

Nanocompozite electroluminiscente inovative pentru o nouă abordare în domeniul dispozitivelor optoelectronice de tip PLED

Cod proiect: 335/5.10.2011

Etapa I (2012)

Raport de activitate științifică

1. Obținerea unei matrici electroconductoare utilizând polianilina

1.1. Studiu privind obținerea polianilinei și evaluarea procedurilor optime de preparare în vederea obținerii unei matrici polimerice electroconductoare.

Testele experimentale efectuate în această etapă au fost orientate în direcția modificării structurale și implicit a proprietăților polianilinei (PANI) prin utilizarea unor săruri anorganice cât și către investigarea posibilităților de sinteză directă a polianilinei într-o soluție apoasă conținând un polimer electroconductiv. Polianilina conductoare (PANI dopată) a fost sintetizată printr-o metodă chimică în mediu acid și în prezență de CdCl_2 . Adăugarea ionilor de sare are în principal două roluri: Primul este doparea lanțurilor polimerului, rezultând conversia acestuia din forma neconductoare în cea conductoare. Cel de-al doilea rol este de a induce polimerului (filmului de polimer) o morfologie specifică. Testele privind sinteza polianilinei în prezența acidului polistirensulfonic (PSSA) au urmărit atât obținerea unui copolimer care să permită îmbunătățirea solubilității polianilinei (PANI) în solvenți polari și posibilitatea depunerii în straturi subțiri prin spin coating cât și îmbunătățirea conductibilității electrice a straturilor polimerice obținute. Prin alegerea unor parametri de sinteză adecvați (rapoarte molare ANI/PSSA, temperatură) s-au obținut soluții polimerice solubile în apă, cu o conductibilitate electrică suficient de ridicată pentru a permite utilizarea în dispozitive electroluminiscente. Producții rezultați au fost caracterizați cu ajutorul spectroscopiei FT-IR, TG/DSC/DTG, XRD, SEM.

1.2 Obținerea filmelor subțiri de polianilină depuse pe suporti flexibili sau rigizi

Într-o primă etapă, experimentele au fost direcționate în scopul modificării proprietăților polianilinei (PANI) folosind CdCl_2 . Structura supramoleculară a acesteia poate fi variată în funcție de natura ionilor prezenți în mediul apos. Polianilina conductoare (PANI dopată) a fost sintetizată prin metoda chimică în mediu acid și în prezență de CdCl_2 . Adăugarea ionilor de sare are în principal două roluri. Primul este doparea lanțurilor polimerului, rezultând conversia polimerului din forma izolatoare în forma conductoare. Cel de-al doilea rol este de a induce polimerului (filmului de polimer) o morfologie specifică. Adăugarea altor componente în filmul de polimer conductiv sau obținerea unor amestecuri cu un alt polimer sau un compus de masă moleculară mică conduce, în unele cazuri, la îmbunătățirea caracteristicilor filmului.

În studiul experimental, polianilina a fost sintetizată în prezență de acid formic utilizând persulfatul de amoniu ca oxidant, la diferite concentrații de CdCl_2 după care s-a testat obținerea unor filme subțiri pe suport de sticlă și poli-etilentereftalat (PET). În Figura 1 este prezentat un film depus pe un substrat cilindric din sticlă, într-o configurație folosită în vederea evaluării conductibilității electrice.



Figura 1. Film de PANI modificat obținut pe un suport de sticlă

Copolimerul PSSA-PANI a fost obținut prin sinteza chimică a anilinei în mediul acid de polistren sulfonic dizolvat în apă utilizând persulfat de amoniu ca oxidant. Reacția de polimerizare a avut loc la temperatura camerei, respectiv la 20°C. Anilina a fost adăugată peste soluția de PSSA urmată de agitare puternică timp de 10 minute. Oxidantul ADP este adăugat în soluție, iar imediat se observă colorarea soluției în verde închis ca urmare a începerii procesului de polimerizare a anilinei. Remarcabil pentru această abordare este faptul că mediul acid necesar procesului de polimerizare a anilinei este asigurat de PSSA dizolvat în mediu apos a cărui pH este situat în intervalul optim necesar polimerizării. În acest fel nu numai că se elimină un reactant (acidul folosit pentru asigurarea mediului de polimerizare) dar se obține un copolimer grefat PANI-PSSA. După desăvârșirea polimerizării, suspensia obținută de culoare verde-albastră a fost purificată pentru înlăturarea produșilor nereacționați cât și a oligomerilor. Pentru purificare s-au folosit membrane de dializă Sigma-Aldrich. Aceasta reține produsul cu masa moleculară mai mare de 12.000. Suspensia, astfel dializată (timp de 2 zile) este uscată la 60°C timp de 48 ore (Figura 2.a) Copolimerul obținut este solubil într-un amestec apă-alcool ceea ce ușurează procesarea prin spin coating. Filmele rezultate sunt prezentate în Figura 2.b

