou metodu měření [6].	15
Obrázek 4: Schéma vzniku indukovaného dipólového momentu po vložení dielektrika do vnějšího elektrického pole.	18
Obrázek 5: A) Polární molekula vody H ₂ O, B) nepolární molekula kyslíku O ₂ .	19
Obrázek 6: Schéma elektronové polarizace.	21
Obrázek 7: Schematické znázornění orientační polarizace u dielektrika s permanentním dipólovým momentem po vložení do vnějšího elektrického pole.	23
Obrázek 8: Schéma vzniku prostorového náboje v nehomogenním dielektriku.	23
Obrázek 9: Časový průběh polarizace u dielektrika vykazující okamžitou deformační a časově závislou (jedna relaxační doba) relaxační složku.	24
Obrázek 10: Vektorový diagram odezvy dielektrika na sinusový podnět [2].	25
Obrázek 11: Debyeovy křivky.	27
Obrázek 12: Cole-Cole diagram [3].	28
Obrázek 13: Výskyt typů polarizace v závislosti na frekvenci.	29
Obrázek 14: A) Hookův model – ideální pružina / kondenzátor, B) Newtonův model – pístový tlumič / rezistor.	31
Obrázek 15: Mechanický a elektrický Maxwellův model.	32
Obrázek 16: Mechanický a elektrický Kelvinův model.	33
Obrázek 17: Transformace ztrátové složky permitivity na elektrický modul. Ilustrováno na vzorku modifikovaného karbonylového železa (vzorek ZA).	35
Obrázek 18: Sériový (A) a paralelní (B) náhradní obvod.	36
Obrázek 19: Struktura primárního karbonylového železa [20].	38
Obrázek 20: Hysterezní křivka.	39
Obrázek 21: Chemické vzorce vodivých polymerů.	40
Obrázek 22: Jednotlivé formy polyanilinu [26].	41
Obrázek 23: A) PANI v granulární podobě, B) PANI ve formě nanotrubeček [26].	42
Obrázek 24: Polymerizace anilínu.	43
Obrázek 25: Oxidace anilin hydrochloridu s peroxodisulfátem amonným poskytující polyanilin hydrochlorid [27].	43

Obrázek 26: A) Schéma zapojení spektrometru včetně cely, B) kompletní sestava pro dielektrické měření včetně chlazení.	51
Obrázek 27: Schéma zapojení metody Van der Pauw.	52
Obrázek 28: SEM snímek čistého karbonylového železa typu HS.	53
Obrázek 29: SEM snímek vzorku ZA_D , (vlevo) identický snímek v módu BSE.	54
Obrázek 30: SEM snímek PANI odpařeného z disperze PANI v chloroformu.	54
Obrázek 31: SEM snímek syntetizovaného PANI (vzorek A).	55
Obrázek 32: Záznam FTIR spektroskopie vzorků PANI (A a D).	56
Obrázek 33: Závislost ztrátové složky elektrického modulu na teplotě a frekvenci vzorku D_D	57
Obrázek 34: Závislost ztrátové složky elektrického modulu na teplotě a frekvenci vzorku B_D	58
Obrázek 35: Teplotní závislost ztrátové složky elektrického modulu při frekvenci 1 Hz.	59
Obrázek 36: Aproximace experimentálních dat (body) pro vzorek C_D měřen při teplotě 80 °C modelem Cole-Cole (spojitá čára).	60
Obrázek 37: Závislost logaritmu frekvence maxim M'' na reciproké teplotě.	61
Obrázek 38: Frekvenční a teplotní závislost elektrického modulu karbonylového železa potaženého PANI (nahore); tentýž vzorek po deprotonaci (dole).	62
Obrázek 39: Hysterezní křivka.	64
Obrázek 40: Teplotní závislost stejnosměrné vodivosti.	66
Obrázek 41: Frekvenční závislost střídavé vodivosti při proměnné teplotě.	67
Obrázek 42: Linearizace modelu VRH pro vzorky čistého PANI (D) a modifikovaného karbonylového železa protonovaného (ZA) a deprotonovaného (ZA_D).	68

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Hodnoty konduktivity vodičů, polovodičů a izolantů [3].....	12
Tabulka 2: Měrná vodivost vybraných látek [1, 5].....	15
Tabulka 3: Srovnání mechanických a elektrických veličin [2].....	30
Tabulka 4: Charakteristika protonovaných vzorků.....	50
Tabulka 5: Hodnoty aktivační energie získané z aproximace teplotní závislosti relaxačních frekvencí Arrheniovou rovnicí.....	61
Tabulka 6: Naměřené hodnoty rezistivity respektive konduktivity.....	65
Tabulka 7: Korelační koeficient mechanismů přenosu náboje.....	68

SEZNAM PŘÍLOH

P I: DSC KŘIVKA

PŘÍLOHA P I: DSC KŘIVKA