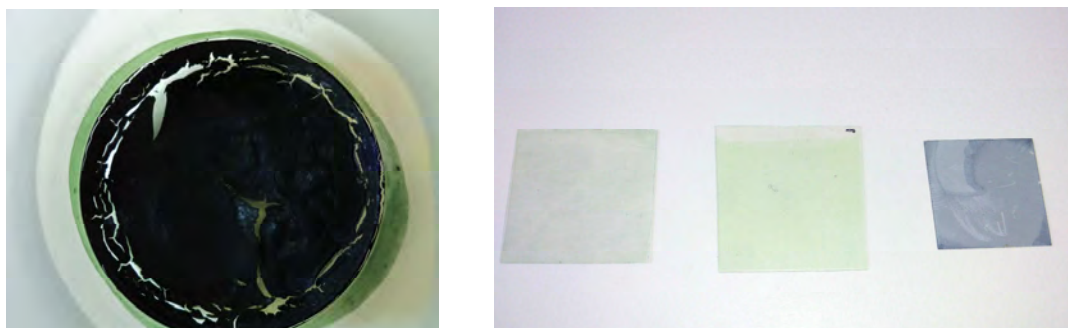


Figura 2. Copolimerul preparat PANI-PSSA: (a) După purificare și uscare, (b) Depus în strat Subțire pe suporturi de sticlă și sticlă-ITO

1.3. Evaluarea experimentală a parametrilor de sinteză și a influenței acestora asupra structurii filmelor de polianilină

Unul dintre cei mai importanți parametri care afectează în mod semnificativ direcția proceselor redox la care participă PANI este pH-ului mediului, starea de oxidare a polymerului, care determină proprietățile acestuia. În experimentele realizate, polimerizarea anilinei are loc “in situ” fiind eliminate etapele de post-procesare, păstrându-se astfel integritatea structurii de bază fără a se modifica proprietățile electronice și mecanice ale polymerului.

În etapa experimentală în care a fost sintetizată polianilina în prezență de CdCl_2 parametrii de sinteză care au variat, sunt concentrația sării introdusă în mediul de reacție și temperatura la care a avut loc sinteza. Concentrația CdCl_2 a variat între 0.4÷1M iar temperatura la care s-a desfășurat procesul de polimerizare a fost stabilită succesiv la 0, 20 respectiv 40°C, observându-se că faza cristalină este mai bine dezvoltată pentru proba preparată în condiții de temperatură scăzute. Este de menționat că polimerizarea are loc fără agitare iar mediul de reacție este lichid și omogen, de la debutul până la sfârșitul polimerizării, independent de condițiile de sinteză abordate.

În ceea ce privește copolimerul PANI/PSSA, s-a studiat influența raportului ANI/PSSA asupra morfologiei filmului de polymer obținându-se structuri omogene și compacte. Prin varierea rapoartelor molare ANI/PSSA se modifică pH-ului mediului, ceea ce are influență asupra conductivității polianilinei care este îmbunătățită în mod substanțial față de o polianilină obținută în soluții apoase.

1.4. *Învestigarea proprietăților fizico-chimice a polianilinei modificate*

Câteva din datele obținute în urma caracterizării fizico-chimice a PANI sintetizată în prezență de CdCl_2 sunt prezentate în continuare. Analiza P-XRD la unghiuri mari a permis studiul gradului de cristalinitate a probelor preparate la diferite concentrații de CdCl_2 precum și la temperature diferite. În Figura 3 sunt prezentate difractogramele înregistrate.

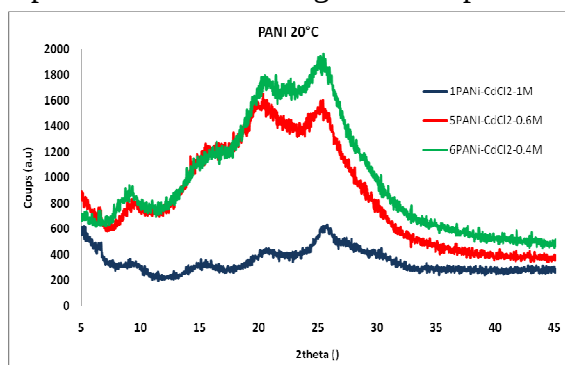
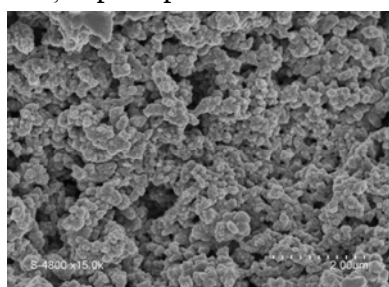


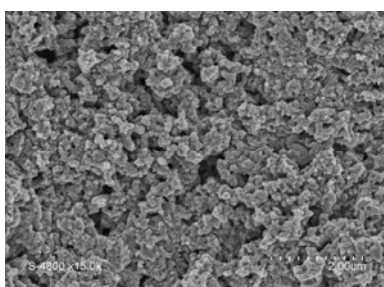
Figura 3

cristalinitate fiind mai ridicat. În general, gradul de a cristalinitate este asociat cu organizarea supramoleculară a lanțurilor de PANI.

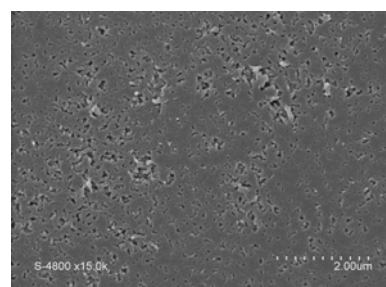
Investigarea SEM a evidențiat diferențele morfologice apărute pentru polianilina preparată la 0°C respectiv 20°C. Temperatura scăzută contribuie într-un mod pozitiv la crearea ordinii cristaline. Legat de aceasta, prezența acidului formic este foarte importantă deoarece asigură nu numai hidratarea atomilor de azot ai PANI, dar și solubilitatea clorurilor la temperatură scăzută, păstrând totodată mediul de reacție lichid pe tot parcursul polimerizării. În consecință, sărurile cele mai solubile ce conțin anioni clorură sunt cele mai eficiente. În Figura 4 (a-f) sunt prezentate imaginile înregistrate pentru probele de PANI preparate în condiții diferite. Se remarcă o structură de tip granular, la temperaturi scăzute și concentrații mai mici de CdCl_2 se poate observa obținerea unei structuri compacte. Probele preparate au fost investigate suplimentar prin tehnici FT-IR, ATD, spectroscopie dielectrică iar conductibilitatea electrică a fost evaluată prin depunerea de straturi subțiri pe suporturi cilindrice de sticlă dotate cu electrozi.



a

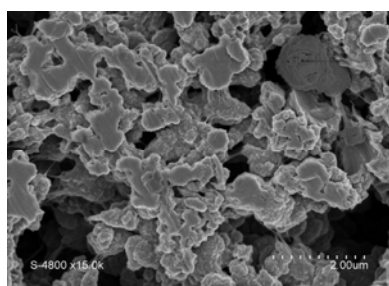


b

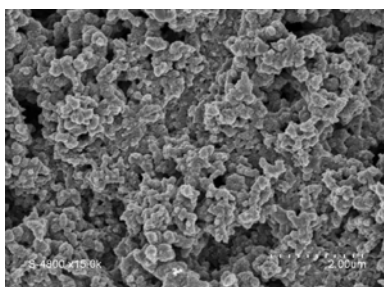


c

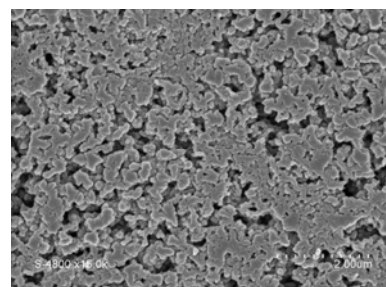
Imagini SEM polianilină sintetizată la 0°C la diverse concentrații CdCl_2 : a.1M, b.0.6M, c.0.4M



d



e



f

Imagini SEM polianilină sintetizată la 20°C la diverse concentrații CdCl_2 : d-1M, e-0.6M, f-0.4M

Figura 4. Imagini SEM înregistrate pentru PANI preparate în diverse condiții

Copolimerul PSSA-ANI a fost investigat la diferite raporturi PSSA/ANI, rezultatele obținute fiind evaluate prin ATD, XRD, FT-IR, SEM și măsuratori de conductibilitate electrică. În continuare sunt prezentate câteva dintre rezultatele obținute.

În Figura 5 sunt prezentate spectrele de absorbție IR obținute în cazul probelor preparate de PANI-PSSA la diferite rapoarte PSSA-ANI precum și spectrele obținute pentru PSSA și PANI preparată clasic. Peak-urile înregistrate în regiunea 1500 cm^{-1} respectiv 1600 cm^{-1} confirmă starea de oxidare a PANI, forma emeraldină sare. După cum se mai poate observa, o bandă largă se înregistrează în apropiere de 3400 cm^{-1} , care este atribuită legăturii N-H de întindere, în timp ce banda de la 1150 cm^{-1} (observată doar în cazul PANI/PSS) este considerată a fi o măsură a gradului de delocalizare a electronilor.

Imaginile SEM înregistrate evidențiază diferențele dintre PANI, PSSA și copolimerul obținut la diferite rapoarte PSSA/ANI. În Figura 6 sunt prezentate imaginile înregistrate. În cazul copolimerului PSSA-PANI se constată o structură omogenă asemănătoare cu cea înregistrată în cazul PSSA ceea ce justifică comportamentul excelent la prepararea filmelor depuse pe suportii de sticlă sau PET.

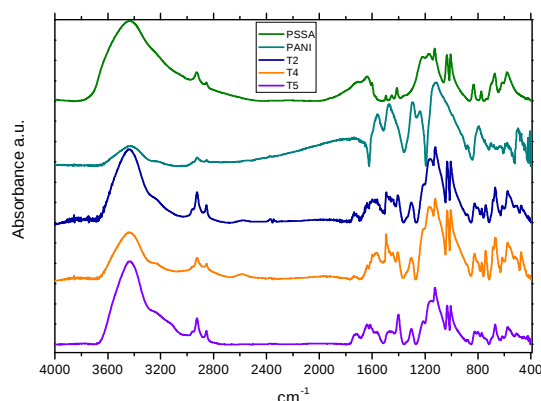
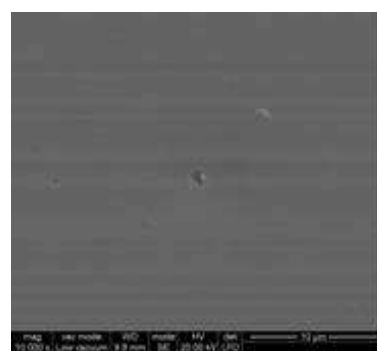


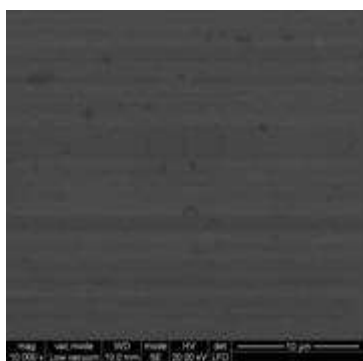
Figura 5. Spectrele FTIR înregistrate pentru polianilina obținută clasic, PSSA (18% în H_2O) și copolimeri PSSA-PANI la diverse rapoarte PSSA/ANI



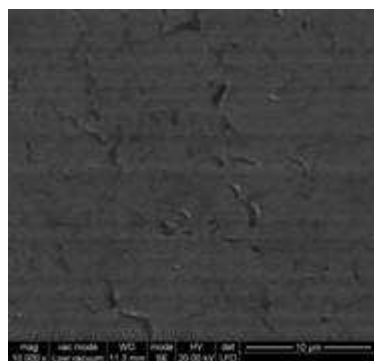
PANI



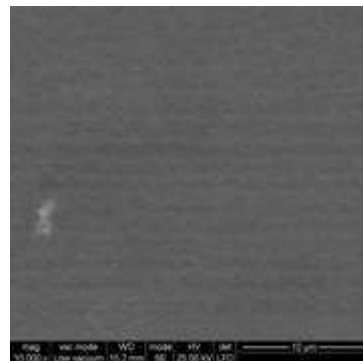
PSSA



PSSA/ANI=1:1



PSSA/ANI=1.5:1



PSSA/ANI=3:1

Figura 6. Imaginile SEM înregistrate pentru PANI, PSSA și copolimerul obținut la diferite rapoarte PSSA/ANI

2. Studiu preliminar privind compatibilitatea dintre nanocristalele de CdSe și matricea polimerică electroconductivă

2.1 Stabilirea liganzilor compatibili cu matricea polimerică

Una dintre dificultățile întâmpinate în procesul de introducere sau depunere a unor straturi subțiri de nanocristale de CdSe optic active este realizarea unui transfer energetic eficient, prin asigurarea mobilității purtătorilor de sarcină la interfața dintre stratul polimeric electroconductor și cel constituit din nanocristalele electroemisive. Nanocristalele preparate prin metoda de sinteză coloidală sunt în mod obișnuit înconjurate de liganzi care nu asigură un transfer eficient a purtătorilor de sarcină și deasemenea nu permit obținerea unor densități acceptabile a acestora pe suprafața stratului polimeric electroconductiv. Utilizarea acestor liganzi în faza de sinteză a nanocristalelor de CdSe este necesară pentru obținerea unor nanocristale cu randamente cuantice de emisie ridicate, evitării aglomerării acestora cât și asigurării unei distribuții dimensionale cât mai uniforme. Liganzii utilizați în mod obișnuit sunt acizii grași monocarboxilici saturați (acid octanoic, miristic sau stearic), acid oleic sau TOPO. Aceștia nu permit asigurarea unui transfer de sarcină eficient și nici nu sunt compatibili cu straturile polimerice electroconductoare. Studiul efectuat în cadrul etapei a evidențiat oportunitatea utilizării piridinei sau a derivaților acesteia pentru asigurarea compatibilității.

2.2. Selecția liganzilor adecvați

Au fost testați o serie de liganzi compatibili precum piridina și derivați ai acesteia, 2-aminopiridina și 4-aminopiridina. Prin schimbul de liganzi ulterior sintezei nanocristalelor de CdSe urmată de redispersia acestora în cloroform sau n-hexan se asigură un grad ridicat de procesabilitate din soluție la obținerea unor straturi subțiri electroemisive atașate la stratul polimeric cu rol de transport al purtătorilor de sarcină. Testarea derivaților de piridină a permis obținerea unor nanocristale de CdSe înconjurate de liganzii de 2 sau 4-aminopiridină care prezintă avantajul funcționalizării acestora prin intermediul grupărilor aminice și stabilirea unor legături suplimentare cu straturile de transport electroni și goluri din componența celulei de electroluminescență.

2.3. Investigarea experimentală a compatibilității liganzilor selectați cu polimerul electroconductiv și procedura de sinteză a nanocristalelor de CdSe

Procedurile experimentale au vizat într-o primă fază obținerea printr-un procedeu de sinteză coloidală a nanocristalelor de CdSe utilizând CdO, acid oleic, TOPO, seleniu pulbere și TBP ca precursori de reacție, parametrii de sinteză fiind optimizați în vederea obținerii unei distribuții dimensionale și emisii fluorescente corespunzătoare. Nanocristalele de CdSe obținute au fost investigate prin tehnici XRD, TEM, spectroscopie de fluorescență. După separarea din mediul de reacție și purificarea nanocristalelor de CdSe, are loc schimbul de liganzi care s-a realizat prin aducerea într-un amestec n-hexan-piridină a nanocristalelor preparate. Schimbul de liganzi are loc la temperaturi de cca. 90°C, într-un vas de reacție dotat cu reflux, sub atmosferă protectoare de azot. După precipitare și separare, nanocristalele de CdSe având atașate la suprafață piridina au fost redispersate în n-hexan. Proceduri experimentale aflate în faza de evaluare au vizat introducerea 4-aminopiridinei încă din etapa de sinteză a nanocristalelor de CdSe permițând astfel eliminarea etapei de schimb de liganzi.

Pentru asigurarea unei bune circulații a purtătorilor de sarcină și creșterea densității centrilor fotoemisivi s-a experimentat compactarea stratului de nanocristale de CdSe având suprafața modificată cu piridină, prin expunerea la presiuni ridicate a suportului de sticlă sau PET pe care au fost depuse în prealabil straturi de PANI-PSSA și nanocristale de CdSe. Compactarea s-a realizat sub azot, într-un vas presurizat la 70-80 bari pe o perioadă de cca. 24 ore.